



**NICOLE LOPES PADILHA**

**U-Pb EM ZIRCÃO DETRÍTICO: ESTUDO DE CASO NA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO, BACIA DO PARNAÍBA, E PROTOCOLOS ANALÍTICOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2 DO LABORATÓRIO DE GEOLOGIA ISOTÓPICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Porto Alegre, 2022

**NICOLE LOPES PADILHA**

**U-Pb EM ZIRCÃO DETRÍTICO: ESTUDO DE CASO NA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO, BACIA DO PARNAÍBA, E PROTOCOLOS ANALÍTICOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2 DO LABORATÓRIO DE GEOLOGIA ISOTÓPICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Apresentado na forma de monografia, junto à disciplina Projeto Temático em Geologia III, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Orientadora:** Profa. Dra. Juliana C. Marques

**Supervisor:** Dr. Felipe Padilha Leitzke

Porto Alegre, 2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Padilha, Nicole Lopes

U-Pb em Zircão Detritico: Estudo de Caso na  
Formação Pedra de Fogo, Bacia do Parnaíba, e  
Protocolos Analíticos Preliminares no Element 2 do  
Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul / Nicole Lopes Padilha.

-- 2022.

101 f.

Orientadora: Juliana Charão Marques.

Coorientador: Felipe Padilha Leitzke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Geociências, Curso de Geologia, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Bacia do Parnaíba. 2. Formação Pedra de Fogo. 3.  
Datação U-Pb. 4. Proveniência sedimentar. 5. Zircão  
detritico. I. Marques, Juliana Charão, orient. II.  
Leitzke, Felipe Padilha, coorient. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso "**U-Pb EM ZIRCÃO DETRÍTICO: ESTUDO DE CASO NA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO, BACIA DO PARNAÍBA, E PROTOCOLOS ANALÍTICOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2 DO LABORATÓRIO DE GEOLOGIA ISOTÓPICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**" elaborado por "NICOLE LOPES PADILHA", como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

**Comissão Examinadora:**

---

**Prof. Dr. Marcus Vinícius Dorneles Remus**

---

**Dr. Daniel Triboli Vieira**

---

**Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki**

Para Jardelina, por todas as bênçãos

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Irma Ruth e Zeire, e a toda a minha família, pelo amor e pelo apoio incondicionais. Em especial às minhas avós, Zeni e Jardelina, que sempre me incentivaram a aprender. Aprendi e ainda aprendo muito com o exemplo de vida de vocês.

Ao Gabi, por todo amor e parceria durante esta jornada.

Aos amigos e amigas que eu fiz na Geo, pelas muitas risadas que me ajudaram tanto nos momentos tensos.

À minha orientadora, Juliana, por toda confiança e encorajamento desde os primeiros trabalhos de IC. A experiência de trabalhar contigo me proporcionou muitos aprendizados geológicos e de vida. Sou extremamente grata por esta oportunidade.

Aos pesquisadores que auxiliaram de muitas maneiras o desenvolvimento deste trabalho. Em especial ao Prof. Miguel Basei do CPGeo - USP por todo esforço dedicado. Ao meu supervisor, Felipe Leitzke, ao Gabriel Bertolini, ao Edvaldo Oliveira, à Aline Wegner e à Denise Canarim.

À toda a equipe do projeto BIOCRO NORTE e também aos colaboradores do artigo “Zircão, o Guardião do Tempo”, especialmente ao Prof. Paulo Souza, Profa. Ana Góes e Prof. Afonso Nogueira.

Agradeço o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

“...Assim, filha querida, anime-se e inspire-se.  
... Assim, que você escolha o que tornar maior,  
não menor, seu coração, sua mente e sua vida.”

Clarissa Pinkola Estés

## RESUMO

A análise de proveniência utilizando datação U-Pb de zircões detríticos é uma técnica bastante aplicada em estudos de evolução de bacias sedimentares e consiste no eixo principal deste trabalho. Um estudo de caso na Formação Pedra de Fogo, Grupo Balsas da Bacia do Parnaíba foi realizado com objetivo de gerar dados inéditos de U-Pb em zircões detríticos para esta formação e integrar com dados prévios da bacia. O levantamento de dois perfis litoestratigráficos – BS 14 e BS 07 – realizados pela equipe do Projeto BIOCRONORTE deu suporte ao estudo através da caracterização de intervalos fluviais e flúvio-lacustrinos da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano (PI). Em cada perfil, foram amostrados arenitos representativos para datação U-Pb (amostra PR-19 no perfil BS 14 e amostra PR-14 no perfil BS 07). As assinaturas dos zircões detríticos da amostra PR-19 indicaram em gráficos KDE três picos de contribuições predominantes: Orosiriano-Riaciano (1800 a 2300 Ma), Toniano-Esteniano (720 a 1200 Ma) e Ediacarano-Criogeniano (entre 538 e 720 Ma). Por outro lado, a análise das assinaturas da amostra PR-14 destacou apenas duas contribuições importantes: Orosiriano (1800 a 2050 Ma) e Ediacarano-Criogeniano, embora idades do Toniano estejam presentes. O número reduzido de análises desta amostra pode ter prejudicado a expressão desta contribuição. Confrontando os resultados com dados prévios da bacia, verificou-se que as assinaturas são similares às de outras unidades da Bacia do Parnaíba. No entanto, a presença de zircões do Ectasiano-Calimaniano (1200 a 1600 Ma) na amostra PR-14, flúvio-lacustrina, foi considerada uma assinatura incomum que pode estar relacionada ao ambiente de sedimentação e variações locais talvez envolvendo reciclagem. Novos estudos para avaliação da influência do paleoambiente de sedimentação nas assinaturas U-Pb de zircão detrítico da Formação Pedra de Fogo são recomendados. Outro dado relevante, foi a identificação de um zircão com idade  $273 \pm 2.7$  Ma, que, embora seja um dado único, abre expectativa de que novos estudos possam definir a idade de máxima deposição desta formação. De forma adicional neste trabalho, foram desenvolvidos protocolos analíticos e sequência de análise para o método U-Pb por *laser ablation* no espectrômetro de massa Thermo® Element 2® do Laboratório de Geologia Isotópica com o objetivo de colaborar para o retorno deste método na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foram realizados treinamentos no equipamento e desenvolvidos os parâmetros analíticos no software do equipamento. O método ficou, de forma preliminar, pronto para início da fase de testes.

**Palavras-chave:** Bacia do Parnaíba, Grupo Balsas, Formação Pedra de Fogo, datação U-Pb, proveniência sedimentar, zircão detrítico.

## ABSTRACT

Provenance analysis using U-Pb dating of detrital zircons is a technique widely applied in studies of evolution of sedimentary basins and is the main focus of this work. A case study in the Pedra de Fogo Formation, Balsas Group of the Parnaíba Basin, was carried out with the objective of producing novel U-Pb data in detrital zircons for this formation integrating with previous data from the basin. The description of two lithostratigraphic profiles – BS 14 and BS 07 – performed by the team of the BIOCRO NORTE Project provided the characterization of fluvial and fluvial-lacustrine intervals of the Pedra de Fogo Formation in the Floriano region (Piauí, Northeast of Brazil). In the profiles, representative sandstones samples were collected for U-Pb dating (sample PR-19 in profile BS 14 and sample PR-14 in profile BS 07). The signatures in KDE plots of the detrital zircons of the PR-19 sample indicated three peaks of predominant contributions: (i) Orosirian-Rhyacian (1800 to 2300 Ma), (ii) Tonian-Stenian (720 to 1200 Ma) and (iii) Ediacaran-Cryogenian (between 538 and 720 Ma). On the other hand, the analysis of the PR-14 sample signatures highlighted only two important contributions: (i) Orosirian (1800 to 2050 Ma) and (ii) Ediacaran-Cryogenian, although Tonian ages are present. The small number of analyses in this sample may have hampered the expression of this contribution. Comparing the results with previous data from the basin, it was found that the signatures are similar to those of other units in the Parnaíba Basin. However, the presence of Ectasian-Calymmian zircons (1200 to 1600 Ma) in the PR-14, from a fluvial-lacustrine sample, was considered an unusual signature that might be related to the sedimentation environment and/or local variations, perhaps involving recycling. Further studies to evaluate the influence of the sedimentation paleoenvironment on the U-Pb detrital zircon signatures of the Pedra de Fogo Formation are recommended. Other relevant data was the identification of a zircon with an age of  $273 \pm 2.7$  Ma, which, although consisting of a single grain, motivates further studies addressing a contribution on the age of deposition for this formation. Additionally, in this work, analytical protocols and analysis sequences were developed for the U-Pb method by laser ablation in the Thermo® Element 2® mass spectrometer of the Laboratório de Geologia Isotópica in order to collaborate for the reestablishment of this method at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Training was carried out on the equipment and the analytical parameters were developed in the equipment's software. The method was preliminary ready for the beginning of the testing phase.

**Keywords:** Parnaíba Basin, Balsas Group, Pedra de Fogo Formation, U-Pb dating, sedimentary provenance, detrital zircon.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Localização da Bacia do Parnaíba e litoestratigrafia do Grupo Balsas. Fonte: Elaborado pela autora; Dados: Download do Banco de Dados da CPRM (2022). ..... 19
- Figura 2 - Estrutura do zircão projetada no plano (100). Em amarelo, estão representados os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e, em roxo, os dodecaedros de  $\text{ZrO}_8$ . Um dodecaedro não está pintado para revelar a subestrutura formada por dois tetraedros distorcidos de  $\text{ZrO}_4$ . Fonte: Modificado de Harley & Kelly (2007). ..... 23
- Figura 3 - A) Cristal de zircão e os raios iônicos dos elementos U e Th, que podem ser incorporados no lugar do Zr; e Pb, que não ocupa este lugar durante a cristalização; B) Por conta do decaimento radioativo ao longo do tempo, o zircão acumula mais Pb e menos U e Th em relação à composição original do cristal. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022). ..... 24
- Figura 4 - Dois tipos de imageamento dos zircões que orientam o posicionamento das análises no mineral: A) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) destacando as fraturas nos zircões; B) Imagem de catodoluminescência (CL) salientando as zonações dos grãos Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022). ..... 26
- Figura 5 - Análises do padrão GJ-1. Em (a) utilizou-se o tamanho do *spot* de ablação de 35  $\mu\text{m}$ ; enquanto em (b) foi utilizado o *spot* de 12  $\mu\text{m}$ . A comparação dos dois gráficos indica que em (b) houve mais fracionamento de Pb em relação ao U. Fonte: Retirado de Kooijman et al. (2012). ..... 30
- Figura 6 - Esquema ilustrado para diferenciar os conceitos de precisão e acurácia. Na parte superior da imagem, estão representados alvos. Abaixo, foram plotados gráficos comumente utilizados em Geocronologia, taxas ou idades versus número de análises. As análises são indicadas pelas barras, cuja altura reflete o erro em 2-sigma. Fonte: Retirado de Schoene et al. (2013). ..... 31
- Figura 7 - Diagrama da curva concórdia e da linha discórdia. Os resultados das análises que coincidem com a curva concórdia são chamados de concordantes e representam individualmente a idade de cada zircão analisado. O alinhamento de análises discordantes pode formar uma linha (em azul na figura) por meio do intercepto superior e inferior da curva discórdia com a curva concórdia. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022); Modificado de Wetherill (1956). ..... 32
- Figura 8 - Coluna estratigráfica simplificada do Grupo Balsas. Fonte: Retirado de Andrade & Nogueira (2022); Modificado de Góes & Feijó (1994) e Vaz et al. (2007). ... 35
- Figura 9 - Mapa de localização dos pontos de trabalho de campo onde foram levantados os perfis litoestratigráficos BS 07 e BS 14. Fonte: Elaborado pela autora; Dados: Download do Banco de Dados CPRM (2022). ..... 37
- Figura 10 - A) Peneiramento da amostra; B) Bateamento da amostra; C) Concentrado de zircões; D) Mount pronta. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022). ..... 38

Figura 11 - Foto do afloramento do perfil BS 14, indicando níveis de *chert* nodular contínuos. Fonte: Profa. Juliana C. Marques. ....42

Figura 12 - Perfil litoestratigráfico BS 14, indicando o local de amostragem da amostra PR-19 e fotos com feições características das rochas: A) Laminação truncada por onda; B) Estratificação cruzada acanalada; C) Camada amostrada para PR 19; D) Laminação cruzada cavalgante. Fonte: Elaborado pela autora com base nas informações fornecidas pela Equipe do Projeto BIOCRO NORTE; Fotos: Profa. Juliana C. Marques. ....43

Figura 13 - Foto geral do afloramento do perfil BS 07. Fonte: Juliana C. Marques. ....44

Figura 14 - Perfil litoestratigráfico BS 07, indicando o local de amostragem da amostra PR-14 e fotos com feições características das rochas: A) *Chert* nodular sin-deposicional, B e C) *Chert* nodular pós-sedimentação; D) Laminação plana a ondulada. Fonte: Elaborado pela autora com base nas informações fornecidas pela Equipe do Projeto BIOCRO NORTE; Fotos: Profa. Juliana C. Marques. ....45

Figura 15 - Seleção dos zircões detríticos representativos de cada amostra em imagem de catodoluminescência. São indicados com um círculo amarelo em cada zircão a posição do spot de análise, assim como o número do spot e a idade com erro de cada análise. Fonte: Elaborado pela autora. ....47

Figura 16 – Diagramas da curva Concórdia indicando as análises utilizadas com menos de 10 % de discordância. A) Curva Concórdia e análises concordantes da PR-14; B) Curva Concórdia e análises concordantes da PR-19. Fonte: Elaborado pela autora. ....48

Figura 17 – Gráficos do tipo KDE mostrando os resultados das idades U-Pb para cada uma das amostras analisadas da Formação Pedra de Fogo ( $n$  é o número de zircões detríticos analisados) e *pie charts* ilustrando a distribuição percentual dos zircões detríticos de cada amostra. Os limites dos períodos foram definidos conforme a Coluna Cronoestratigráfica Internacional (IUGS – versão 2022/02): A – Paleozoico (< 538 Ma); B – Ediacarano-Criogeniano (538-720 Ma); C – Toniano-Esteniano (720-1200 Ma); D – Ectasiano (1200-1400 Ma); E – Calimaniano (1400-1600 Ma); F – Estateriano (1600-1800 Ma); G – Orosiriano (1800-2050 Ma); H – Riáciano (2050-2300 Ma); I – Sideriano (2300-2500 Ma); J – Arqueano (> 2500 Ma). Fonte: Elaborado pela autora. ....50

Figura 18 - Comparação dos resultados das amostras PR-19 e PR-14 da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano-PI com a compilação dos dados de Holanda et al. (2018). Os gráficos KDE representam a distribuição dos zircões detríticos em cada unidade estratigráfica e das amostras deste trabalho ( $n$  corresponde ao número de zircões analisados). Fonte: Elaborado pela autora; Dados deste trabalho e compilados de Holanda et al. (2018). ....52

Figura 19 - Janela *Instrument* do software do equipamento. Fonte: Fornecido pela Equipe do LGI-UFRGS. ....56

Figura 20 – Janela <i>Scanlist</i> , na qual foi feita a seleção das massas de varredura para verificar se a sensibilidade do equipamento. Fonte: Elaborado pela autora. ....	57
Figura 21 – Ilustração de leituras ideais realizadas para a calibração do equipamento. Fonte: Fornecido pela Equipe do LGI-UFRGS. ....	58
Figura 22 – Janela do <i>Method Editor</i> , na qual se inicia a montagem do método a partir da seleção das massas de interesse para análise de U-Pb. Fonte: Elaborado pela autora. ....	60
Figura 23 - Tabela do <i>Method Editor</i> com as massas de interesse selecionadas. Fonte: Elaborado pela autora. ....	60
Figura 24 - Janela <i>Sequence</i> do software, na qual foi definida a sequência de análise. Fonte: Elaborado pela autora. ....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ArF	<i>Argon Fluoride</i>
BSE	<i>Backscatter Electron</i>
CL	Catodoluminescência
ESA	<i>Electro Static Analyzer</i>
GJ-1	Zircão padrão de referência
HR-ICP-MS	<i>High-Resolution Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>
ICP-MS	<i>Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>
LA	<i>Laser Ablation</i>
LGI	Laboratório de Geologia Isotópica
MC-ICP-MS	<i>Multicollector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer</i>
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MSA	<i>Magnetic Sector Analyzer</i>
Nd:YAG	<i>Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet</i>
NIST612	Vidro de referência

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampere
Ar	Argônio
cps	Contagens por segundo
d	Densidade
g/cm <sup>3</sup>	Grama/centímetro cúbico
Ga	Giga anos
He	Hélio
Hg	Mercúrio
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
Hz	Hertz
In	Índio
kg	Quilograma
km <sup>2</sup>	Quilômetro quadrado
Li	Lítio
L/min	Litros por minutos
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mbar	Milibar
mJ	Milijoule
m/z	Relação massa/carga
nm	Nanometro
Pb	Chumbo
ppb	Partes por bilhão
s	segundos
Th	Tório
U	Urânio
µm	Micrômetro

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	18
1.2 OBJETIVOS .....	19
1.3 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO .....	20
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>21</b>
2.1 PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR .....	21
2.2 ZIRCÃO.....	22
2.2.1 <i>Datação U-Pb em zircão</i> .....	24
2.2.2 <i>Imageamento dos zircões</i> .....	25
2.3 DATAÇÃO PELO MÉTODO U-Pb POR LA-ICP-MS .....	27
2.3.1 <i>Espectrometria de massa (ICP-MS)</i> .....	27
2.4 CONCEITOS DE ACURÁCIA E PRECISÃO.....	30
2.5 DIAGRAMA DA CURVA CONCÓRDIA .....	31
<b>3 REVISÃO DO CONTEXTO GEOLÓGICO .....</b>	<b>32</b>
3.1 BACIA DO PARNAÍBA.....	32
3.2 GRUPO BALSAS, FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO .....	34
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
4.1 TRABALHO DE CAMPO E AMOSTRAGEM.....	36
4.2 SEPARAÇÃO DOS ZIRCÕES E PREPARAÇÃO DE MOUNTS .....	37
4.3 IMAGEAMENTO DOS ZIRCÕES .....	38
4.4 DATAÇÃO U-Pb POR LA-ICP-MS.....	39
4.5 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2® DO LGI-UFRGS PARA DATAÇÃO U-Pb EM ZIRCÕES .....	40
<b>5 RESULTADOS E INTEGRAÇÃO DOS DADOS.....</b>	<b>40</b>

5.1 U-Pb EM ZIRCÃO DETRÍTICO: ESTUDO DE CASO DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO .....	41
5.1.1 <i>Geologia dos intervalos amostrados</i> .....	41
Intervalo do perfil BS 14 .....	42
Intervalo do perfil BS 07 .....	44
5.1.2 <i>Geocronologia U-Pb em zircão</i> .....	46
5.1.3 <i>Integração dos dados</i> .....	50
5.2 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2® (LGI – UFRGS) PARA DATAÇÃO U-Pb EM ZIRCÃO .....	55
5.2.1 <i>Procedimentos iniciais</i> .....	56
5.2.2 <i>Construção do método</i> .....	58
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>66</b>
<b>ANEXO I – ARTIGO.....</b>	<b>72</b>
<b>ANEXO II – IMAGENS DE CATODOLUMINESCÊNCIA.....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO III – DADOS U-Pb.....</b>	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Análise geocronológica de zircões detríticos por meio de datação U-Pb é uma das técnicas em estudos de proveniência sedimentar que tem se mostrado muito relevante na compreensão da evolução tectônica regional e nos estudos sedimentológicos (e.g. Gerdes et al. 2006; Gerhels et al. 2011; Cawood et al. 2012). Isto é possível, pois o zircão, mesmo sendo um mineral acessório, ocorre comumente em diferentes classes litológicas. O zircão é um resistato, isto é, um mineral capaz de, por vezes, resistir ao intemperismo, às mudanças diagenéticas e aos processos de transporte de sedimentos, registrando importantes informações de cristalização e recristalização (Corfu et al., 2003). Por isto, o zircão também é um mineral importante no registro de diversos estágios da história de subducção e exumação de rochas (Rubatto et al., 2007). Adicionalmente, a datação de zircões detríticos pode contribuir para fornecer a idade de máxima deposição de bacias sedimentares (Dickinson & Gehrels, 2009), uma informação importante para a correlação estratigráfica entre unidades das bacias.

Para fins de estudo de proveniência U-Pb em zircões detríticos, o eixo principal deste projeto temático, foi realizada uma extensa revisão bibliográfica seguida de um estudo de caso na Formação Pedra de Fogo, Grupo Balsas na Bacia do Parnaíba. Embora já existam estudos prévios de U-Pb de zircão detrítico para a Bacia do Parnaíba (e.g. Hollanda et al., 2018; Menzies et al., 2018), não há dados disponíveis na literatura para a Formação Pedra de Fogo. Desta forma, este trabalho traz contribuições inéditas e abre perspectivas para novos estudos na área.

Subordinadamente um segundo eixo foi também aqui desenvolvido e consistiu na construção de protocolos analíticos preliminares para o método U-Pb no espectrômetro de massa Thermo® Element 2®. Este método está em fase de implantação no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e os resultados deste projeto representam uma contribuição.

Importante destacar que o projeto é vinculado de forma direta ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis –

PRH-ANP e de forma indireta ao Projeto “BIOCRONORTE - Biocronoestratigrafia das bacias do Amazonas, Parnaíba e Solimões”, em realização na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), dos quais recebeu apoio.

### 1.1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do Parnaíba, identificada nas publicações mais antigas como Bacia do Maranhão ou Piauí-Maranhão, compreende uma área de aproximadamente 700 mil km<sup>2</sup> do Norte e Nordeste brasileiro (Figura 1). Ocupa parte dos territórios dos estados do Piauí, Maranhão, Tocantins, Pará, Ceará e Bahia. Esta bacia é muito estudada devido ao seu potencial para recursos energéticos e, por isto, também é considerada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) uma bacia de nova fronteira, onde há grande propensão para óleo e/ou gás, porém menos atividade exploratória em relação a bacias tradicionalmente produtoras. Atualmente, a Bacia do Parnaíba possui 5 campos em produção de gás natural e outros 4 campos em desenvolvimento. De acordo com o Boletim Mensal de Produção da ANP de novembro de 2020, a produção nesta bacia foi cerca de 7,405 milhões m<sup>3</sup> de gás por dia para aquele mês, o que representa perto de 6% do total da produção brasileira de óleo e gás.

O arcabouço estratigráfico da Bacia do Parnaíba, assim como suas características morfoestruturais, foram definidos por alguns autores com base em informações bioestratigráficas dos pacotes siluro-devonianos (Daemon, 1974) e dos pacotes pennsylvanianos (Carbonífero) (Campanha & Rocha-Campos 1979; Dino & Playford 2002; Souza et al. 2010). Seções mais novas desta bacia carecem, portanto, de mais detalhamento. O Grupo Balsas, onde é proposto o estudo de caso deste trabalho, representa o pacote sedimentar da sequência Neocarbonífera-Eotriássica (Góes & Feijó, 1994; Vaz et al., 2007). A área do estudo de caso está localizada na Formação Pedra de Fogo do Grupo Balsas, próximo à cidade de Floriano.

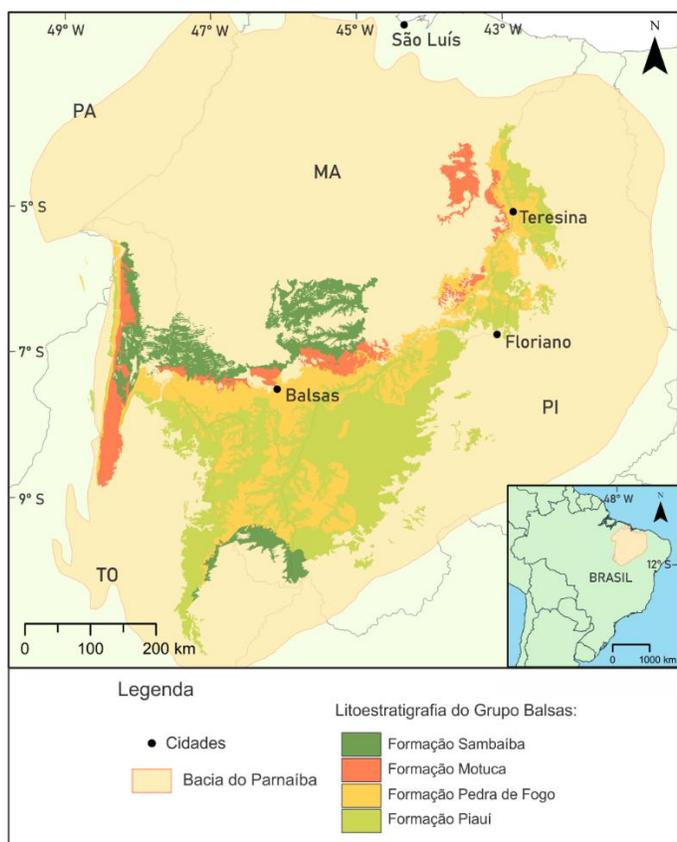


Figura 1 - Localização da Bacia do Parnaíba e litoestratigrafia do Grupo Balsas. Fonte: Elaborado pela autora; Dados: Download do Banco de Dados da CPRM (2022).

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho temático foi organizado em dois eixos. O principal se refere ao estudo de caso na Formação Pedra de Fogo do Grupo Balsas da Bacia do Parnaíba, na região de Floriano - PI, a partir do método U-Pb em zircão detrítico. O objetivo central é gerar dados inéditos de U-Pb em zircões detríticos para esta formação e integrar com dados prévios da Bacia do Parnaíba. Os objetivos específicos deste eixo são: selecionar amostras representativas da Formação Pedra de Fogo para o estudo, separar zircões detríticos, realizar as análises de U-Pb em zircões das amostras selecionadas, elaborar gráficos a partir dos dados obtidos por meio do software IsoplotR (Vermeesch, 2018) e interpretar resultados confrontando com dados de outras

formações, bem como verificando possíveis impactos na idade de deposição máxima da formação estudada. O segundo eixo do trabalho objetiva desenvolver uma revisão bibliográfica sobre o método U-Pb por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e estabelecer os protocolos analíticos preliminares para a utilização do método no equipamento Thermo® Element 2 (HR-ICP-MS) conectado ao sistema de ablação a laser New Wave Research® Nd:YAG (213 nm) no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS.

### 1.3 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

A cronoestratigrafia da Bacia do Parnaíba é embasada exclusivamente em dados bioestratigráficos, principalmente de palinóforos (Góes & Feijó, 1994, Vaz et al., 2007, Hollanda et al., 2018). Apesar dos estudos de proveniência da Bacia do Parnaíba (Hollanda et al., 2018; Menzies et al., 2018; Oliveira & Moura, 2019; Cerri et al., 2020), estes autores destacaram as rochas-fonte que geraram os sedimentos da bacia e as rotas de transporte dos sedimentos em escala regional de algumas unidades. Nenhum estudo até então abordou aspectos de proveniência e de idade de máxima deposição da Formação Pedra de Fogo.

Este trabalho apresenta adicionalmente possível relevância econômica, dado que o estudo de caso está localizado em uma importante bacia de nova fronteira, ainda desprovida de detalhamento cronoestratigráfico, que é produtora de gás natural no *onshore* brasileiro. Sendo assim, estudos de proveniência nesta área podem ser bastante pertinentes para apoiar interpretações já existentes e também agregar novas informações à interpretação da bacia.

Em segundo plano, destaca-se a importância do projeto nas etapas iniciais da retomada da técnica de datação por U-Pb no Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS. O LGI-UFRGS realizava análises de U-Pb em zircão no espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado Thermo® Neptune® (MC-ICP-MS), que é um equipamento do tipo *Multicollector*, ou seja, no qual múltiplos detectores realizam a

leitura de diversos isótopos simultaneamente. No entanto, atualmente, o equipamento Thermo® Neptune® do LGI está inoperante. A proposta deste trabalho é cooperar com a equipe do LGI na retomada deste método de datação por meio do estabelecimento de novos protocolos de análise no espectrômetro de massa Thermo® Element 2® (HR-ICP-MS), que é um equipamento do tipo *Single Collector*, no qual a leitura das massas de interesse é realizada a partir de um único detector.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são abordados diversos conceitos importantes para o desenvolvimento deste trabalho, como a proveniência sedimentar, o mineral zircão, a datação pelo decaimento de U-Pb no zircão, o imageamento do zircão por microscopia eletrônica de varredura, os equipamentos de espectrometria de massa, a acurácia e a precisão analíticas e a curva concórdia. A revisão destes e demais conceitos realizados durante este trabalho temático e em colaboração com a equipe do Projeto BIOCRO NORTE foram publicados no artigo “Zircão, o guardião do tempo: datação U-Pb aplicada à proveniência sedimentar – revisão metodológica e utilidade no Projeto BIOCRO NORTE” (Padilha et al., 2022), apresentado na íntegra no Anexo I.

### 2.1 PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR

A proveniência sedimentar é estudada a partir das análises dos processos que geraram os sedimentos de uma rocha com base nas características dos próprios sedimentos (Eynatten & Dunkl, 2012). A área da proveniência sedimentar que investiga origem e alterações dos sedimentos é denominada *source-to-sink* (Weltje & Eynatten, 2004; Basu, 2017), um conceito relacionado à compreensão e quantificação dos processos atuantes durante o ciclo sedimentar de intemperismo, erosão, transporte,

deposição e soterramento (Allen, 2017; Mazunder, 2017). Os processos que produzem minerais detríticos e fornecem sedimentos para bacias sedimentares são controlados por diversos fatores, como a litologia de rochas-fonte, a atividade tectônica da bacia, o relevo e o clima da área fonte, o meio de transporte e a alteração dos sedimentos (e.g. Johnsson, 1993; Weltje & Eynatten, 2004).

Os estudos de proveniência utilizam técnicas de petrografia, geoquímica e análises isotópicas para definir as áreas fonte de sedimentos da bacia e suas demais características. Adicionalmente a geocronologia detrítica fornece informações acerca do tempo, por exemplo, se os sedimentos são jovens ou antigos e, portanto, alóctones ou autóctones, orogênicos ou anorogênicos (Garzanti, 2016). Entre as diversas técnicas sofisticadas de datação, as idades obtidas a partir de análises geocronológicas em cristais de zircão detrítico são consideradas importantes para estudos de proveniência sedimentar, principalmente devido às características geoquímicas deste mineral.

## 2.2 ZIRCÃO

O zircão, cuja composição química é representada por  $ZrSiO_4$ , é um ortossilicato tetragonal, no qual tetraedros de  $SiO_4$  ligam-se a dodecaedros de  $ZrO_8$ , que compartilham suas bordas e cantos para formar, desta forma, conjuntos de cadeias (Finch & Hanchar, 2003) (Figura 2). No zircão ideal, estes conjuntos são separados por espaços desocupados. Já no zircão natural, estes espaços podem conter impurezas intersticiais em quantidades de partes por milhão (ppm) a dezenas de ppm (Hoskin et al. 2000; Hanchar et al. 2001).

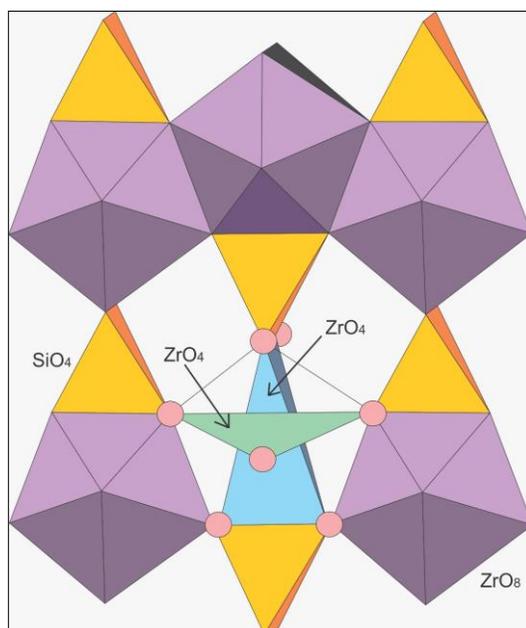


Figura 2 - Estrutura do zircão projetada no plano (100). Em amarelo, estão representados os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e, em roxo, os dodecaedros de  $\text{ZrO}_8$ . Um dodecaedro não está pintado para revelar a subestrutura formada por dois tetraedros distorcidos de  $\text{ZrO}_4$ . Fonte: Modificado de Harley & Kelly (2007).

Considerado de grande relevância na Geologia, o zircão é um mineral acessório comum na crosta, encontrado em uma ampla variedade de rochas sedimentares, ígneas e metamórficas, além de ter uma estrutura cristalina capaz de resistir longos períodos de tempo geológico. Por conta disto, ele é utilizado em diversas investigações geoquímicas, incluindo estudos sobre a evolução da crosta terrestre e do manto, bem como datação geocronológica (Finch & Hanchar, 2003). A durabilidade física e química do zircão também são fatores importantes para este ser considerado um ótimo geocronômetro da Terra (Harley & Kelly, 2007), potencial que já era reconhecido por Holmes (1911), entre outros. Muitas das assinaturas químicas do zircão são preservadas desde o momento de sua formação ou do último processo geológico atuante que tenha alterado sua composição química (Cherniak & Watson, 2003). Conforme Corfu et al. (2003), os eventos de formação do zircão tendem a ser preservados como entidades estruturais distintas em um grão de zircão pré-existente. Por causa dessa capacidade, o mineral consiste em segmentos distintos, cada um preservando um determinado período de formação de zircão.

### 2.2.1 Datação U-Pb em zircão

O zircão é conhecido por incorporar diversos elementos menores e traço por meio da substituição química simples. Os controles primários nas substituições são os raios iônicos dos cátions substitutos em comparação com os cátions  $Zr^{+4}$  e  $Si^{+4}$  (Harley & Kelly, 2007). Por exemplo, o  $U^{+4}$  (1,05 Å) e o  $Th^{+4}$  (1,10 Å) substituem facilmente o  $Zr^{+4}$  (0,87 Å) na estrutura cristalina do zircão. Já o  $Pb^{+2}$  (1,32 Å) dificilmente será incorporado na estrutura do zircão durante o processo de cristalização do mineral por conta de suas propriedades geoquímicas incompatíveis com o  $Zr^{+4}$ , isto é, maior raio iônico. Logo, durante sua formação e crescimento, o zircão pode incorporar altos teores de urânio (U) e tório (Th), mas não chumbo (Pb). O chumbo (Pb) presente na estrutura do zircão se deve ao decaimento do urânio (U) e do tório (Th) (Figura 3). A partir disto, três premissas precisam ser satisfeitas para execução da datação por U-Pb. Considera-se que (i) o sistema isotópico esteve fechado durante a cristalização do mineral, ou seja, sem perdas ou ganhos de isótopos; (ii) o sistema isotópico se preservou fechado durante a evolução do tempo; e (iii) a datação é fundamentada nas constantes de decaimento do sistema U-Th-Pb.

