



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CARACTERIZAÇÃO DA TITANITA KHAN RIVER COMO UM
MATERIAL DE REFERÊNCIA DE U-Pb E ELEMENTOS TRAÇOS PARA
LA-ICP-MS

Ariela Oliveira Mazoz

MONOGRAFIA nº 344

Ouro Preto, dezembro de 2019

**CARACTERIZAÇÃO DA TITANITA KHAN RIVER COMO
UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE U-Pb E ELEMENTOS
TRAÇOS PARA LA-ICP-MS**



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitora

Prof.^a Dr.^a Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitora de Graduação

Prof.^a Dr.^a Tânia Rossi Garbin

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. Issamu Endo

Vice-Diretor

Prof. Dr. Hernani Mota Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Prof. Dr. Marco Antônio Fonseca

MONOGRAFIA

Nº 344

CARACTERIZAÇÃO DA TITANITA KHAN RIVER COMO UM MATERIAL DE REFERÊNCIA DE U-PB E ELEMENTOS TRAÇOS PARA LA-ICP-MS

Ariela Oliveira Mazoz

Orientador

Prof. Dr. Ricardo Scholz

Co-Orientadora

Lorena Cristina Martins

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2019/2.

OURO PRETO

2019

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

Direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

Revisão geral: Max Nalon Mendes

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

M476c Mazoz, Ariela Oliveira .

Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb e elementos traços para LA-ICP-MS. [manuscrito] / Ariela Oliveira Mazoz. - 2020.

60 f.: il.: color., tab., mapa. (Série: 344)

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Augusto Scholz Cipriano.

Coorientadora: Profa. Ma. Lorena Cristina Martins.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas.

1. Silicatos. 2. Espectometria. 3. Geocronologia. I. Cipriano, Ricardo Augusto Scholz. II. Martins, Lorena Cristina. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

<http://www.sisbin.ufop.br>

Ficha de Aprovação

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

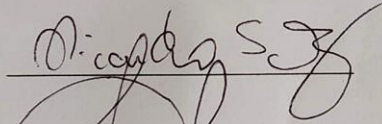
TÍTULO: Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb e elementos traços para LA-ICP-MS

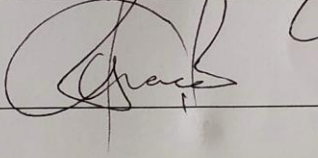
AUTORA: ARIELA OLIVEIRA MAZOS

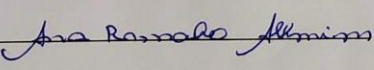
ORIENTADOR: Prof. Dr. Ricardo Augusto Cipriano Scholz

Aprovada em: 27 de novembro de 2019

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Ricardo Augusto Cipriano Scholz  _____ DEGEO/UFOP

Prof. Dr. Leonardo Martins Graça  _____ DEGEO/UFOP

MSc. Ana Ramalho Alkmim  _____ DEGEO/UFOP

Ouro Preto, 27/11/2019

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a minha mãe Maria Lúcia e meu pai Eli pelo incentivo e apoio para chegar até aqui e por sempre terem acreditado no meu potencial. À minha avó por todo o carinho e conforto que deixaram boas lembranças, meu irmão Uriel e familiares por sempre me apoiarem. E aos meus amigos de Belo Horizonte que estiveram sempre comigo.

Ao Cristiano por todo o apoio, incentivo, paciência e amizade que me ajudou a traçar esse caminho e concluir mais uma fase da minha vida.

Aos meus orientadores Ricardo Scholz e Lorena Martins pela confiança e ensinamento.

Ao LOPAG pela experiência, aprendizado, bons momentos e discussões que me fizeram ir além do que só a graduação tinha a me proporcionar.

À empresa GEOSOL pelos ensinamentos adquiridos durante o período de estágio e toda experiência.

Aos meus amigos da geologia, aos que fiz em Ouro Preto e minha amada República Cafófo por toda irmandade que construímos ao longo de todos esses anos.

À Universidade Federal de Ouro Preto pelo ensino público de qualidade e à Fundação Gorceix pela bolsa de iniciação científica e apoio durante toda a graduação.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ix
SUMÁRIO	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvii
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 LOCALIZAÇÃO.....	1
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.4 JUSTIFICATIVA	3
1.5 MATERIAIS E MÉTODOS	3
1.5.1 Revisão bibliográfica.....	3
1.5.2 Preparação das amostras e métodos analíticos	4
1.5.3 Desenvolvimento da monografia	6
2 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	7
2.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO.....	7
2.1.1 O Orógeno Damara.....	7
2.1.2 Mineralização dos pegmatitos	8
3 ESTADO DA ARTE	11
3.1 INTRODUÇÃO.....	11
3.2 GEOCRONOLOGIA U-Pb.....	11
3.2.1 Introdução	11
3.2.2 O mecanismo de decaimento U e Th para Pb.....	12
3.2.3 O digrama Tera-Wasseburg.....	13
3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A DIFUSÃO DE Pb	14
3.3.1 Introdução	14
3.3.2 Temperatura de fechamento do sistema U-Pb	15
3.3.3 Entrada de Pb comum no sistema U-Pb na Titanita.....	15
3.4 O SISTEMA ISOTÓPICO Sm-Nd.....	16
3.5 TITANITAS UTILIZADAS COMO MATERIAL DE REFERÊNCIA.....	16
3.5.1 Titanita MKED1	16
3.5.2 Titanita OLT-1.....	17
3.5.3 Titanita BLR-1.....	19

3.5.4 Titanita BLR-2 (SHRIMP).....	17
4 RESULTADOS.....	19
4.1 AVALIAÇÃO DAS TITANITAS COMO MATERIAL DE REFERÊNCIA	19
4.1.1 Titanita Khan River.....	19
4.1.2 Titanita Bear Lake.....	19
4.2 IMAGEAMENTO VIA BACKSCATTER (BSE)	19
4.3 COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS	21
4.4 IDADE ISOTÓPICA DE U-Pb.....	24
5 DISCUSSÕES.....	31
5.1 O POTENCIAL DAS TITANITAS KHAN RIVER E BEAR LAKE COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	31
5.2 IDADE DO PEGMATITO KHAN RIVER.....	32
6 CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

INDÍCE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização da área de estudo	2
Figura 1.2 - Comparação entre os grãos de titanitas	4
Figura 2.1 - Domínios geológicos da região do Orógeno Damara.....	8
Figura 2.2 - Afloramento do pegmatito Khan River	9
Figura 3.1 - Representação dos índices de pesquisas geocronológicas.....	12
Figura 3.2 - Diagrama Tera-Waseeburg.....	14
Figura 4.1 - Imagem de <i>backscatter electron</i> (BSE) dos fragmentos da titanita Khan River.....	20
Figura 4.2 - Imagem de <i>backscatter electron</i> (BSE) dos fragmentos da titanita Bear Lake.....	21
Figura 4.3 - Padrões de ETR normalizados pelo condrito das titanitas deste estudo.....	22
Figura 4.4 - Resultados das idades obtida no LA-SF-ICP-MS	26
Figura 4.5 - Resultados das idades obtida no LA-MC-ICP-MS.....	29
Figura 5.1 - Mineralização das titanitas Khan River.....	33

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 - Média da concentração dos elementos traços das titanitas estudadas representadas em ppm.....	23
Tabela 4.2 - Resumo dos dados de U-Pb realizados no LA-SF-ICP-MS para as titanitas OLT1, MKED, BLR-1, Khan River.	25
Tabela 4.3 - Resumo dos dados de U-Pb realizados no LA-MC-ICP-MS para as titanitas Khan River, Bear Lake e MKED.....	28

Resumo

Estudos relacionados à datação de U-Pb em minerais como zircão, apatita e titanita utilizando Laser Ablation-Multiple Collector-Couples Plasma Mass Spectrometry (LA-MC-ICP-MS) contribuem para o entendimento de numerosos processos geológicos. Nesta pesquisa, a textura mineralógica, a composição isotópica de U-Pb e o teor de elementos traços na titanita Khan River são descritos. A titanita analisada pertence a um pegmatito localizado na região costeira do deserto da Namíbia, próximo à mina de cobre Khan, nordeste de Swakopmund. Várias amostras deste mineral foram coletadas e avaliadas como um potencial material de referência para datações de U-Pb via LA-ICP-MS. Os fragmentos mais cristalinos e homogêneos foram coletados e separados para serem realizados os testes de abrasão química, através do tratamento térmico realizado na mufla a 850°C, seguido do ataque ácido com concentrações de 0,1 e 0,05 ml de ácido fluorídrico HF. Os fragmentos tratados foram preparados em um *mount* com os cristais originais sem abrasão química para analisar os elementos traços e os isótopos de U-Th-Pb. Os resultados de imageamento via *backscatter* mostraram que o procedimento de abrasão química limpou a maioria das porções não cristalinas e fraturadas dos cristais. As áreas que permaneceram preservadas dos fragmentos abradidos ficaram limpas e translúcidas, como se a estrutura cristalina tivesse se restituído durante o tratamento térmico. Os resultados das análises de LA-ICP-MS mostram que a titanita Khan River é homogênea em termos de elementos traços e composição isotópica e é um material de referência adequado para datações de U-Pb de titanitas. As idades de 518 Ma, com seus devidos erros, datadas no LA-ICP-MS são idênticas às idades publicadas via ID-TIMS e SHRIMP dos outros pegmatitos da região, incluindo a idade do depósito de cobre de Khan.

Palavras chave: Titanita Khan River, LA-ICP-MS, Abrasão Química.

Abstract

Studies focused on U-Pb age dating in minerals like zircons, apatite and titanite using LA-MC-ICP-MS (Laser Ablation-Multiple Collector-Couples Plasma Mass Spectrometry) contribute to the understanding of a wide range of geological processes. In this research, the mineral texture, the U-Pb isotopic composition, and trace element content of the Khan River are described. The titanite belong to a pegmatite from the Namib Coastal Desert, in Namibia, located close to the Khan copper mine, northeast of Swakopmund. Several samples of this mineral were collected and assessed as potential reference material for U-Pb LA age dating. The most crystalline and homogeneous grains were handpicked, and separated for chemical abrasion treatment, with thermal annealing at 850°C on a muffle furnace followed by 0,1 and 0,05 ml HF acid etching. The abraded fragments were prepared on a mount with grains without chemical abrasion and were analyzed for trace elements and U-Th-Pb isotopes. Results of optical and backscatter imaging shows that the chemical abrasion have cleared much of the noncrystalline and fractured areas of the grains. The preserved areas of the abraded grains are clean and, translucent: it is likely that their crystalline structure recovered well during the thermal annealing. The results of LA ICP MS analyses shows that the Khan River titanite is homogeneous in term of trace elements and isotopic composition and is potentially a good reference material for U-Pb age dating of titanite. The LA-ICP-MS ages of 517 Ma are identical within error to previously published ID-TIMS and SHRIMP ages for other pegmatites in the area, including the age of the Khan copper deposit.