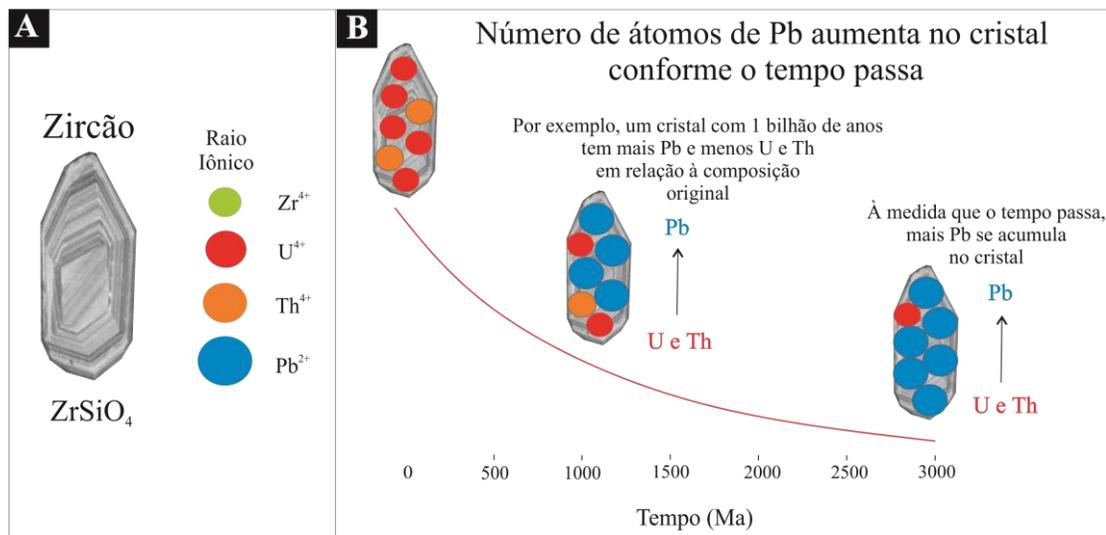


Figura 3 - A) Cristal de zircão e os raios iônicos dos elementos U e Th, que podem ser incorporados no lugar do Zr; e Pb, que não ocupa este lugar durante a cristalização; B) Por conta do decaimento radioativo ao longo do tempo, o zircão acumula mais Pb e menos U e Th em relação à composição original do cristal. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022).

Sendo assim, a utilização do zircão na área da geocronologia é baseada no decaimento radioativo do urânio (U) em chumbo (Pb), derivado da série de decaimento do urânio (U) e do tório (Th). Sabe-se que existem três séries distintas de decaimento radioativo envolvendo os isótopos pais  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , que produzem como seus produtos filhos finais os isótopos  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , respectivamente. Cada um desses processos de decaimento envolve várias etapas intermediárias e isótopos intermediários de meia vida curta (Harley & Kelly, 2007). Por exemplo, o decaimento de  $^{238}\text{U}$  para  $^{206}\text{Pb}$  ocorre por meio de uma cadeia de etapas de decaimento alfa, que libera partículas  $\alpha$  de  $4\text{He}$ ; e etapas de decaimento beta, que libera uma partícula  $\beta$  e transforma um nêutron em um próton. Essas etapas geram isótopos de curta duração que decaem em segundos, anos, décadas ou centenas de milhares de anos. No entanto, como é explicado por Harley & Kelly (2007), a etapa final na série de decaimento é muitas ordens de magnitude mais lenta do que as etapas anteriores, então, todo o processo de decaimento pode ser matematicamente descrito por uma única equação de decaimento relacionando o número de pais finais, o número de átomos filhos radiogênicos finais e o tempo. Desta forma, é possível analisar e interpretar registros geológicos complexos.

Também é relevante comentar acerca da correção de chumbo comum (ou 'herdado'), já que isto pode acarretar na estimativa equivocada de idades (Harley & Kelly, 2007). Todo Pb inicialmente presente antes do acúmulo de Pb radiogênico no grão deve ser corrigido. Para isto, analisa-se se o  $^{204}\text{Pb}$  não radiogênico está presente, a partir disto, subtrai-se o  $^{206}\text{Pb}$  e o  $^{207}\text{Pb}$  em uma idade de referência escolhida. O chumbo comum pode também ser oriundo de danos e alterações (Andersen et al. 2019). Nestes casos, também se aplicam correções.

### 2.2.2 Imageamento dos zircões

Dois tipos de imagens apresentam melhor resolução das texturas internas dos zircões importantes para descrever propriedades como a morfologia externa dos

cristais, fraturas, inclusões, núcleos herdados, margens composicionais, zoneamentos e desequilíbrios (Corfu et al. 2003). Estas imagens são: a imagem de elétrons retroespalhados (*backscatter electron* - BSE) e a de catodoluminescência (CL). O primeiro tipo, obtido por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV), se refere a imagens de elétrons retroespalhados, que indicam as zonas dos zircões que são livres de fraturas e inclusões, além de evidenciar zonações, quando presentes (Figura 4A).

Já as imagens de catodoluminescência são adquiridas utilizando-se um espectroscópio de catodoluminescência acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. As imagens CL identificam melhor as áreas de crescimento do zircão, que orientaram a escolha de locais *in situ* do mineral com diferentes idades isotópicas (Figura 4B). Estas informações do imageamento são utilizadas para classificar os zircões em “famílias”, isto é, grupos de zircões com morfologias semelhantes entre si, além de orientar os *spots* das análises, que precisam evitar variações internas do grão para a obtenção de um resultado de qualidade.

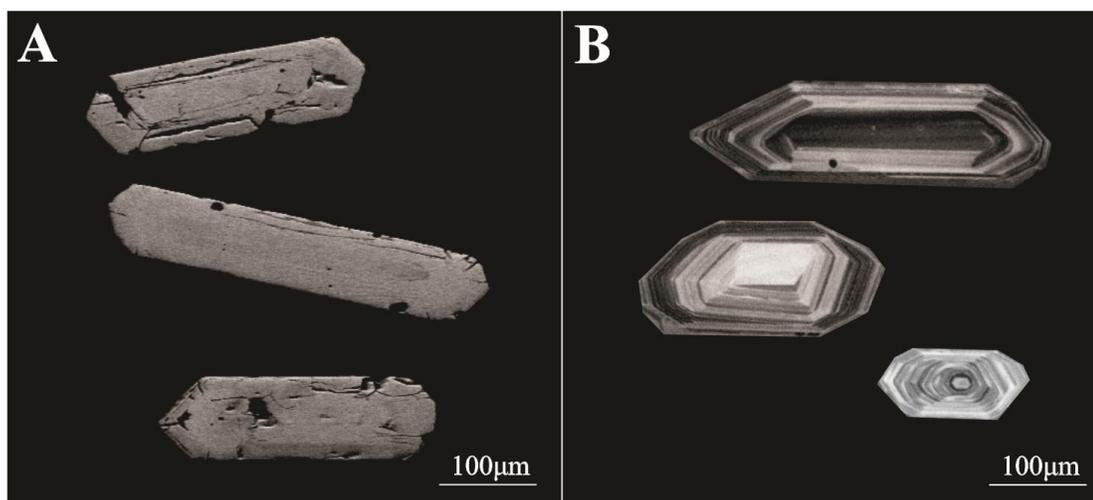


Figura 4 - Dois tipos de imageamento dos zircões que orientam o posicionamento das análises no mineral: A) Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) destacando as fraturas nos zircões; B) Imagem de catodoluminescência (CL) salientando as zonações dos grãos

Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022).

## 2.3 DATAÇÃO PELO MÉTODO U-Pb POR LA-ICP-MS

A datação pelo método U-Pb é uma técnica que pode ser aplicada em qualquer mineral que contenha urânio em sua composição química. Devido à ênfase do zircão como o mais importante geocronômetro, por exemplo na revisão de Harley & Kelly (2007), destaca-se neste trabalho a datação pelo método U-Pb em zircão detrítico especificamente. Com o desenvolvimento das técnicas analíticas, tornou-se possível que a utilização de pequenos volumes de cristais de zircão contasse longas e complexas histórias de crescimento e, portanto, do registro geológico (Harley & Kelly, 2007). A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente combinado ao sistema de ablação a laser (LA-ICP-MS) é apontada por alguns autores (Harley & Kelly, 2007; Kooijman et al., 2012) como um método capaz de registrar com mais precisão as assinaturas isotópicas no zircão.

### 2.3.1 Espectrometria de massa (ICP-MS)

Diversos tipos de equipamentos de espectrometria de massa podem ser utilizados para datação por U-Pb em zircão. Neste trabalho, cabe salientar os equipamentos Thermo Scientific® Neptune® MC-ICP-MS (*Multicollector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer*) e o Thermo Scientific® Element 2® HR-ICP-MS (*High-Resolution Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer*). Estes equipamentos possuem significantes diferenças analíticas, mas ambos são pertinentes, principalmente, em estudos de zircão detrítico para análise de proveniência, nos quais é importante maximizar o número de zircões analisáveis. Uma comparação entre diversos tipos de espectrômetros de massa (Longerich, 2008) descreve vantagens e desvantagens de cada equipamento a partir de seus respectivos componentes e capacidades analíticas.

Os equipamentos de espectrometria do tipo *Multicollector*, como o Neptune® (MC-ICP-MS), possuem múltiplos detectores que realizam a leitura de diversos isótopos simultaneamente. Conforme Longerich (2008) está é a maior vantagem deste tipo de equipamento, pois resulta em um maior número de contagens que, por sua vez, repercute em menores incertezas. Enquanto uma das maiores desvantagens é o maior custo em relação ao equipamento do tipo *Single Collector*.

Os espectrômetros do tipo *Single Collector*, como o Element 2® (HR-ICP-MS) utilizado neste trabalho, possuem um único detector de posição fixa que executa uma varredura nas massas ( $m/z$ ) de interesse. Para a obtenção de resultados de alta resolução (HR) em equipamentos do tipo *Single Collector*, o setor magnético do equipamento (MSA) é seguido por um setor eletrostático (ESA) – como também ocorre no ICP-MS do tipo *Multicollector* – o que elimina os íons de energia muito elevada ou muito baixa (Longerich, 2008). As vantagens dos espectrômetros deste tipo, avaliadas por Longerich (2008) em comparação com outros equipamentos, incluem o baixo teor de *background* (branco analítico) e a resolução de possíveis interferências, devido à configuração de alta resolução do equipamento. Uma das desvantagens apontada por Longerich (2008) refere-se à configuração do tempo de *peak jumping*, modo de análise por meio do qual o equipamento realiza a leitura de uma massa por vez, já que possui apenas um detector. Segundo Longerich (2008), a depender desta configuração, outros equipamentos ICP-MS podem ser mais vantajosos.

Kooijman et al. (2012) estabelece uma sistemática detalhada de trabalho para a configuração dos parâmetros de ICP-MS. Os autores discutem pontos importantes como as correções realizadas pelo uso de padronização externa (zircão de referência GJ-1), entre elas, o desvio do equipamento, a polarização de massas e o fracionamento elementar causado por diferenças de ionização.

### 2.3.2 Laser Ablation (LA)

O equipamento chamado de *Laser Ablation* (LA), no qual é introduzido o porta-amostra que comporta a amostra a ser analisada, é composto por um sistema de laser e tubulação responsável por transportar a amostra para o espectrômetro de massa (ICP-MS). O *Laser Ablation* transforma a amostra em um aerossol de pequenas partículas que é transportado pela tubulação por meio de um fluxo de gás. Comumente é utilizada uma combinação de Ar e He como gás de arraste (Longerich, 2008). Os modelos de equipamentos de *Laser Ablation* podem ser diferenciados, entre outras características, a partir do material utilizado como fonte. Neste trabalho, convém destacar os modelos New Wave Research® Nd:YAG (213 nm), que utiliza fonte de material sólido para produzir o laser; e o modelo Excimer ArF (193 nm), no qual uma mistura de gases é utilizada para gerar o laser. As diferentes características das fontes podem ocasionar diferenças nos feixes de laser e, portanto, diferentes taxas de eficiência entre cada modelo de equipamento (Hecht, 1992).

No trabalho de Kooijman et al. (2012), é abordado a importância da determinação dos parâmetros do sistema de ablação a laser para a qualidade das análises. Por exemplo, na figura 5, observa-se que a mudança de apenas um único parâmetro, no caso, o tamanho do *spot* de ablação, pode causar fracionamento dos isótopos e, portanto, menor precisão dos resultados. Os autores ainda destacam outros fatores do sistema de ablação a laser que também podem variar e, conseqüentemente, ocasionar problemas analíticos, como o comprimento de onda, a taxa de repetição, a fluência na energia do equipamento, o tempo de aquecimento, o tempo de ablação e o tempo de lavagem.

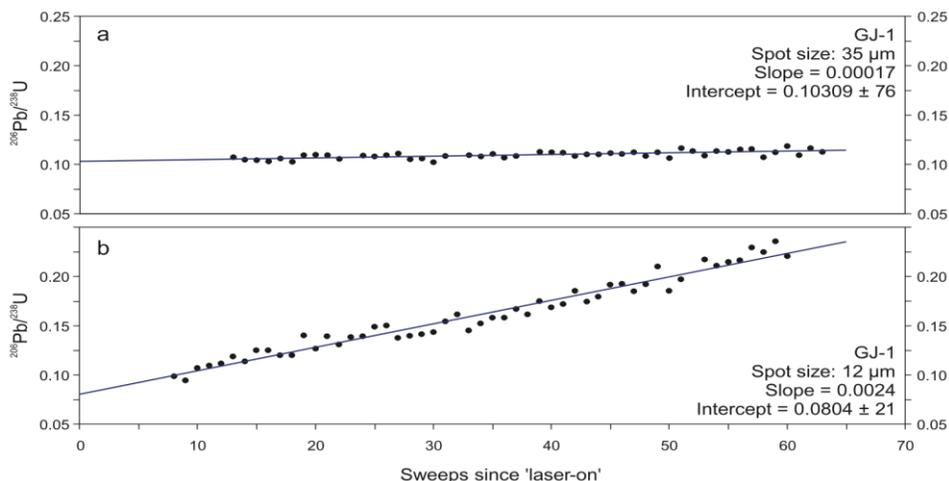


Figura 5 - Análises do padrão GJ-1. Em (a) utilizou-se o tamanho do *spot* de ablação de 35 µm; enquanto em (b) foi utilizado o *spot* de 12 µm. A comparação dos dois gráficos indica que em (b) houve mais fracionamento de Pb em relação ao U. Fonte: Retirado de Kooijman et al. (2012).

## 2.4 CONCEITOS DE ACURÁCIA E PRECISÃO

O aprimoramento nas técnicas de calibração dos equipamentos de datação mineral revelou vieses analíticos sistemáticos que podem afetar os dados de idade (Shoene et al., 2013). Além da atenção que deve ser destinada ao desenvolvimento da metodologia, é também relevante o entendimento de conceitos importantes como precisão e acurácia para a obtenção de resultados com baixo teor de incertezas. Segundo Schoene et al. (2013), a precisão indica o grau em que as medições são repetidas e reproduzíveis, enquanto a acurácia expressa o quão próximo uma medição chega ao verdadeiro valor. A figura 6 ilustra estes dois conceitos aplicados à Geocronologia. Ainda segundo os autores, idades com maior acurácia e precisão são necessárias devido à complexidade geológica envolvida nos estudos de datação e também por conta da escala de tempo geológico cada vez mais detalhada.

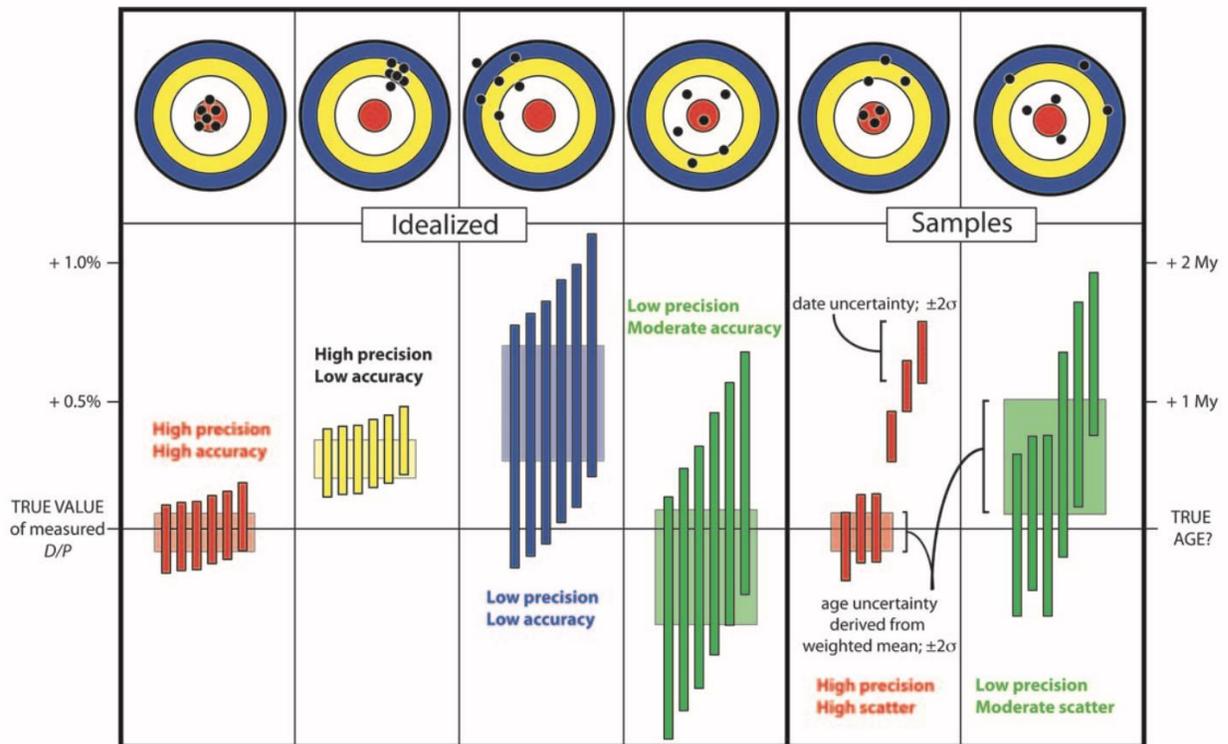


Figura 6 - Esquema ilustrado para diferenciar os conceitos de precisão e acurácia. Na parte superior da imagem, estão representados alvos. Abaixo, foram plotados gráficos comumente utilizados em Geocronologia, taxas ou idades versus número de análises. As análises são indicadas pelas barras, cuja altura reflete o erro em 2-sigma. Fonte: Retirado de Schoene et al. (2013).

## 2.5 DIAGRAMA DA CURVA CONCÓRDIA

O diagrama da curva concórdia traça a relação entre duas razões de isótopos pais e filhos: a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e a razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ . Assim, em vez de se analisar cada uma das séries de decaimento de  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  separadamente, estas razões podem ser analisadas simultaneamente por meio do diagrama (Harley & Kelly, 2007). O cruzamento das duas razões isotópicas gera um local de compatibilidade no diagrama representado pela curva concórdia, em que as idades de ambas razões são concordantes. Assim, a idade absoluta do ponto analisado é definida quando o resultado da datação coincide com a curva concórdia no diagrama, ou seja, quando esta idade é considerada concordante. Se o resultado não coincidir com a curva no diagrama, então a análise é considerada discordante. Há situações em que o

alinhamento de idades discordantes pode indicar o evento de cristalização do mineral e o evento que perturbou o sistema, por meio dos interceptos superior e inferior da linha discórdia com a curva concórdia (Figura 7). Em estudos de proveniência sedimentar, recomenda-se que idades dos grãos que não ultrapassam a porcentagem de 5 a 10% máximo de discordância sejam utilizadas na análise estatística dos dados.

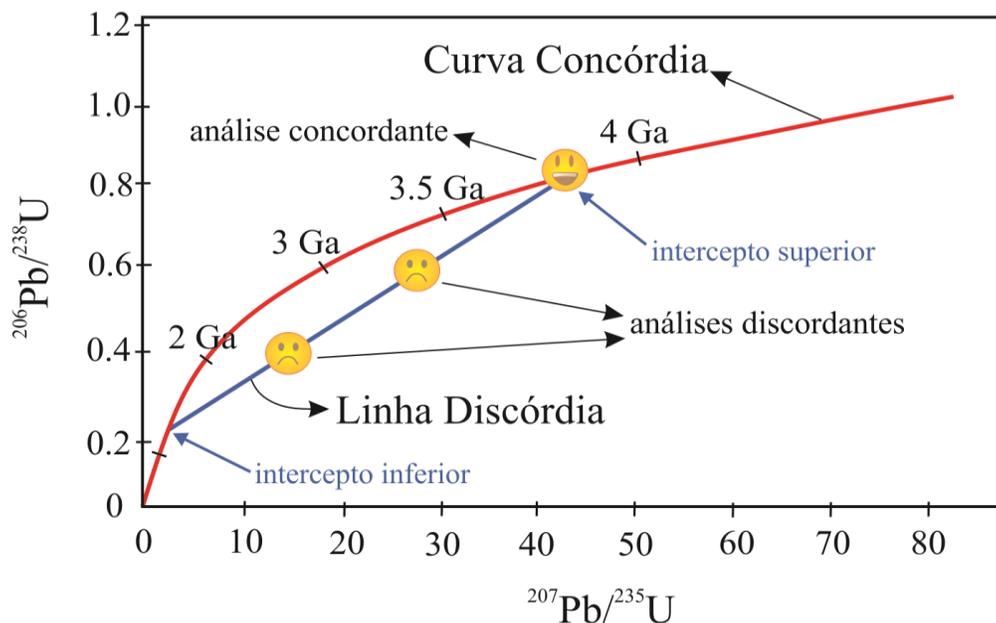


Figura 7 - Diagrama da curva concórdia e da linha discórdia. Os resultados das análises que coincidem com a curva concórdia são chamados de concordantes e representam individualmente a idade de cada zircão analisado. O alinhamento de análises discordantes pode formar uma linha (em azul na figura) por meio do intercepto superior e inferior da curva discórdia com a curva concórdia. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022); Modificado de Wetherill (1956).

### 3 REVISÃO DO CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 3.1 BACIA DO PARNAÍBA

A Bacia do Parnaíba representa uma das principais bacias de estágio final de rifte (*sag basin*) do Paleozóico da Plataforma da América do Sul e apresenta uma sucessão predominantemente siliciclástica de aproximadamente 3,5 km de espessura

(Vaz et al., 2007). Ela recobre as rochas pré-cambrianas do Cráton Amazônico, Província Borborema e Faixa Araguaia (Almeida et al., 1981; Góes & Feijó, 1994). As principais litologias da Bacia do Parnaíba são arenitos, folhelhos subordinados, conglomerados e calcários e evaporitos localmente restritos. Os autores Góes & Feijó (1994) agruparam estas rochas em três super-sequências, que registram ciclos transgressivos-regressivos separados por discordâncias erosivas regionais: Siluriano, Devoniano, Carbonífero Médio e Carbonífero Superior-Triássico. Vaz et al. (2007) apresentam ainda uma sequência Cretácea como pertencente à Bacia do Parnaíba. Um resumo do contexto geológico, geofísico e geotectônico da Bacia do Parnaíba pode ser encontrado em Góes & Feijó (1994) e Vaz et al. (2007).

Durante a história de sedimentação da Bacia do Parnaíba, ocorreram diversos ciclos de mudanças climáticas e, portanto, de ambientes de deposição. A bacia registra desde os ambientes glacio-fluviais e marinho raso (Grupos Serra Grande e Canindé) até o ambiente continental (Grupo Balsas). A partir de estudos de proveniência, algumas unidades e intervalos de tempo foram detalhados. Menzies et al. (2018) e Hollanda et al. (2018) discutem sobre a proveniência da super-sequência Carbonífero Superior-Triássico em escala regional. Segundo estes autores, destacam-se três populações de zircões de idades Paleoproterozoica, Estêniana-Toniana e Neoproterozoica Tardia. Como estão presentes fases metamórficas, clastos de xisto e alguns minerais pesados diagnósticos, os cinturões móveis neoproterozoicos a leste e a oeste da bacia podem ser potenciais áreas fontes, assim como os granitos da Província Borborema (Hollanda et al., 2018).

Hollanda et al. (2018) desenvolveram um trabalho amplo abordando de maneira abrangente a proveniência do intervalo Siluriano até o Triássico, excetuando-se a Formação Pedra de Fogo do Grupo Balsas. Estes autores destacaram a similaridade das distribuições de idade dos zircões ao longo das unidades da Bacia do Parnaíba. O trabalho de Menzies et al. (2018) utilizou técnicas de descrição e quantificação de minerais pesados e datação U-Pb em zircão detrítico para investigar a rota de transporte dos sedimentos dos Grupos Serra Grande e Canindé, sugerindo que os sedimentos são provenientes de fontes a sudoeste da bacia. Oliveira & Moura (2019) também trabalharam com dados U-Pb de zircões detríticos no Grupo Canindé e

ressaltam que a identificação das áreas-fonte de sedimentos nesta bacia é complexa. Conforme estes autores, os padrões de proveniência identificados no Grupo Canindé sugerem que este paleoambiente era dinâmico e foi extremamente afetado pela transgressão e regressão marinha que ocorreu entre os períodos Devoniano Médio e Mississipiano Médio.

Diversos autores (e.g. Góes & Feijó, 1994; Vaz et al., 2007; Hollanda et al., 2018) ressaltam que a cronoestratigrafia da Bacia do Parnaíba é baseada exclusivamente em dados bioestratigráficos de assembléias de palinórfos coletados em sua maioria em furos de sondagem. O início da deposição do Grupo Balsas foi datado do Pensilvaniano (Moscoviano) com base em assembléias de palinórfos (esporos e pólen) e conodontes na Formação Piauí (Daemon, 1974; Campanha & Rocha-Campos 1979; Dino & Playford 2002; Souza et al. 2010).

### 3.2 GRUPO BALSAS, FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO

Segundo Góes & Feijó (1994) e Vaz et al. (2007), o Grupo Balsas ocorre na super-sequência Carbonífero Superior-Triássico, que é composta por uma sucessão clástico-evaporítica de rochas sedimentares com arenitos de grão fino a médio, xistos castanhos e calcários subordinados (Formação Piauí), ritmitos com alternância de calcários oolíticos, carbonatos e arenitos amarelos (Formação Pedra de Fogo), siltitos marrons, arenitos de granulação média e alguma anidrita (Formação Motuca) e arenitos eólicos (Formação Sambaíba). A Formação Piauí representa, segundo Vieira & Scherer (2017), sistemas deposicionais eólicos, fluviais e marinhos rasos. Já a Formação Pedra de Fogo foi depositada, segundo Góes & Feijó (1994), em um ambiente marinho raso a litorâneo com planícies de *sabkha*, sob ocasional influência de tempestades. A Formação Motuca, foi depositada em um extenso sistema de lagos de *playa* (Abrantes et al., 2016). A Formação Sambaíba representa um período de extrema aridez e significativa continentalização e desertificação no Gondwana Ocidental (Hollanda et al., 2018). Esta super-sequência se desenvolveu sob condições climáticas mais quentes e

áridas (Hollanda et al., 2018), que apoia a evolução climática que Abrantes et al. (2019) sugerem ter começado durante o Permiano até alcançar o desenvolvimento de grandes desertos durante o Triássico.

Ao longo da história de evolução da bacia, o registro das unidades sedimentares foi marcado por mudanças nos ambientes de sedimentação. No caso do Grupo Balsas, a estratigrafia desta sequência sugere que estas unidades representam um ciclo climático e, portanto, também deposicional, mais continentalizado em relação aos outros períodos da bacia (Medeiros et al., 2019). A figura 8 ilustra a coluna estratigráfica simplificada do Grupo Balsas (Andrade & Nogueira, 2022). Durante o Permiano (298-251 Ma), correspondente à deposição da Formação Pedra de Fogo, a bacia era formada em geral por planícies salinas, que continham alta concentração de sal no solo, associadas a lagos rasos esporadicamente supridos por rios efêmeros que se mantinham secos na maior parte do tempo (Andrade & Nogueira, 2022).

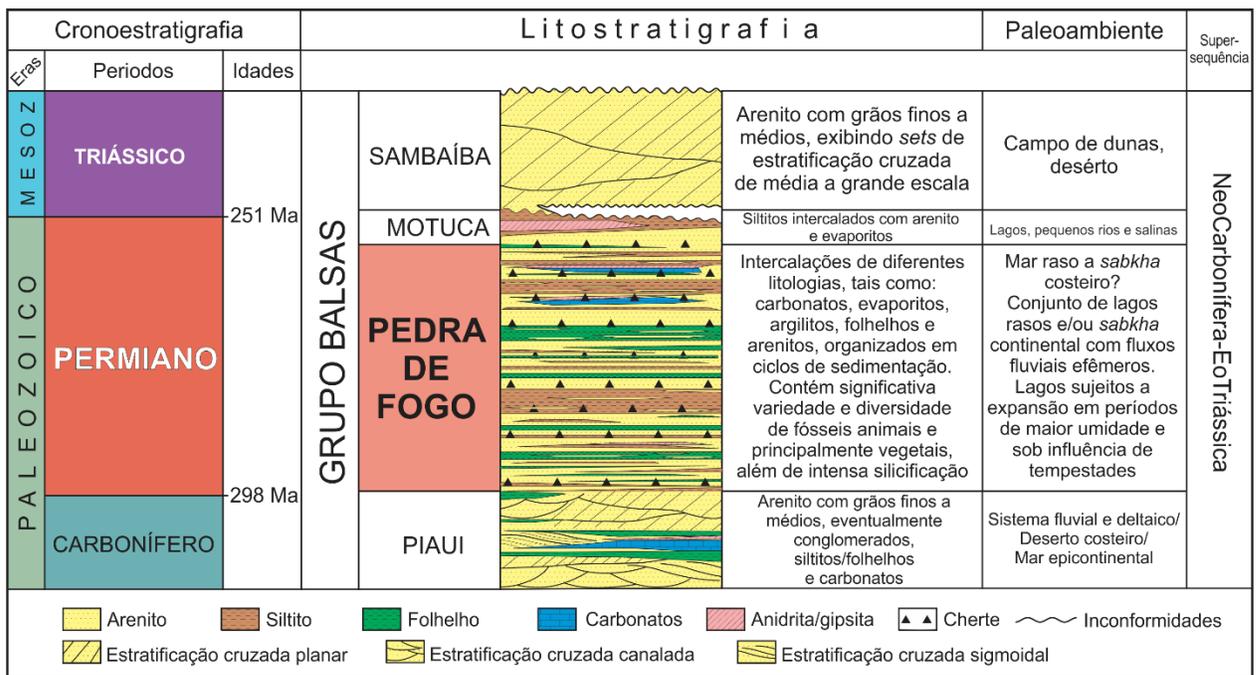


Figura 8 - Coluna estratigráfica simplificada do Grupo Balsas. Fonte: Retirado de Andrade & Nogueira (2022); Modificado de Góes & Feijó (1994) e Vaz et al. (2007).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 TRABALHO DE CAMPO E AMOSTRAGEM

O trabalho de campo e amostragem para o estudo de caso abordado neste trabalho foi realizado pela equipe do Projeto “BIOCRONORTE - Biocronoestratigrafia das bacias do Amazonas, Parnaíba e Solimões”, em desenvolvimento na UFRGS. A equipe, liderada pelo Prof. Dr. Paulo Alves de Souza - coordenador do Projeto, contou ainda com os seguintes pesquisadores: Profa. Dra. Ana Góes, Prof. Dr. Afonso Nogueira, doutorando Edvaldo Oliveira, mestrando Argel Sodré e a orientadora deste trabalho, Prof. Dra. Juliana Marques.

Durante trabalho de campo, a equipe realizou levantamento de perfil em duas estações de trabalho (perfis BS 14 e BS 07) na porção sul da Bacia do Parnaíba, na região do município de Floriano (PI). Nestes dois perfis, a equipe visou a coleta em níveis fluviais e flúvio-lacustrinos, para análise de proveniência. Para tanto, foi seguido protocolo padrão de coleta de amostras e, posteriormente, selecionadas duas amostras (amostras PR-19 e PR-14) no intervalo da Formação Pedra de Fogo do Grupo Balsas para a realização deste trabalho de graduação. A amostra PR-19 foi coletada no perfil BS 14 e a amostra PR-14 foi coletada no perfil BS 07. A seleção destas amostras foi realizada com base na importância da Formação Pedra de Fogo para o entendimento paleogeográfico da bacia e considerando que esta unidade não foi abordada em trabalhos anteriores. Além disto, a escolha destas amostras atende, de forma complementar, objetivos do Projeto BIOCRONORTE. O mapa da figura 9 indica as estações de campo onde foram realizados levantamento dos perfis pela equipe e amostragem pela orientadora.

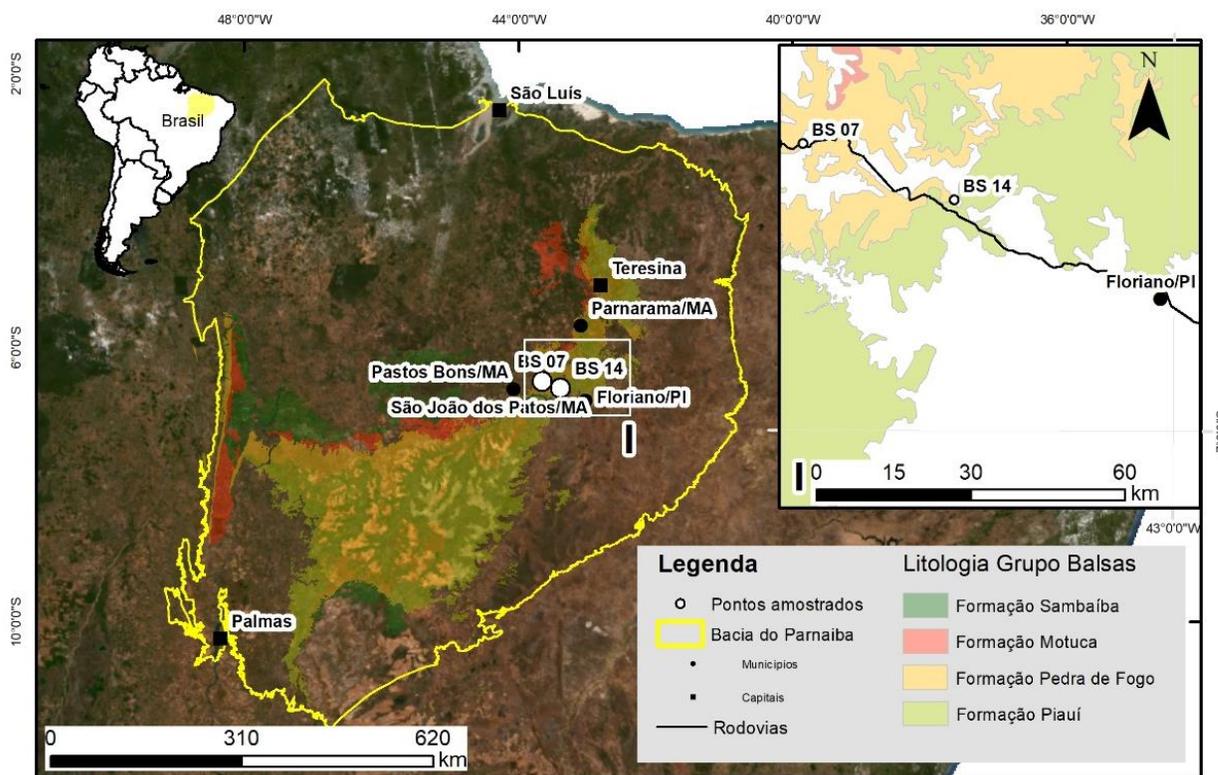


Figura 9 - Mapa de localização dos pontos de trabalho de campo onde foram levantados os perfis litoestratigráficos BS 07 e BS 14. Fonte: Elaborado pela autora; Dados: Download do Banco de Dados CPRM (2022).