Key words: Khan River, LA-ICP-MS, Chemical Abrasion

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Minerais como o zircão, titanita e apatita são utilizados para a datação geocronológica das rochas baseado no decaimento radioativo de elementos químicos como U, Pb e Th. Entretanto, a titanita apresenta porções de Pb comum que interferem em uma aquisição de dados com uma idade concordante (Simonetti *et al.* 2006). Este mineral é abundante em fases ígneas, metamórficas e hidrotermais, registrando um histórico específico de pressão e temperatura que formaram a rocha, de acordo com as texturas e a mineralogia do grão (Carswell *et al.* 1996; Frost *et al.* 2001; Piccoli 2000). A titanita Khan River, apresentada neste trabalho, pode ser utilizada como um material de referência de U-Pb para datação e estudo de eventos metamórficos, baseado no tempo de resfriamento de uma rocha após a sua formação.

Neste trabalho, pretende-se apresentar os processos de tratamento térmico e abrasão química que foram realizados com o intuito de limpar as áreas danificadas e fraturadas e homogeneizar as porções dos fragmentos, por meio de uma lavagem ácida no cristal de titanita, removendo essas regiões. Além disso, pretende-se analisar as idades encontradas da titanita Khan River e comparar com os dados da literatura da titanita Khan, que é um padrão que não está sendo mais distribuído aos laboratórios, com a idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 518 ± 2 Ma (Kinny *et al.* 1994) e idades similares de outros estudos, variando entre 519 a 522 Ma (Spandler *et al.* 2016; Heaman *et al.* 2009).

Após os tratamentos químicos e térmicos, o material de referência Khan River foi datado, utilizando as técnicas de *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICP-MS), medindo a quantidade de Pb radiogênico nas amostras e as razões de U-Pb. Além disso, também foi analisado o teor de elementos traços nas amostras. Dessa forma, esse trabalho permitirá a criação de um material de referência para ser utilizado nas pesquisas sobre a evolução da Terra.

1.2 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo se localiza no deserto da Namíbia, em um pegmatito situado próximo à mina de cobre Khan, a nordeste de Swakopmund, na costa do sudoeste da África (Sohnge *et al.* 1939). A mina se encontra na região central do Orógeno Damara próxima ao rio Khan, nas coordenadas 22° 30' 29" Sul, 14° 59' 30" Leste, na cidade de Arandis, na região de Erongo. A figura 1.1 abaixo representa a localização da região da mina de cobre Khan, próximo ao local de coleta das amostras da titanita Khan River.

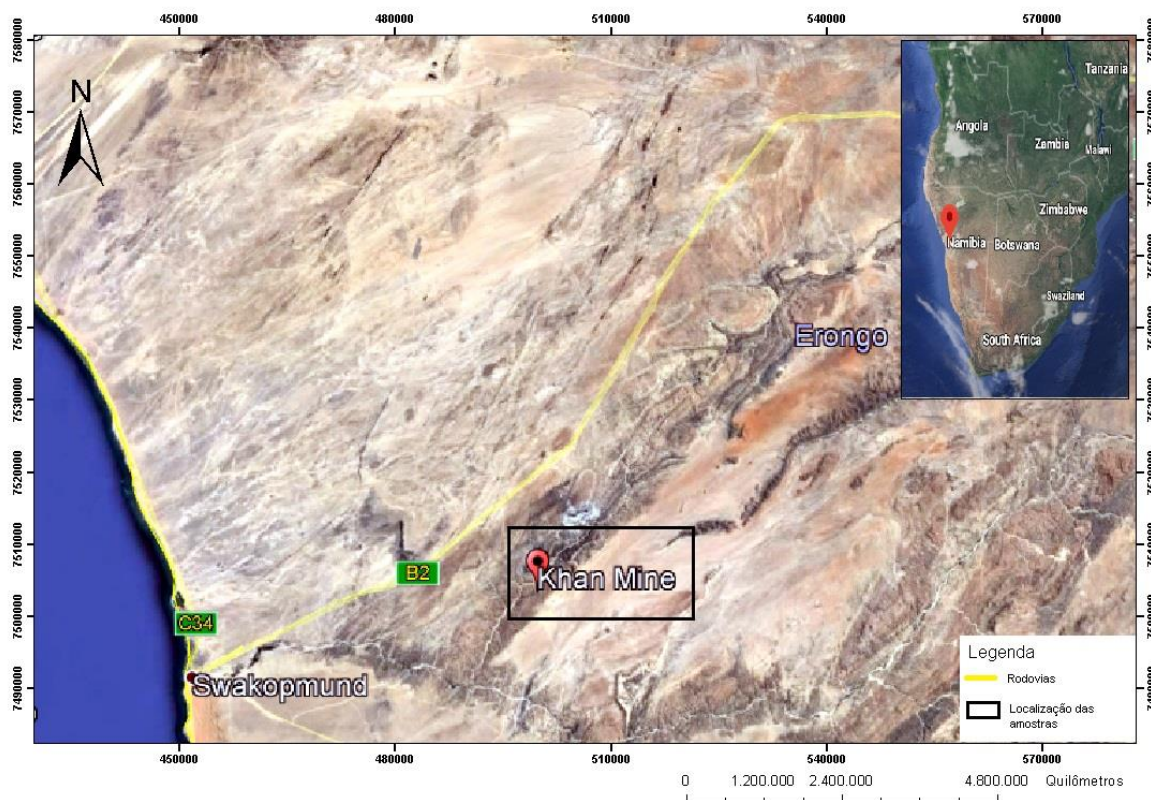


Figura 1.1: Mapa de localização da região onde foram extraídos os grãos de titanita da mina de cobre Khan na Namíbia, sudoeste da África.

1.3 OBJETIVOS

Neste trabalho, buscou-se desenvolver um material de referência com áreas mais homogêneas, por meio da técnica de abrasão química, que elimina as porções fraturadas e as zonas com perda de Pb, através do ataque químico feito com ácido fluorídrico (HF) e nítrico (HNO₃). Esse experimento auxilia na aquisição de um bom dado isotópico, contribuindo nas pesquisas que utilizam titanita para o estudo da idade do resfriamento das rochas e eventos metamórficos de fácies anfíbolito. Dessa forma, este estudo apresenta como objetivo o desenvolvimento de um material de referência de titanita para datações U-Pb via LA-ICP-MS, proveniente da Namíbia, com o foco em:

- 1- Aprimorar a técnica de abrasão química para gerar um material de referência mais homogêneo e cristalino;
- 2- Caracterizar os grãos por técnicas de imageamento de Backscatter;
- 3- Caracterização isotópica das titanitas via LA-ICP-MS.

1.4 JUSTIFICATIVA

A datação geocronológica, utilizando os isótopos radioativos, necessita de um grande fornecimento de cristais a serem datados via LA-ICP-MS, pois é uma técnica destrutiva que realiza furos a *laser* nos grãos para medir o decaimento radioativo dos elementos químicos. Os padrões primários e secundários podem ser utilizados para se efetuar uma correção das análises e para realizar um controle de qualidade, respectivamente.

A demanda por padrões é elevada e, considerando a utilização das titanitas para datação de rochas e análises de eventos metamórficos, torna-se necessária a reposição e distribuição desse material de referência para o Brasil e outros laboratórios internacionais. O padrão de titanita Khan não é distribuído mais nos setores de pesquisas, por isso, o desenvolvimento do material de referência da titanita Khan River irá proporcionar uma nova fonte de material para os estudos de datações isotópicas. Além disso, o desenvolvimento de um novo padrão mais homogêneo ocasionará em um melhor resultado de uma pesquisa com dados mais precisos.

Este estudo propõe o desenvolvimento de um novo material de referência mais homogêneo a ser utilizado nas técnicas de datação U-Pb via LA-ICP-MS, apresentando novos dados isotópicos de U-Pb e de elementos traços da titanita Khan River, proveniente da Namíbia, África do Sul. Juntamente com a titanita Khan River, serão testados alguns materiais de referência internacional (MKED - Spandler *et al.* 2016, BLR-1 Aleinckof *et al.* 2007, OLT1- Kennedy *et al.* 2010) e outros de referências internas do laboratório (Bear Lake – Ontário, BLR-2 - SHRIMP).

Assim, percebe-se a necessidade de desenvolver e fornecer este novo material de referência com o intuito de reabastecer a demanda de padrões e aprimorar os dados isotópicos nas pesquisas que utilizam esses métodos.

1.5 MATERIAIS E MÉTODOS

1.5.1 Revisão bibliográfica

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas várias pesquisas em artigos relacionados às concentrações de elementos traços nas titanitas e à datação U-Pb em padrões de titanitas associados às técnicas em SHRIMP e ID-TIMS para comparar as idades obtidas com as do LA-ICP-MS. Além disso, foram estudadas técnicas de abrasão química e tratamento térmico realizadas anteriormente em zircões e testadas neste estudo nas titanitas, buscando a melhor forma de encontrar os valores adequados das concentrações químicas e temperatura para recuperar a estrutura cristalina do grão e realizar uma limpeza das áreas com chumbo comum e com perda de chumbo.

1.5.2 Preparação das amostras e métodos analíticos

Foram utilizados vários fragmentos de cristais de titanita de um pegmatito, fraturados em tamanhos de 0,1 e 0,5 cm (Figura 1.2) para serem desenvolvidos como um material de referência para datação U-Pb. A seleção dos fragmentos baseou-se na catação dos minerais mais transparentes e menos fraturados.

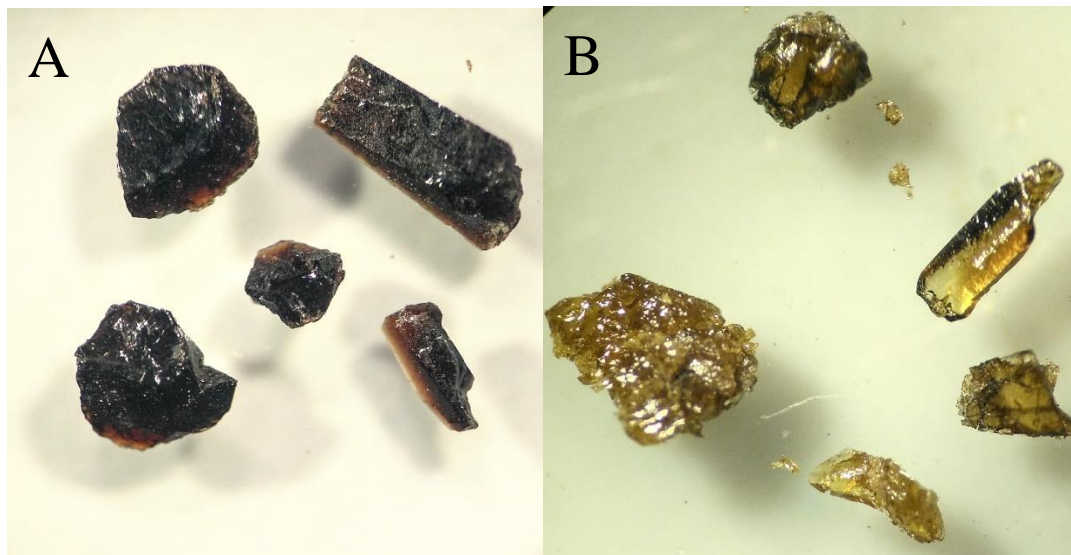


Figura 1.2: Comparação entre os cristais de titanita: (A) cristais originais de cor marrom avermelhada antes do tratamento térmico e da abrasão química; (B) cristais amarelados corroídos após os procedimentos, representando uma mudança na cor e a eliminação das porções danificadas e fraturadas.

Para realizar as análises químicas e isotópicas, foi utilizado o Laboratório de Preparação de Amostras para Geocronologia (LOPAG), o Laboratório de Geoquímica e o Laboratório de Microanálises da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Os fragmentos passaram por tratamentos térmicos e de abrasão química para, posteriormente, serem montados em pastilhas, polidos e fazer imageamento de *backscatter* e medidas isotópicas via LA-ICP-MS.

1.5.2.1 Abrasão química

Amostras da titanita Khan River passaram por um tratamento térmico em uma temperatura de 850°C em um cadinho de porcelana durante 60h. Os fragmentos analisados foram colocados em tubos de Teflon em um mufla para sofrerem o ataque ácido, no micro-ondas ETHOS 1 de 1500W.

O primeiro experimento foi realizado com a concentração de 0,1 ml de ácido fluorídrico (HF) e 3,95ml 1:1 ácido nítrico (HNO₃) + água Milli-Q (H₂O). O processo seguiu duas etapas: a primeira durou 10 minutos em 175°C e 120 bar e o segundo durou 10 minutos em 60°C a 120 bar. Nessas condições de temperatura e tempo, ocorreu a dissolução total de todos os fragmentos.

No segundo experimento, foi utilizada a concentração de 0,05 ml de ácido fluorídrico (HF) e 3,975ml 1:1 ácido nítrico (HNO₃) + água Milli-Q (H₂O). O teste seguiu as mesmas condições de temperatura e tempo do procedimento anterior, entretanto, os grãos permaneceram preservados e cristalinos, porém com uma “carapaça” de corrosão de cor amarelada em volta do mineral. Os cristais que passaram por abrasão química foram lavados com HCl e água ultrapura Mili-Q, usando uma centrifuga e repetindo esse procedimento por cinco etapas. Ao finalizar, foram lavados com água deionizada e colocados para secar em uma estufa a 60°C por um dia.

Por último, no terceiro experimento, foi utilizada a concentração de 0,05 ml de ácido fluorídrico (HF) e 3,975ml 1:1 ácido nítrico (HNO₃) + água Milli-Q (H₂O). Entretanto, os padrões de tempo e temperatura foram alterados para 10 minutos em 90°C e 120 bar e o segundo durou 25 minutos em 60°C a 120 bar. Nessas condições, os fragmentos ficaram bem preservados, mantendo somente as porções mais homogêneas dos grãos, com uma coloração amarelada e mais cristalino (Figura 1.2). No final do experimento, os grãos foram lavados várias vezes apenas com água Milli-Q, pois o ácido clorídrico (HCl) também corroeu parte dos minerais. Por último, os fragmentos foram colocados para secar em uma estufa a 60°C por um dia.

1.5.2.2 Análises de backscatter

Após a abrasão química, os cristais de titanita foram separados e colocados em uma pastilha para serem polidos e imageados por *backscatter*. Essas imagens de elétron *backscatter* (BSE) foram adquiridas utilizando o microscópio scanner de elétrons JSM-6510 JEOL.

1.5.2.3 Datação de Titanita por Geocronologia U-Pb

Para analisar a homogeneidade dos elementos isotópicos do material de referência estudado, foram realizadas análises via LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Esta técnica tem como objetivo analisar os elementos traços, maiores e menores, além das idades encontradas pelas razões isotópicas.

Esse sistema de ablação apresenta um laser, um local de ablação e um sistema responsável por detectar os íons (Günther *et al.* 1999). A amostra recebe um gás carregador de Ar/He dentro de uma câmara hermética, onde sua superfície recebe o feixe de laser. Posteriormente, com um teor elevado de radiação adequado, a amostra será ablada, formando vapor, partículas e aglomerados que serão deslocados para o plasma do ICP-MS. Neste local, o material ablado será vaporizado, atomizado e ionizado, transmitindo os íons para uma região a vácuo que são direcionados para o analisador de massas, medidindo a razão isotópica por este sistema de leitura do decaimento radioativo.

Datação U-Pb via LA-MC-ICP-MS

Neste trabalho foi utilizado o LA-MC-ICP-MS (*Laser Ablation Multicolector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), em que o analisador de massa é do tipo multicoletor. O LA-MC-ICP-MS serve para datar minerais acessórios por meio do decaimento radioativo dos elementos químicos dentro de uma pequena resolução espacial do furo realizado pelo *laser*. Este equipamento contém um multi-coletor modificado associado aos recipientes de Faraday com múltiplos contadores de íons, que permitem a aquisição de um dado geocronológico exato em um pequeno tamanho de grão mineral ou amostra a serem estudados (Simonetti *et al.* 2006).

O MC-ICP-MS possui maior precisão das análises e apresenta um campo magnético fixo que permite a análise simultânea do intervalo de massa para alguma porcentagem específica da massa de interesse (entre 10 e 30%) a ser calculada (Moldovan *et al.* 2004). As análises foram realizadas no espectrômetro de massa *Finnigan Neptune* da Universidade Federal de Ouro Preto, utilizando o diâmetro do furo de 40 μm , frequência de 6 Hz, intensidade de 2 J/cm^2 e precisão analítica de 0,5-1%.

Datação U-Pb via LA-SF-ICP-MS

Outro instrumento utilizado foi o LA-SF-ICP-MS (*Laser Ablation Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), em que essa técnica se baseia na utilização de um campo magnético associado a outros instrumentos, como a fenda de entrada, o analisador eletrostático e a fenda de saída. O analisador eletrostático, colocado adiante do campo magnético, apresenta uma análise muito sensível, em que, com o estudo das massas, torna-se possível a redução de corrente elevada dos íons, medindo a energia apenas dos íons com a massa adequada. Este equipamento apresenta elevada precisão e um *background* muito baixo, o que reflete em um dado com alta precisão (Moldovan *et al.* 2004).

1.5.2.4 Redução dos dados

Os dados analisados pelo LA-SF-ICP-MS foram reduzidos no *Glitter Isoplot* com auxílio da ferramenta *Spreadsheet* para gerar os diagramas de concórdia e Tera-Wasserburg. Já os resultados obtidos pelo LA-MC-ICP-MS foram reduzidos utilizando o software *Saturn*.

1.5.3 Desenvolvimento da monografia

Após a revisão bibliográfica, a análise, coleta e interpretação dos dados, tornou-se viável a elaboração de uma monografia, estruturado na introdução, caracterizando a geologia regional e os métodos analíticos, seguido da apresentação e discussão dos resultados e conclusão.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

2.1 CONTEXTO GEOTECTÔNICO

As amostras estudadas neste trabalho, utilizadas para desenvolver um material de referência de titanita, são provenientes de um pegmatito próximo à mina de cobre Khan, localizada no deserto da Namíbia, próxima à cidade de Swakopmund. Neste capítulo será introduzido uma síntese da geologia regional da região da Namíbia e do Orógeno Damara onde são encontrados esses pegmatitos, dando ênfase no local onde foram encontradas as titanitas.

2.1.1 O Orógeno Damara

O sistema orogênico Pan-Africano passou por diversas fases de rift intracontinental, rompimento do continente, espalhamento, alteração no sentido do movimento das placas, eventos de subducção e colisão continental. Esses eventos formaram, no sudoeste da África, os orógenos costeiros Kaoko e Gariep e o Damara no interior do continente (Figura 2.1) (Miller *et al.* 2009). Esses cinturões se encontram em uma junção tríplice localizada próxima de Swakopmund, na Namíbia (Davies and Coward *et al.* 1982; Goscombe *et al.* 2003a; Goscombe *et al.* 2004; Miller *et al.* 2008; Frimmel *et al.* 2009).

Na porção oeste da Zona Central do Orógeno Damara, a base da sequência estratigráfica é representada pelo Complexo Metamórfico Mokolian Abbabis, formado por gnaisses deformados e metamorfizados (Lehtonen *et al.* 1996). As supracrustais são representadas pela Sequência Damara, em que a rocha mais antiga é representada pelo Grupo Nosib, composto por sedimentos clásticos finos a grossos de quartzitos feldpáticos, metagrauvas subordinadas e conglomerados, depositados durante a abertura do supercontinente Rodínia e metamorfizados durante o Neoproterozóico (Lehtonen *et al.* 1996; Stanistreet *et al.* 1991; Hoffman *et al.* 1996; de Kock *et al.* 2000; Gray *et al.* 2008; Miller *et al.* 2008).

A continuação dessa sequência deposicional é formada pelo Grupo Swakop, composto por grãos finos de carbonatos na base e rochas siliciclásticas no topo (Lehtonen *et al.* 1996; Stanistreet *et al.* 1991; Hoffman *et al.* 1996; de Kock *et al.* 2000; Gray *et al.* 2008; Miller *et al.* 2008). No topo da área de estudo da mina Khan, foram encontradas rochas como dolomitos, gnaisse calco-silicático, quartzito, conglomerado e biotita-cordierita-xisto (Jacob *et al.* 1974).