## 4.2 SEPARAÇÃO DOS ZIRCÕES E PREPARAÇÃO DE MOUNTS

No Núcleo de Preparação de Amostras da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, as rochas foram cominuídas e os concentrados de zircão foram obtidos a partir de um procedimento padrão de separação mineral. Esta preparação consistiu em: 1) desagregação de aproximadamente 1 kg de amostras limpas e secas; 2) moagem das amostras; 3) separação das frações granulométricas entre 177  $\mu\text{m}$  e 105  $\mu\text{m}$  e abaixo de 105  $\mu\text{m}$  através de peneiramento; 4) retirada da fração leve de areia por bateamento; 5) separação da fração não-magnética através do separador magnético isodinâmico Frantz em diferentes correntes (0.4, 0.8, 1.2, e 1.8 A); e 6) separação da fração acima de  $d=3,3 \text{ g/cm}^3$  com líquido denso (Diiodometano).

A partir disto, foi feita a preparação das *mounts* com os zircões. Para isto, os cristais foram montados em resina epóxi, polidos com lixa e pasta diamantada de 0,25  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$  e, então, lavados para evitar contaminação de Pb. Nesta etapa também, os zircões foram dispostos de maneira aleatória na *mount*. Este aspecto da montagem é passível de escolha (disposição aleatória ou organizada com um zircão ao lado do outro). No entanto, ressalta-se a possível influência desta escolha durante a aquisição dos dados. Em termos de estatística, a proveniência é melhor representada quanto maior for a diversidade dos dados analisados e, por conta disto, a *mount* com os zircões dispostos aleatoriamente favorece este ponto. Um resumo do procedimento geral de preparação das amostras é ilustrado na figura 10.

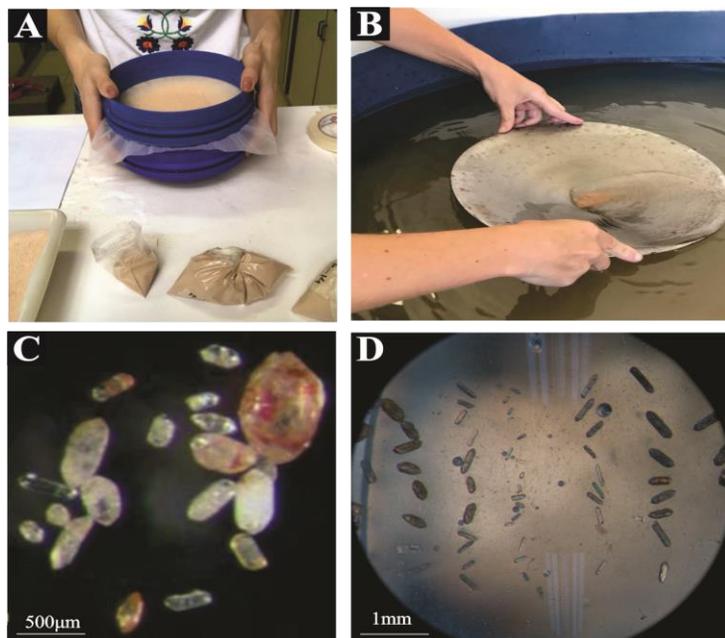


Figura 10 - A) Peneiramento da amostra; B) Bateamento da amostra; C) Concentrado de zircões; D) Mount pronta. Fonte: Retirado de Padilha et al. (2022).

### 4.3 IMAGEAMENTO DOS ZIRCÕES

As imagens utilizadas para orientar a escolha de locais *in situ* de análise dos zircões foram obtidas por meio do detector de catodoluminescência Mono CL3+ acoplado ao microscópio eletrônico de varredura Quanta 250 FEG no Centro de

Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo (CPGeo - USP). A partir das imagens, foram avaliadas as “famílias” de zircões, conforme as morfologias semelhantes entre os grãos e os dados de idade U-Pb. Estas imagens também foram utilizadas para apoiar e ilustrar a interpretação dos dados.

#### 4.4 DATAÇÃO U-Pb POR LA-ICP-MS

As análises U-Pb das amostras do estudo de caso deste trabalho foram realizadas por meio do espectrômetro de massa Thermo Scientific® Neptune® (MC-ICP-MS) e do sistema de ablação a laser Excimer ArF (193 nm) no CPGeo – USP em colaboração científica com o Prof. Dr. Miguel Basei em abril de 2022. A ablação foi realizada com spot de análise de 32  $\mu\text{m}$ , a uma frequência de 6 Hz e energia de 6 mJ por 40 s para cada análise. As correções de fracionamento foram realizadas por meio do zircão padrão GJ-1 e as correções de Pb comum conforme modelo de Stacey e Kramers (1975). Os dados obtidos foram tratados em planilhas Excel internas do CPGeo.

É recomendado que se obtenha informações de todas as famílias de zircões, refletindo a diversidade dos cristais representada nas amostras. Por isto, foram seguidos protocolos de Vermeesch (2004), que indica que devem ser datados entre 80 e 120 grãos idealmente. Foram também selecionados apenas grãos com discordância inferior a 10% e removidos grãos com mais de 10% de Pb comum. A razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  foi utilizada para zircões mais antigos que 1.3 Ga e a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  para zircões mais jovens (Gehrels, 2011; Spencer et al., 2016).

Por fim, foram gerados gráficos de densidade do tipo KDE utilizando o software IsoplotR (Vermeesch, 2018) para auxiliar a interpretação dos dados isotópicos finais.

#### 4.5 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2® DO LGI-UFRGS PARA DATAÇÃO U-Pb EM ZIRCÕES

Para definição dos protocolos realizados no equipamento de espectrometria de massa Thermo Scientific® Element 2® (HR-ICP-MS) conectado ao sistema de ablação a laser do tipo New Wave Research® Nd:YAG (213 nm) do Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, foram realizadas revisões bibliográficas e discussões com a equipe do LGI. Destas discussões, ficou definido que seriam adotados os procedimentos sugeridos por Kooijman et al. (2012), entre os principais motivos, pois consta detalhadamente no artigo os procedimentos e parâmetros a serem adotados. Outro motivo para a escolha deste método se refere à planilha de redução de dados, que foi fornecida em cooperação científica entre a Universidade de Münster e o LGI-UFRGS, sendo que a vantagem da utilização da planilha em relação a softwares é a flexibilidade na escolha dos parâmetros. Após definição do método, foram realizados treinamentos no equipamento e desenvolvido no software os parâmetros analíticos que incluem: procedimento de *Tune* para o espectrômetro e para o sistema laser; seleção das massas a serem analisadas e do tempo de leitura para cada uma; e por fim, estabelecimento da sequência analítica. Até o final deste trabalho, não foi possível a realização de testes de validação como inicialmente planejado, devido a problemas de vácuo apresentado pelo equipamento no retorno das atividades presenciais na UFRGS após a pandemia de covid-19.

### 5 RESULTADOS E INTEGRAÇÃO DOS DADOS

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das metodologias descritas no capítulo anterior. Os resultados são apresentados conforme os dois eixos definidos nos objetivos deste trabalho. Primeiramente, são abordados os resultados específicos referentes ao estudo de caso na Formação Pedra de Fogo e

realizada uma interpretação dos dados de datação U-Pb em zircões. Na sequência, são abordados os resultados do segundo eixo de trabalho, que inclui a revisão do método U-Pb para o Element 2® e a definição dos parâmetros analíticos no software do equipamento.

## 5.1 U-Pb EM ZIRCÃO DETRÍTICO: ESTUDO DE CASO DA FORMAÇÃO PEDRA DE FOGO

### 5.1.1 Geologia dos intervalos amostrados

A partir do trabalho de campo realizado pela equipe do Projeto BIOCRO NORTE, a geologia da Formação Pedra de Fogo na área de estudo foi caracterizada, em geral, pela predominância de camadas tabulares de espessuras centimétricas a decimétricas de arenito fino a muito fino intercaladas por pelitos (compostos de silte e argila) de coloração alaranjada. Estas litologias são marcadas por feições sedimentares que indicam intercalação entre processos de decantação, fluxos de corrente unidirecional e retrabalhamento por ondas.

O levantamento de dois perfis litoestratigráficos (BS 14 e BS 07) foi realizado na porção leste da Formação Pedra de Fogo, próximo ao município de Floriano (PI), localizado na região sul da Bacia do Parnaíba. Com o levantamento dos perfis, a equipe definiu dois importantes ambientes de sedimentação da Formação Pedra de Fogo: um fluvial, representado principalmente por níveis no intervalo mais basal da formação na região de Floriano-PI; e um lacustre, mais predominantemente no intervalo mais superior da formação nesta localidade. O perfil BS 14 foi interpretado em campo como a seção mais basal da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano-PI, caracterizada por um intervalo de níveis fluviais que recobrem os arenitos flúvio-eólicos da Formação Piauí. No perfil BS 14, foi realizada amostragem para datação U-Pb da amostra PR-19 em um dos níveis fluviais. Já o perfil BS 07 foi entendido em campo como um intervalo de ambiente predominantemente lacustre, localizado acima do perfil BS 14 na

estratigrafia. A coleta da amostra PR-14 para datação U-Pb foi realizada em um nível flúvio-lacustrino do perfil BS 07. Os perfis litoestratigráficos de detalhe de cada uma das estações de trabalho são apresentados respectivamente na figura 12 (perfil BS 14) e na figura 14 (perfil BS 07).

### *Intervalo do perfil BS 14*

O perfil BS 14 corresponde ao intervalo mais basal da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano (PI) e foi interpretado pela equipe em trabalho de campo como uma sequência que contém intervalos de paleoambiente deposicional fluvial. A equipe definiu este intervalo como uma sequência de arenitos finos com estratificação cruzada sigmoidal e acanalada, laminação crenulada, laminação truncada por onda e laminação cruzada cavalgante, com alguns níveis de intensa silicificação. A foto do afloramento (figura 11) ilustra alguns níveis bastante contínuos de *chert* nodular. O perfil litoestratigráfico BS 14 de detalhe é mostrado na figura 12. A amostra PR-19 representa um arenito fino de coloração amarelada a alaranjada.



Figura 11 - Foto do afloramento do perfil BS 14, indicando níveis de *chert* nodular contínuos.  
Fonte: Profa. Juliana C. Marques.

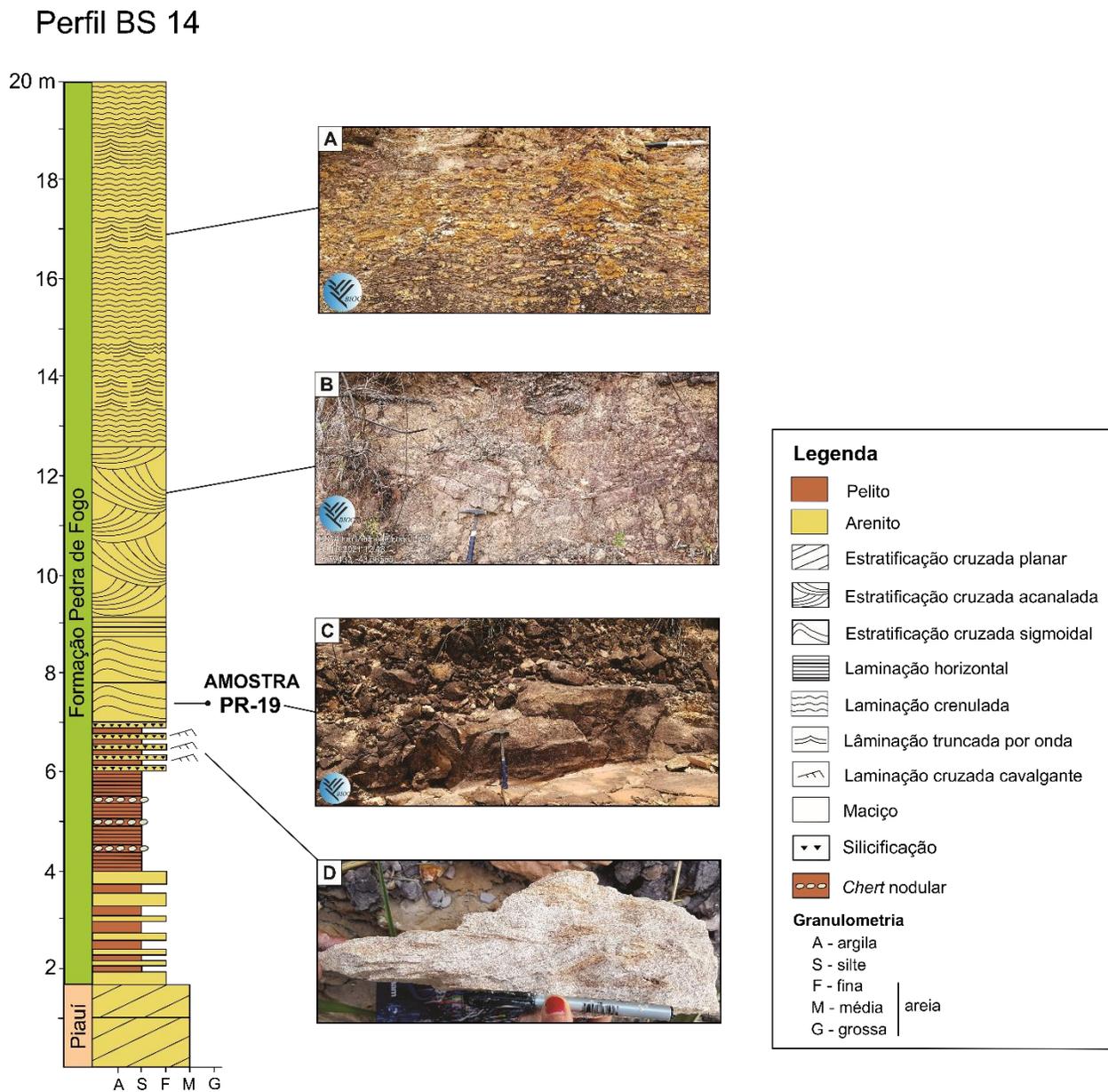


Figura 12 - Perfil litoestratigráfico BS 14, indicando o local de amostragem da amostra PR-19 e fotos com feições características das rochas: A) Laminação truncada por onda; B) Estratificação cruzada acanalada; C) Camada amostrada para PR 19; D) Laminação cruzada cavalgante. Fonte: Elaborado pela autora com base nas informações fornecidas pela Equipe do Projeto BIOCRO-NORTE; Fotos: Profa. Juliana C. Marques.

### *Intervalo do perfil BS 07*

O perfil BS 07, também na Formação Pedra de Fogo na região de Floriano (PI), corresponde a um nível estratigráfico acima do perfil BS 14. O intervalo deste perfil, que foi interpretado em trabalho de campo, é marcado predominantemente pelo paleoambiente deposicional lacustrino com alguns níveis fluviais. Esta sequência é representada pela intercalação entre pelitos e arenitos finos com muitos níveis centimétricos de *chert* nodular pós sedimentação e alguns sin-deposicionais. Foram definidos também níveis centimétricos a decimétricos de *chert* maciço no perfil. A foto geral do afloramento do perfil BS 07 é mostrada na figura 13. A figura 14 ilustra o perfil litoestratigráfico BS 07 de detalhe com a posição da amostragem PR-14. A amostra PR 14 representa um arenito fino de coloração rosada a alaranjada com laminação plana a ondulada.



Figura 13 - Foto geral do afloramento do perfil BS 07. Fonte: Juliana C. Marques.

## Perfil BS 07

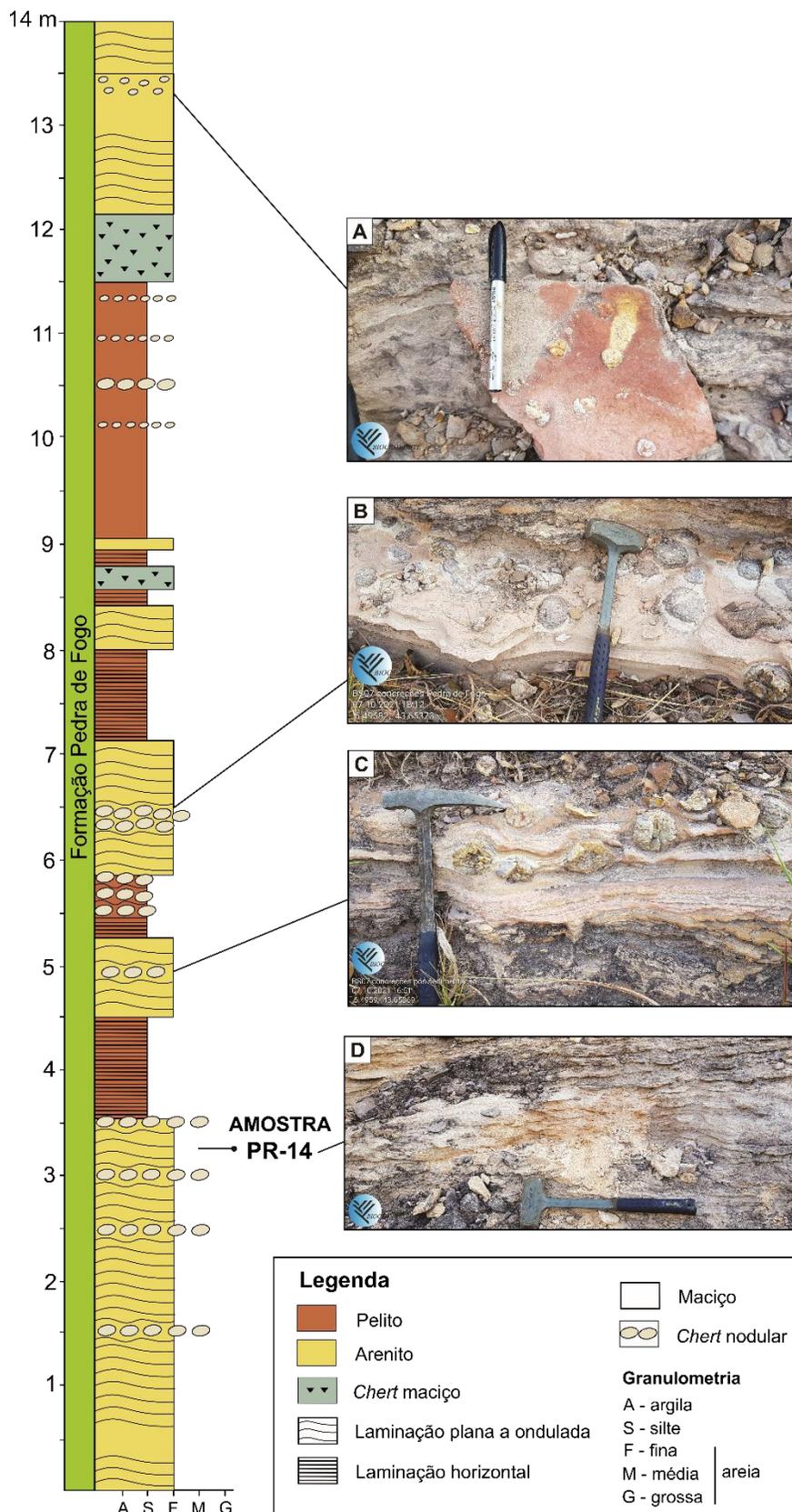


Figura 14 - Perfil litoestratigráfico BS 07, indicando o local de amostragem da amostra PR-14 e fotos com feições características das rochas: A) *Chert* nodular sin-deposicional, B e C) *Chert* nodular pós-sedimentação; D) Laminação plana a ondulada. Fonte: Elaborado pela autora com base nas informações fornecidas pela Equipe do Projeto BIOCRO-NORTE; Fotos: Profa. Juliana C. Marques.

### 5.1.2 Geocronologia U-Pb em zircão

Para o estudo de geocronologia U-Pb em zircão, foi realizado procedimento padrão de separação mineral dos zircões das amostras PR-19 (amostrada no perfil BS 14) e PR-14 (amostrada no perfil BS 07) e montagem das *mounts* a partir dos concentrados minerais. Após todas as etapas de separação mineral, foram recuperados mais zircões da amostra PR-19 em relação à quantidade de zircões recuperados da amostra PR-14, pois, infelizmente, se perderam muitos grãos desta amostra durante o processo de separação mineral e/ou polimento da *mount*.

A amostra PR-19 possui grãos de tamanho médio aproximado de 100  $\mu\text{m}$ , variando entre 300 a 40  $\mu\text{m}$ . As formas dos grãos variam de zircões arredondados 1:1, até formas alongadas entre 2:1 e 3:1. A amostra PR-14 apresenta zircões de tamanho médio de 80  $\mu\text{m}$ , variando entre 220  $\mu\text{m}$  e 40  $\mu\text{m}$ . Os grãos desta amostra apresentam formas diversas, em especial nas proporções 2:1, 3:1, 4:1 e grãos arredondados de 1:1.

O imageamento por catodoluminescência revela populações variadas com grãos mais ricos em U e outros mais pobres com conseqüente variação geral nas cores. Predominam os grãos de cores escuras, mas existem também grãos mais claros. Esta variação populacional também é observada pela presença de grãos com zanações oscilatórias, poligonais, convolutas, além de grãos com núcleos herdados e bordas metamórficas. Na imagem de elétron secundário, identifcam-se zircões com fraturas esporádicas, mas o fraturamento não é uma característica presente de maneira extensiva nos zircões da amostra PR-19. Diferentemente, a amostra PR-14 apresenta maior quantidade de zircões bastante fraturados. A figura 15 exhibe zircões representativos de cada amostra em imagem de catodoluminescência. As imagens de catodoluminescência na íntegra se encontram no Anexo II deste trabalho.

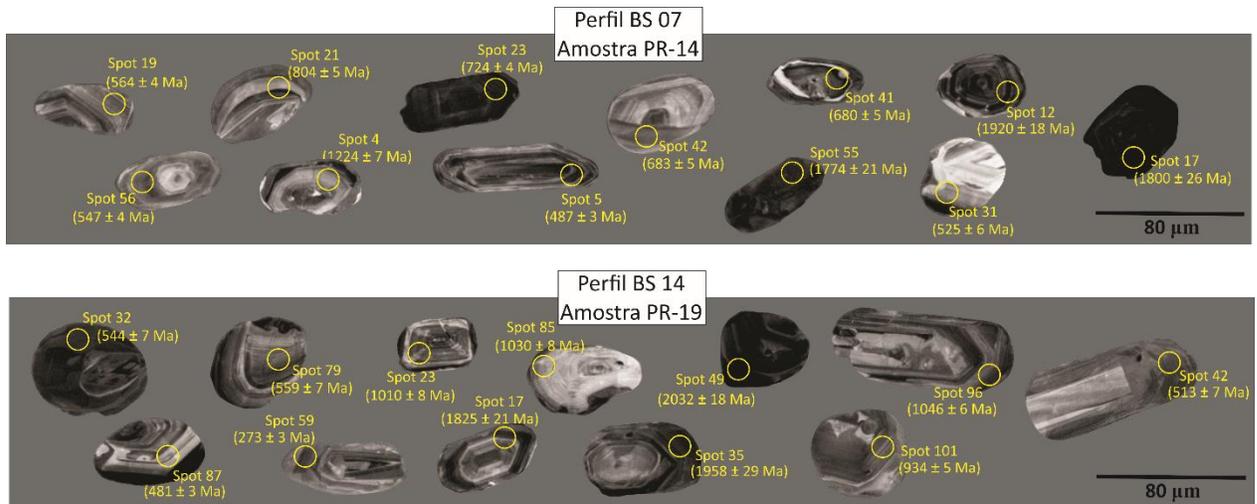


Figura 15 - Seleção dos zircões detríticos representativos de cada amostra em imagem de catodoluminescência. São indicados com um círculo amarelo em cada zircão a posição do spot de análise, assim como o número do spot e a idade com erro de cada análise. Fonte: Elaborado pela autora.

Foram analisados por LA-MC-ICP-MS 121 zircões da amostra PR-19 e 60 zircões da amostra PR-14. Após a análise de datação U-Pb, os dados foram filtrados e foram removidas análises acima de 10% de discordância e acima de 10% de teor de Pb comum. As análises concordantes estão indicadas nos diagramas da curva Concórdia para cada uma das amostras na figura 16. Apenas os dados concordantes e com baixo teor de Pb comum foram utilizados, restando 103 zircões da amostra PR-19 e 44 zircões da amostra PR-14.

A partir dos dados concordantes selecionados de U-Pb foram gerados dois gráficos do tipo KDE, um para cada amostra, com o software IsoplotR (Vermeesch, 2018). A razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  foi utilizada no cálculo das idades dos zircões mais antigos que 1.3 Ga e a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  para o cálculo das idades dos zircões mais jovens que 1.3 Ga (Gehrels, 2011; Spencer et al., 2016). Os gráficos foram utilizados para a interpretação dos resultados de geocronologia e estão ilustrados na figura 17.

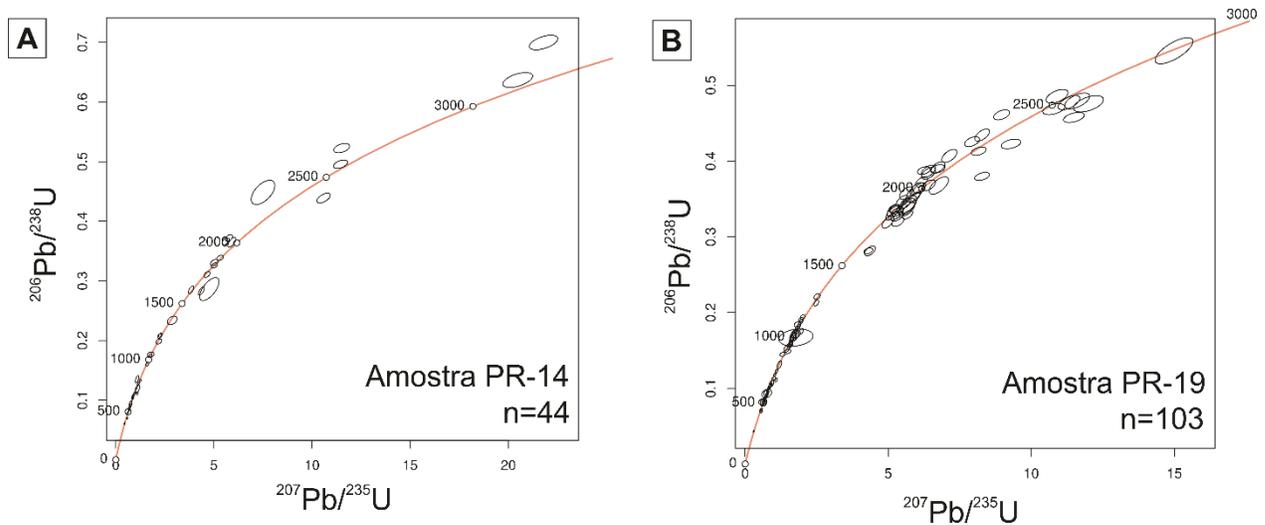


Figura 16 – Diagramas da curva Concórdia indicando as análises utilizadas com menos de 10 % de discordância. A) Curva Concórdia e análises concordantes da PR-14; B) Curva Concórdia e análises concordantes da PR-19. Fonte: Elaborado pela autora.

As assinaturas dos zircões detríticos de ambas amostras PR-19 e PR-14 correspondem majoritariamente a contribuições entre o Paleoproterozoico e o Cambriano. Na amostra PR-19, amostrada na seção mais basal da Formação Pedra de Fogo, que corresponde ao intervalo predominantemente fluvial da formação, destacam-se três principais contribuições de idades, indicadas pelos três picos proeminentes no gráfico KDE (Figura 17 B). O primeiro pico representa a contribuição dos sedimentos de zircões de idade Orosiriano-Riaciano, entre 1800 e 2300 Ma. O segundo pico bem destacado corresponde à contribuição de sedimentos do período Toniano-Esteniano, entre 720 e 1200 Ma. O terceiro pico principal reflete a contribuição de sedimentos do período Ediacarano-Criogeniano, entre 538 e 720 Ma. Subordinadamente a estas três principais contribuições, identifica-se no gráfico KDE da amostra PR-19 também uma contribuição subsidiária, representada por um pico discreto de idades do final do Arqueano. Existe ainda uma contribuição sutil de idades cambriana a siluriana, entre 538 e 420 Ma. Nas imagens de catodoluminescência, verifica-se que estas análises dos zircões do Cambriano, Ordoviciano e Siluriano estão possivelmente relacionados a análises de bordas metamórficas. Adicionalmente cabe destacar a presença de um zircão de idade 273 Ma, do Permiano.

Em relação à amostra PR-14, que corresponde ao intervalo flúvio-lacustre da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano-PI, amostrado no perfil BS 07 acima do

nível estratigráfico do perfil BS 14, destacam-se predominantemente duas principais contribuições de idade (Figura 17A). Estas contribuições foram indicadas no gráfico KDE por dois picos bem marcados de idade respectivamente relacionados ao Orosiriano (entre 1800 e 2050 Ma) e ao Ediacarano-Criogeniano (entre 538 e 720 Ma). Nota-se uma pequena distorção no pico do Ediacarano-Criogeniano que representa a contribuição de idades principalmente do Toniano. Contudo, cabe ressaltar que nesta amostra foram analisados menos grãos devido a menor recuperação dos zircões e distorção do pico pode ocorrer pela análise de menor quantidade de grãos. Foram ainda identificados também contribuições subordinadas, representadas por picos discretos no Arqueano e no Calimaniano-Ectasiano.

A partir da comparação entre as duas amostras e da observação dos resultados em distribuição percentual conforme períodos cronoestratigráficos em *pie charts* (Figura 17), destaca-se que ambas apresentam principalmente contribuições de idades do período Orosiriano e do Ediacarano-Criogeniano. Estes picos são melhor representados na amostra PR-19, possivelmente devido à maior quantidade de grãos analisados. A amostra PR-19, do intervalo fluvial da Formação Pedra de Fogo, possui a contribuição de idades no Toniano-Esteniano bem delineada e representadas por um dos picos principais da assinatura de idades dos zircões detríticos. Enquanto a amostra PR-14, do intervalo lacustre, não apresenta este pico de forma bem definida no gráfico KDE. No entanto, a diferença mais significativa é a presença de zircões do Calimaniano-Ectasiano na amostra PR-14 e a presença do zircão Permiano de  $273 \pm 2.7$  Ma na amostra PR-19.

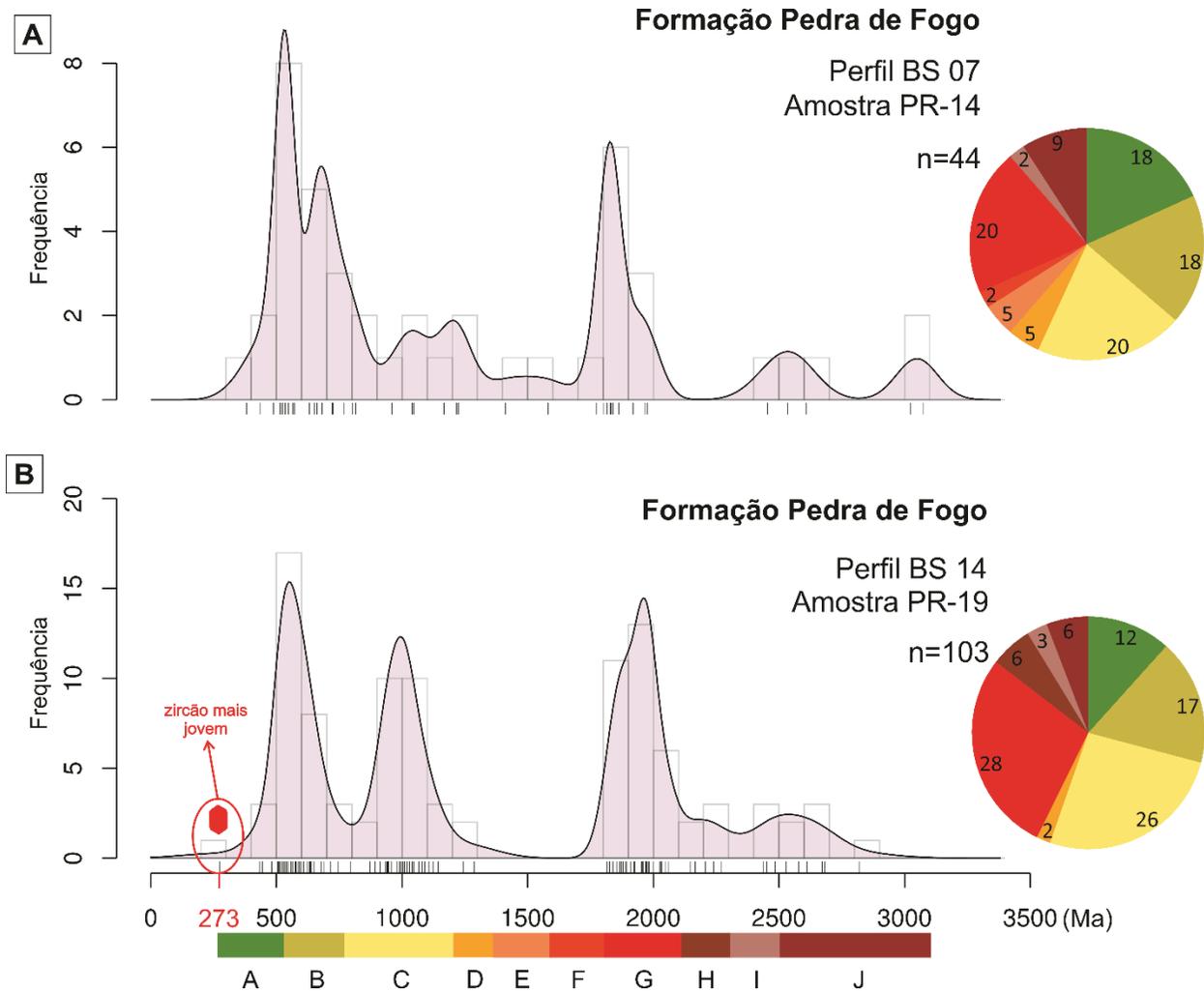


Figura 17 – Gráficos do tipo KDE mostrando os resultados das idades U-Pb para cada uma das amostras analisadas da Formação Pedra de Fogo (n é o número de zircões detriticos analisados) e *pie charts* ilustrando a distribuição percentual dos zircões detriticos de cada amostra. Os limites dos períodos foram definidos conforme a Coluna Cronoestratigráfica Internacional (IUGS – versão 2022/02): A – Paleozoico (< 538 Ma); B – Ediacarano-Criogeniano (538-720 Ma); C – Toniano-Esteniano (720-1200 Ma); D – Ectasiano (1200-1400 Ma); E – Calimaniano (1400-1600 Ma); F – Estateriano (1600-1800 Ma); G – Orosiriano (1800-2050 Ma); H – Riaciano (2050-2300 Ma); I – Sideriano (2300-2500 Ma); J – Arqueano (> 2500 Ma). Fonte: Elaborado pela autora.