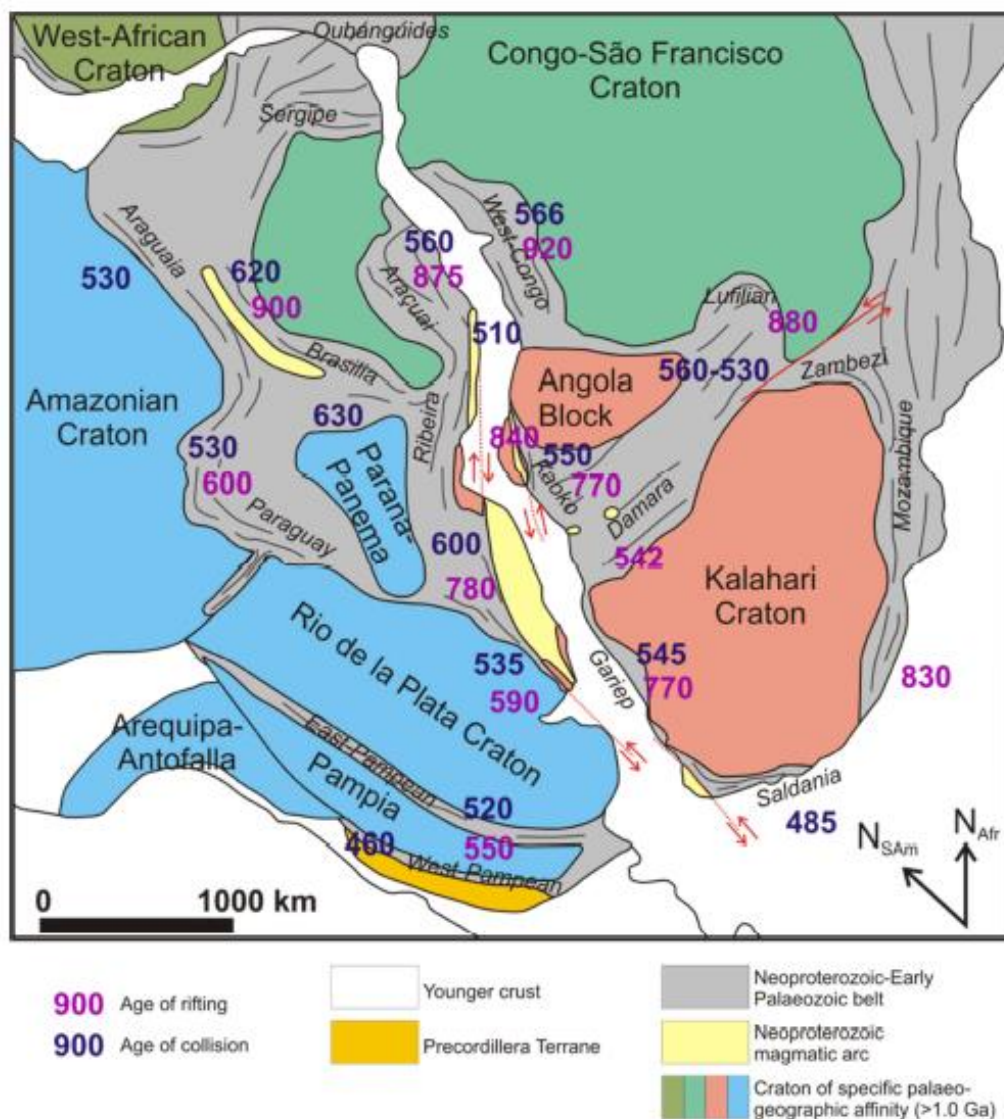


Figura 2.1 – Representação dos arcos magmáticos, cinturões neoproterozóicos e os crátons da região, evidenciando o Orógeno Damara no centro da figura (extraído e modificado de Ashworth *et al.* 2014).

2.1.2 Mineralização dos pegmatitos

Uma grande área da Namíbia apresenta sequências meta-sedimentares e intrusões magmáticas graníticas a granodioríticas do Orógeno Damara, representando a fase deposicional e orogênica desses eventos (Miller *et al.* 1992), durante o Neoproterozóico e Cambriano (Lehtonen *et al.*, 1996). Os pegmatitos e veios hidrotermais representam uma das características mais marcantes da Zona Central do Orógeno Damara (Smith *et al.* 1965). Esses corpos ígneos foram formados e modificados durante uma complexa evolução magmática e hidrotermal em 514-468 Ma. Os pegmatitos e veios de quartzo intrudiram, predominantemente, rochas da Sequência Damara e o Complexo Metamórfico Mokolian Abbabis (Lehtonen *et al.*, 1996). Esses pegmatitos são marcados por quartzo fumê, microclina rosada e

biotita com pequenas inclusões euédricas de uraninita, além de mineralizações de cobre em outras amostras. Algumas rochas semelhantes que apresentam baixo quantidade de biotita contém monazita com elevado teor de Th (Sohnge *et al.* 1939).

O padrão de titanita Khan (Heaman *et al.* 2009) foi amostrado diretamente da mina de cobre Khan. Este mineral foi extraído de pegmatitos marcados por um complexo processo de diferenciação que reflete os diferentes estágios de cristalização magmática, iniciando por uma fase granítica, seguida da pegmatítica e hidrotermal (Sohnge *et al.* 1939). A mineralogia é predominantemente composta por carbonatos silicáticos que foram substituídos posteriormente por sulfetos como pirita, esfalerita, calcopirita e calcocita durante o processo de assimilação, em que, os fluidos hidrotermais dissolveram o carbonato e cristalizaram titanita, apatita e piroxênio diopsídico (Sohnge *et al.* 1939).

Neste estudo foi amostrado um novo conjunto de titanitas extraídas de pegmatitos próximos à mina de cobre Khan (Figura 2.2). Esse novo material de referência será tratado como titanita Khan River. A partir das análises será verificado se a Khan River apresenta a mesma idade da Khan, além da investigação da idade de cristalização dos pegmatitos.

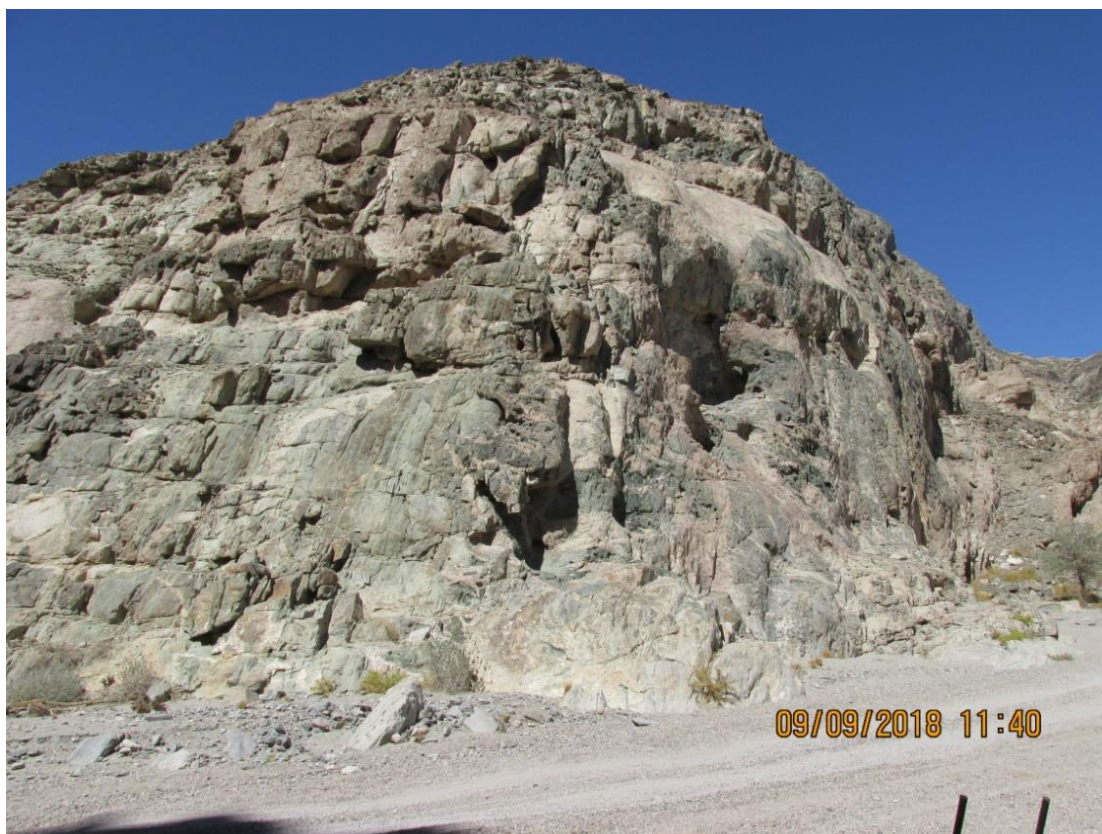


Figura 2.2: Afloramento onde se encontra o pegmatito Khan River à nordeste da mina de cobre Khan (Coordenadas: 22°32.921 'S e 14° 59.920 'E).

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo referente ao estado da arte, será feita uma contextualização sobre a geocronologia U-Pb, o conceito de perda de chumbo nos cristais, além do desenvolvimento de padrões de titanitas Khan tratados e análises dos elementos traços.

3.2 GEOCRONOLOGIA U-Pb

3.2.1 Introdução

A datação U-Pb é um dos métodos mais utilizados para a datação isotópica, utilizando principalmente minerais acessórios de zircão, titanita, monazita e apatita. Essa técnica desenvolvida no ICP-MS tem sido realizada há décadas, buscando se aprimorar para realizar a datação geocronológica dos minerais, se tornando um dos métodos mais requeridos para a datação isotópica.

O elemento Pb é encontrado na natureza na forma de quatro isótopos, ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , e ^{208}Pb , em que os três últimos são advindos do decaimento isótopos ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente. Devido ao elevado teor de U na em minerais como zircão, titanita, monazita, apatita, o estudo do decaimento radioativo natural desse elemento químico tornou-se possível para desenvolver a técnica de datação U-Pb (Santos *et al.*, 2015).

Para realizar uma análise utilizando espectrômetros de massa, não é necessário um grande volume de amostra e, isso tornou-se possível, a partir do desenvolvimento dessa técnica aplicada à geocronologia desde 1960 (Santos *et al.* 2015). A utilização desse sistema permite determinar o tempo geológico de formação das rochas, o dinamismo tectônico da litosfera terrestre e a variação da geografia dos supercontinentes ao longo de vários anos. Assim, de acordo com a Figura 3.1, é possível observar o crescimento das pesquisas envolvendo a datação de U-Pb.