### 5.1.3 Integração dos dados

As assinaturas dos zircões detriticos da amostra PR-19, que corresponde ao intervalo predominantemente fluvial da porção basal da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano-PI, destacam três importantes contribuições de idade: do Orosiriano-Riaciano (em torno de 1800 e 2300 Ma), do Toniano-Esteniano (entre 720 e 1200 Ma) e do Ediacarano-Criogeniano (entre 538 e 720 Ma). Já a amostra PR-14 do perfil mais

superior da formação, que corresponde ao intervalo predominantemente lacustre, apresenta aparentemente apenas duas assinaturas principais de zircões detríticos: do Orosiriano (entre 1800 e 2050 Ma) e do Ediacarano-Criogeniano (entre 538 e 720 Ma). No entanto, o pico apresenta uma distorção causada pela presença de contribuição do período Toniano-Esteniano, bem observada no diagrama *pie chart*, mas que, possivelmente pelo menor número de grãos analisados, não restou bem definida como pico isolado no diagrama KDE.

A partir de dados de idades U-Pb na Bacia do Parnaíba do trabalho de Hollanda et al. (2018), que dispõem de uma amostragem bastante ampla em quase todas as formações, foi elaborada a figura 18 que compara os resultados dos dados das amostras PR-19 e PR-14 da Formação Pedra de Fogo com as demais unidades da bacia. As assinaturas encontradas por Hollanda et al. (2018) indicam que são predominantes, de maneira geral ao longo das unidades, as contribuições do Paleoproterozoico e do Neoproterozoico. Outros autores, tais como Menzies et al. (2018), Oliveira & Moura (2019) e Cerri et al. (2020) também trabalharam na bacia utilizando zircões detríticos e assinaturas U-Pb, mas desenvolveram pesquisas nas unidades mais basais, anteriores ao Grupo Balsas. Os autores também encontraram predominância dos picos reportados por Hollanda et al. (2018) e similares aos observados na Formação Pedra de Fogo. São discutidas por Hollanda et al. (2018) duas hipóteses de preenchimento da bacia: (i) que os terrenos mais elevados serviram de área-fonte em comum; e/ou (ii) que ocorreu reciclagem dos sedimentos dentro da própria bacia.

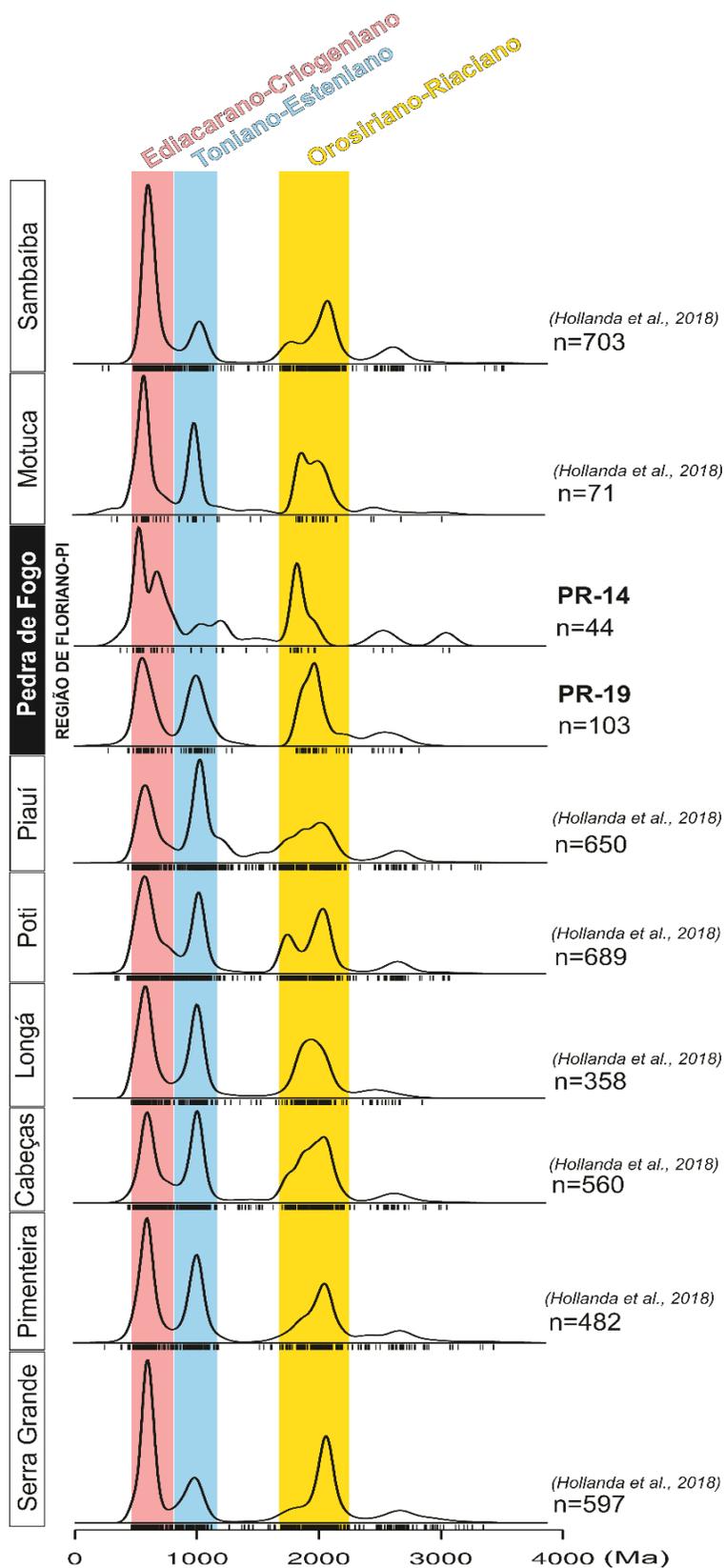


Figura 18 - Comparação dos resultados das amostras PR-19 e PR-14 da Formação Pedra de Fogo na região de Florianópolis-PI com a compilação dos dados de Hollanda et al. (2018). Os gráficos KDE representam a distribuição dos zircões detriticos em cada unidade estratigráfica e das amostras deste trabalho ( $n$  corresponde ao número de zircões analisados). Fonte: Elaborado pela autora; Dados deste trabalho e compilados de Hollanda et al. (2018).

Confrontando com os dados da bibliografia (Figura 18), verificam-se que as assinaturas dos zircões da amostra PR-19 são bastante similares às das outras unidades da bacia que também apresentam três principais contribuições: do Orosiriano-Riaciano, do Toniano-Esteniano e do Ediacarano-Criogeniano. No entanto, é de se destacar a presença de zircões do Calimaniano-Ectasiano na amostra PR-14. Esta é uma assinatura um pouco incomum tendo sido pouco reconhecida em amostras da bacia. Chama a atenção que ocorre exatamente na amostra com menor número de grãos analisados, o que pode sugerir até uma importância maior desta contribuição do que a presentemente observada. Variações regionais na bacia são reconhecidas por Menzies et al. (2018) com base em estudos de minerais pesados e corroborados por assinaturas U-Pb em zircões detríticos. Já Oliveira & Moura (2019) destacam que os padrões de proveniência dos zircões detríticos podem representar sedimentos reciclados provenientes de terrenos proximais circundantes à bacia. Oliveira & Moura (2019) trabalharam com formações mais basais da Bacia do Parnaíba e sugeriram que parte da contribuição das rochas-fonte daquelas formações fosse de origens mais distais, inclusive além da plataforma Sul-Americana, como do Bloco Central Africano, onde se localizam terrenos de expressiva assinatura do Mesoproterozoico para explicar idades reconhecidas no seu estudo. Considerando-se que o ambiente fluvial pode carregar os sedimentos com mais eficiência por maiores distâncias do que o ambiente lacustre, é possível que o ambiente de sedimentação esteja influenciando diretamente o aporte de sedimentos na bacia. Desta forma, as variações observadas na amostra PR-14 de ambiente flúvio-lacustrino, embora sutis, não devem ser desprezadas e podem representar talvez algum efeito de reciclagem local. Novos estudos que investiguem a proveniência dos sedimentos da Formação Pedra de Fogo de forma mais aprofundada podem trazer informações relevantes sobre a contribuição do paleoambiente no aporte sedimentar.

Em relação ao zircão de idade  $273 \pm 2.7$  Ma presente apenas na amostra PR-19, convém destacar sua relevância. Embora seja apenas a análise de um único grão, esta é uma idade importante por ser coerente com a idade do intervalo de deposição do Grupo Balsas, marcado pelos dados de palinologia (e.g. Daemon, 1974; Campanha & Rocha-Campos, 1979; Dino & Playford, 2002; Souza et al., 2010). Dados absolutos de

datação neste intervalo estratigráfico do Grupo Balsas são de difícil obtenção pela ausência de materiais passíveis de datação. Neste caso, idades de U-Pb em zircões detríticos podem fornecer dados referentes à idade de deposição máxima dos sedimentos (Dickinson & Gehrels, 2009), o que possibilitaria restringir melhor as unidades da bacia em relação ao registro bioestratigráfico. O zircão mais jovem, de idade  $273 \pm 2.7$  Ma não é suficiente para restringir a idade de máxima deposição da Formação Pedra de Fogo, considerando se tratar de apenas um resultado. Todavia, este dado aumenta as expectativas de que novos trabalhos na área e novos dados possam definir efetivamente a idade de máxima deposição desta formação.

Outro aspecto muito relevante é que a idade  $273 \pm 2.7$  Ma corresponde ao final do Cisuraliano no Permiano e é uma idade reconhecida em outras bacias sedimentares, como a Bacia do Paraná através do estudo de cinzas vulcânicas depositadas nesta bacia durante o final do Paleozoico (e.g. Coutinho et al., 1991; Coutinho & Hachiro, 2005; Rocha-Campos et al., 2011). Santos et al. (2006) e Rocha-Campos et al. (2019) destacaram a ocorrência das camadas de cinzas vulcânicas do Permiano tanto no Supergrupo Tubarão (Formação Rio Bonito) quanto no Grupo Passa Dois (Formações Irati, Estrada Nova/Teresina, Corumbataí e Rio do Rasto) da Bacia do Paraná. O trabalho de Rocha-Campos et al. (2011) aponta que estes depósitos vulcânicos da Bacia do Paraná podem ser provenientes de erupções do Permiano Inferior a Médio dos vulcões de até 2500 km de distância da bacia, localizados na Província Ígnea de Choiyoi, no noroeste da Argentina. Como cinzas vulcânicas podem ser transportadas a longas distâncias, o zircão de idade  $273 \pm 2.7$  Ma da amostra PR-19 observado neste trabalho não deve ser desconsiderado. Novas pesquisas com dados mais robustos e abundantes na Formação Pedra de Fogo podem vir a revelar conexões interessantes e definir a idade máxima de deposição da Formação. No entanto, com apenas um único zircão não é possível estabelecer estas relações neste momento.

## 5.2 PROCEDIMENTOS PRELIMINARES NO ELEMENT 2® (LGI – UFRGS) PARA DATAÇÃO U-Pb EM ZIRCÃO

Desde o início e até o momento de finalização deste trabalho, o equipamento de espectrometria de massa Thermo Scientific® Element 2® (HR-ICP-MS) do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul não esteve totalmente operante. Isso ocorreu, em parte, em virtude da pandemia. Quando do retorno às atividades, como por exemplo, houve dificuldade de re-estabelecer o vácuo adequado no equipamento. No entanto, mesmo sem as condições para realizar na integralidade o planejado, vários procedimentos no software de confecção do método e tratamento dos dados foram possíveis de serem realizados e o método U-Pb em zircão por ablação a laser ficou definido e finalizado para uso imediato e para realização dos testes de validação, tão logo o equipamento retorne a operação normal. A base para o método definido neste trabalho e construído no software do equipamento seguiu os protocolos estabelecidos por Kooijman et al. (2012).

Entre alguns aspectos relevantes para o método, destaca-se a necessidade de controle na calibração de massas inicialmente feito com uso de solução padrão e correções a serem realizadas através de análises regulares de materiais de referência para corrigir o desvio do equipamento e o fracionamento de massas causado por diferenças de ionização. No LGI, foram definidos como materiais de referência o vidro NIST612 para calibração inicial e medição da sensibilidade via ablação a laser; o zircão GJ-1 (Jackson et al., 2004) como “padrão” primário e o zircão Plesovice (Slama et al., 2008) como “padrão” secundário. O trabalho de Kooijman et al. (2012) também orienta para o estabelecimento de uma sistemática detalhada para a configuração da ablação a laser, além daquela empregada no ICP-MS, o que foi previsto no método estabelecido.

### 5.2.1 Procedimentos iniciais

Antes de iniciar os procedimentos no software, verifica-se o funcionamento do *Chiller* e da exaustão na sala do equipamento. Estando estes operando de maneira adequada, verifica-se na janela *Instrument* do software se o alto vácuo está em  $10^{-7}$  mbar e se a função de alta voltagem está ligada. Então, acende-se o plasma com um fluxo contínuo de argônio e introdução contínua de solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  3%). A figura 19 mostra a janela do programa durante o funcionamento do equipamento.

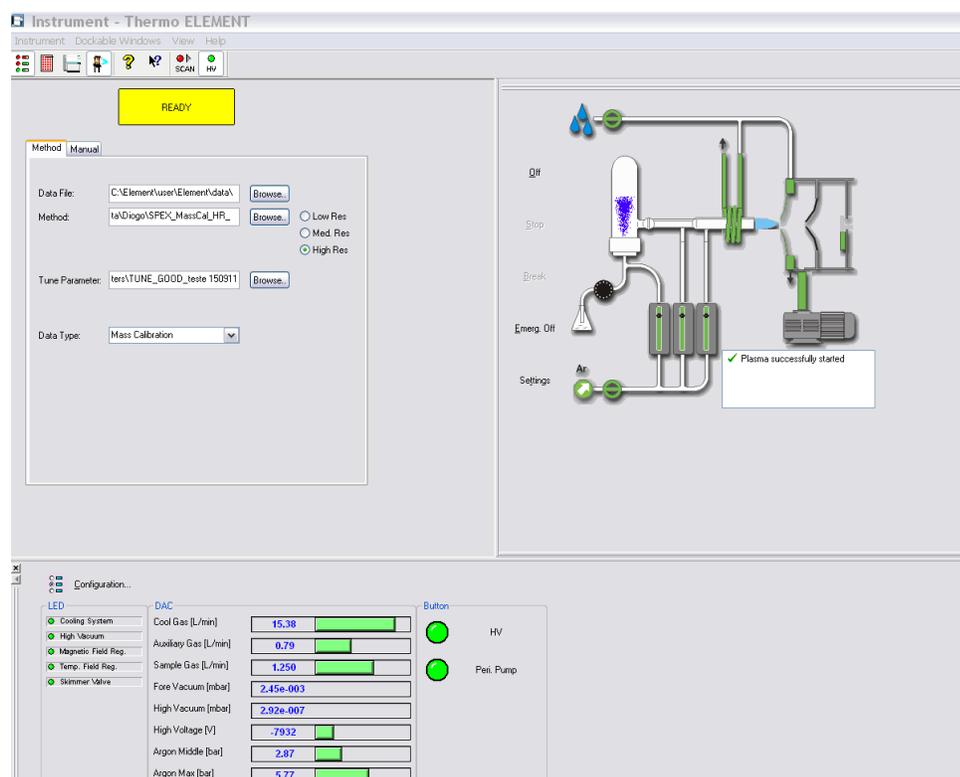


Figura 19 - Janela *Instrument* do software do equipamento. Fonte: Fornecido pela Equipe do LGI-UFRGS.

Na janela *Tune* do software do equipamento, é realizada a primeira varredura utilizando-se a solução padrão *Tune-Up* (Thermo Scientific, Bremen, Germany) de concentração nominal 1 ppb. O primeiro passo para a construção do método é a criação de uma *Scanlist* (Figura 20), que é a seleção das massas de varredura para verificar se a sensibilidade do equipamento corresponde à esperada e se há algum

desvio do centro das massas, ou seja, se os picos destas massas estão corretamente posicionados e se os valores obtidos para contagens por segundo (cps) são aqueles esperados. Para esta etapa foram selecionados os elementos  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{115}\text{In}$  e  ${}^{238}\text{U}$ . Idealmente, a varredura destas massas precisa atingir as médias de 2000 cps para o Li, 1 milhão cps para o In e 1.2 milhões cps para o U em baixa resolução. Já na média resolução, espera-se contagens na ordem de 10 % do valor estabelecido para baixa resolução para as mesmas massas; enquanto na alta resolução, espera-se 1 a 2 % do valor obtido em baixa resolução. Se a sensibilidade do equipamento e a calibração das massas não estiverem adequadas, é indicado que se ajuste alguns parâmetros, como posição da tocha de plasma, posição das lentes e, eventualmente, voltagem da multiplicadora. Um exemplo das leituras ideais realizadas nessa etapa é ilustrado na figura 21.

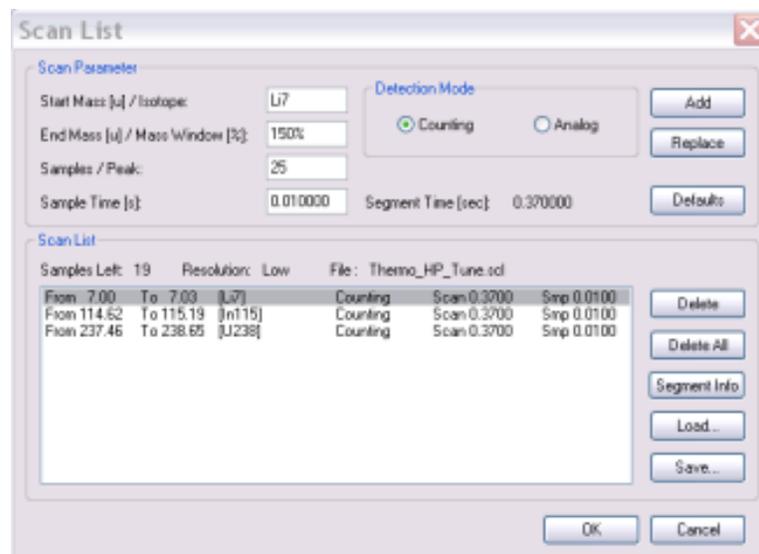


Figura 20 – Janela *Scanlist*, na qual foi feita a seleção das massas de varredura para verificar se a sensibilidade do equipamento. Fonte: Elaborado pela autora.

Na próxima etapa, o equipamento é desligado e troca-se o método de introdução de amostras, de solução para ablação a laser, através da conexão com o equipamento New Wave UP213 Nd:YAG. Após a conexão do sistema de ablação a laser (laser ablation) ao ICP-MS, é novamente acendido o plasma, em um primeiro momento somente com fluxo de argônio. O fluxo de Hélio sofre um incremento suave até atingir o valor de 0,5 L/min, associado a um fluxo de gás argônio auxiliar fixado em torno de 0.86 L/min. Isso possibilita o transporte de material da amostra para o ICP-MS sem apagar o

plasma. Após essas condições serem atingidas, é realizada uma nova calibração, mas agora com a introdução de amostras via ablação a laser, utilizando-se linhas de ablação no material de referência NIST612. Para tanto é criado um novo *Scanlist*, no qual são selecionadas algumas massas, tais como La, que deve ter valores na ordem de 900 mil cps; e Th, na ordem de 106 cps. Além dessas massas, também se monitora, nessa etapa, a formação de  $\text{ThO}^+$ , a qual é uma medida necessária para averiguar a produção de oxigênio no processo e deve estar sempre abaixo de 1 %.

A escolhas das massas a serem adicionadas no Scanlist dependem também da resolução na qual o equipamento realiza as análises. No caso do método U-Pb via ablação a laser, o equipamento pode realizar as análises na baixa resolução, que já é suficiente para a operacionalização do método U-Pb no Element 2®.

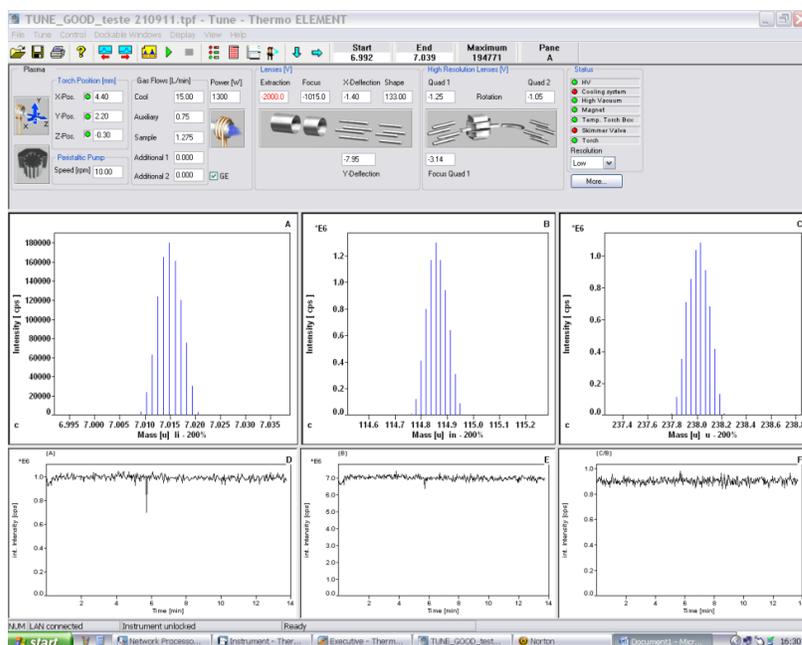


Figura 21 – Ilustração de leituras ideais realizadas para a calibração do equipamento. Fonte: Fornecido pela Equipe do LGI-UFRGS.

## 5.2.2 Construção do método

O Element 2® realiza a leitura das massas ( $m/z$ ) dos elementos, não exatamente das razões isotópicas necessárias para calcular as idades de datação. Algumas destas

razões isotópicas são resultados gerados por meio das massas medidas, enquanto outras são calculadas a partir de fórmulas que relacionam os isótopos mais abundantes dos elementos.

As razões isotópicas imprescindíveis no cálculo de datação são  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ , utilizadas em conjunto para a criação do diagrama da curva concórdia, que indica o percentual de concordância dos dados analíticos. Neste caso, são medidas durante análise do zircão no equipamento as seguintes massas: 206, 207 e 238. Evita-se analisar a massa 235, pois, devido à maior abundância de  $^{238}\text{U}$  em relação a  $^{235}\text{U}$  e à relação bem conhecida entre  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  (1/137,88), a precisão é maior ao calcular o  $^{235}\text{U}$  a partir desta razão do que realmente tentar analisar abundâncias tão baixas do elemento (Harley & Kelly, 2007).

Outra massa importante de ser calculada é a 204, pois o  $^{204}\text{Pb}$  é utilizado como medida do teor de Pb comum no zircão. No entanto, como há interferência com a massa  $^{204}\text{Hg}$  presente no gás de arraste (Ar ou He), a massa 202 também é medida. Sendo assim, a partir da massa 202 é possível quantificar o conteúdo de Hg presente, já que  $^{202}\text{Hg}$  não apresenta outras interferências e é o isótopo mais abundante de Hg (Kooijman et al., 2012).

A partir disto, na janela *Method Editor* (Figura 22), inicia-se a montagem do método a partir da seleção das massas de interesse para análise de U-Pb, sendo elas:  $^{202}\text{Hg}$ ,  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{238}\text{U}$ , ilustrado na tabela da figura 23. Nesta tabela são adicionados também os parâmetros de tempo de ablação para cada massa e quantidade de varreduras.

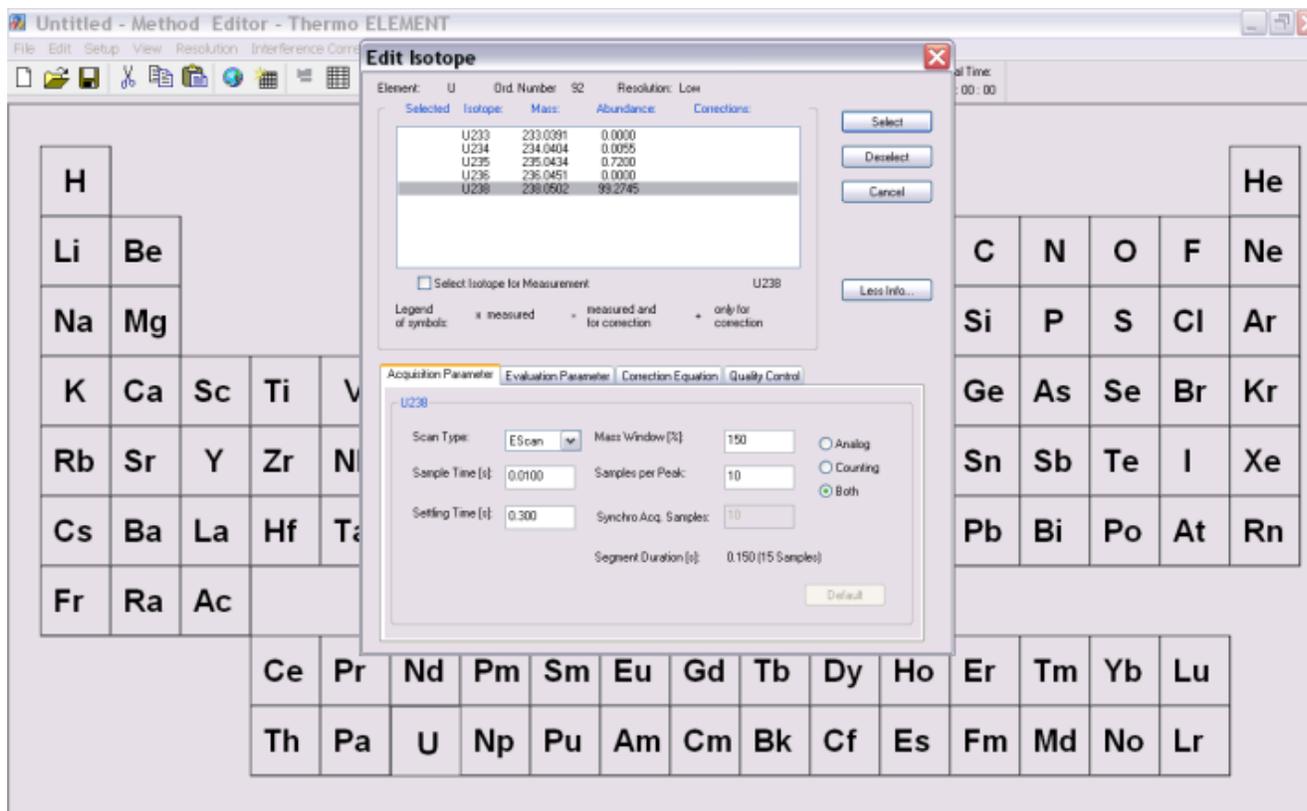


Figura 22 – Janela do *Method Editor*, na qual se inicia a montagem do método a partir da seleção das massas de interesse para análise de U-Pb. Fonte: Elaborado pela autora.

Entry	Locked	Isotope	Calib Threshold	Accurate Mass	Method Mass Offset	Mass Window	Mass Range	Magnet Mass	Setting Time	Sample Time	Samples Per Peak	Segment Duration	Search Window	Integration Window	Scan Type	Detection Mode	Integration/IS Index	IS Name	Regression Type	Acquisition Points
1	No	Hg202	0	201.9701	0.0000	150	201.465 - 202.475	201.970	0.001	0.4000	4	2.400	150	80	EScan	Both	Average		Linear	10
2	No	Pb204	0	203.9725	0.0000	150	203.463 - 204.482	201.970	0.001	0.4000	4	2.400	150	80	EScan	Both	Average		Linear	10
3	No	Pb206	0	205.9739	0.0000	150	205.459 - 206.489	201.970	0.001	0.1000	4	0.600	150	80	EScan	Both	Average		Linear	10
4	No	Pb207	0	206.9753	0.0000	150	206.458 - 207.493	201.970	0.001	0.1000	4	0.600	150	80	EScan	Both	Average		Linear	10
5	No	U238	0	238.0502	0.0000	150	237.455 - 238.645	201.970	0.001	0.0400	10	0.600	150	80	EScan	Both	Average		Linear	10

Figura 23 - Tabela do *Method Editor* com as massas de interesse selecionadas. Fonte: Elaborado pela autora.

É recomendado por Kooijman et al (2012) que inicialmente os pontos de análise recebam uma pré-ablação com três disparos de laser com uma largura de spot maior do que o ponto a ser analisado para remover possível Pb comum presente na superfície. A seguir, a análise ocorre em duas etapas. A primeira envolve a medição do branco do gás, utilizada para quantificar o background, já que os gases Ar e He podem conter algum Pb e Hg (Kooijman et al, 2012). Esta etapa é chamada de aquecimento da laser (LA) e ocorre em 14 s, nos quais o equipamento realiza 25 varreduras, isto é, 25 leituras das massas presentes no background. Em sequência, na segunda etapa de análise, o obturador da laser (LA) é aberto para a aquisição do dado e o material inicia a ser transportado para o ICP-MS. Nesta etapa, são realizadas 66 varreduras das massas de interesse em 36 s. Por fim, foi estabelecido o tempo de 15 s necessário para o sinal diminuir ao nível do background novamente (Kooijman et al, 2012). Sendo assim, o tempo total de análise de um único spot seria de 65 s. Além desta sequência de procedimento para cada análise, é recomendado que seja realizada a cada 15 min, entre as análises, uma correção do fracionamento das massas e possíveis flutuações do equipamento. Esta correção é feita a partir da análise do zircão padrão GJ-1 e validada pela análise do padrão secundário, Plesovice.

O modo de análise executado pelo Element 2® é chamado de *peak jumping*. A partir desta técnica, apenas uma massa pode ser medida por vez. O único detector do equipamento precisa realizar uma varredura em todas as massas de interesse a cada ponto analisado. Para isto, são definidos parâmetros como o tamanho da janela de leitura, o tempo de leitura de cada massa e a quantidade de picos dentro desta janela que o detector deve analisar. Portanto, é importante que o tempo de amostragem para cada massa seja longo o suficiente para a obtenção de contagens suficientes e curto o suficiente para permitir um tempo total de varredura curto (Kooijman et al, 2012). É válido destacar alguns efeitos da medição por *peak jumping* que não devem ser ignorados. À medida que a cratera de ablação se aprofunda, o fracionamento das massas induzido pela laser aumenta. Além disto, também ocorrem flutuações mais fortes do sinal analítico devido à turbulência das partículas dentro da cratera de ablação. Oscilação do plasma do ICP-MS ou no transporte do aerossol de amostra

também podem resultar em mudanças das proporções dos isótopos e no aumento da dispersão analítica.

Considerando-se todas estas recomendações, após o preenchimento da tabela com os parâmetros do método (janela do *Method Editor* da figura 23), foi obtido um tempo total de ablação de 34 s por análise, que é coerente com o tempo recomendado por Kooijman et al (2012).

O último passo da construção do método é a definição da sequência de análise, a qual foi estabelecida conforme está indicado pela figura da janela *Sequence* no software do equipamento (Figura 24): primeiramente as análises do Branco - BLK (medida de *Background*), a seguir os padrões GJ-1 e Plesovice (PLZ) e então as análises dos zircões. Ficou estabelecido que serão analisados 10 zircões até serem realizadas as análises do Branco e dos padrões novamente, obtendo-se um tempo entre 10 e 15 minutos a cada sequência, que é adequado com a recomendação do artigo de referência (Kooijman et al, 2012).

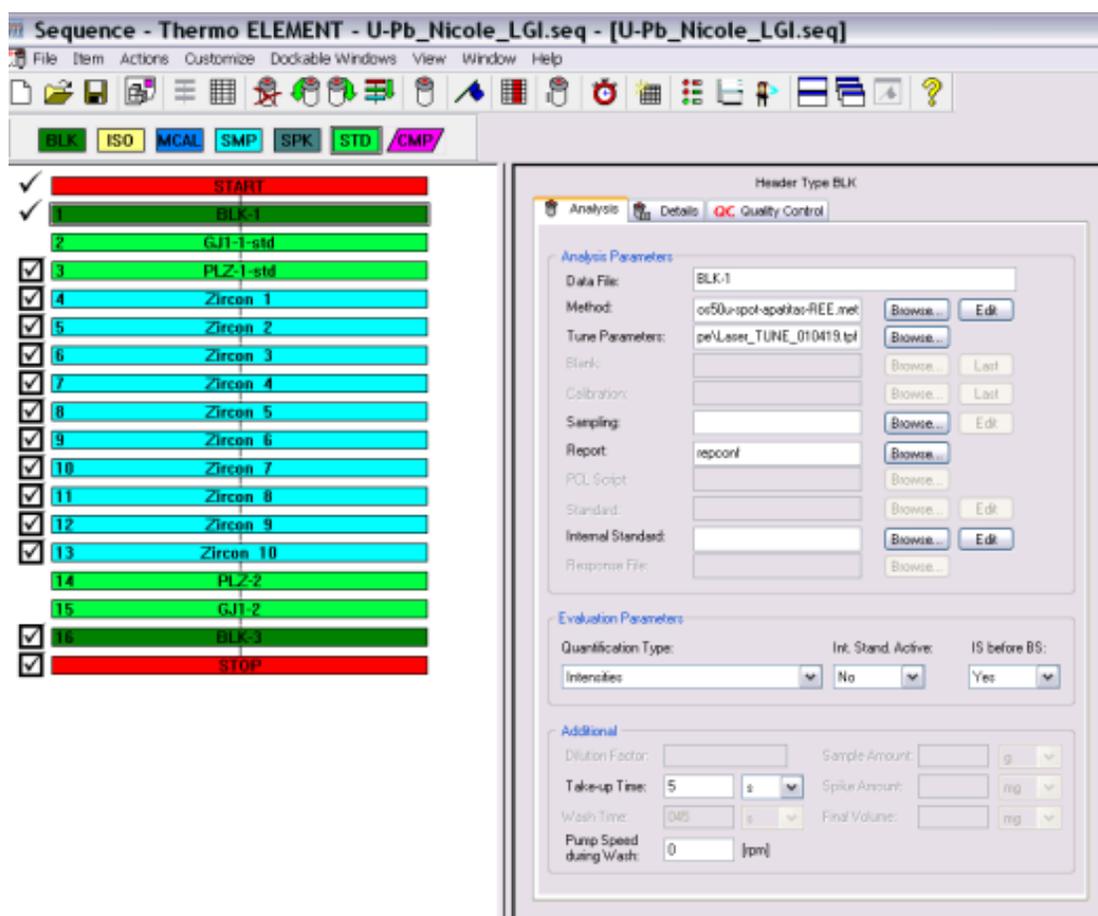


Figura 24 - Janela *Sequence* do software, na qual foi definida a sequência de análise. Fonte: Elaborado pela autora.

## 6 CONCLUSÕES

Ao principal eixo deste trabalho, foi realizado um estudo de caso na Formação Pedra de Fogo do Grupo Balsas da Bacia do Parnaíba, na região de Floriano (PI), no qual foi estudada a partir do método U-Pb em zircão detrítico com geração de dados inéditos para esta formação. Dado que o estudo de caso está localizado em uma importante bacia de nova fronteira, ainda desprovida de detalhamento cronoestratigráfico e que é produtora de gás natural no *onshore* brasileiro, este trabalho apresenta possível relevância econômica, sendo que estudos de proveniência podem ser bastante pertinentes para apoiar interpretações já existentes e também agregar novas informações à interpretação da bacia.

O levantamento de dois perfis litoestratigráficos realizados pela equipe do Projeto BIOCRO-NORTE deu suporte a este projeto e indicaram que a Formação Pedra de Fogo é composta predominantemente por camadas tabulares de espessuras centimétricas a decimétricas de arenito fino a muito fino intercaladas por pelitos e estas litologias são marcadas por feições de decantação, de fluxo de corrente unidirecional e de retrabalhamento por ondas. O perfil BS 14 corresponde ao nível mais basal da Formação Pedra de Fogo na região de Floriano-PI e é caracterizado por um intervalo de níveis fluviais que recobrem os arenitos flúvio-eólicos da Formação Piauí. O perfil BS 07 corresponde a um nível acima da estratigrafia do perfil BS 14 e foi interpretado como um intervalo de ambiente flúvio-lacustre. As coletas das amostras PR-19 e PR-14 para datação U-Pb foram realizadas em níveis fluviais e flúvio-lacustres, respectivamente nos perfis BS 14 e BS 07.

A partir da datação U-Pb das amostras PR-19 e PR-14 foram gerados dados inéditos em zircões detríticos para a Formação Pedra de Fogo. As assinaturas dos zircões detríticos da amostra PR-19, analisadas em gráfico do tipo KDE, indicam três importantes contribuições: do Orosiriano-Riaciano (entre 1800 e 2300 Ma), do Toniano-Esteniano (entre 720 e 1200 Ma) e do Ediacarano-Criogeniano (entre 538 e 720 Ma). A análise do gráfico KDE das assinaturas da amostra PR-14 destacou apenas duas contribuições importantes: do Orosiriano (entre 1800 e 2050 Ma) e do Ediacarano-

Criogeniano. A principal diferença entre as assinaturas das duas amostras é que a amostra PR-14 do intervalo lacustre apresenta contribuição do período Toniano-Esteniano de forma distorcida no diagrama KDE, talvez devido ao número menor de análises desta amostra.

Confrontando os resultados da amostra PR-19 e da amostra PR-14 com dados prévios da Bacia do Parnaíba, verificou-se que as assinaturas dos zircões da amostra PR-19 são muito similares às assinaturas das outras unidades da bacia que também apresentam as três principais contribuições: do Orosiriano-Riaciano, do Toniano-Esteniano e do Ediacarano-Criogeniano.

A presença de zircões do Calimaniano-Ectasiano na amostra PR-14 foi considerada uma assinatura um pouco incomum. Sugere-se que o ambiente de sedimentação flúvio-lacustrino possa influenciar na assinatura encontrada, talvez indicar algum nível de reciclagem em contribuição local. As idades observadas nesta amostra merecem atenção e novos estudos podem trazer informações relevantes sobre a contribuição do paleoambiente no aporte sedimentar da bacia.

Foi encontrado ainda, na amostra PR-19, a análise de um zircão de idade  $273 \pm 2.7$  Ma, no Permiano. Embora seja um único grão, este dado é concordante com as idades de deposição esperadas para a base do Grupo Balsas levantadas pelos dados de palinologia e é pertinente devido à dificuldade de obtenção de dados absolutos de datação neste intervalo estratigráfico. Este único grão não é suficiente para restringir a idade de máxima deposição da Formação Pedra de Fogo, mas cria expectativas de que novos trabalhos na área e novos dados possam definir efetivamente esta idade de máxima deposição.

A partir do zircão de idade  $273 \pm 2.7$  Ma da amostra PR-19, especula-se também a respeito da proveniência desta assinatura. Como outras bacias brasileiras, por exemplo a Bacia do Paraná, são marcadas pela assinatura do vulcanismo de Choiyoi, na Argentina, que data do Permiano, é especulado uma possível correlação com cinzas na atmosfera, embora seja muito difícil fazer qualquer interferência. Logicamente, apenas um dado de zircão não é suficiente para estabelecer esta associação e, sendo assim, destaca-se a importância de pesquisas futuras com dados mais robustos e abundantes nesta formação.

Por fim, no segundo eixo deste trabalho, foram realizadas revisões bibliográficas sobre o método U-Pb e discussões com a equipe do LGI para o estabelecimento de protocolos analíticos preliminares para a operação deste método no equipamento Thermo® Element 2 (HR-ICP-MS) do LGI-UFRGS. Foram selecionadas as recomendações fundamentais a serem seguidas, conforme trabalho de Kooijman et al. (2012), e foi definido o método a ser seguido tão logo o equipamento retorne a operar. Foram realizados treinamentos no equipamento e desenvolvido os parâmetros analíticos no software, que incluem: procedimento de *Tune*; seleção das massas a serem analisadas e do tempo de leitura para cada uma; e por fim, estabelecimento da sequência analítica. Desta forma, o método ficou de forma preliminar já pronto para início da fase de testes.

## REFERÊNCIAS

Abrantes Jr, F. R., Nogueira, A. C., & Soares, J. L. (2016). Permian paleogeography of west-central Pangea: Reconstruction using sabkha-type gypsum-bearing deposits of Parnaíba Basin, Northern Brazil. *Sedimentary Geology*, 341, 175-188.

Abrantes Jr, F. R., Nogueira, A. C., Andrade, L. S., Bandeira, J., Soares, J. L., & Medeiros, R. S. (2019). Register of increasing continentalization and palaeoenvironmental changes in the west-central pangaea during the Permian-Triassic, Parnaíba Basin, Northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 93, 294-312.

Allen, P. A. (2017). *Sediment routing systems: The fate of sediment from source to sink*. Cambridge University Press.

Almeida, F. F. M. de, Hasui, Y., de Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A. (1981). Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth-Science Reviews*, 17(1-2), 1-29.

Andersen, T., Elburg, M. A., & Magwaza, B. N. (2019). Sources of bias in detrital zircon geochronology: Discordance, concealed lead loss and common lead correction. *Earth-Science Reviews*, 197, 102899.

Andrade, L. S. de (2012). *Fácies e estratigrafia da parte superior da Formação Pedra de Fogo, Permiano da Bacia do Parnaíba, Região de Filadélfia-TO*. Dissertação de mestrado. Instituto de Geociências. Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica. Universidade Federal do Pará. Belém-PA. Brasil

Andrade, L. S. de, & Nogueira, A. C. R. (2022). A ORIGEM DAS “PEDRAS DE FOGO” NO ESTADO DO PIAUÍ. *Revista da Academia de Ciências do PiauÍ*, 3(3).

Basu, A. (2017). Evolution of siliciclastic provenance inquiries: A critical appraisal. In *Sediment provenance* (pp. 5-23). Elsevier.

Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural - Circulação Externa (Número 123). Governo Federal - Governo do Brasil, Novembro 2020. Disponível em:

<<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/bmp/2020/2020-11-boletim.pdf>> Acesso em: 12 de jan. de 2020.

Campanha, V. A., & Rocha-Campos, A. C. (1979). Alguns microfósseis da formação Piauí (neocarbonífero), bacia do Parnaíba. *Boletim IG*, 10, 57-67.

Cawood, P. A., Hawkesworth, C. J., & Dhuime, B. (2012). Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology*, 40(10), 875-878.

Cerri, R. I., Warren, L. V., Varejão, F. G., Marconato, A., Luvizotto, G. L., & Assine, M. L. (2020). Unraveling the origin of the Parnaíba Basin: testing the rift to sag hypothesis using a multi-proxy provenance analysis. *Journal of South American Earth Sciences*, 101, 102625.

Cherniak, D. J., & Watson, E. B. (2003). Diffusion in zircon. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 113-143.

Corfu, F., Hanchar, J. M., Hoskin, P. W., & Kinny, P. (2003). Atlas of zircon textures. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 469-500.

Coutinho, J. M. V., & Hachiro, J. (2005). Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of Permian ash-carrying deposits in the Paraná Basin. *Geologia USP. Série Científica*, 5(1), 29-39.

Coutinho, J. M. V., Hachiro, J., Coimbra, A. M., & Santos, P. D. (1991). Ash-fall derived vitroclastic tuffaceous sediments in the Permian of the Paraná Basin and their provenance. *Gondwana Seven*, São Paulo, 1988. *Proceedings...*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 147-160.

Daemon, R. F. (1974). Palinomorfos-guias do Devoniano Superior e Carbonífero Inferior das bacias do Amazonas e Parnaíba. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 46(3/4), 549-587.

Dickinson, W. R., & Gehrels, G. E. (2009). Use of U–Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: a test against a Colorado Plateau Mesozoic database. *Earth and Planetary Science Letters*, 288(1-2), 115-125.

Dino, R., & Playford, G. (2002). Stratigraphic and palaeoenvironmental significance of a Pennsylvanian (Upper Carboniferous) palynoflora from the Piauí Formation, Parnaíba Basin, northeastern Brazil. *Paleontological Research*, 6(1), 23-40.

Eynatten, H. von, & Dunkl, I. (2012). Assessing the sediment factory: the role of single grain analysis. *Earth-Science Reviews*, 115(1-2), 97-120.

Finch, R. J., & Hanchar, J. M. (2003). Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 53(1), 1-25.

Garzanti, E. (2016). From static to dynamic provenance analysis—Sedimentary petrology upgraded. *Sedimentary Geology*, 336, 3-13.

Gehrels, G., Kapp, P., DeCelles, P., Pullen, A., Blakey, R., Weislogel, A., ... & Yin, A. (2011). Detrital zircon geochronology of pre-Tertiary strata in the Tibetan-Himalayan orogen. *Tectonics*, 30(5).

Gerdes, A., & Zeh, A. (2006). Combined U–Pb and Hf isotope LA-(MC-) ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(1-2), 47-61.

G es, A. M. O., & Feij , F. J. (1994). Bacia do Parnaíba. Bol. Geoci. *PETROBRAS*, 8(1), 57-67.

Hanchar, J. M., Finch, R. J., Hoskin, P. W., Watson, E. B., Cherniak, D. J., & Mariano, A. N. (2001). Rare earth elements in synthetic zircon: Part 1. Synthesis, and rare earth element and phosphorus doping. *American Mineralogist*, 86(5-6), 667-680.

Harley, S. L., & Kelly, N. M. (2007). Zircon tiny but timely. *Elements*, 3(1), 13-18.

Hollanda, M. H. B. M., G es, A. M., & Negri, F. A. (2018). Provenance of sandstones in the Parnaíba Basin through detrital zircon geochronology. *Geological Society, London, Special Publications*, 472(1), 181-197.

Holmes, A. (1911). The association of lead with uranium in rock-minerals, and its application to the measurement of geological time. *Proceedings of the Royal Society of*

*London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 85(578), 248-256.

Hoskin, P. W., & Ireland, T. R. (2000). Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28(7), 627-630.

Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L., & Belousova, E. A. (2004). The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical geology*, 211(1-2), 47-69.

Jeff Hecht, *The Laser Guidebook*, 2nd ed., Tab Books, Blue Ridge Summit, PA (1992).

Johnsson, M. J., & Basu, A. (1993). The system controlling the composition of clastic sediments. *Special Papers-Geological society of america*, 1-1.

Kooijman, E., Berndt, J., & Mezger, K. (2012). U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights. *European Journal of Mineralogy*, 24(1), 5-21.

Longerich, H. P. (2008). Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: An introduction. *Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*, 40, 1-18.

Mazumder, R. (2017). Sediment provenance: Influence on compositional change from source to sink. In *Sediment Provenance* (pp. 1-4). Elsevier.

Menzies, L. A., Carter, A., & MacDonald, D. I. (2018). Evolution of a cratonic basin: insights from the stratal architecture and provenance history of the Parnaíba Basin. *Geological Society, London, Special Publications*, 472(1), 157-179.

Moraes, D. S., Angélica, R. S., Costa, C. E. F., Rocha Filho, G. N., & Zamian, J. R. (2010). Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. *Applied Clay Science*, 48(3), 475-480.

Oliveira, C. V. de, & Moura, C. V. (2019). Provenance of detrital zircons of the canindé group (Parnaíba Basin), northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 90, 162-180.

Padilha, N. L., Bertolini, G., Marques, J. C., Góes, A. M., Nogueira, A. C. R., de Medeiros, R. S. P., ... & Santos, J. M. M. (2022). ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR-REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE. *Revista da Academia de Ciências do Piauí*, 3(3).

Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A. S., Nutman, A. P., Santos, P. R., Passarelli, C. R., Canile, F. M., ... & Veroslavsky, G. (2019). U-Pb zircon dating of ash fall deposits from the paleozoic Paraná basin of Brazil and Uruguay: a reevaluation of the stratigraphic correlations. *The Journal of Geology*, 127(2), 167-182.

Rocha-Campos, A. C., Basei, M. A., Nutman, A. P., Kleiman, L. E., Varela, R., Llambias, E., ... & Da Rosa, O. D. C. (2011). 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U–Pb zircon geochronology evidence. *Gondwana Research*, 19(2), 509-523.

Rubatto, D., & Hermann, J. (2007). Zircon behaviour in deeply subducted rocks. *Elements*, 3(1), 31-35.

Santos, R. V., Souza, P. A., de Alvarenga, C. J. S., Dantas, E. L., Pimentel, M. M., de Oliveira, C. G., & de Araújo, L. M. (2006). Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana research*, 9(4), 456-463.

Schoene, B., Condon, D. J., Morgan, L., & McLean, N. (2013). Precision and accuracy in geochronology. *Elements*, 9(1), 19-24.

Sláma, J., Košler, J., Condon, D. J., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hanchar, J. M., ... & Whitehouse, M. J. (2008). Plešovice zircon—a new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, 249(1-2), 1-35.

Souza, P. A., Matzembacher, L. T., Abelha, M., & Borghi, L. (2010). Palinologia da Formação Piauí, Pensilvaniano da Bacia do Parnaíba: biocronoestratigrafia de intervalo selecionado do poço 1-UN-09-PI (Caxias, MA, Brasil). *Revista Brasileira de Paleontologia*, 13(1), 57-66.

Spencer, C. J., Kirkland, C. L., & Taylor, R. J. (2016). Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U–Pb zircon geochronology. *Geoscience Frontiers*, 7(4), 581-589.

Stacey, J. T., & Kramers, J. (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and planetary science letters*, 26(2), 207-221.

Vaz, P. T., Rezende, N. G. A. M., Filho, J. R. W., & Travassos, W. A. S. (2007). Bacia do Parnaíba. *B. Geoci. Petrobras*, 15(2), 253-263.

Vermeesch, P. (2004). How many grains are needed for a provenance study?. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-4), 441-451.

Vermeesch, P., (2018). IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, 9(5), pp.1479-1493.

Vieira, L. V., & dos Santos Scherer, C. M. (2017). Facies architecture and high resolution sequence stratigraphy of an aeolian, fluvial and shallow marine system in the Pennsylvanian Piauí Formation, Parnaíba Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 76, 238-256.

Weltje, G. J., & Eynatten, H. von (2004). Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology*, 171(1-4), 1-11.

## ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE

Nicole Lopes Padilha<sup>1</sup>, Gabriel Bertolini<sup>2</sup>, Juliana Charão Marques<sup>3</sup>, Ana Maria Góes<sup>4</sup>, Afonso César Rodrigues Nogueira<sup>5</sup>, Renato Sol Paiva de Medeiros<sup>6</sup>, Luiz Saturnino de Andrade<sup>7</sup>, Argel de Assis Nunes Sodré<sup>8</sup>, Denise Moreira Canarim<sup>9</sup>, Paulo A. Souza<sup>10</sup>, Ana Karina Scomazzon<sup>11</sup>, Edvaldo José Oliveira<sup>12</sup>, João Miguel Maraschin Santos<sup>13</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; nicolelopespadilha@gmail.com; ORCID: 0000-0003-1952-4122

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; gabertol@gmail.com; ORCID: 0000-0002-3873-6190

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; juliana.marques@ufrgs.br; ORCID: 0000-0003-0143-6925

<sup>4</sup>Universidade de São Paulo; amgoes@usp.br; ORCID: 0000-0001-8575-1935

<sup>5</sup>Universidade Federal do Pará; anogueira@ufpa.br; ORCID: 0000-0002-5225-9255

<sup>6</sup>Universidade Federal do Pará; renato.solgeo@gmail.com; ORCID: 0000-0002-1202-0143

<sup>7</sup>Universidade Federal do Pará; geoandrade.sl@gmail.com; ORCID: 0000-0001-7168-8787

<sup>8</sup>Universidade Federal do Pará; argel.sodre@ig.ufpa.br; ORCID: 0000-0002-5190-9623

<sup>9</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; denise.canarim@ufrgs.br; ORCID: 0000-0001-5212-6834

<sup>10</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; paulo.alves.souza@ufrgs.br; ORCID: 0000-0001-9844-1530

<sup>11</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; akscomazzon@ufrgs.br; ORCID: 0000-0002-2189-2664

<sup>12</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; contato.oedvaldo@gmail.com; ORCID: 0000-0003-3730-8511

<sup>13</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul; marascajoao@gmail.com; ORCID: 0000-0003-2128-7373

**RESUMO:** O método de datação geocronológica U-Pb em zircão detrítico é uma técnica para reconstrução de ambientes sedimentares do passado. Datações utilizando o método LA-ICP-MS em zircão são amplamente utilizadas em estudos de proveniência sedimentar devido à sua utilização como traçador de áreas-fontes e misturas entre sistemas sedimentares. Neste artigo, revisamos o mineral zircão e seu potencial como geocronômetro, a preparação e análise de zircão com o método U-Pb e as técnicas de estatística e de visualização de dados geocronológicos. Além disso, trazemos exemplo esquemático da aplicação das assinaturas geocronológicas em zircão detrítico em ambientes sedimentares atuais, no registro geológico, e na Bacia do Parnaíba. No contexto do Projeto Biocronorte, estudos de proveniência que envolvem datações U-Pb em zircão detrítico, darão suporte a reconstruções paleogeográficas e correlações com áreas vizinhas. Este tipo de informação é chave para o entendimento dos processos geológicos que afetam a superfície da Terra ao longo de milhões de anos.

**Palavras-chave:** Bacia do Parnaíba. Geocronologia U-Pb. Proveniência sedimentar. Zircão detrítico.

**ABSTRACT:** U-Pb geochronology in detrital zircon is a technique applied for ancient sedimentary systems reconstructions. U-Pb dating using the LA-ICP-MS method in zircon is widely applied in sedimentary provenance studies due to its ability to track source areas and detritus mixtures within sedimentary environments. In this article, we revise the mineral zircon and its potentiality as geochronometer, the sample preparation and the analysis via U-Pb geochronology, as well as the statistical and visualization techniques to deal with geochronology data. Furthermore, we exemplified the application of detrital zircon geochronology signatures in modern environments and in the sedimentary register, and finally, in the context of Parnaíba Basin. In the context of the Biocronorte Project, provenance studies involving U-Pb detrital zircon dating will support paleogeographic reconstructions and correlations with neighboring areas. This type of information is key on the understanding of the geological processes that affect the earth's surface over millions of years.

**Keywords:** Detrital zircon. Parnaíba Basin. Sedimentary provenance. U-Pb geochronology.

# ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE

## 1 Introdução

As idades obtidas por análise geocronológica em cristais de zircão tem sido uma importante ferramenta para os estudos de proveniência sedimentar. O zircão é considerado o melhor mineral marcador de idades geocronológicas por meio do uso do sistema de decaimento radioativo U-Th-Pb. Esse mineral é formado na cristalização de rochas magmáticas - como granitos e riolitos - e em metamórficas – como, por exemplo, em gnaisses. Durante o processo de erosão, o zircão é liberado, transportado e incorporado nos sedimentos que serão transformados em rocha sedimentar detrítica, por isso é chamado de zircão detrítico. O uso de datações de zircões detríticos vem se tornando cada vez mais popular devido ao barateamento de técnicas de datação *in situ* utilizando ablação a laser acoplada a espectrômetro de massa com indução por plasma (LA-ICP-MS). Essa técnica de proveniência sedimentar deriva do campo de estudos da geocronologia – ampla área da Geologia que abrange a datação de rochas e minerais por meio de análises químicas de isótopos radiogênicos. O zircão tem duas características muito importantes para os estudos de proveniência: (i) resistência química e física aos processos superficiais, o que permite sua preservação nos ambientes sedimentares; (ii) e manutenção do registro do decaimento do sistema U-Th-Pb.

Este artigo busca, de maneira sintética, revisar: (i) conceitos e definições de proveniência sedimentar e datação de rochas; (ii) o mineral zircão, em especial, na sua forma detrítica; (iii) conceitos de geocronologia U-Pb em zircão - apresentando sistemática e métodos de datação, técnicas de preparação de amostra e imageamento, ferramental técnico utilizado, análise estatística para a obtenção de idade e de proveniência – (iv) aplicações práticas de estudo de proveniência com zircão detrítico em ambientes sedimentares atuais e do passado; (v) e revisão de estudos de proveniência com U-Pb em zircão na Bacia do Parnaíba.

## 2 O que é proveniência sedimentar?

As rochas são arquivos naturais da história da Terra que registram sua evolução ao longo do tempo geológico. As rochas sedimentares são aquelas que têm sua formação acoplada aos processos superficiais do planeta; em geral, são retratos dos ambientes deposicionais sob controle do clima e tectônico. Elas registram, por exemplo, eventos climáticos extremos, a história tectônica de aglutinação e rompimento dos continentes, a evolução da vida e as extinções em massa. A sedimentologia destas rochas documenta informações sobre composição mineral, granulometria, seleção e forma dos grãos, que contam a história dos processos intempéricos e erosivos ocorridos na área-fonte. Além de quantificar as misturas e abrasão/arredondamento durante transporte e, por fim, seu impacto na deposição das rochas (GARZANTI, 2016). O ramo da proveniência sedimentar que se preocupa com a origem e modificações dos sedimentos por processos superficiais terrestres é denominado *source-to-sink* (BASU, 2017; WELTJE; EYNATTEN, 2004). Este conceito envolve a compreensão e quantificação dos processos atuantes ao longo do ciclo sedimentar, que é composto em geral por intemperismo e erosão, transporte, deposição e soterramento (ALLEN, 2017; MAZUNDER, 2017).

## 3 O que é a datação das rochas?

O tempo do planeta Terra, chamado de tempo geológico, é contado a partir de uma escala de bilhões de anos. Por conta disto, ele também é chamado por alguns autores de tempo profundo. Comparado à escala da vida humana, é difícil imaginar a magnitude do tempo geológico e tudo que ocorreu na Terra desde sua formação: todas as montanhas que foram soerguidas e erodidas; todos os vulcões que entraram em erupção e adormeceram; todos os animais e plantas que já surgiram e se extinguíram. É para descobrir e escrever esta história que os geólogos e paleontólogos estudam as rochas e os fósseis, que são capazes de registrar a evolução das paisagens da Terra ao longo do seu tempo profundo. A área de estudo que se responsabiliza pelas investigações acerca do tempo geológico é a Geocronologia. Para determinar as idades das rochas, são utilizadas técnicas sofisticadas de datação, seja de forma relativa (p. ex.: bioestratigrafia) ou absoluta (p. ex.: minerais radiogênicos). Dentre esta última, uma delas é o método U-Pb, no qual se analisam os decaimentos dos isótopos de urânio (U) e tório (Th) em chumbo (Pb) que ocorrem, por

**ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO  
PROJETO BIOCRO NORTE**

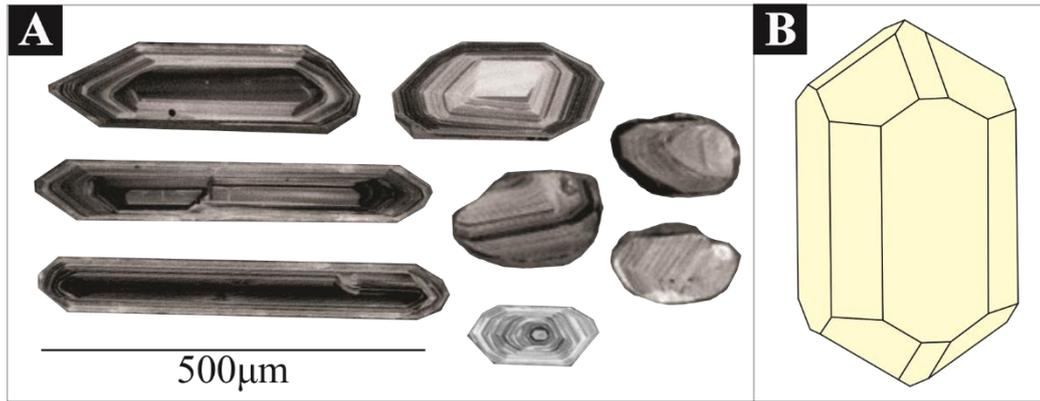
exemplo, no zircão, um mineral muito importante para a Geocronologia (REINERS et al., 2017).

#### **4 Zircão, o guardião do tempo**

Como destacado na revisão de Harley e Kelly (2007), o zircão pode ser considerado o mais importante geocronômetro. O zircão, representado pela composição química  $ZrSiO_4$ , é um mineral muito utilizado para diversos estudos em Geologia, pois é um mineral acessório comum na crosta terrestre, onde é encontrado em rochas sedimentares, ígneas ou metamórficas (Figura 1A). Durante a cristalização do mineral, os elementos que o compõem são ordenados conforme um arranjo cristalino que formam sua estrutura. No zircão, este arranjo é chamado de bipiramidal ditetragonal (Figura 1B). Esta estrutura cristalina do zircão o caracteriza como resistato, isto é, um mineral com capacidade de, eventualmente, resistir ao intemperismo, às mudanças diagenéticas e aos processos de transporte de sedimentos; e de registrar em sua morfologia feições de cristalização e recristalização (CORFU, 2003; RUBATTO et al., 2018). Por conta disto, o zircão é um mineral muito utilizado tanto em investigações geoquímicas, como em estudos geocronológicos e sobre a evolução da crosta terrestre e do manto (FINCH; HANCHAR, 2003). Os zircões podem apresentar uma complexidade enorme de morfologias e texturas, como mostrado no trabalho de Corfu (2003), dentre outros. Para escolher os zircões a serem analisados em cada estudo, são utilizados diferentes critérios científicos de acordo com os objetivos específicos (RUBATTO et al., 2018; VERMEESCH, 2004; VERMEESCH, 2021;).

Especificamente o zircão detrítico, que é encontrado nas rochas sedimentares e metassedimentares, é utilizado em análises geocronológicas por meio de datação U-Pb para estudos de proveniência, de evolução tectônica e estudos sedimentológicos (e.g. CAWOOD et al., 2012; GERDES; ZEH, 2006; GERHELS et al., 2011). Além disto, a datação de zircões detríticos pode contribuir também para fornecer a idade de máxima deposição de bacias sedimentares (DICKINSON; GEHRELS, 2009), estudo relevante para a correlação estratigráfica entre unidades das bacias.

**Figura 1.A. Imagem de catodoluminescência de zircões de diferentes tipos de rochas; B. Estrutura cristalográfica do zircão, chamada de tetragonal.**



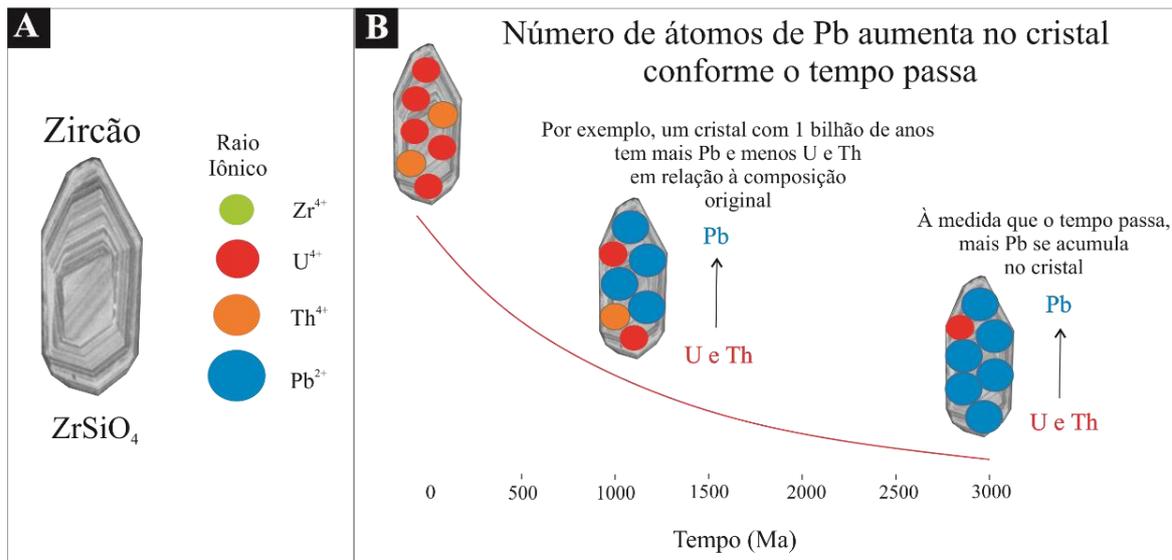
Fonte: Elaborado pelos autores.

Alguns elementos menores e traços podem ser incorporados à estrutura cristalina do zircão por meio da substituição química simples, que é controlada pelos raios iônicos dos cátions substitutos em comparação aos cátions  $Zr^{+4}$  e  $Si^{+4}$  (HARLEY; KELLY, 2007). Neste caso,  $U^{+4}$  (1,05 Å) e  $Th^{+4}$  (1,10 Å) podem substituir  $Zr^{+4}$  (0,87 Å), mas  $Pb^{+2}$  (1,32 Å) dificilmente será incorporado na estrutura do zircão durante o processo de cristalização do mineral por conta de seu raio iônico maior. Sendo assim, o zircão pode incorporar altos teores de urânio (U) e tório (Th) durante sua formação e crescimento, mas não chumbo (Pb) (Figura 2A).

O chumbo (Pb) presente na estrutura do zircão se deve ao decaimento do urânio (U) e do tório (Th). Em função disto, a utilização do zircão na área da geocronologia é baseada nas seguintes séries de decaimento radioativo:  $^{238}U \rightarrow ^{206}Pb$ ;  $^{235}U \rightarrow ^{207}Pb$ ; e  $^{232}Th \rightarrow ^{208}Pb$  (Figura 2B). Cada uma destas três séries envolve várias etapas e isótopos intermediários de meia vida curta, mas todo o processo de decaimento pode ser matematicamente descrito por uma única equação de decaimento que relaciona o número de isótopos pais finais, o número de isótopos filhos radiogênicos finais e o tempo (HARLEY; KELLY, 2007).

**Figura 2.A.** Cristal de zircão e os raios iônicos dos elementos U e Th, que podem ser incorporados no lugar do Zr; e Pb, que não ocupa este lugar durante a cristalização; **B.** Por conta do decaimento radioativo ao longo do tempo, o zircão acumula mais Pb e menos U e Th em relação à composição original do cristal.

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE



Fonte: Elaborado pelos autores.

## 5 Geocronologia U-Pb

### 5.1 Geocronologia U-Pb: como funciona afinal?

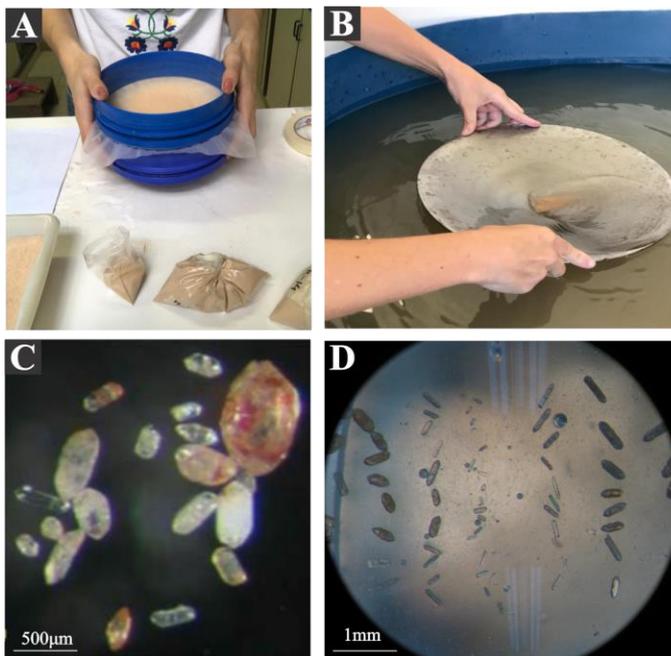
A datação pelo método U-Pb é uma técnica que pode ser aplicada a todos os minerais que contêm estes elementos químicos. No entanto, neste trabalho, destaca-se esta técnica aplicada para datação U-Pb em zircão detrítico especificamente. A partir disto, utilizam-se alguns requisitos para execução e utilidade do método. Primeiro, considera-se que o sistema isotópico esteve fechado durante a cristalização do mineral, isto é, sem perdas ou ganhos de isótopos; segundo, que o sistema se preservou assim ao longo da história do mineral; e terceiro, que a datação é fundamentada nas constantes de decaimento. Portanto, a idade do zircão detrítico, que é o foco deste trabalho, reflete a idade de sua fonte, auxiliando também na reconstrução paleogeográfica juntamente com outros estudos, como os estratigráficos e os paleontológicos.