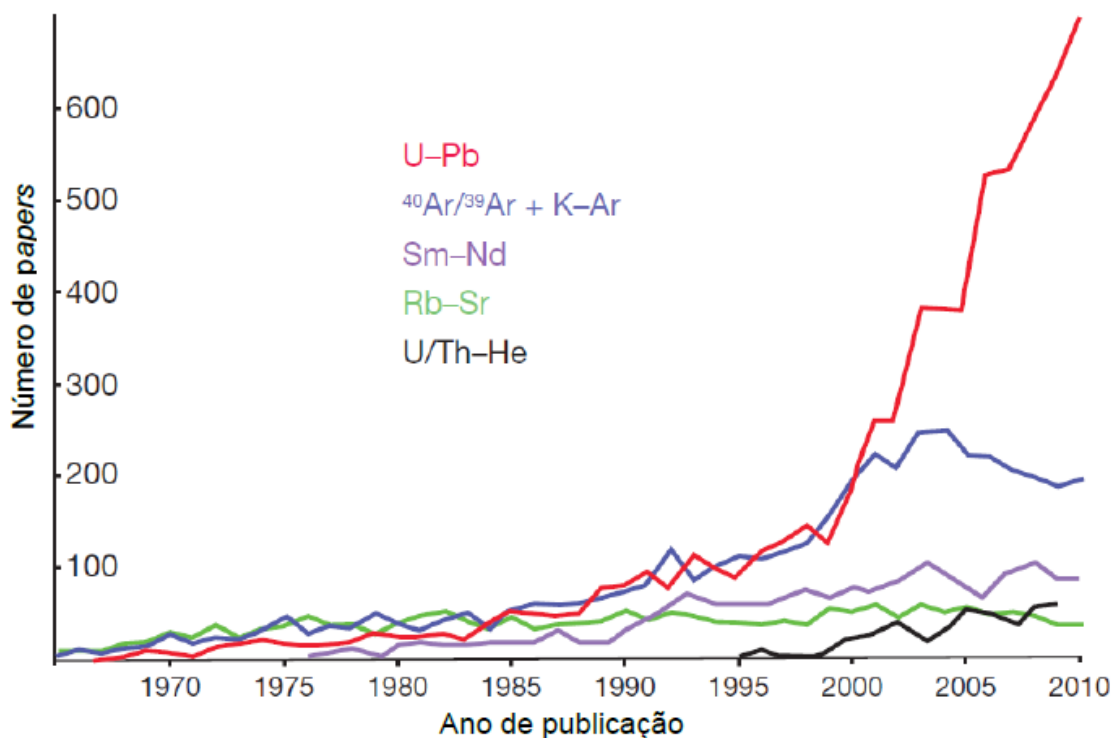


Figura 3.1: Representação do crescimento das pesquisas em artigos científicos utilizando técnicas de datações geocronológicas (extraído e modificado de Santos *et al.*, 2015).

3.2.2 O mecanismo de decaimento U e Th para Pb

A instabilidade atômica do U e do Th causada pela força que mantém ligados os prótons e os nêutrons gera uma enorme repulsão, provocando o decaimento radioativo, que emite partículas alfa ou beta para diminuir essa energia e alcançar um maior nível de estabilidade (Harrison *et al.* 2002; Bateman *et al.* 1910). Dessa forma, a geocronologia do U-Th-Pb se baseia no decaimento dos isótopos-pai para os isótopos radiogênicos estáveis de Pb, em que cada um apresenta um determinado período de meia-vida (Faure *et al.*, 1986).

Para encontrar as idades U-Pb de cristalização dos minerais após o decaimento radioativo desses elementos químicos, é preciso ter passado um período de cinco meias-vidas dos isótopos-filho intermediários, resultando no equilíbrio secular. Como este equilíbrio não ocorre de forma rápida ao longo do tempo geológico, os isótopos intermediários que são formados durante o decaimento radioativo podem ser incorporados ou excluídos do mineral durante a sua cristalização, ocasionando um teor variado de isótopos-filho (Faure *et al.* 1986). Entretanto, os isótopos de ²³²Th decaem somente para ²⁰⁸Pb em um curto período de meia-vida diferentemente dos outros isótopos, atingindo um equilíbrio secular em um menor intervalo de tempo.

De acordo com o equilíbrio secular, podemos associar a idade modelo com três equações de idades distintas, considerando o período de fechamento do sistema de cristalização mineral (Faure *et al.* 1986):

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad \text{A}$$

$$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad \text{B}$$

$$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right) = \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}\right)_0 + \left(\frac{^{232}\text{Th}}{^{204}\text{Pb}}\right) (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad \text{C}$$

no qual o índice 0 acompanha o valor da razão do teor isotópico de Pb quando houve o fechamento do sistema, t representa o tempo decorrido desde o fechamento do sistema e λ_{238} , λ_{235} e λ_{232} são os valores constantes advindos do decaimento de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th respectivamente. Neste exemplo foi utilizado o ^{204}Pb que não é um isótopo radiogênico, chamado de chumbo comum. As vantagens dessa normalização são caracterizadas por uma elevada precisão na razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, além de desprezar o teor absoluto de U e Pb e considerar somente sua razão (Faure *et al.* 1986).

3.2.3 O digrama Tera-Wasseburg

Para representar as idades geocronológicas calculadas e a composição de Pb_0 na datação U-Th-Pb, são utilizados gráficos para uma melhor interpretação dos dados adquiridos. As equações A-C servem para desenvolver *plots* em uma isócrona, caracterizando os sistemas de geocronômetros. Para calcular um dado e plotá-lo na isócrona, o conjunto de cada rocha e/ou minerais deve se tornar um sistema fechado contemporaneamente, manter este sistema fechado desde o tempo em que teve seu fechamento e possuir um teor isotópico de Pb equivalente entre os dois. No caso da titanita estudada neste trabalho, o diagrama utilizado é o de Tera-Wasseburg (Figura 3.2).

Este diagrama de concórdia utiliza como ordenada a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e como abscissa a razão $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$. Se as razões com valores corrigidos, $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}^*$ e $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ forem plotados neste diagrama, poderá ser analisada uma idade concordante e discordante (Schoene *et al.* 2014). Quando há entrada de chumbo comum no sistema, é gerada uma linha que interceptará a concórdia, demonstrando a idade de cristalização do mineral na abscissa, e o eixo $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, representando a composição de chumbo comum inicial do sistema. Esse gráfico associa os métodos utilizados em uma isócrona, considerando os valores iniciais de chumbo radiogênico, com os valores de chumbo comum que entram na estrutura cristalina do mineral quando ocorre a cristalização do mineral. Entretanto, quando ocorre perda de chumbo radiogênico do mineral ou uma mistura de diferentes idades dos grãos, a regressão

linear originada por esse diagrama na identificação do teor de Pb comum é comprometida, assim, a linha que interceptaria a concórdia pode não ser formada (Schoene *et al.* 2014).

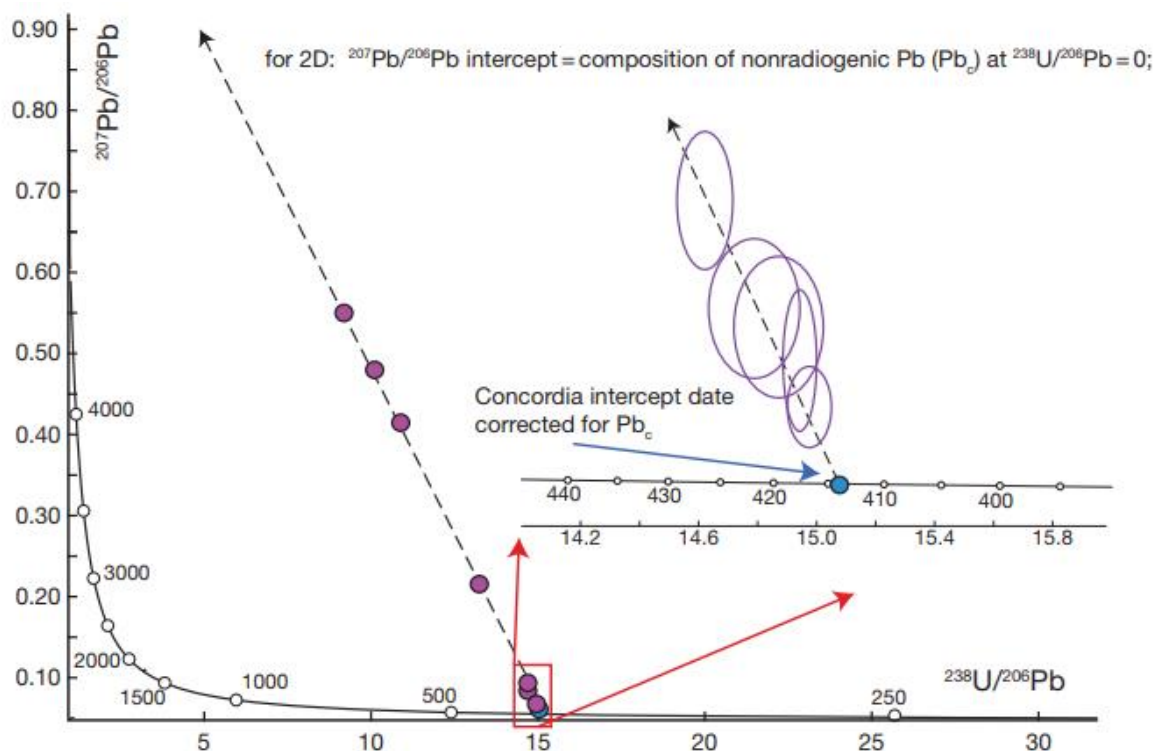


Figura 3.2: Diagrama de Tera-Wasseburg, mostrando a discordância causada pelo Pb comum inicial, o que resulta em uma linha que intercepta o eixo $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ que mostra a idade de cristalização do mineral (extraído e modificado de Schoene *et al.*, 2014).

3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A DIFUSÃO DE Pb

3.3.1 Introdução

O Pb fica aprisionado na estrutura cristalina dos minerais em diferentes circunstâncias da crosta terrestre, podendo ser perdido por meio de reações químicas de dissolução e precipitação, recristalização dos grãos ou por difusão, em que este último processo compromete a aquisição de um bom resultado devido à divergência entre os valores da idade de formação da rocha e do cristal (Gonçalves *et al.*, 2015).

A migração de Pb para fora do mineral pode ocorrer devido às temperaturas elevadas, ocasionando o fenômeno da difusão. Como este processo está associado à temperatura, na medida em que esta decresce, a perda de Pb do sistema cristalino também tende a diminuir. Algumas idades aparentes, apresentadas por minerais que tiveram a abertura do seu sistema, representam o momento em que cessou a difusão de Pb do mineral (Cherniack *et al.*, 1991; Cherniack *et al.*, 1993; Cherniack *et al.*, 2004).

3.3.2 Temperatura de fechamento do sistema U-Pb

Durante o resfriamento dos minerais, após serem cristalizados, os isótopos-filho que foram formados podem ser retirados do sistema quando estiverem em profundidades com elevadas temperaturas, na mesma velocidade em que foram originados. Essa difusão cessa quando são alcançadas temperaturas mais baixas, mantendo uma estabilidade na contenção dos isótopos radiogênicos do sistema. Neste período, em que houve uma variação na produção de isótopos radiogênicos e perda desses elementos da estrutura cristalina, é possível calcular uma idade de formação do mineral (Dodson *et al.*, 1973).

Para solucionar o problema da difusão, é utilizada uma solução matemática a partir da equação de Arrhenius (Equação 1), em que a difusividade está associada à energia de ativação, ao fator de frequência, constante dos gases e temperatura absoluta. Nas condições de uma temperatura elevada, o átomo apresenta uma energia termal ideal para pular de seu local inicial até um adjacente, assim, o valor de migração e formação de defeitos estão associados a um comportamento exponencial,

$$D = D_0 \cdot \text{Exp}(-E/RT) \quad (1)$$

em que E representa a energia de ativação, D_0 o fator frequência, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta (Gonçalves *et al.* 2015).

A difusão volumétrica é um fator comprometedor do processo de transporte em sólidos cristalinos, entretanto, se for identificado, será possível estudar a evolução dos processos termais associados à formação dos cristais. O experimento deve se proceder em temperaturas mais elevadas que a original do processo geológico e assim extrapolar os dados para temperaturas menores, baseando na temperatura da equação de Arrhenius (1). Esses procedimentos podem ser estudados por meio de análises na microsonda eletrônica pelos métodos de *depth profiling* e de Rutherford *backscattering* (Gonçalves *et al.* 2015).

3.3.3 Entrada de Pb comum no sistema U-Pb na Titanita

A entrada de Pb comum no sistema cristalográfico da titanita é elevado devido à sua estrutura mineralógica. Sua temperatura de fechamento é em torno de 650-700°C, que é baixa comparada a do zircão (Storey *et al.* 2006). Devido a essas condições, a titanita apresenta grandes vantagens para datações de rochas, podendo identificar a idade de eventos metamórficos, formação ou recristalização em fácies anfibolito, além de ser utilizado como um potencial termobarômetro (Rubatto e Hermann *et al.* 2011; Hayden *et al.* 2008).

A entrada de Pb comum no sistema se refere ao chumbo que é não radiogênico, ou seja, não provém do decaimento do urânio. Ele pode ter sido incorporado ao mineral por meio de impurezas de chumbo que entraram durante a sua cristalização, sendo considerado chumbo comum inicial (Poupeau

e Rivera *et al.* 1985). Este fenômeno gera um dado discordante, pois altera a razão de U-Pb, plotando o resultado no diagrama de Tera-Wasseburg.

3.4 O SISTEMA ISOTÓPICO Sm-Nd

Esta análise isotópica ocorre a partir do decaimento radioativo do elemento ^{147}Sm para ^{143}Nd , em que, ao longo dos anos, o teor de ^{143}Nd é encontrado em maior quantidade do que os seus outros isótopos ^{142}Nd até o ^{150}Nd (Gonçalves *et al.*, 2015). Existem outros decaimentos radioativos dos isótopos de Sm, entretanto, como o período de meia-vida é muito elevado, não é possível realizar as correções necessárias. A constante de decaimento do par isotópico utilizado para a datação geocronológica é de $6,54 \times 10^{-12} \text{ anos}^{-1}$ (Lugmair & Marti *et al.*, 1978 em Geraldès 2010).

Os elementos Sm e Nd são caracterizados como ETRL e apresentam uma razão entre 0,1 e 0,5 em cristais e rochas, sem grande variação nas quantidades de Sm e Nd que poderiam ser alteradas por eventos geológicos. Na medida em que ocorre a cristalização magmática, a quantidade desses elementos se eleva nos silicatos, constituindo elementos litófilos concentrados nas crostas oceânicas e continental (Herrmann *et al.*, 1970). Além disso, esses elementos tendem a não se difundirem em nível de rocha total e sofrem menos com as circunstâncias intempéricas e de lixiviação devido à insolubilidade em água. O teor de Nd, geralmente, é maior do que o de Sm, ocasionando em razões Sm/Nd inferior em rochas crustais do que provenientes do manto superior.

3.5 TITANITAS UTILIZADAS COMO MATERIAL DE REFERÊNCIA

3.5.1 Titanita MKED1

A titanita MKED1 é um padrão ideal para realizar calibração em estudos químicos e isotópicos com diferentes idades, processos e época de cristalização. Os cristais apresentam uma característica homogênea em sua composição, sem a presença de inclusões e com uma análise exata de elementos maiores e teores de U-Pb e Sm-Nd. Em alguns cristais foram encontradas um baixo número de inclusões em um espaço de 200 μm de allanita e ETR-carbonatos. Além disso, esse material de referência apresenta elementos com um potencial de campo de força elevado, como Nb, Ta, Zr, Hf e Sn, ET, U, Th, Pb radiogênico e baixo teor de Pb comum na estrutura do grão (Spandler *et al.* 2016).

As idades de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ encontradas nas análises do padrão MKED1 demonstraram valores concordantes, que foram datados por meio da técnica do ID-TIMS, apresentaram valores de $1521.02 \pm 0.55 \text{ Ma}$, $1518.87 \pm 0.31 \text{ Ma}$, e $1517.32 \pm 0.32 \text{ Ma}$, respectivamente. Devido aos valores concordantes desta titanita, ela pode ser utilizada como padrão primário nos estudos

de datação geocronológica de U-Pb e de Sm-Nd por causa do seu alto teor de ETR (Spandler *et al.* 2016).

3.5.2 Titanita OLT-1

Amostras de titanita OLT-1, de cor marrom-acastanhada, provenientes de um pegmatito associado a um escarnito da Província de Grenville do Escudo Canadense, foram datadas em uma idade concordante de 1014.7 ± 3.8 Ma. A titanita OLT é utilizada como padrão para datação geocronológica de U-Th-He e apresenta a idade U-Pb com pequena variação, ou seja, possui menor discordância nos dados isotópicos (Kennedy *et al.* 2010).

3.5.3 Titanita BLR-1

O material de referência BLR-1 foi coletado em Ontário, no Canadá, caracterizado por um grão metamorfisado. O maior número de datações U-Pb deste padrão é realizado no SIMS, com um pequeno número de datações realizados no LA-ICP-MS. A idade encontrada para essas análises por meio da técnica ID-TIMS apresentou uma média de 1047 ± 0.4 Ma na idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Aleinikoff *et al.*, 2007). Esta titanita apresenta um baixo teor de Pb comum na estrutura cristalina, apresentando, portanto, dados mais concordantes da idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Sato *et al.*, 2016).

3.5.4 BLR-2 – SHRIMP

A amostra BLR-2 é um padrão interno da Australian Nacional University (ANU) de idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ID-TIMS 1033 ± 0.5 Ma (Não publicado). Esse material de referência foi doado ao laboratório da UFOP pelo pesquisador Richard Armstrong em 2010. Como este padrão não foi desenvolvido, ele é somente utilizado como material de referência interno pelos laboratórios de geocronologia da ANU e da UFOP.

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

4.1 AVALIAÇÃO DAS TITANITAS COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA

4.1.1 Titanita Khan River

A titanita Khan River apresenta coloração marrom-acastanhado, derivada de um pegmatito próximo à mina de cobre Khan localizada no deserto da Namíbia. Os pegmatitos dessa região são marcados por um processo de diferenciação que reflete vários estágios de cristalização magmática, iniciando por uma fase granítica, seguida da fase pegmatítica e hidrotermal (Songe *et al.* 1939).

Neste estudo, a titanita Khan River está sendo desenvolvida a partir de tratamentos térmicos e químicos que auxiliam na melhoria da homogeneidade do fragmento. Os dados serão comparados com dados publicados sobre a titanita Khan (Kinny *et al.* 1984) que por muito tempo foi utilizada como material de referência em vários dos laboratórios internacionais. Hoje, contudo, a titanita Khan não é mais distribuída.

4.1.2 Titanita Bear Lake

As amostras de titanita Bear Lake foram doadas pelo professor Ian Buick da Universidade de Stellenbosch, África do Sul para se realizarem testes e análises isotópicas de U-Pb. A idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ obtida por meio do LA-MC-ICP-MS do laboratório de isótopos da UFOP foi de 1051 ± 0.9 Ma.

4.2 IMAGEAMENTO VIA BACKSCATTER (BSE)

Khan River

As investigações foram realizadas em quatro cristais de titanita sem nenhum tratamento e de cor amarronzada, quatro com tratamento térmico em tom acastanhado e catorze com tratamento térmico e abrasão química em tons amarelado, ambos com tamanhos milimétricos, utilizando imageamento via BSE. Em vários fragmentos, foram observados zoneamento oscilatório e seções de zoneamento irregular em porções mais claras e mais escuras dos cristais, além de pequenas inclusões. Foram encontradas pequenas fraturas nas amostras sem nenhum tipo de tratamento que, de acordo com as análises térmicas e químicas, se tornaram mais evidentes nos fragmentos (Figura 4.1).