### 5.2 Preparação e imageamento dos zircões

A datação de zircão por meio do método U-Pb é realizada, inicialmente, com a preparação das amostras, que consiste na aquisição dos concentrados de zircão a partir de procedimento padrão de separação mineral. Em geral, este procedimento resume-se na seguinte sequência de preparação das amostras (Figura 3): i) desagregação inicial; ii) moagem, se necessário; iii) peneiramento; iv) bateamento; v) separação da fração não-

magnética; e vi) separação por líquidos densos. A partir disto, é feita a fabricação das seções com os zircões (*mounts*), etapa em que os cristais são montados em resina epóxi, polidos com lixa e pasta diamantada e, então, lavados para evitar contaminação de chumbo.

**Figura 3. Resumo do procedimento geral de preparação das amostras: A. Peneiramento da amostra; B. Bateamento da amostra; C. Concentrado de zircões; D. *Mount* pronta.**

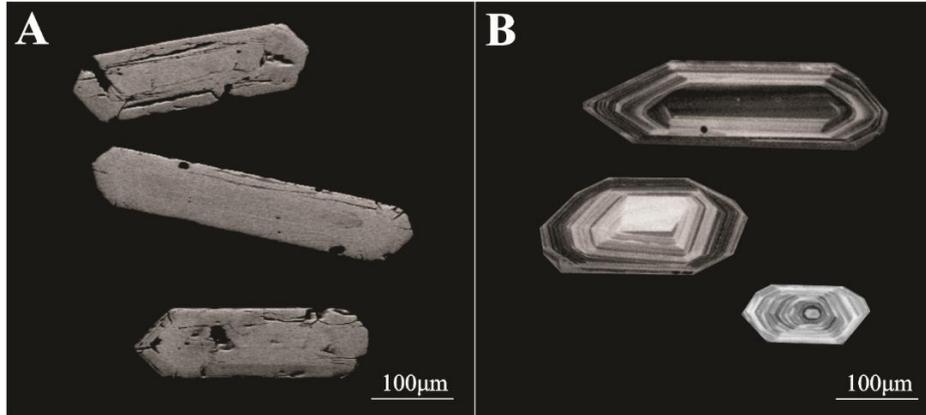


**Fonte:** Elaborado pelos autores.

A última etapa de preparação de amostra consiste no imageamento dos zircões para orientar o posicionamento das análises no mineral e contribuir na interpretação dos dados. Para isto, existem dois tipos de imagens que apresentam boa resolução de texturas internas dos zircões: elétrons retroespalhados (backscatter electron - BSE) e a de catodoluminescência (CL). O primeiro tipo de imagem é obtido por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A imagem de BSE normalmente evidencia zonações químicas do mineral e zonas livres de fraturas ou inclusões (Figura 4A). Já a imagem de CL é adquirida por meio de espectroscópio de catodoluminescência acoplado ao MEV. As imagens CL revelam as áreas de crescimento e recristalização do zircão, indicando também o melhor local *in situ* do mineral para a realização da análise (Figura 4B).

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE

**Figura 4.** Dois tipos de imageamento dos zircões que orientam o posicionamento das análises no mineral: **A** Imagem de elétrons retroespalhados (BSE) destacando as fraturas nos zircões; **B** Imagem de catodoluminescência (CL) salientando as zonações dos grãos.

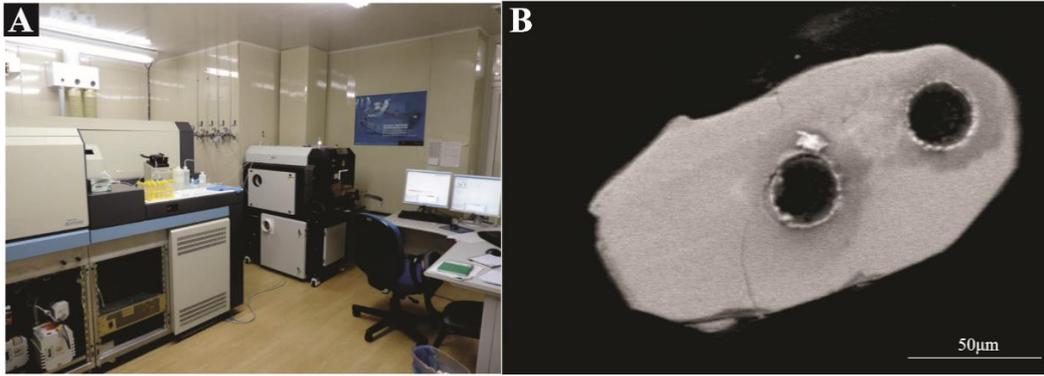


**Fonte:** Elaborado pelos autores.

### 5.3 Equipamentos

Diversos tipos de equipamentos de espectrometria de massa podem ser utilizados para datação por U-Pb. Nos estudos de zircões detríticos, os mais populares são os espectrômetros de massa com plasma acoplado indutivamente combinado ao sistema de ablação a laser (LA-ICP-MS) (Figura 5A), devido a maior agilidade na obtenção de dados *in situ*. Este é um método eficaz de registrar as assinaturas isotópicas no zircão (HARLEY; KELLY, 2007; KOUIJMAN et al., 2012). Em estudos de zircão detrítico para análise de proveniência, nos quais se analisam diversos grãos de zircões, esta técnica representa a alternativa mais rápida e barata em relação a outras, ainda que apresente um pouco mais de incerteza quanto à precisão. A figura 5B ilustra o zircão após a realização da análise.

**Figura 5.A.** Equipamento LA-ICP-MS do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; **B.** Furos do laser no zircão onde foram realizadas as análises.



**Fonte:** Elaborado pelos autores.

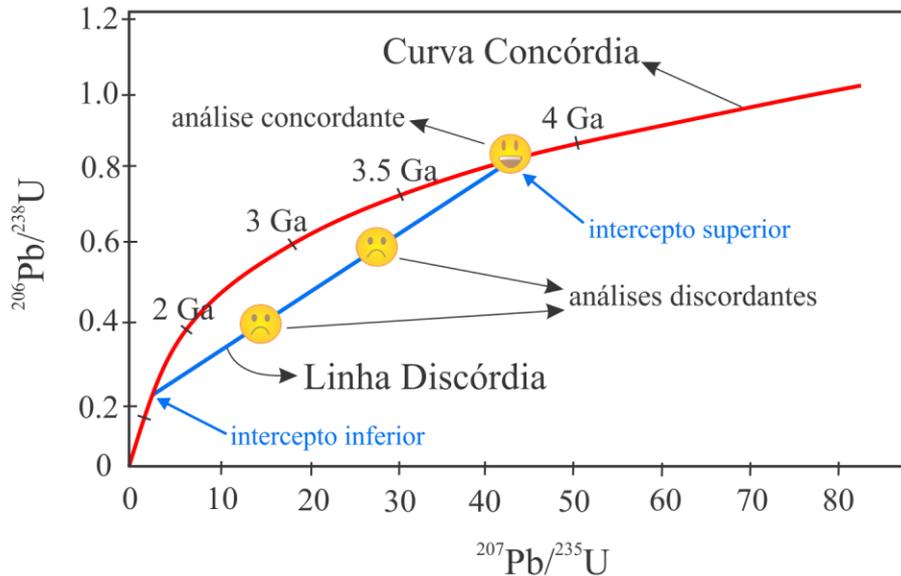
Para boa qualidade dos dados científicos resultantes das análises, é indispensável a calibração dos equipamentos e procedimentos operacionais validados cientificamente que orientem correções acerca de possíveis desvios dos equipamentos, polarização de massas ou fracionamento elementar (devido às diferenças de ionização). Neste último caso, é necessária a utilização de técnicas como a análise sistemática de um zircão padrão para a obtenção de um fator de correção. No entanto, estas técnicas variam conforme o procedimento estabelecido em cada laboratório.

#### *5.4 Diagrama da Concórdia – Idade Absoluta*

A base para a construção do diagrama concórdia são dois conjuntos de razões de isótopos pais e filhos (a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  e a razão  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ), que, neste caso, são analisados simultaneamente, em vez de ser realizada a análise de cada série de decaimento de  $^{238}\text{U}$  e de  $^{235}\text{U}$  separadamente (HARLEY; KELLY, 2007). A partir disto, o cruzamento destas duas razões dá origem a um local de compatibilidade no diagrama, isto é, um local em que as idades de ambas as razões são concordantes. Este local é representado pela curva concórdia. Quando as idades dos zircões se comportam de maneira concordante, o resultado da análise coincide com a curva concórdia e define a idade absoluta do ponto analisado. Quando o resultado da análise fica fora desta linha no diagrama, ela é chamada de discordante. Ambas situações são ilustradas na figura 6. Em alguns casos, o alinhamento de resultados de análises discordantes pode indicar, mesmo que de forma não tão acurada, o evento de cristalização e o evento que perturbou o sistema. Estes dados são obtidos, respectivamente, por meio do intercepto superior e inferior da curva discórdia com a curva concórdia. Nos estudos de proveniência sedimentar, a idade do grão precisa atingir um percentual estabelecido de 5 a 10% máximo de discordância para ser utilizado na análise estatística dos dados.

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRO NORTE

**Figura 6. Diagrama da curva concórdia e da linha discórdia. Os resultados das análises que coincidem com a curva concórdia são chamados de concordantes e representam individualmente a idade de cada zircão analisado. O alinhamento de análises discordantes pode formar uma linha (em azul na figura) por meio do intercepto superior e inferior da curva discórdia com a curva concórdia.**



Fonte: Modificado de WETHERILL, 1956

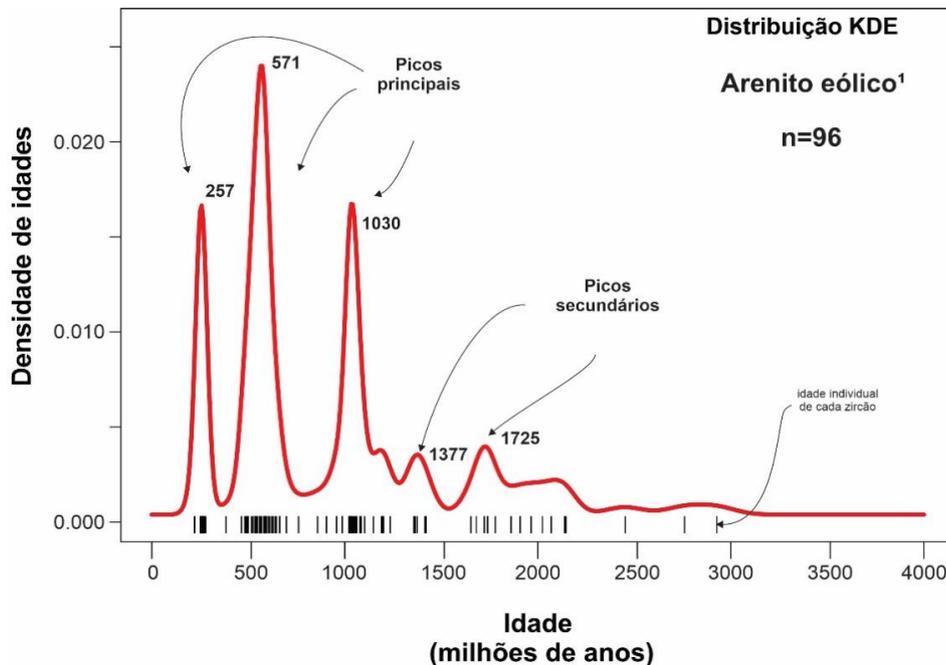
### 5.5 Análise estatística de dados geocronológicos para proveniência

O gráfico KDE (Figura 7) é o mais utilizado para visualização de datações em zircão detritico para proveniência sedimentar (VERMEESCH, 2019; VERMEESCH, 2012). KDE é um acrônimo para *Kernel Density Estimator*, uma técnica estatística que limita o *oversmooth* (suavização excessiva) dos picos a fim de garantir idades de cunho geológico e não artefatos estatísticos. Este gráfico apresenta a linha do tempo no eixo X e a proporção de grãos no eixo Y. Em essência, este gráfico ilustra a proporção de grãos em determinados períodos de tempo que representam a idade que os zircões foram originalmente formados, seja por eventos ígneos ou metamórficos. A idade dos picos encontrados no KDE podem ser correlacionados com eventos tectônicos ou com unidades geológicas conhecidas para remontar a evolução geológica da unidade de interesse.

Para proveniência sedimentar, são datados entre 80 e 120 grãos, idealmente 117 de acordo com Vermeesch (2004). São selecionados grãos de zircão cuja discordância não

seja maior que 10%. A razão  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  é utilizada para zircões mais velhos que 1 Ga e a razão  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  para grãos mais jovens (GEHRELS, 2011; SPENCER; KIRKLAND; TAYLOR, 2016). O KDE da figura 7 apresenta 96 idades individuais de zircões detríticos, com picos mais importantes em torno de 257 Ma, 571 Ma e 1030 Ma. Os picos ao redor de 1377 e 1725 Ma representam contribuições secundárias. Os traços pretos abaixo da linha ilustram as idades para cada zircão, e sobreposição e densidade destes traços demonstram a maior concentração de idades nestas idades.

**Figura 7. Diagrama KDE's para arenito eólico da Formação Botucatu da Bacia do Paraná demonstrando os picos principais: Permiano (257 Ma), Neoproterozoico (571 Ma) e Mesoproterozoico (1030) e picos secundários (1337 e 1725 Ma - Paleoproterozoicos).**



Fonte: Modificado de BERTOLINI et al. (2021)

## 6 Aplicações em ambientes modernos e no registro geológico

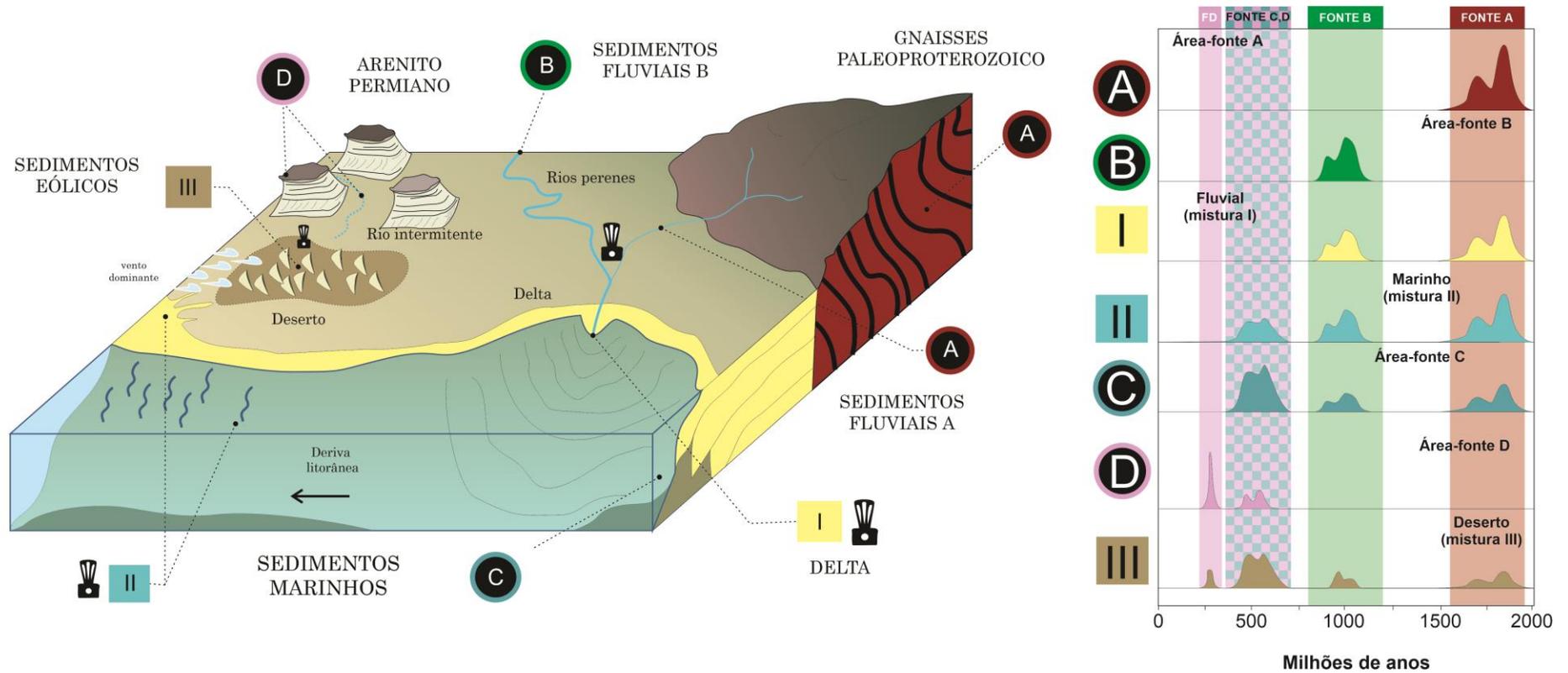
Estudos de proveniência podem ser realizados tanto em ambientes deposicionais atuais, quanto no registro geológico das rochas. Em ambientes modernos é possível utilizar zircão detrítico para traçar as fontes de sedimento ao longo de trajetórias desde a área-fonte até a bacia de deposição, a fim de quantificar as modificações e misturas de grãos sedimentares impostas por cada ambiente deposicional. Em rochas, trabalhos de reconstrução paleoambientais e paleogeográficos buscam remontar os ambientes

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO  
PROJETO BIOCRO NORTE

sedimentares ao longo da história geológica da Terra. As assinaturas geocronológicas de zircão detrítico são úteis para identificar com maior acurácia as rochas fontes que deram origem aos detritos carreados para os ambientes sedimentares.

A figura 8 exemplifica a utilização de dados de geocronologia U-Pb em zircão detrítico em ambientes modernos. O modelo apresentado busca recriar a mistura de sedimentos em ambientes sedimentares utilizando as assinaturas dos gráficos KDE como traçador de áreas-fonte. Conforme este modelo, existem quatro áreas-fonte principais de sedimentos: (A) fluvial A provenientes de rochas de idade paleoproterozoica do embasamento; (B) fluvial B; (C) sedimentos marinhos transportados pela deriva litorânea; (D) rochas sedimentares de idade permiana. Cada fonte apresenta uma assinatura de zircão detrítico particular, como demonstrado nos padrões dos gráficos tipo KDE. Os ambientes deposicionais presentes no modelo ilustram os processos de mistura que ocorrem quando duas ou mais fontes sedimentares interagem. Por exemplo, o deserto recebe sedimento do litoral através de transporte eólico (III) e de rios intermitentes (D). Esta mistura resulta em uma assinatura nova, desta vez contando com proporções diferentes entre as fontes sedimentares. O mesmo processo de mistura pode ocorrer de diversas formas, como na mistura de sedimentos marinhos e sedimentos deltaicos (II), ou então na mistura entre dois afluentes de rios que drenam diferentes áreas-fontes (I).

**Figura 8. Modelo de ambientes sedimentares atuais com 4 áreas-fontes (A-D) e 3 misturas entre fontes (I-III). Os diagramas KDEs a direita registra as assinaturas de zircão detrítico para as áreas-fontes e o resultado da mistura (representado pelos liquidificadores) entre essas fontes nos sistemas sedimentares fluviais (I), fluvial-marinho (II) e marinho-desértico.**



Fonte: Elaborado pelos autores.

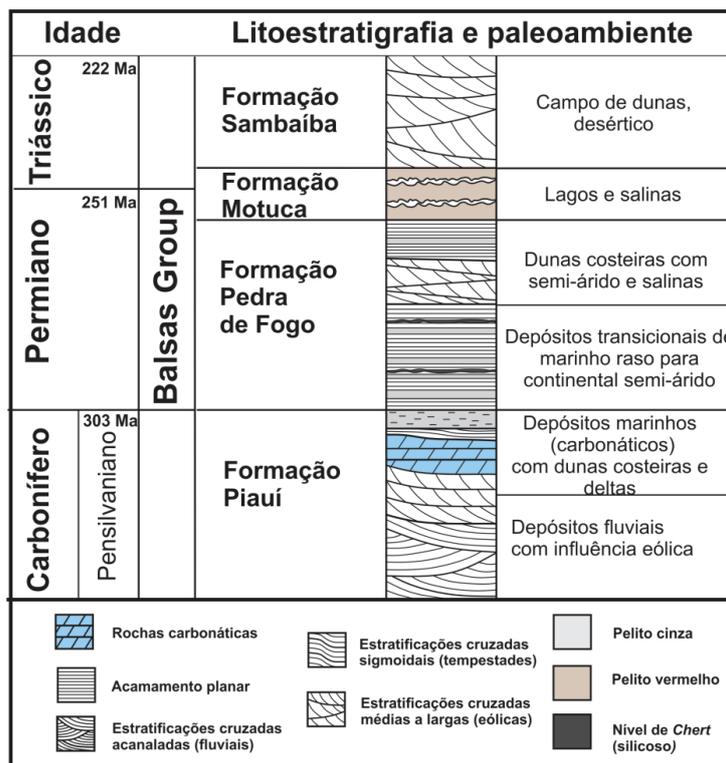
## ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO PROJETO BIOCRONORTE

A interação entre a origem dos sedimentos (área-fonte) e deposição registra a história *source-to-sink* dos grãos sedimentares. Estas mesmas assinaturas são encontradas no registro sedimentar das rochas e, portanto, a assinatura de zircão detrítico nas rochas é aplicada para reconstrução dos sistemas sedimentares antigos. Os picos encontrados nos KDE podem ser correlacionados com os terrenos tectônicos como orógenos, crátons, cinturões metamórficos ou até mesmo bacias sedimentares. Portanto, a integração de mapas geológicos e geocronológicos é fundamental para a reconstrução dos sistemas sedimentares antigos. Por exemplo, no modelo da figura 8, o sistema fluvial A recebe sedimentos proximais das rochas metamórficas aflorantes com idades ao redor de 1.8 Ga, enquanto o sistema fluvial B recebe sedimentos de outro terreno geológico marcado por idades ao redor de 1.2 Ga.

### 7 Proveniência sedimentar na Bacia do Parnaíba

A Bacia do Parnaíba é uma das maiores bacias intracratônicas do Paleozoico da América do Sul. Esta bacia é formada por sequências sedimentares predominantemente paleozoicas de idades desde o Ordoviciano/Siluriano até o Cretáceo, com uma espessura de cerca de 3.500 m que registram sua história geológica (VAZ et al., 2007). Mudanças tanto climáticas quanto de ambientes de sedimentação ocorreram ao longo do tempo e suas unidades sedimentares da bacia registram múltiplos ciclos e ambientes, variando desde glacio-fluvial e marinho raso (grupos Serra Grande e Canindé), até plenamente continental (Grupo Balsas) (Figura 9). Trabalhos de proveniência já foram desenvolvidos, alguns dos quais dedicados a unidades e intervalos de tempo específicos, especialmente concentrados nos grupos Serra Grande e Canindé, em unidades do Devoniano ao Carbonífero (DE OLIVEIRA; MOURA, 2019; MENZIES et al., 2018) e Ordoviciano (CERRI et al., 2020). Já o trabalho de Hollanda et al. (2018), fez uma abordagem mais ampla, do Siluriano até o Triássico, excetuando a Formação Pedra de Fogo, do Grupo Balsas.

**Figura 9. Estratigrafia resumida da Bacia do Parnaíba, no intervalo do final do Carbonífero ao Triássico.**



Fonte: Traduzido de MEDEIROS et al. (2019)

Menzies et al. (2018) trabalharam com amostras das porções sudoeste e nordeste da Bacia do Parnaíba, no intervalo dos grupos Serra Grande e Canindé. O trabalho utilizou técnicas de descrição e quantificação de minerais pesados, bem como datações U-Pb de zircão detrítico. Dentre as principais conclusões, os autores destacam que a origem dos sedimentos se deu a partir de sudoeste, com uma rota longa de proveniência e uma subsidência muito lenta da bacia, o que permitiu dissolução de minerais, preservando apenas aqueles mais resistentes. Recentemente, o trabalho de Cerri et al. (2020), detalhou a proveniência do Grupo Serra Grande da Bacia do Parnaíba por meio de análise granulométrica e de minerais pesados, e considera que esta, já em seu estágio inicial, apresenta sedimentos com maturidade alta (maior transporte), corroborando a sugestão de áreas fontes distais. O trabalho de Oliveira e Moura (2019) focou em dados de U-Pb de zircões detríticos, e sugere que apenas parte das rochas fonte deve ser distal, mas parte pode ser proveniente de terrenos que ainda hoje circundam a bacia. O trabalho de Hollanda et al. (2018) demonstra a manutenção das distribuições de idade de zircões detríticos ao longo das diferentes unidades. Dois cenários foram considerados para explicar estes

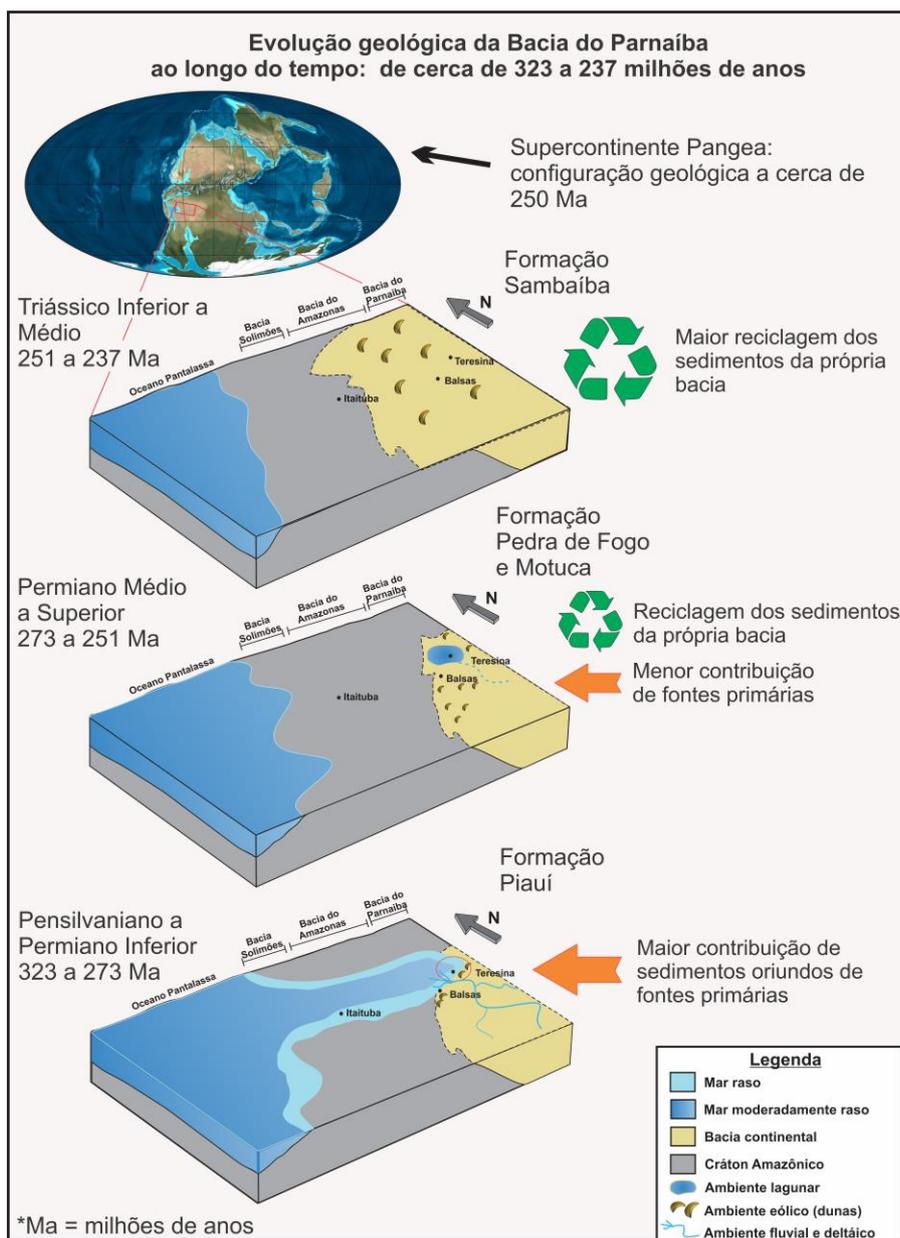
ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO  
PROJETO BIOCRO NORTE

resultados: *a*) pode ter havido manutenção da configuração dos terrenos mais elevados que serviram de fonte ao longo de milhões de anos; ou, *b*) pode ter ocorrido reciclagem de sedimentos da própria bacia. De qualquer forma, mais estudos são recomendados para elucidar estas questões. Outra contribuição deste trabalho foi a identificação de fragmentos de rochas e minerais de origem metamórfica, sugerindo denudação de terrenos formados em maior profundidade.

No projeto BIOCRO NORTE, estudos de proveniência serão realizados em diferentes intervalos que contenham arenitos de diferentes ambientes deposicionais e de diferentes unidades estratigráficas. O projeto objetiva complementar trabalhos anteriores e será focado em processos sedimentológicos das unidades do final do Carbonífero (formações Poti e Piauí) e permiana (Formação Pedra de Fogo). A figura 10 ilustra a estratigrafia deste intervalo, que inclui a maior parte do Grupo Balsas. Dados da Formação Pedra de Fogo serão relevantes, considerando que nenhum trabalho anterior de proveniência em zircão detrítico abordou esta unidade, que possivelmente marca a transição final de um contexto marinho para um contexto continental, dentro da história sedimentar da Bacia do Parnaíba. A figura 10 ilustra a evolução da bacia, no intervalo de 323 a 237 milhões de anos, pontuando as mudanças ambientais e paleogeográficas em toda sua extensão. Embora tais ambientes sedimentares estivessem restritos ou ao norte da bacia, como o mar epicontinental da Formação Piauí, durante o Pensilvaniano (Figura 10; MEDEIROS et al., 2019); ou à borda oeste, como os lagos permianos da Formação Motuca e os grandes desertos triássicos da Formação Sambaíba (Figura 10; ABRANTES et al., 2019); tais variações ambientais foram amplamente regidas por condições climáticas regionais, que juntamente com as variações geográficas, influenciaram toda história deposicional da Bacia do Parnaíba. A proveniência pode contribuir para o melhor entendimento deste contexto. Em áreas mais úmidas, que apresentam o predomínio de aporte fluvial, é esperada uma tendência de maior contribuição de sedimentos oriundos de fontes primárias. Conforme estas áreas se tornam mais desérticas, a tendência é de maior predomínio de reciclagem dos sedimentos da própria bacia.

**Figura 10. Evolução paleogeográfica sugerida para o intervalo do final do Carbonífero ao Triássico, que compreende a transição final do sistema marinho e epicontinental para continental com depósitos fluviais e costeiros da Fm. Piauí, depósitos transicionais marinho-continental árido na Fm. Pedra de Fogo, depósitos lacustres e salinos da Fm. Motuca e depósitos eólicos desérticos da Fm. Sambaíba.**

Revista da Academia de Ciências do Piauí, Volume 3, Número 3, p.157 – 176 , Janeiro/Junho, 2022. ISSN: 2675-9748.



Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al. (2019)

## 8 Considerações finais

Este artigo revisa a aplicação de técnicas de datação U-Pb em zircão detrítico para fins de proveniência sedimentar. São abordados o mineral zircão e suas propriedades geocronológicas, técnicas de preparação e imageamento, equipamentos, técnicas de visualização e cálculo de dados geocronológicos, aplicações de assinaturas de zircão detrítico na reconstrução de ambientes modernos e em rocha com exemplos aplicados à Bacia do Parnaíba. Os conceitos apresentados nesta revisão constituem uma introdução ao tema de proveniência sedimentar e geocronologia, que apresentam bibliografias extensas e complexidade alta. No contexto do Projeto Biocronorte, as análises irão contribuir para

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO  
PROJETO BIOCRO NORTE

reconstruções paleogeográficas e correlações com áreas vizinhas. Estudos geológicos de proveniência representam esforços científicos para o melhor conhecimento da dinâmica dos processos superficiais e evolução das bacias sedimentares e suas relações com variações no clima e eventos tectônicos que afetam o planeta ao longo de milhões de anos.

### Referências bibliográficas

ABRANTES, Francisco R. *et al.* **Register of increasing continentalization and palaeoenvironmental changes in the west-central pangaea during the Permian-Triassic, Parnaíba Basin, Northern Brazil.** *Journal of South American Earth Sciences*, v. 93, n. October 2018, p. 294–312, 2019: 10.1016/j.jsames.2019.05.006.

ALLEN, Philip A. **Sediment routing systems: The fate of sediment from source to sink.** Cambridge University Press, 2017.

BASU, Abhijit. **Evolution of siliciclastic provenance inquiries: a critical appraisal.** Em: Mazumder, R. (Ed) 2017. *Sediment Provenance*: Elsevier, 2017. p. 5-23: 10.1016/B978-0-12-803386-9.00002-2.

BERTOLINI, Gabriel *et al.* **Determining sediment provenance history in a Gondwanan erg: Botucatu formation, Northern Paraná Basin, Brazil.** *Sedimentary Geology*, v. 417, p. 105883, 2021: 10.1016/j.sedgeo.2021.105883.

CAWOOD, Peter A.; HAWKESWORTH, Chris J.; DHUIME, Bruno. **Detrital zircon record and tectonic setting.** *Geology*, v. 40, n.10: p. 875-878, 2012: 10.1130/G32945.1.

CERRI, Rodrigo I. *et al.* **Unraveling the origin of the Parnaíba Basin: testing the rift to sag hypothesis using a multi-proxy provenance analysis.** *Journal of South American Earth Sciences*, v. 101, p. 102625, 2020: 10.1016/j.jsames.2020.102625.

CORFU, Fernando. **Atlas of Zircon Textures.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 53, n. 1, p. 469–500, 2003: 10.2113/0530469.

DE OLIVEIRA, Camila V.; MOURA, Cândido A. V. **Provenance of detrital zircons of the caniné group (Parnaíba Basin), northeastern Brazil.** *Journal of South American Earth Sciences*, v. 90, p. 162-180, 2019: 10.1016/j.jsames.2018.12.009.