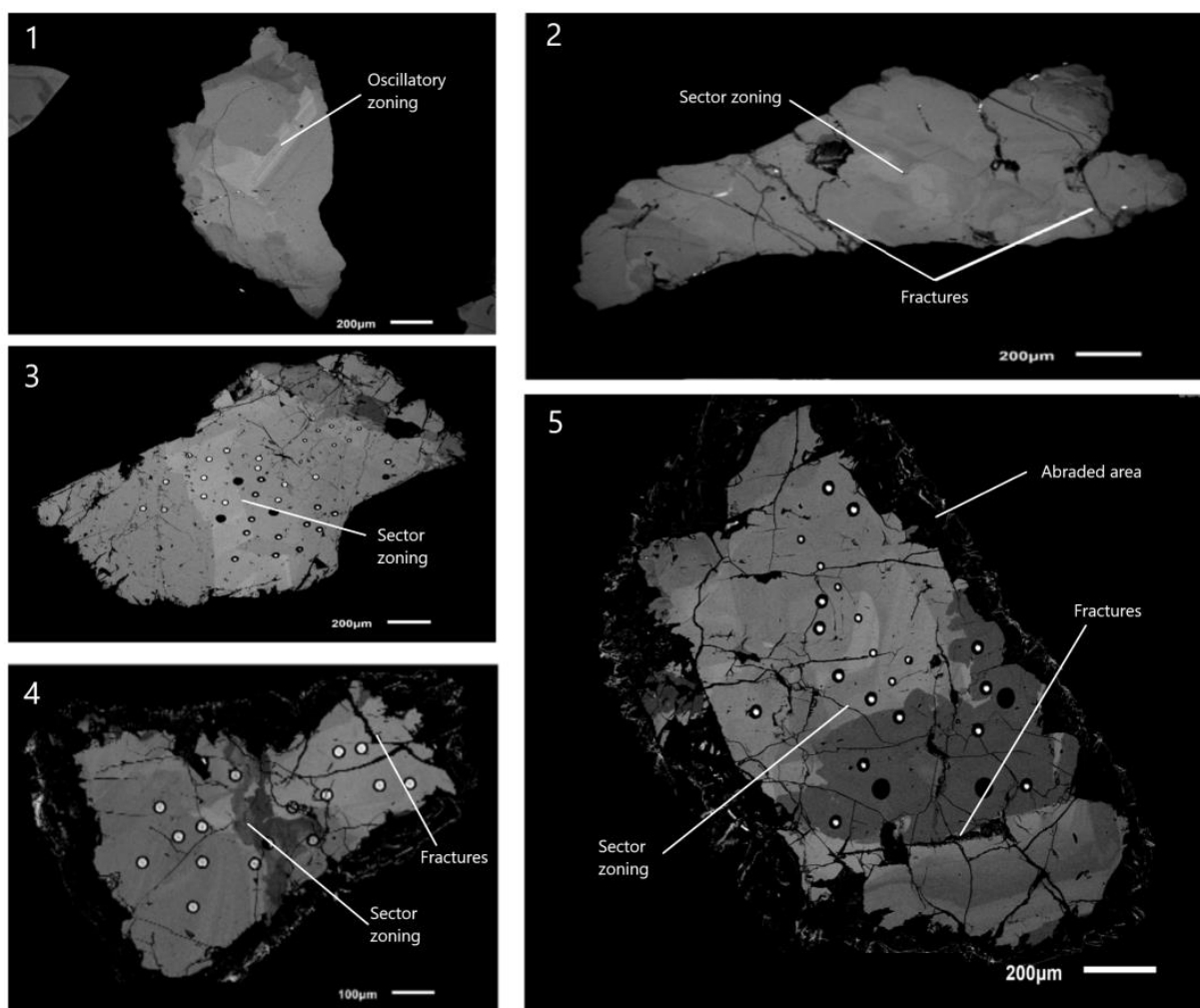


Figura 4.1: Imagem de *backscatter electron* (BSE) dos fragmentos da titanita Khan River, ressaltando as porções com zoneamento, fraturas e partes com abrasão química.

Bear Lake

Outro imageamento realizado foi feito em oito fragmentos da titanita Bear Lake de tamanhos milimétricos e cor amarelo a alaranjado. Neste material de referência, foi observado apenas em um cristal com uma seção zonada e o restante não apresentou nenhum tipo de zoneamento ou fraturas evidentes. Esse estudo revelou uma grande homogeneidade do cristal com ausência de inclusões (Figura 4.2).

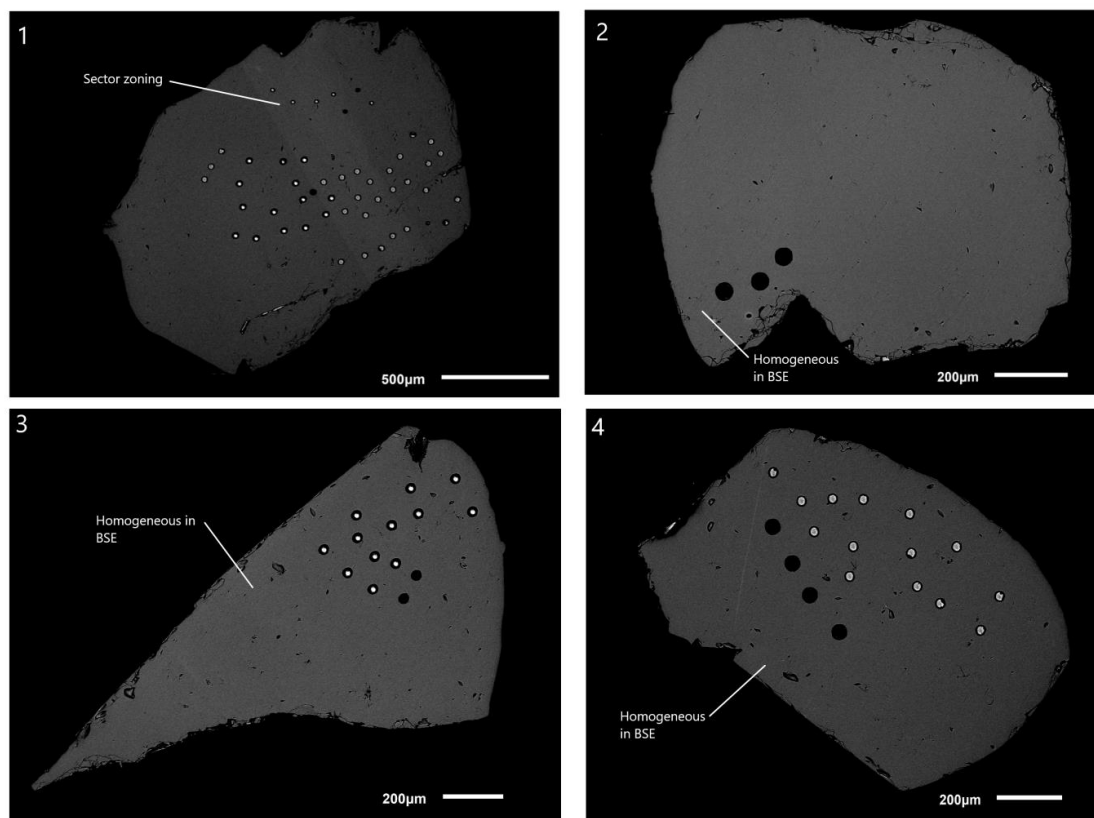


Figura 4.2: Imagem de *backscatter electron* (BSE) dos fragmentos da titanita Bear Lake, demonstrando a homogeneidade do grão, a ausência de fraturas e as pequenas porções com zoneamento.

4.3 COMPOSIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS

A precisão dos elementos traços analisados foi realizada através da utilização dos materiais de referência de vidro BCR, BHVO e NIST. As interpretações dos elementos traços e terras raras foram realizados em cinco fragmentos de titanita Khan River, quatro fragmentos de titanita Khan River amarela (com bordas de abrasão química) e quatro fragmentos da titanita Bear Lake. As análises foram comparadas com valores da literatura e reportados na Tabela 4.1.

Esses fragmentos de titanita Khan River apresentam elevado teor de Y (~4000 ppm), Nb (~9700 ppm) e Ta (~2500 ppm), assim como a Khan River amarela (com borda de abrasão química), com concentrações de Y (~4300 ppm), Nb (10400ppm) e Ta (~2800 ppm). O conteúdo total de ETR em ambas as amostras e fragmentos apresentam uma pequena variação de acordo com os valores normalizados pelo condrito. É possível observar entre os fragmentos uma pequena variação nos ETRL (Terras Raras Leves) e uma inclinação suavemente plana nos ETRP (Terras Raras Pesados), além de uma elevada anomalia de Eu (Figura 4.3). O teor de Sr nas amostras de Khan River (~18 ppm) são relativamente baixos comparando à titanita Bear Lake (~305 ppm), indicando a cristalização no pegmatito junto com calcita, que é um mineral que apresenta uma elevada afinidade por este elemento (Spandler *et al.* 2016).

Nas amostras de Bear Lake, as concentrações analisadas dos elementos Y(500 ppm), Nb (5900 ppm) e Ta (200 ppm) são inferiores (Tabela 4.1) e, no intervalo do Er ao Lu, apresenta uma forma curva comum em outros padrões de titanita (MKED1, OLT1 e BLR-1), fator analisado como *lanthanide tetrad effect* (Figura 4.3). Esses padrões apresentam características comuns de titanitas hidrotermais (Spandler *et al.* 2016). Além disso, pode-se observar a ausência da anomalia de Eu, pois a amostra é proveniente de uma rocha máfica e um elevado fracionamento nos ETRP. Neste estudo, a titanita Khan River apresenta uma menor concentração de Pb comum e uma maior homogeneidade na idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, além de um maior nível de concordância comparada com a titanita Bear Lake, entretanto, a uniformidade nos ETR é maior na titanita Bear Lake.

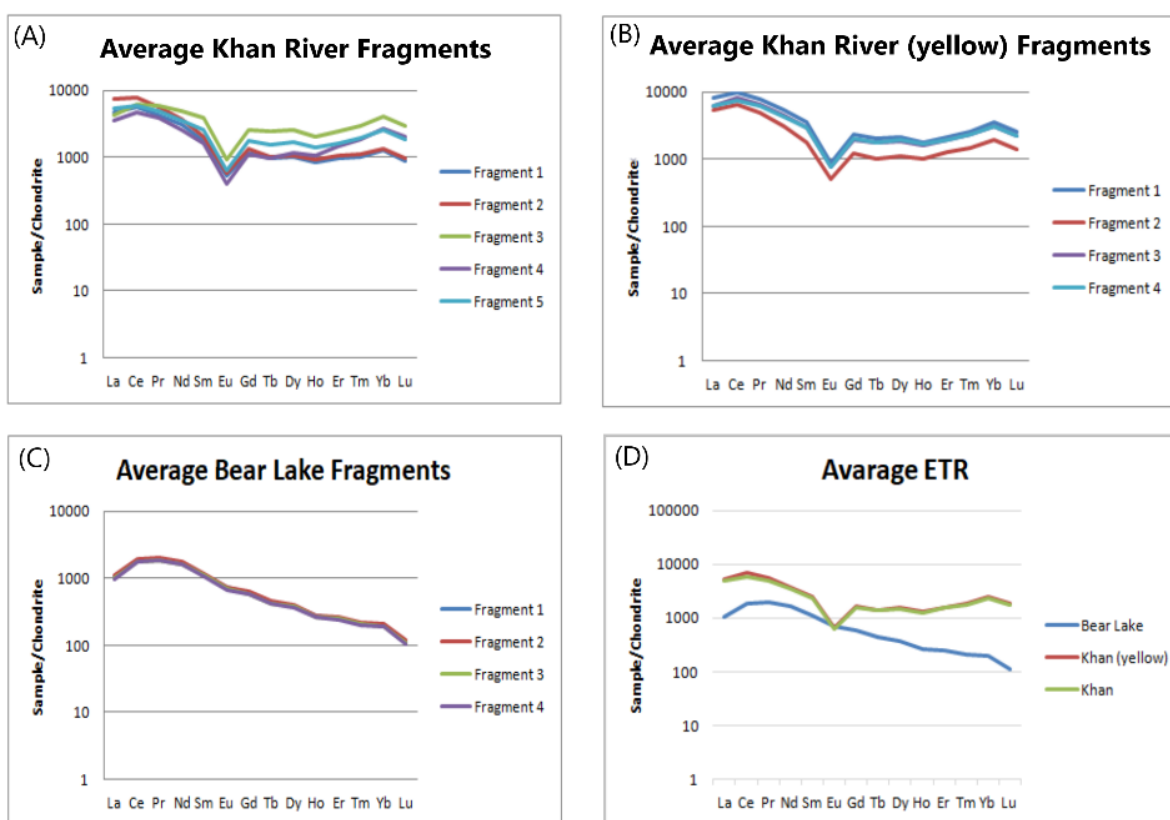


Figura 4.3: Padrões de ETR normalizados pelo condrito das titanitas deste estudo. A média geral dos fragmentos estudados se baseou nas análises de quatro fragmentos de Bear Lake, cinco de Khan River (amarela) e cinco de Khan River.