DICKINSON, William R.; GEHRELS, George E. **Use of U–Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: a test against a Colorado Plateau Mesozoic database.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 288, n.1-2, p. 115-125, 2009: 10.1016/j.epsl.2009.09.013.

FINCH, Robert J.; HANCHAR, John M. **Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 53, n.1, p. 1-25, 2003: 10.2113/0530001.

**Revista da Academia de Ciências do Piauí**, Volume 3, Número 3, p.157 – 176 , Janeiro/Junho, 2022. ISSN: 2675-9748.

- GARZANTI, Eduardo. **From static to dynamic provenance analysis—Sedimentary petrology upgraded**. *Sedimentary Geology*, v. 336, p. 3-13, 2016: 10.1016/j.sedgeo.2015.07.010.
- GEHRELS, George E. **Detrital zircon U-Pb geochronology: Current methods and new opportunities**. *Tectonics of sedimentary basins: Recent advances*, p. 45–62, 2011: 10.1002/9781444347166.ch2.
- GERDES, Axel; ZEH, Armin. **Combined U–Pb and Hf isotope LA-(MC-) ICP-MS analyses of detrital zircons: comparison with SHRIMP and new constraints for the provenance and age of an Armorican metasediment in Central Germany**. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 249, n.1-2, p. 47-61, 2006: 10.1016/j.epsl.2006.06.039.
- GEHRELS, George E. *et al.* **Detrital zircon geochronology of pre-Tertiary strata in the Tibetan-Himalayan orogen**. *Tectonics*, v. 30, n. 5, 2011: 10.1029/2011TC002868.
- HARLEY, Simon L.; KELLY, Nigel M. **Zircon tiny but timely**. *Elements*, v. 3, n. 1, p. 13-18, 2007: 10.2113/gselements.3.1.13.
- HOLLANDA, Maria H. B. M.; GÓES, Ana M.; NEGRI, Flávia A. **Provenance of sandstones in the Parnaíba Basin through detrital zircon geochronology**. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 472, n.1, p. 181-197, 2018: 10.1144/SP472.16.
- KOOIJMAN, Ellen; BERNDT, Jasper; MEZGER, Klaus. **U-Pb dating of zircon by laser ablation ICP-MS: recent improvements and new insights**. *European Journal of Mineralogy*, v. 24, n. 1, p. 5-21, 2012: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2170.
- MAZUNDER, Rajat. **Sediment provenance: Influence on compositional change from source to sink**. *Em: Sediment Provenance*. Elsevier, 2017. p. 1-4: 10.1016/B978-0-12-803386-9.00001-0.
- MEDEIROS, Renato S. P. *et al.* **Carbonate-clastic sedimentation in the Parnaíba Basin, northern Brazil: Record of carboniferous epeiric sea in the Western Gondwana**. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 91, p. 188–202, 2019: 10.1016/j.jsames.2019.01.018.
- MENZIES, Lori A.; CARTER, Andrew; MACDONALD, David I. M. **Evolution of a cratonic basin: Insights from the stratal architecture and provenance history of the Parnaíba Basin**. *Geological Society Special Publication*, v. 472, n. 1, p. 157–179, 2018: 10.1144/SP472.18.
- REINERS, Peter W. *et al.* **Geochronology and thermochronology**. John Wiley & Sons, 2017.
- RUBATTO, Daniela. **Zircon: The Metamorphic Mineral**. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 83, n. 1, p. 261–295, 2017: 10.2138/rmg.2017.83.9, 2017.
- SPENCER, Christopher J.; KIRKLAND, Christopher L.; TAYLOR, Richard J. M. **Strategies towards statistically robust interpretations of in situ U–Pb zircon geochronology**, *Geoscience Frontiers*, v. 7, p. 581–589, 2016: 10.1016/j.gsf.2015.11.006.
- Revista da Academia de Ciências do Piauí**, Volume 3, Número 3, p.157 – 176 , Janeiro/Junho, 2022. ISSN: 2675-9748.

ZIRCÃO, O GUARDIÃO DO TEMPO: DATAÇÃO U-PB APLICADA À  
PROVENIÊNCIA SEDIMENTAR - REVISÃO METODOLÓGICA E UTILIDADE NO  
PROJETO BIOCRONORTE

VAZ, Pekim T. *et al.* **Bacia do Parnaíba**. Boletim de Geociências da PETROBRAS, v. 15, n. 2, p. 253–263, 2007.

VERMEESCH, Pieter. **How many grains are needed for a provenance study?**. Earth and Planetary Science Letters, v. 224, n. 3-4, p. 441-451, 2004:10.1016/j.epsl.2004.05.037.

VERMEESCH, Pieter. **On the visualisation of detrital age distributions**. Chemical Geology, v. 312, p. 190–194, 2012: 10.1016/j.chemgeo.2012.04.021.

VERMEESCH, Pieter. **Exploratory Analysis of Provenance Data Using R and the Provenance Package**. Minerals, v. 9, n. 3, p. 193, 2019: 10.3390/min9030193.

VERMEESCH, Pieter. **On the treatment of discordant detrital zircon U–Pb data**. Geochronology, v. 3, p. 247–257, 2021: 10.5194/gchron-3-247-2021.

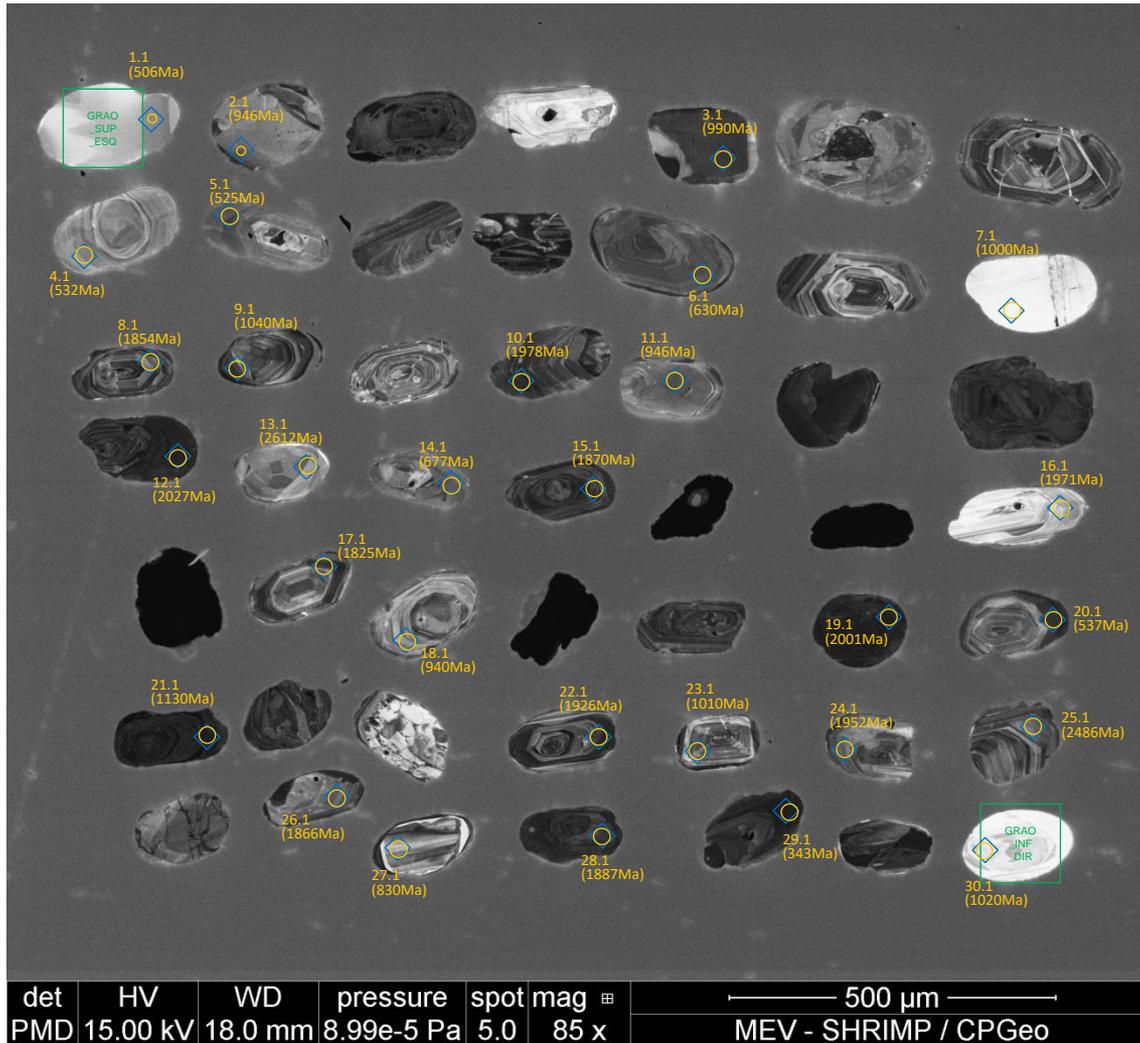
WELTJE, Gert J.; EYNATTEN, Hilmar von. **Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook**. Sedimentary Geology, v. 171, n. 1-4, p. 1-11, 2004: 10.1016/j.sedgeo.2004.05.007.

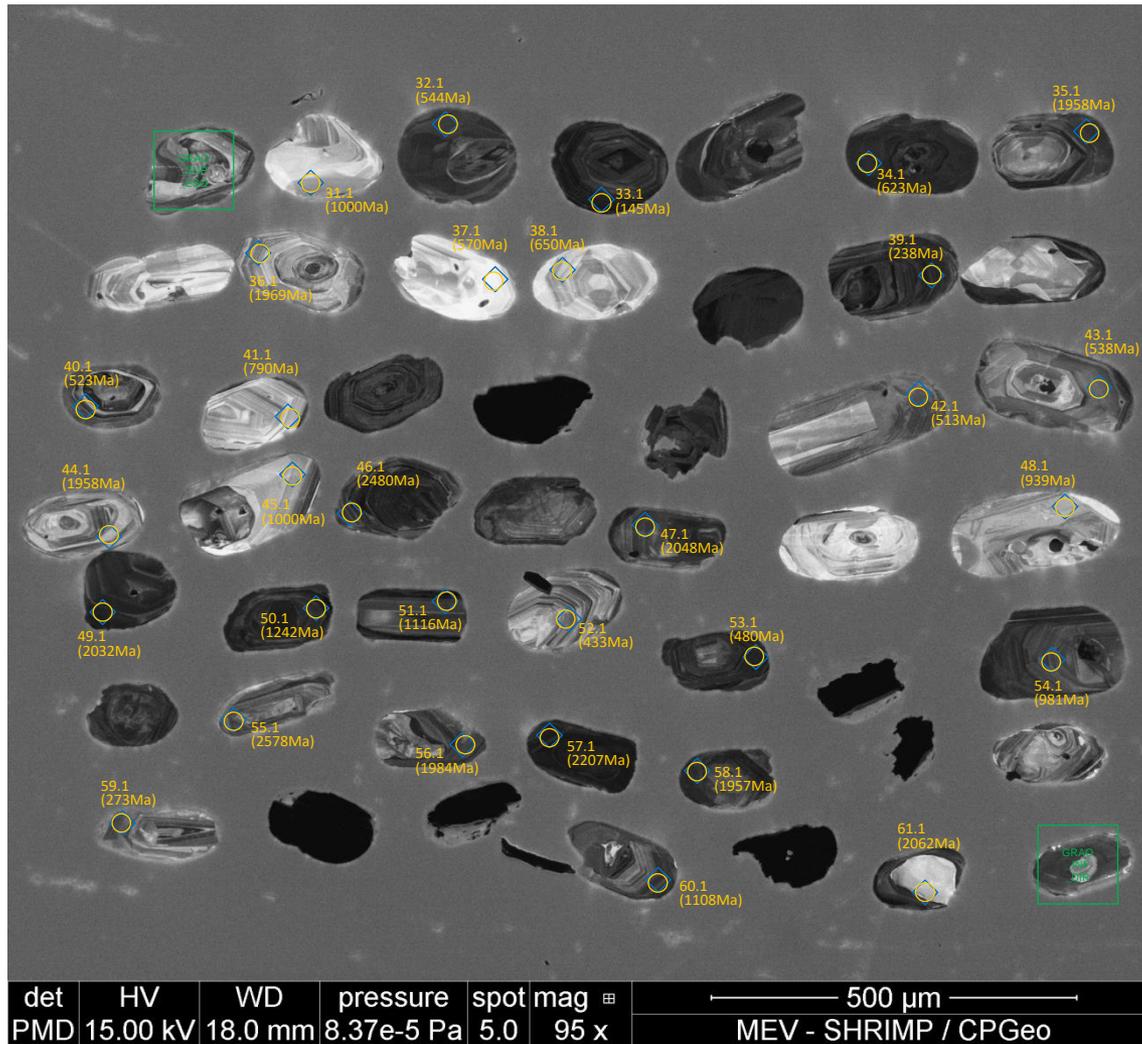
WETHERILL, George W. **Discordant uranium-lead ages, I**. Eos, Transactions American Geophysical Union, v. 37, n. 3, p. 320-326, 1956: 10.1029/TR037i003p00320.

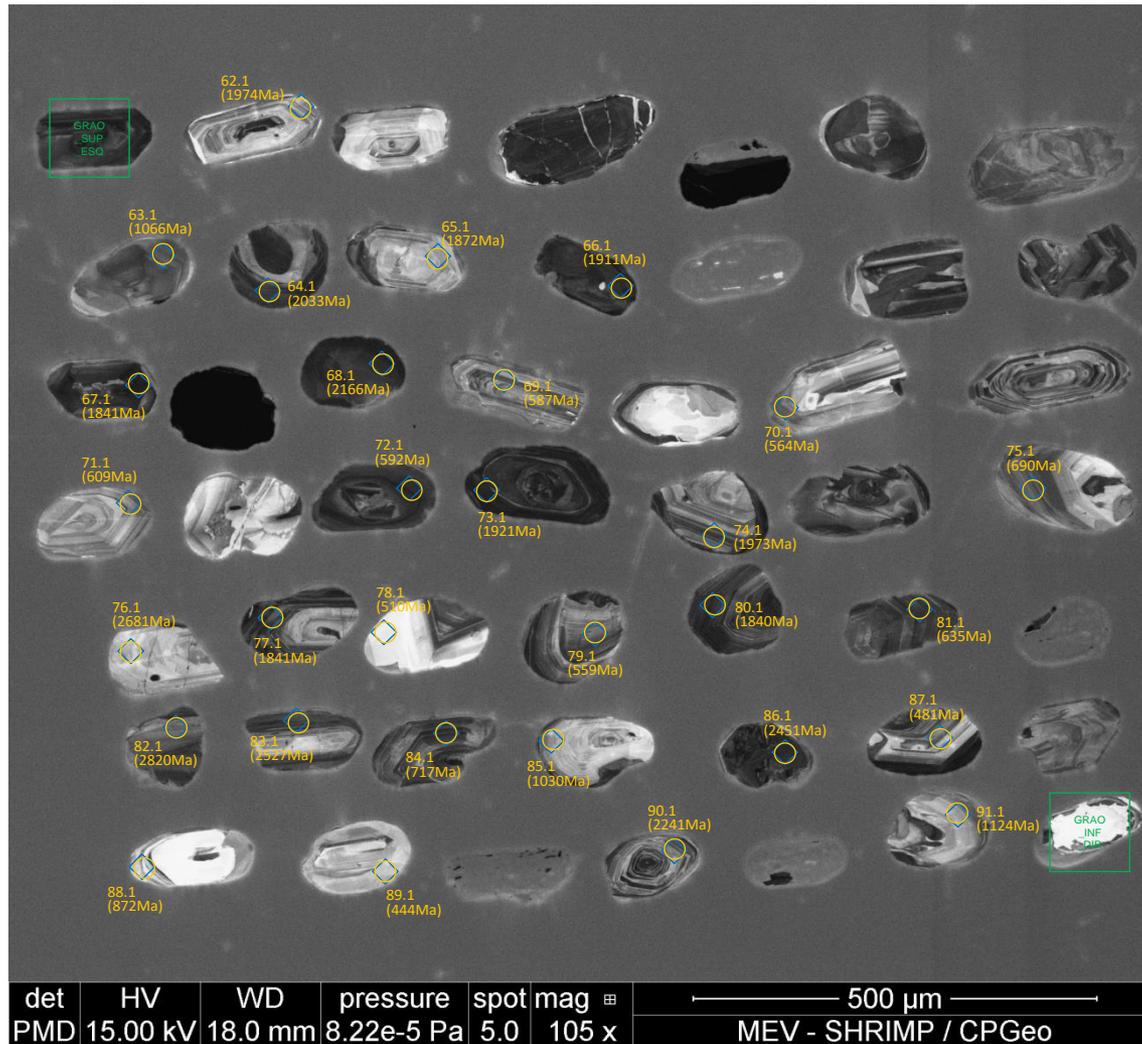
---

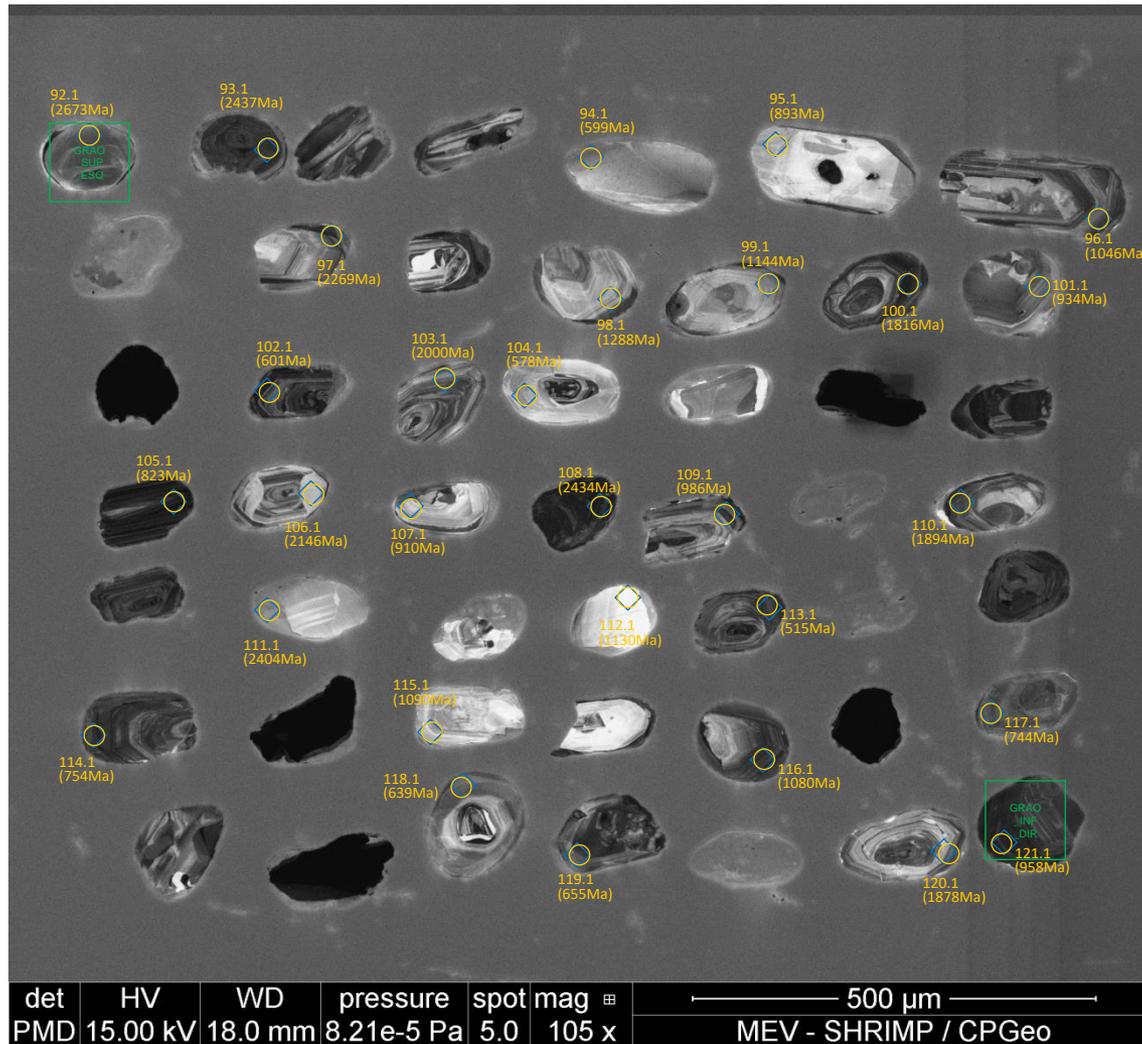
**Agradecimentos:** Os autores agradecem às instituições convenientes do projeto BIOCRONORTE: PETROBRAS (Processo Sigitec 2018/00541-5), FAURGS (8391-3), UFPA, UFPE, UFRGS (Interação Acadêmica 000803), USP, ANP (21561-6); NLP é bolsista do PRH-ANP, GB da CAPES (88887.310123/2018-00) e JCM (309519/2018-7), ACRN (307484/2018-0) e PAS (313340/2018-8) são bolsistas PQ CNPq.

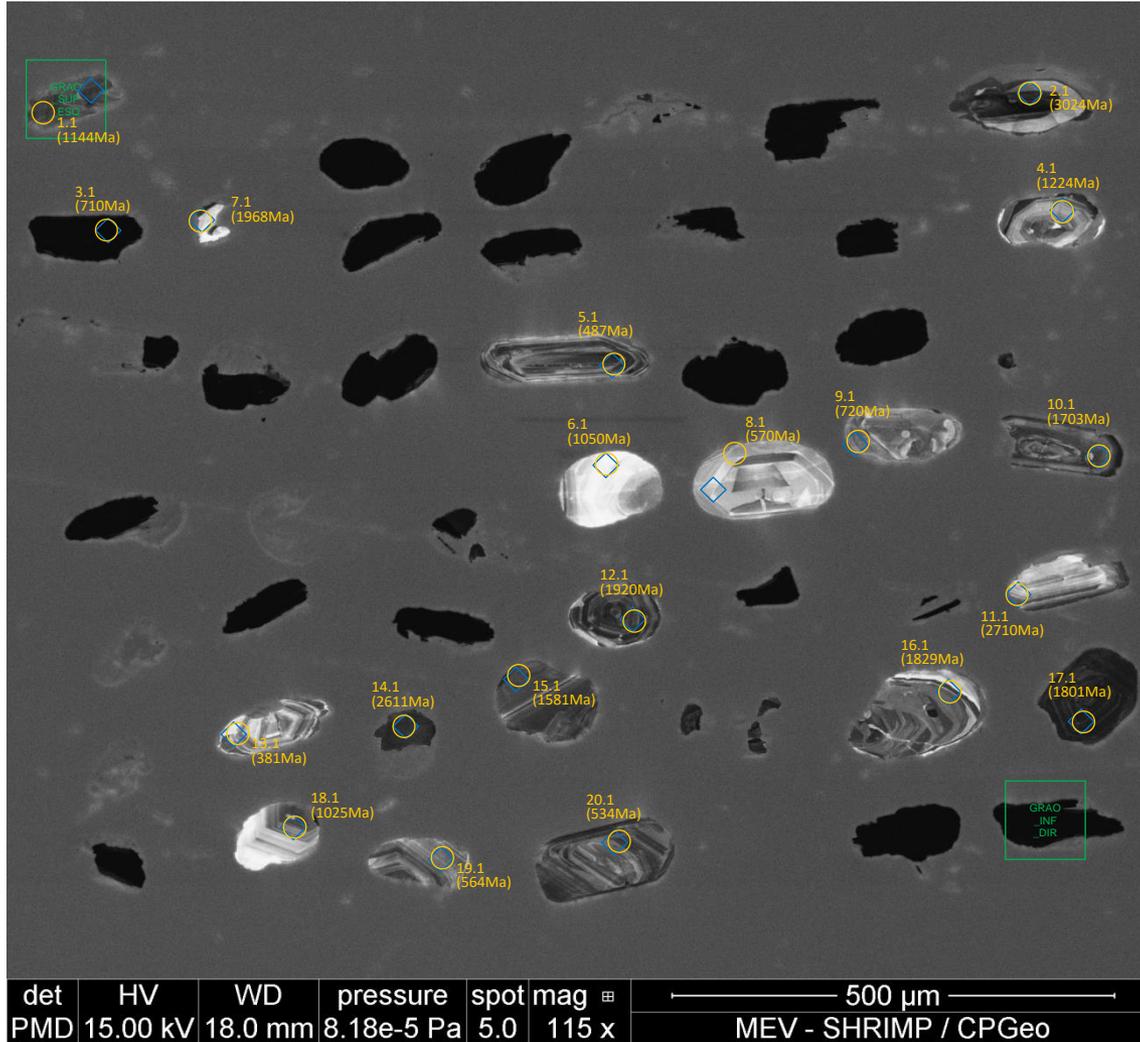
**Revista da Academia de Ciências do Piauí**, Volume 3, Número 3, p.157 – 176 , Janeiro/Junho, 2022. ISSN: 2675-9748.

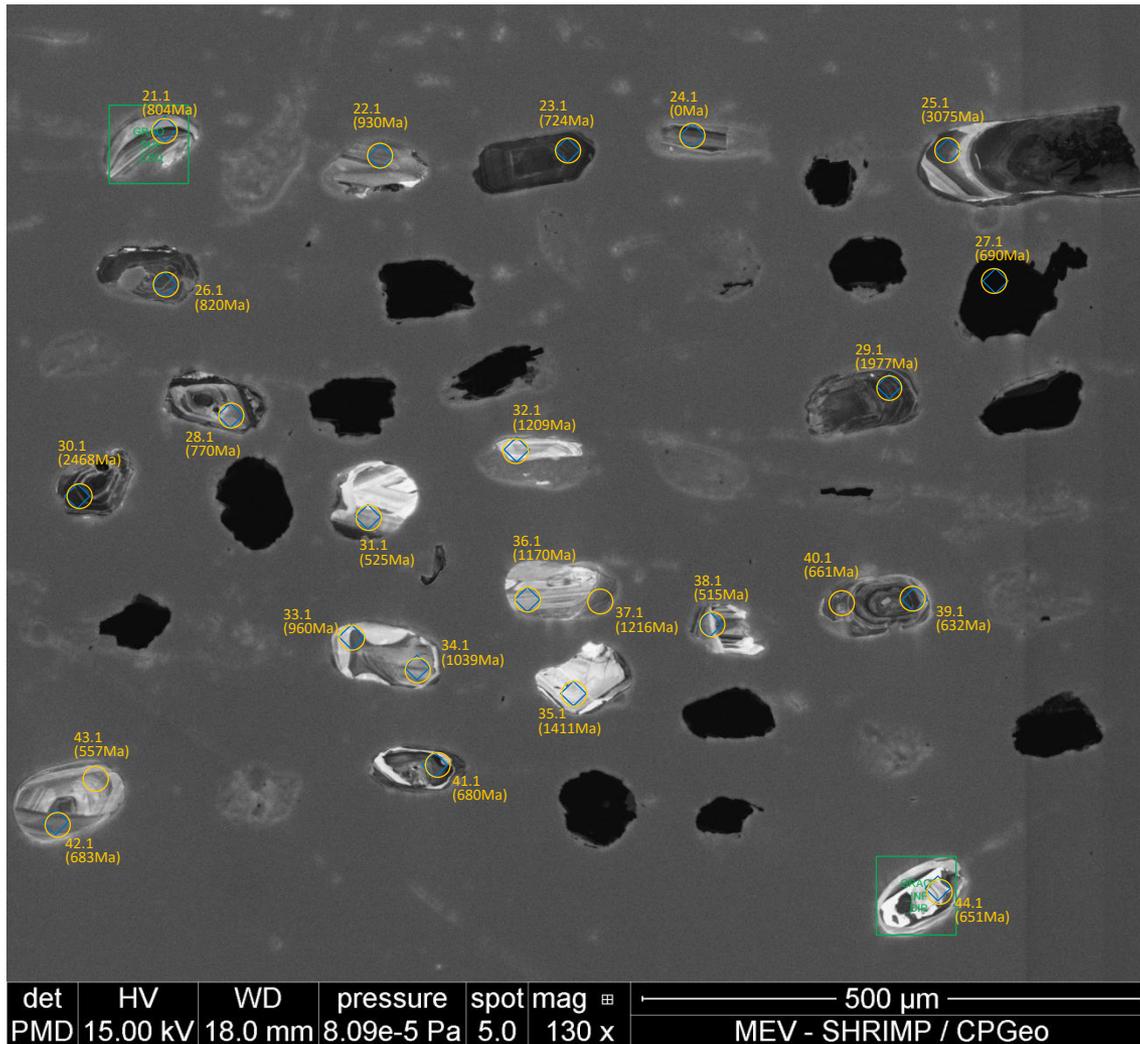


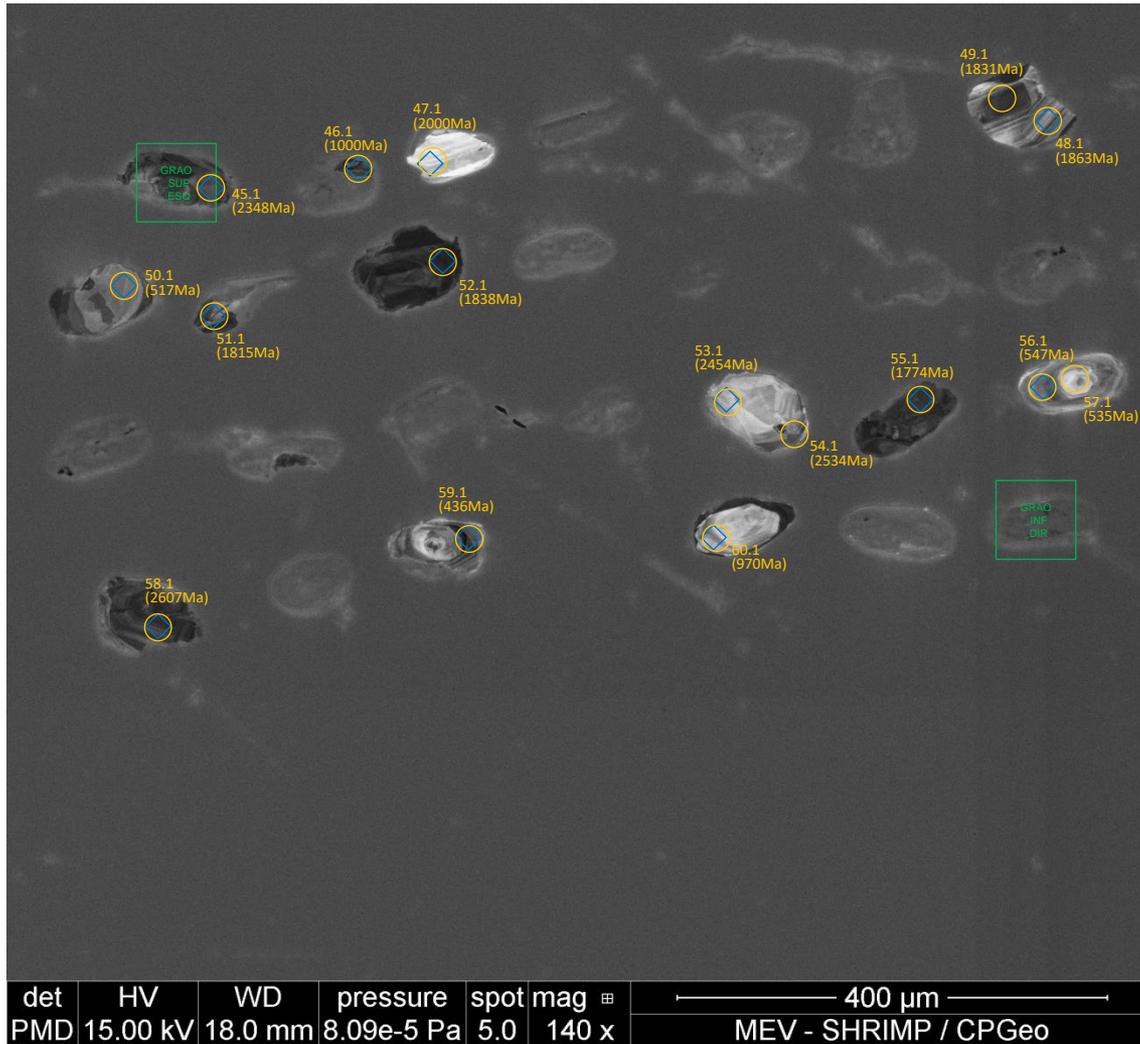












## PR-19

CPGeo - USP															Dates										
Sample	Spot	f206c	Pb ppm	U ppm	Th/U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	1s%	<sup>238</sup> U/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1s%	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1s%	Rho	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s abs	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1s abs	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1s abs	% conc
SPL 3662	59.1	1.6	18.7	232.9	0.81	264.74	168	23.1224	0.24	0.05	0.00110	0.2448	0.17	0.298	0.009	0.0432	0.000	0.85	194.2	47.1	272.9	2.7	264.9	6.8	103
SPL 3662	52.1	0	10.9	118.7	0.46	213.21	30.4	14.4079	0.16	0.0584	0.00200	0.1252	0.01	0.5588	0.018	0.0694	0.001	0.45	544.6	74.2	432.6	4.6	450.8	11.4	95
SPL 3662	89.1	4.8	8.3	87.8	0.35	147.17	28.2	14.0197	0.16	0.0569	0.00180	0.0938	0.03	0.5598	0.017	0.0713	0.001	0.72	488.6	75.5	444.2	4.9	451.4	11.5	98
SPL 3662	87.1	0.99	14.5	124.5	1.26	242.69	49.5	12.9108	0.08	0.0562	0.00170	0.3064	0.02	0.5999	0.019	0.0775	0.001	0.44	459.3	66	480.9	3	477.2	11.6	100
SPL 3662	1.1	0.01	9.5	76	1.19	152.46	44.9	12.257	0.16	0.0569	0.00170	0.2662	0.02	0.6399	0.017	0.0816	0.001	0.32	487.1	65.8	505.6	6.3	502.2	10	100
SPL 3662	78.1	4.88	2.9	24	0.61	52.11	13.3	12.1705	0.26	0.0542	0.00490	0.155	0.08	0.614	0.048	0.0822	0.002	0.66	379.4	151.9	509	10.4	486.1	31.1	104
SPL 3662	42.1	1.42	22	203.6	0.8	339.27	190	12.0728	0.17	0.0568	0.00100	0.1733	0.04	0.6491	0.014	0.0828	0.001	0.87	485.2	39.8	513	7.1	507.9	8.8	100
SPL 3662	113.1	0.75	59.5	559.4	0.38	893.96	219	12.0129	0.09	0.0571	0.00090	0.1128	0.04	0.6553	0.012	0.0832	0.001	0.99	495.3	35.4	515.5	3.6	511.8	7.4	100
SPL 3662	40.1	3.08	35.8	356.5	0.07	521.69	73.2	11.8283	0.15	0.0584	0.00090	0.033	0.03	0.6807	0.013	0.0845	0.001	0.99	544.6	33	523.2	6.4	527.2	8.2	99
SPL 3662	5.1	0.49	21	175.7	0.52	362.32	92	11.7762	0.12	0.0569	0.00120	0.1335	0.02	0.6664	0.015	0.0849	0.001	0.33	488.2	43.5	525.4	5.3	518.5	9.2	101
SPL 3662	4.1	0.88	11.3	82.3	1.34	185.03	38.4	11.6173	0.12	0.0563	0.00180	0.2941	0.01	0.6681	0.02	0.0861	0.001	0.18	463.9	73.3	532.3	5.5	519.6	12.2	102
SPL 3662	20.1	1.44	37.1	272.4	0.8	506.8	79.3	11.5056	0.13	0.0593	0.00100	0.2126	0.01	0.7108	0.013	0.0869	0.001	0.96	578.5	36.3	537.3	4.6	545.2	7.9	98
SPL 3662	43.1	0	19.3	139.5	1.57	298.08	52.1	11.4922	0.1	0.0578	0.00140	0.3951	0.01	0.6935	0.019	0.087	0.001	0.06	522.4	54.3	537.9	5.3	534.9	11.2	100
SPL 3662	32.1	0.27	45.1	381.1	0.75	698.31	153	11.356	0.17	0.0594	0.00110	0.1989	0.01	0.7215	0.018	0.0881	0.001	0.79	582.6	42	544	7.6	551.5	10.8	98
SPL 3662	79.1	0	27.8	228.5	0.32	584.33	85.9	11.0372	0.15	0.0602	0.00110	0.0691	0.01	0.7523	0.016	0.0906	0.001	0.9	611.6	37.3	559.1	7.4	569.6	9.5	98
SPL 3662	70.1	0.64	16.9	125.1	1.25	277.52	65.8	10.9404	0.08	0.0601	0.00140	0.2605	0.04	0.7569	0.017	0.0914	0.001	0.88	605.7	52.5	563.8	4	572.2	10	98
SPL 3662	37.1	0	3.3	26.5	0.72	61.32	9.96	10.7478	0.26	0.0589	0.00530	0.1517	0.05	0.7552	0.064	0.093	0.002	0.29	562.3	181.1	573.5	13.5	571.3	37.6	100
SPL 3662	104.1	2.33	8.5	65.7	0.61	148.13	20.9	10.655	0.17	0.0575	0.00260	0.14	0.02	0.7441	0.032	0.0939	0.002	0.91	510.9	98.2	578.3	9.1	564.8	19.9	102
SPL 3662	69.1	1.17	21.3	159	0.83	350.54	114	10.4943	0.07	0.0604	0.00100	0.1684	0.02	0.7939	0.013	0.0953	0.001	0.77	618.8	37.7	586.7	4	593.4	7.4	98
SPL 3662	72.1	0.7	50.2	429.4	0.13	944.51	204	10.3911	0.07	0.0588	0.00080	0.0288	0	0.7802	0.011	0.0962	0.001	0.94	559.7	31.1	592.3	3.5	585.6	6.3	101
SPL 3662	94.1	0.76	17.7	125.5	1.14	304.02	30.1	10.2619	0.09	0.0584	0.00120	0.262	0.01	0.7851	0.016	0.0974	0.001	0.76	546.1	43.5	599.4	4.9	588.4	8.8	101
SPL 3662	71.1	0.95	17.9	124.5	1.17	274	32.6	10.0915	0.07	0.0592	0.00120	0.2585	0.02	0.8086	0.016	0.0991	0.001	0.03	573.9	43.5	609.1	3.9	601.7	8.7	101
SPL 3662	34.1	0.17	63.7	547.4	0.08	1206.26	242	9.8502	0.15	0.061	0.00120	0.0207	0	0.8542	0.022	0.1015	0.002	0.98	640.1	42.4	623.3	8.9	626.9	12	99
SPL 3662	6.1	0.09	25.4	177.7	0.52	445.52	92.6	9.7331	0.1	0.0609	0.00120	0.1311	0.01	0.8624	0.018	0.1027	0.001	0.74	634.9	40.5	630.5	6.1	631.4	10	99
SPL 3662	81.1	1.02	40.3	251.2	0.62	645.98	84.3	9.6569	0.13	0.0622	0.00100	0.1518	0.01	0.888	0.019	0.1036	0.001	0.98	680.8	33.3	635.2	8.3	645.3	10	98
SPL 3662	118.1	0	18.5	123.7	0.8	323.64	43.6	9.5904	0.11	0.0624	0.00140	0.1885	0.01	0.8976	0.023	0.1043	0.001	0.43	688.9	47.7	639.4	6.7	650.4	12	98
SPL 3662	38.1	0	8.8	50.3	1.88	139.08	22	9.4258	0.16	0.0631	0.00200	0.462	0.03	0.9226	0.031	0.1061	0.002	0.6	710.6	70.4	650	10.7	663.7	16.9	97
SPL 3662	14.1	3.34	34.4	170.1	0.79	426.68	103	9.0278	0.09	0.0711	0.00100	0.2186	0.01	1.0852	0.024	0.1108	0.001	0.99	959	29.7	677.2	6.3	746.2	10.4	90
SPL 3662	75.1	0.16	29.2	210.2	0.13	609.49	131	8.8516	0.08	0.0643	0.00150	0.0309	0.01	1.0022	0.026	0.113	0.001	0.99	752.7	47.9	690	5.8	704.9	13.8	97
SPL 3662	84.1	0.34	49.2	307.6	0.56	933.97	154	8.5051	0.06	0.0637	0.00100	0.1299	0.01	1.033	0.015	0.1176	0.001	0.86	732.3	32.1	716.6	4.6	720.4	7.6	99
SPL 3662	117.1	2.67	25.8	167.5	0.44	409.02	122	8.1721	0.08	0.0648	0.00100	0.1203	0.01	1.0925	0.018	0.1224	0.001	0.99	766.3	33.6	744.2	6.8	749.7	9.4	99
SPL 3662	41.1	0.19	11.5	61.6	0.97	214.68	32.3	7.6274	0.12	0.0664	0.00160	0.226	0.02	1.2008	0.037	0.1311	0.002	0.77	819.8	49.4	794.2	11.7	800.9	16.6	99
SPL 3662	88.1	2.33	11.8	58.9	5.09	222.92	98.3	6.9038	0.05	0.0657	0.00190	0.1394	0.03	1.3112	0.032	0.1448	0.001	0.98	795.3	62	872	6.1	850.7	17.5	102
SPL 3662	95.1	0.41	16.2	59	2.09	212.87	38.3	6.7326	0.05	0.0724	0.00230	0.5194	0.03	1.4828	0.05	0.1485	0.001	0.95	997.4	63.3	892.7	6.4	923.4	19.9	96
SPL 3662	107.1	0.99	14	54.6	1.24	220.8	32.8	6.5796	0.08	0.0693	0.00190	0.2999	0.06	1.4518	0.037	0.152	0.002	0.88	907	57.9	912.1	10	910.6	15.7	100
SPL 3662	101.1	0.43	44.3	219.7	0.52	705.69	251	6.415	0.04	0.0712	0.00100	0.1187	0.01	1.5307	0.024	0.1559	0.001	0.99	963.6	28.1	933.9	4.9	942.8	9.8	99
SPL 3662	48.1	0.28	19.5	85.5	0.74	332.81	51.4	6.374	0.06	0.0727	0.00150	0.1917	0.01	1.5729	0.032	0.1569	0.002	0.67	1006	41.8	939.5	8.6	959.6	12.2	97
SPL 3662	18.1	0.63	25.2	107.3	0.74	385.83	56	6.3524	0.07	0.0715	0.00120	0.2335	0.01	1.5527	0.025	0.1574	0.002	0.84	972.7	32.8	942.4	9.6	951.5	10.1	99
SPL 3662	11.1	0.6	39.9	179.4	0.56	665.24	151	6.33	0.05	0.0733	0.00110	0.1427	0.01	1.5959	0.029	0.158	0.001	0.98	1021.4	29.1	945.5	6.9	968.6	11.6	97
SPL 3662	2.1	2.18	61.5	298.4	0.32	802.45	205	6.3294	0.04	0.073	0.00100	0.0803	0.01	1.5895	0.021	0.158	0.001	0.99	1013	29	945.6	6	966.1	8.8	97
SPL 3662	121.1	4.4	138.1	623.4	0.55	780.69	62.5	6.2426	0.03	0.0731	0.00100	0.1576	0	1.6156	0.023	0.1602	0.001	0.96	1018	27	957.8	4.1	976.3	9.2	98
SPL 3662	54.1	0.48	36.1	157.3	0.68	617.71	107	6.0845	0.05	0.0714	0.00110	0.1676	0.01	1.6182	0.028	0.1644	0.001	0.76	969.1	31.5	980.9	7.6	977.3	10.9	100
SPL 3662	3.1	0.39	55.3	223.3	0.93	819.87	200	6.0261	0.05	0.071	0.00100	0.2075	0.01	1.6251	0.023	0.1659	0.001	0.91	958.2	29.1	989.7	7.4	980	8.8	100
SPL 3662	7.1	0.99	1.6	6.9	0.4	25.69	4.33	5.9898	0.16	0.0772	0.01040	0.124	0.11	1.7771	0.228	0.167	0.005	0.29	1126.4	264.6	995.3	25.2	1037.1	84.2	95
SPL 3662	45.1	0.34	11.9	50.3	0.85	208.64	28.9	5.9358	0.06	0.0717	0.00170	0.2132	0.03	1.6652	0.04	0.1685	0.002	0.2	977.1	47	1003.7	10	995.4	15.1	100
SPL 3662	31.1	0.14	15	75.6	0.11	275.08	31	5.9319	0.09	0.0749	0.00190	0.0269	0.01	1.7407	0.056	0.1686	0.003	0.89	1065.5	51.2	1004.3	14.8	1023.7	20.6	98
SPL 3662	23.1	3.31	43.2	183	0.67	479.33	98.6	5.8968</																	

SPL 3662	115.1	1.82	15.8	65.1	0.8	248.37	38.9	5.4266	0.04	0.072	0.00180	0.2345	0.05	1.8298	0.042	0.1843	0.001	0.99	986.4	50.3	1090.3	7.7	1056.2	16.1	103
SPL 3662	60.1	0.61	77	277.1	0.75	1150.68	342	5.3318	0.04	0.0753	0.00100	0.1837	0.01	1.9474	0.028	0.1876	0.001	0.99	1076.6	26.1	1108.1	7.4	1097.5	10.4	100
SPL 3662	91.1	0.34	27.1	106.7	0.64	574.91	483	5.2475	0.04	0.0742	0.00120	0.1608	0.06	1.95	0.035	0.1906	0.001	0.98	1047.3	32.9	1124.4	7	1098.5	11.8	102
SPL 3662	99.1	0.52	33.5	127.3	0.5	640.75	135	5.1486	0.03	0.0751	0.00120	0.1042	0.03	2.0116	0.037	0.1942	0.001	0.94	1071.6	31.1	1144.2	6.3	1119.4	12.1	102
SPL 3662	50.1	1.56	107.2	409.9	0.18	1354.79	397	4.7049	0.04	0.085	0.00100	0.063	0.01	2.492	0.027	0.2125	0.002	0.98	1316.4	21.8	1242.4	8.6	1269.7	8	97
SPL 3662	98.1	0.63	26.5	83.1	0.52	469.7	43.5	4.5221	0.03	0.0825	0.00140	0.1186	0.02	2.5143	0.052	0.2211	0.002	0.97	1256.6	34	1287.9	7.7	1276.2	14.8	100
SPL 3662	100.1	1	93.9	209.3	1.1	1077.55	201	3.5556	0.02	0.111	0.00150	0.2678	0.01	4.3045	0.067	0.2812	0.002	0.97	1815.9	24.1	1597.6	8.4	1694.2	13	94
SPL 3662	77.1	0.43	61.1	142.5	0.81	1018.27	258	3.554	0.03	0.1125	0.00170	0.1678	0.01	4.3652	0.092	0.2814	0.003	0.98	1840.5	27.5	1598.3	13.1	1705.8	16.7	93
SPL 3662	8.1	0.26	88.2	172.3	0.93	1204.36	136	3.1314	0.03	0.1134	0.00150	0.227	0.01	4.9924	0.079	0.3193	0.003	0.98	1854.4	24.2	1786.5	16.1	1818	13.3	98
SPL 3662	74.1	0.57	113.7	246.7	1.07	1609.08	459	3.1247	0.03	0.1211	0.00170	0.2359	0.03	5.3455	0.099	0.32	0.003	0.99	1973.1	26.1	1789.9	12.8	1876.2	16.4	95
SPL 3662	73.1	1.37	139.1	294.9	0.75	1471.36	133	3.0545	0.03	0.1177	0.00170	0.1701	0.01	5.3125	0.102	0.3274	0.003	0.99	1921.4	25.4	1825.7	13.4	1870.9	16.3	97
SPL 3662	28.1	0.64	97.7	198.9	0.89	1391.24	267	3.0531	0.02	0.1155	0.00160	0.1905	0.02	5.2152	0.066	0.3275	0.002	0.99	1887.4	24.3	1826.4	10.4	1855.1	11.6	98
SPL 3662	49.1	5.15	290.8	651.1	0.61	898.71	477	3.0389	0.02	0.1252	0.00130	0.1951	0.01	5.6809	0.053	0.3291	0.002	0.99	2031.7	18.3	1833.9	11.7	1928.5	8.6	95
SPL 3662	80.1	0.16	80.4	138.9	1.65	1201.2	236	3.0095	0.04	0.1125	0.00150	0.3752	0.01	5.1538	0.092	0.3323	0.004	0.92	1840	23.6	1849.4	20.3	1845	15.3	100
SPL 3662	110.1	0.8	111.5	368.5	0.14	1540.57	1016	3.0035	0.02	0.1159	0.00170	0.0509	0.01	5.3199	0.052	0.3329	0.002	0.99	1893.7	26.6	1852.6	11.3	1872.1	10.6	98
SPL 3662	17.1	0.31	163.6	301.2	1.04	1861.98	469	2.9843	0.03	0.1116	0.00130	0.2962	0.01	5.1554	0.068	0.3351	0.003	0.99	1825.4	21.1	1863	15.8	1845.3	11.8	100
SPL 3662	65.1	0.36	42.4	83	0.89	640.56	101	2.9811	0.02	0.1145	0.00190	0.1967	0.01	5.2949	0.091	0.3354	0.002	0.99	1871.7	30	1864.7	10.5	1868	14.7	99
SPL 3662	19.1	0.12	138.4	300.8	0.05	2563.89	492	2.9706	0.03	0.1231	0.00140	0.0108	0	5.7124	0.078	0.3366	0.004	0.86	2001.2	20.1	1870.5	16.8	1933.2	11.8	96
SPL 3662	67.1	0.29	102.4	145.8	3.53	1002.23	226	2.963	0.02	0.1125	0.00170	0.7648	0.11	5.2364	0.085	0.3375	0.002	0.99	1840.6	26.9	1874.6	9.7	1858.6	13.8	100
SPL 3662	16.1	0.36	43.5	75.4	0.98	613.78	81.1	2.9314	0.03	0.121	0.00180	0.2603	0.01	5.6904	0.096	0.3411	0.004	0.94	1970.7	27	1892.1	18.9	1929.9	14.5	98
SPL 3662	36.1	0.08	56	109.5	1.07	822.45	172	2.9305	0.05	0.1208	0.00210	0.2691	0.01	5.6859	0.135	0.3412	0.005	0.98	1968.8	30.7	1892.6	25.2	1929.2	20.4	98
SPL 3662	22.1	0.18	202.1	412.5	0.33	3009.13	1023	2.907	0.03	0.118	0.00130	0.0785	0.01	5.597	0.084	0.344	0.003	0.9	1926.2	20	1905.9	14.2	1915.6	13.4	99
SPL 3662	120.1	0.35	59.3	111.1	1.52	829.5	120	2.8806	0.03	0.1149	0.00150	0.3435	0.04	5.5	0.087	0.3472	0.003	0.99	1878.4	24.2	1921	15.3	1900.6	15.2	101
SPL 3662	56.1	0.2	139	266.8	0.75	2012.4	346	2.8405	0.02	0.1219	0.00130	0.1681	0.01	5.9158	0.079	0.3521	0.003	0.9	1983.8	19.7	1944.4	13.2	1963.6	11.6	99
SPL 3662	26.1	0.5	55.1	98.1	0.97	797.93	158	2.7956	0.03	0.1141	0.00160	0.2607	0.06	5.6286	0.094	0.3577	0.003	0.97	1866.1	24.5	1971.3	16.3	1920.5	14.6	102
SPL 3662	35.1	0.09	102.5	199.7	1.06	1498.07	301	2.7875	0.04	0.1201	0.00190	0.2292	0	5.9428	0.132	0.3587	0.005	0.98	1958.3	29	1976.2	25.4	1967.5	19.5	100
SPL 3662	24.1	0.07	53.1	94.8	0.75	875.49	140	2.751	0.03	0.1197	0.00150	0.1928	0.01	6.0003	0.097	0.3635	0.003	0.97	1952	21.9	1998.8	16.1	1975.9	14	101
SPL 3662	10.1	0.03	153.1	283.5	0.69	2559.53	564	2.7461	0.02	0.1215	0.00140	0.1626	0	6.0996	0.093	0.3642	0.003	0.97	1978.1	20.3	2001.8	13.6	1990.2	13.6	100
SPL 3662	106.1	0.54	53.2	100.2	0.39	849.7	213	2.7194	0.03	0.1336	0.00210	0.0878	0.02	6.7725	0.152	0.3677	0.005	0.98	2145.5	27.6	2018.7	22	2082.1	19.5	96
SPL 3662	47.1	0.14	63.2	120.3	0.69	1129.97	105	2.7175	0.02	0.1264	0.00160	0.1619	0.01	6.4131	0.098	0.368	0.003	0.89	2048.4	22.1	2019.9	14	2034.1	13.4	99
SPL 3662	58.1	0.54	85.9	170.9	0.75	1018.62	516	2.6848	0.02	0.1201	0.00140	0.1903	0.04	6.1662	0.078	0.3725	0.003	0.99	1957.2	19.7	2041	12.9	1999.7	11.8	102
SPL 3662	93.1	0.34	216.1	413.3	0.45	2987.38	514	2.6336	0.02	0.1582	0.00180	0.0914	0	8.2839	0.106	0.3797	0.002	0.98	2436.8	19.2	2074.9	10.3	2262.6	11.8	91
SPL 3662	62.1	0.16	41.2	64.7	1.29	560.98	75.8	2.6049	0.02	0.1212	0.00160	0.3051	0.01	6.4151	0.101	0.3839	0.003	0.83	1973.9	23.9	2094.5	14.9	2034.3	13.9	102
SPL 3662	44.1	0.04	44.6	81.7	0.62	871.07	208	2.5867	0.02	0.1201	0.00160	0.1329	0.01	6.4045	0.101	0.3866	0.003	0.98	1958.4	23.7	2107	15.5	2032.9	13.8	103
SPL 3662	66.1	0.38	115.6	222.6	0.83	1390.3	608	2.5803	0.01	0.117	0.00160	0.1687	0.03	6.252	0.09	0.3875	0.002	0.97	1910.9	25.3	2111.4	9.7	2011.8	13.2	104
SPL 3662	64.1	0.37	66.6	123.5	0.41	1151.62	175	2.5661	0.01	0.1253	0.00180	0.0926	0	6.7322	0.106	0.3897	0.002	0.97	2032.9	25.8	2121.5	10.5	2076.9	13.8	102
SPL 3662	12.1	0.18	121.7	219.9	0.29	1976.7	357	2.5526	0.02	0.1249	0.00150	0.0681	0	6.7453	0.108	0.3918	0.003	0.91	2027	20.8	2131	14.3	2078.6	14.1	102
SPL 3662	61.1	0.05	74.1	126.1	0.15	1436.32	408	2.458	0.02	0.1273	0.00160	0.0351	0.01	7.1425	0.11	0.4068	0.004	0.99	2061.5	21.4	2200.4	15.9	2129.4	12.8	103
SPL 3662	97.1	0.18	135.7	223.2	0.45	2293.19	509	2.4208	0.01	0.1434	0.00170	0.081	0.01	8.1689	0.116	0.4131	0.002	0.96	2268.9	20.3	2229	10.3	2249.9	13.2	99
SPL 3662	86.1	0.24	175	320.5	0.28	3092.83	2267	2.3664	0.01	0.1595	0.00220	0.042	0.01	9.2956	0.12	0.4226	0.003	0.99	2450.8	22.6	2272.2	11.7	2367.6	12.5	95
SPL 3662	68.1	0.16	80.5	130.4	0.76	1334.3	293	2.3495	0.01	0.1352	0.00160	0.1512	0	7.9315	0.097	0.4256	0.003	0.93	2166	20.8	2286	12	2223.3	11	102
SPL 3662	57.1	0.09	310.1	508.2	0.26	4931.72	709	2.3025	0.02	0.1384	0.00140	0.0546	0	8.2879	0.109	0.4343	0.003	0.96	2207.4	17.6	2325.1	14.8	2263	11.8	102
SPL 3662	92.1	0	182.5	286.6	0.5	2775.15	644	2.1854	0.01	0.1822	0.00210	0.0935	0.01	11.493	0.149	0.4576	0.003	0.9	2672.7	19	2428.9	12.1	2564	12.1	94
SPL 3662	90.1	0.79	65.9	98.9	0.74	1020	240	2.1692	0.01	0.1411	0.00160	0.1597	0.02	8.9717	0.107	0.461	0.003	0.99	2241.3	19.6	2444	12.2	2335.1	12	104
SPL 3662	83.1	0.07	199.3	307.7	0.32	3658.32	658	2.1344	0.01	0.167	0.00220	0.0678	0.01	10.7856	0.146	0.4685	0.003	0.17	2527.4	22.3	2477	13	2504.8	12.4	98
SPL 3662	76.1	0.48	42.1	59.9	0.67	620.36	125	2.1028	0.02	0.1831	0.00280	0.1424	0.01	12.0054	0.236	0.4756	0.004	0.95	2681.1	25.4	2507.9	19.3	2604.8	18.6	96
SPL 3662	55.1	0.21	104.3	145.6	0.58	1552.65	224	2.0957	0.02	0.1721	0.00190	0.1323	0	11.323	0.152	0.4772	0.004	0.98	2578.2	18.5	2515	16.9	2550.1	12.5	98
SPL 3662	13.1	0	50.8	59.9	1.43	791.65	242	2.0855	0.02																

PR-14

CPGeo - USP																	Dates					% conc			
Sample	Spot	f206c	Pb ppm	U ppm	Th/U	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	1s%	<sup>238</sup> U/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>208</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s%	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1s%	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	1s%	Rho	<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	1s abs	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U		1s abs	<sup>207</sup> Pb/ <sup>235</sup> U	1s abs
SPL 3663	13.1	1.84	15.1	166.2	0.8	182.69	137	16.4285	0.19	0.0539	0.001	0.244	0.299	0.452	0.01	0.0609	0.00070	0.87	364.9	38.3	380.9	4.2	378.7	6.5	100
SPL 3663	59.1	6.82	34.8	306.4	1.31	278.91	127	14.2978	0.13	0.0612	0.0011	0.233	0.074	0.5901	0.012	0.0699	0.00060	0.89	646	36.1	435.8	3.7	470.9	7.1	92
SPL 3663	5.1	0.68	36.4	348.6	0.56	551.77	207	12.7498	0.08	0.0561	0.0009	0.129	0.027	0.607	0.01	0.0784	0.00050	0.93	457.4	34.5	486.8	3.1	481.6	6.5	101
SPL 3663	38.1	0.69	22.6	189.3	0.55	309.39	153	12.0311	0.11	0.0583	0.0014	0.146	0.055	0.6678	0.015	0.0831	0.00070	0.98	539.8	51.6	514.7	4.4	519.3	9.1	99
SPL 3663	50.1	0.48	13.8	113.4	1.14	247.97	54.5	11.9869	0.08	0.0583	0.0015	0.235	0.037	0.6703	0.017	0.0834	0.00060	0.53	540.2	56	516.5	3.4	520.9	10.2	99
SPL 3663	31.1	3.98	44.5	443.6	0.57	537.89	120	11.7875	0.14	0.059	0.001	0.108	0.053	0.6899	0.012	0.0848	0.00100	0.99	566.3	36.9	524.9	5.9	532.7	7.1	98
SPL 3663	20.1	0.15	17.8	148.2	0.71	364.58	91.5	11.5847	0.09	0.0585	0.0016	0.181	0.013	0.6966	0.019	0.0863	0.00070	0.81	549.6	59.3	533.7	3.9	536.8	11.2	99
SPL 3663	57.1	1.74	20.9	199.9	0.09	360.08	133	11.5638	0.09	0.0592	0.0014	0.042	0.048	0.7055	0.019	0.0865	0.00070	0.94	573.4	53.2	534.7	3.9	542.1	10.9	98
SPL 3663	56.1	0.92	23.3	213.5	0.04	411.18	152	11.2895	0.08	0.0581	0.0011	0.012	0.017	0.7091	0.015	0.0886	0.00060	0.89	532	43	547.1	3.8	544.2	8.8	100
SPL 3663	19.1	0.95	15.2	126.7	0.63	244.51	98.3	10.9405	0.08	0.0603	0.0015	0.150	0.048	0.7601	0.019	0.0914	0.00070	0.88	614.7	55.2	563.8	4	574	11.2	98
SPL 3663	8.1	1.34	12.5	68.7	3.27	151.45	33.2	10.7977	0.32	0.0588	0.0021	0.834	0.025	0.7509	0.025	0.0926	0.00270	0.14	559.9	79.5	571	16.2	568.7	14.5	100
SPL 3663	39.1	0.89	28.1	181.7	1.17	436.42	159	9.7159	0.07	0.0607	0.0011	0.257	0.021	0.8609	0.016	0.1029	0.00080	0.84	627.3	37.7	631.5	4.6	630.6	8.7	100
SPL 3663	44.1	0.88	15.9	113.9	0.2	295.43	74	9.4113	0.1	0.06	0.0014	0.061	0.033	0.8794	0.021	0.1063	0.00120	0.9	604.6	49.5	651	6.7	640.7	10.9	101
SPL 3663	40.1	1.46	28.5	197.7	1.05	352.71	136	9.259	0.07	0.0601	0.0011	0.225	0.095	0.8956	0.015	0.108	0.00080	0.98	608.7	37.9	661.1	4.5	649.4	8	101
SPL 3663	41.1	8.9	55.6	303.8	0.72	479.6	141	8.9856	0.07	0.0719	0.0011	0.163	0.067	1.1029	0.02	0.1113	0.00090	0.99	982.4	30.3	680.2	5.3	754.7	9.1	90
SPL 3663	42.1	0.84	18.4	128.4	0.35	337.52	83.4	8.9418	0.08	0.0632	0.0013	0.086	0.016	0.974	0.019	0.1118	0.00090	0.41	713.7	44.2	683.4	5.5	690.5	10	98
SPL 3663	9.1	2.8	8.9	65.7	0.39	157.97	97	8.4388	0.2	0.0675	0.0024	0.086	0.101	1.1025	0.04	0.1185	0.00280	0.95	852.5	73.5	721.9	16.1	754.5	19.6	95
SPL 3663	23.1	0.82	53.3	356.9	0.46	973.97	208	8.4076	0.06	0.0629	0.0009	0.100	0.019	1.0323	0.017	0.1189	0.00080	0.99	706.4	30.1	724.5	4.6	720.1	8.3	100
SPL 3663	28.1	6.84	37.2	346	0.92	408.39	111	7.8827	0.07	0.0659	0.0011	0.109	0.044	1.1525	0.017	0.1269	0.00120	0.99	802.8	35.4	769.9	6.8	778.4	9.4	98
SPL 3663	21.1	0.57	42.9	270.2	0.34	672.44	335	7.5316	0.05	0.0685	0.0011	0.067	0.058	1.2548	0.02	0.1328	0.00090	0.98	885	35.7	803.7	5	825.6	9.3	97
SPL 3663	26.1	2.9	23.8	128.7	1.01	342.27	339	7.411	0.14	0.0585	0.0015	-934.429	9667.380	1.0876	0.04	0.1349	0.00250	0.53	547.1	27.2	816	13.4	747.4	11.4	109
SPL 3663	33.1	0.38	26.3	127.8	0.26	510.45	56.7	6.2304	0.05	0.0728	0.0013	0.060	0.012	1.6106	0.025	0.1605	0.00130	0.79	1007.8	37.8	959.6	7.4	974.3	9.7	98
SPL 3663	34.1	0.72	24.9	109.7	0.61	400.3	120	5.7156	0.04	0.0735	0.0014	0.105	0.042	1.7727	0.027	0.175	0.00130	0.99	1027.4	39.5	1039.4	7.2	1035.5	10.8	100
SPL 3663	6.1	3.46	7.8	27.8	1.8	98.58	26.7	5.6756	0.06	0.0731	0.0029	0.433	0.078	1.7755	0.069	0.1762	0.00190	0.77	1016.3	78.6	1046.1	10.4	1036.5	25.1	100
SPL 3663	36.1	0	15.1	45.3	1.69	226.85	18.1	5.0391	0.05	0.0802	0.0021	0.424	0.024	2.1949	0.053	0.1984	0.00180	0.63	1202.4	53.7	1167	9.6	1179.4	16.9	98
SPL 3663	37.1	0.5	31.8	104.4	1.61	426.18	105	4.8167	0.03	0.0782	0.0014	0.315	0.010	2.2394	0.033	0.2076	0.00150	0.89	1152.7	36.7	1216.1	8	1193.5	10.9	101
SPL 3663	4.1	1.53	44.6	160.9	1.09	621.81	67.7	4.7838	0.03	0.0791	0.0011	0.249	0.032	2.2797	0.035	0.209	0.00130	0.99	1174.5	27.9	1223.7	7.2	1206	10.5	101
SPL 3663	35.1	2.39	10.7	31.5	1.26	174.38	24.4	4.2788	0.05	0.0893	0.0029	0.248	0.044	2.8776	0.067	0.2337	0.00300	0.86	1410.6	64.6	1353.9	15.8	1376.1	19.2	98
SPL 3663	16.1	0.19	47	123	0.45	853.15	149	3.535	0.04	0.1118	0.0012	0.101	0.009	4.3605	0.064	0.2829	0.00280	0.97	1828.8	20.2	1605.9	14.2	1704.9	12.2	94
SPL 3663	15.1	0.19	81.2	209.2	0.53	1557.27	208	3.5069	0.03	0.0977	0.0011	0.121	0.019	3.8426	0.055	0.2852	0.00260	0.99	1581.3	20.5	1617.3	13.2	1601.7	12	100
SPL 3663	7.1	3.62	15.6	39	0.59	236.14	251	3.4936	0.1	0.1208	0.0039	0.016	0.122	4.7667	0.159	0.2862	0.00790	0.9	1967.7	72.9	1622.7	36.7	1779	31.3	91
SPL 3663	55.1	0.79	94.6	220.5	0.92	1135.5	626	3.2172	0.02	0.1085	0.0013	0.168	0.023	4.648	0.065	0.3108	0.00200	0.99	1773.6	21.3	1744.8	9.8	1757.9	11.6	99
SPL 3663	49.1	0.11	136.7	215.9	2.63	1715.91	345	3.0692	0.02	0.1119	0.0013	0.600	0.032	5.029	0.058	0.3258	0.00180	0.96	1831.2	20.2	1818.1	9	1824.2	9.8	99
SPL 3663	17.1	0.5	161.4	319.1	1	2240.42	704	3.0248	0.02	0.1101	0.0016	0.224	0.020	5.0179	0.074	0.3306	0.00210	0.99	1800.8	26.1	1841.3	10.4	1822.3	12.7	101
SPL 3663	48.1	0.19	55.3	96.9	1.56	778.13	186	2.9544	0.02	0.1139	0.0014	0.358	0.037	5.3163	0.071	0.3385	0.00190	0.96	1862.7	21.6	1879.4	8.9	1871.5	11.2	100
SPL 3663	12.1	0.27	78.1	142.3	1.33	1067.95	682	2.7415	0.03	0.1176	0.0012	0.268	0.074	5.9128	0.084	0.3648	0.00350	0.99	1919.6	18.7	2004.7	16.4	1963.1	12.2	102
SPL 3663	51.1	1.28	58.3	117.1	1.03	731.66	661	2.7311	0.02	0.1109	0.0013	-2777.699	23570.236	5.6008	0.081	0.3662	0.00240	0.93	1814.9	23.2	2011.3	11.7	1916.2	12.2	104
SPL 3663	52.1	0.2	111.5	203.9	0.76	1585.77	537	2.6869	0.02	0.1124	0.0013	0.180	0.058	5.7671	0.08	0.3722	0.00230	0.99	1838.4	21.4	2039.6	10.8	1941.5	12.1	105
SPL 3663	58.1	1.65	94.8	159.5	0.65	963	281	2.278	0.02	0.1751	0.0019	0.136	0.013	10.6003	0.121	0.439	0.00330	0.99	2607.3	17.7	2346.1	15.1	2488.7	11.1	94
SPL 3663	29.1	0.91	6.5	11.8	1.09	113.47	83.6	2.2299	0.04	0.1214	0.0033	-14492.515	123996.426	7.508	0.182	0.4485	0.00830	0.01	1977.3	53.7	2388.4	39.1	2173.9	23.7	109
SPL 3663	54.1	0.2	125.8	184.3	0.73	1773.09	409	2.0172	0.01	0.1676	0.0019	0.123	0.009	11.4554	0.141	0.4957	0.00290	0.99	2533.8	18.7	2595.4	12.7	2561	12.3	101
SPL 3663	53.1	0.42	71.8	101	0.81	865.26	454	1.9133	0.01	0.1598	0.0021	0.164	0.106	11.5189	0.156	0.5227	0.00320	0.99	2454	20.3	2710.5	13.7	2566.1	12.7	105
SPL 3663	25.1	0.06	71.7	51.4	3.54	864.95	84.5	1.5701	0.01	0.2333	0.003	0.721	0.025	20.4881	0.311	0.6369	0.00510	0.95	3074.9	20.7	3176.8	20.1	3114.7	14.7	101
SPL 3663	2.1	1.81	21.1	20	0.48	361.33	227	1.429	0.01	0.226	0.0026	0.098	0.124	21.8108	0.317	0.6998	0.00500	0.87	3024.2	19.5	3419.9	19.3	3175.3	14.5	107