Tabela 4.1: Média da concentração dos elementos traços das titanitas estudadas representadas em ppm.

Sample	Sc	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	
<i>Khan River (n=16)</i>																										
Fragmento 1	13	17	2354	506	8307	0.29	1717	5325	603	2143	408	47	368	57	383	76	245	41	319	35	36	1839	16	284	381	
Fragmento 2	10	21	2457	724	6599	0.25	2696	7560	793	2657	461	51	418	61	408	83	270	45	336	38	46	1563	33	613	613	
Fragmento 3	51	16	6979	292	9092	0.13	1594	5842	842	3416	887	82	794	146	974	187	618	116	997	120	22	2490	13	230	499	
Fragmento 4	19	22	3643	409	13951	0.14	1331	4456	532	1820	363	37	344	59	436	97	366	75	672	81	31	3875	13	233	395	
Fragmento 5	27	17	4490	487	10618	0.49	1996	5770	687	2525	587	56	537	93	633	124	410	77	640	74	37	2835	14	263	429	
<i>Khan River (yellow) (n=16)</i>																										
Fragmento 1	38	22	5629	328	12249	0.23	2988	9534	1107	3810	810	78	718	119	804	159	531	103	866	100	26	3726	21	358	492	
Fragmento 2	13	20	3048	510	10629	0.22	2019	6282	672	2206	404	46	376	60	428	91	314	59	489	55	36	2816	20	337	478	
Fragmento 3	12	16	2654	136	8471	0.16	419	2591	405	1640	382	47	331	59	406	83	274	50	411	47	20	2311	6	98	182	
Fragmento 4	35	20	5105	405	11284	0.27	2319	7654	904	3149	686	70	613	106	717	145	478	91	775	88	29	3092	21	339	554	
Fragmento 5	32	19	5169	458	9251	0.23	2238	7264	866	3068	685	70	620	107	745	149	490	93	767	89	31	2133	19	322	576	
<i>Bear Lake (n=16)</i>																										
Fragmento 1	4	305	509	1173	5874	0.07	384	1772	275	1183	259	64	188	26	145	24	63	8	50	4	28	212	36	257	144	
Fragmento 2	5	312	524	1216	6835	0.08	408	1881	287	1249	267	67	194	27	151	25	66	9	52	5	28	252	40	291	159	
Fragmento 3	4	301	504	1064	5615	0.12	372	1717	262	1164	251	62	182	26	143	24	62	8	48	4	25	187	33	241	135	
Fragmento 4	4	302	490	1050	5428	0.07	360	1664	255	1139	245	61	178	25	139	23	60	8	48	4	24	187	32	232	129	

4.4 IDADE ISOTÓPICA DE U-Pb

O estudo da homogeneidade dos isótopos de U-Pb é um fator importante a ser avaliado na criação de um padrão para ser usado no LA-ICP-MS. A interpretação e avaliação da homogeneidade dos cristais é relevante, pois cada fragmento datado gera idade que entra na média de razões isotópicas de U-Pb (Gonçalves *et al.* 2015). As análises realizadas no LA-SF-ICP-MS (Element) foram feitas em várias rodadas para os padrões de titanita OLT-1, MKED, BLR e Khan River e no LA-MC-ICP-MS (Neptune), para as titanitas Khan River, Bear Lake e MKED.

Para a titanita OLT1, as análises foram realizadas apenas no LA-SF-ICP-MS, em uma rodada com 14 pontos. Os valores obtidos resultaram em uma idade de intercepto em 1013 ± 7.5 Ma, condizente com a idade de 1014.8 ± 2.0 relatada por Kennedy *et al.* 2010, idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ idade $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ em 1319 Ma, idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ com uma variação 1836-1746 Ma e razão Th/U de 4,3 (Tabela 4.2 e Figura 4.4).

Para o material de referência MKED foram realizados um total de 67 pontos em oito rodadas analisadas no LA-SF-ICP-MS. Os resultados apresentaram uma idade de intercepto em 1517 ± 2.0 Ma, que se encontra dentro do intervalo da idade de 1517 ± 0.3 encontrada por Spandler *et al.* 2016, idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando de 1652-1444 Ma e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ no intervalo de 1522-1518 Ma, além do teor da razão Th/U que variou muito pouco entre as rodadas, no intervalo de 4.8-6.3 (Tabela 4.2 e Figura 4.4). Este padrão também foi analisado no LA-MC-ICP-MS em sete rodadas e 31 pontos, obtendo uma idade de intercepto em 1516.7 ± 1.4 Ma, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre o período de 1631-1468 Ma, e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ variando de 1533-1507 Ma. O valor obtido na razão Th/U foi de 0,5 e 0,6, apresentando uma pequena variação (Tabela 4.3 e Figura 4.5).

Para o padrão BLR-1 foram interpretados os resultados de 106 pontos em quatro rodadas analisadas apenas no LA-SF-ICP-MS. Foi encontrada uma idade de intercepto em 1049 ± 2.8 Ma, assim como a idade de 1047.1 ± 0.4 Ma relatada por Aleinikoff *et al.* 2007, idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando de 2694-1246 Ma e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ no intervalo de 1370-1155 Ma, com o teor da razão Th/U variando de 1.4-2.2 (Tabela 4.2 e Figura 4.4).

Tabela 4.2: Resumo dos dados de U-Pb realizados no LA-SF-ICP-MS para as titanitas OLT1, MKED, BLR-1, Khan River.

Samples	Concentration				Calculated ages and errors (2s%)							
	207Pb (cps)	206Pb (cps)	U ($\mu\text{g g}^{-1}$) a	Th/U	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	2s%	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s%	Weighted Average	Intercept Age	
OLT1												
Rodada 1 (n=14)	320298	34835	134	4.3	1050	1319	31.8	1836 - 1746	28.2	1049 \pm 7.5	1013 \pm 7.5	
MKED												
Rodada 1 (n=4)	555682	52791	155	5.4	1518	1523	16.7	1609 - 1444	16.8	1517 \pm 8.4	1517 \pm 2.0	
Rodada 2 (n=4)	595804	57035	167	5.2	1518	1529	16.5	1554 - 1506	16.7	1518 \pm 8.4	1517 \pm 2.0	
Rodada 3 (n=23)	587336	55851	152	6.4	1515	1508	33.7	1652 - 1490	15.3	1514 \pm 3.2	1517 \pm 2.0	
Rodada 4 (n=4)	833093	78744	125	4.5	1517	1517	16.1	1522 - 1513	13.9	1516 \pm 6.9	1517 \pm 2.0	
Rodada 5 (n=4)	804994	75140	145	4.8	1523	1511	15.9	1516 - 1478	15.1	1522 \pm 7.5	1517 \pm 2.0	
Rodada 6 (n=4)	748945	70347	147	5.2	1520	1514	16.0	1521 - 1486	15.4	1519 \pm 7.7	1517 \pm 2.0	
Rodada 7 (n=4)	751446	69469	127	5.3	1518	1501	15.8	1481 - 1469	16.5	1517 \pm 8.2	1517 \pm 2.0	
Rodada 8 (n=20)	653774	61831	127	6.3	1518	1519	16.1	1561 - 1498	16.9	1517 \pm 3.8	1517 \pm 2.0	
BLR-1												
Rodada 1 (n=26)	926160	84207	200	2.2	1061	1203	28.6	1778 - 1246	15.5	1058 \pm 4.0	1049 \pm 2.8	
Rodada 2 (n=4)	975230	83334	245	1.4	1061	1155	27.5	1419 - 1265	29.9	1061 \pm 15	1049 \pm 2.8	
Rodada 3 (n=20)	927195	86115	267	1.4	1061	1217	29.1	2694 - 1306	16.5	1061 \pm 3.0	1049 \pm 2.8	
Rodada 4 (n=56)	205242	22826	226	1.7	1089	1370	31.8	2029 - 1649	20.4	1088 \pm 2.7	1049 \pm 2.8	
Khan River												
Rodada 1 (n=21)	1110769	69042	505	1.6	527	549	17.1	749 - 626	6.0	527 \pm 1.3	518 \pm 0.9	
Rodada 2 (n=14)	1460699	88971	698	1.3	516	539	16.8	674 - 573	12.9	516 \pm 3.4	518 \pm 0.9	
Rodada 3 (n=14)	1278661	79663	738	2.8	516	555	22.5	1122 - 522	15.1	516 \pm 3.9	518 \pm 0.9	
Rodada 4 (n=11)	1125831	69056	703	1.5	516	543	17.1	758 - 622	14.4	515 \pm 4.3	518 \pm 0.9	
Rodada 5 (n=6)	800504	45912	430	1.9	518	515	16.2	536 - 484	15.6	517 \pm 6.4	518 \pm 0.9	
Rodada 6 (n=49)	817620	49179	504	1.7	518	537	17.0	694 - 551	7.9	518 \pm 0.9	518 \pm 0.9	
Rodada 7 (n=25)	457262	28286	697	1.9	519	548	19.0	1001 - 588	17.9	518 \pm 2.7	518 \pm 0.9	
Rodada 8 (n=41)	344137	20785	651	2.3	522	542	18.9	920 - 509	15.7	521 \pm 2.1	518 \pm 0.9	

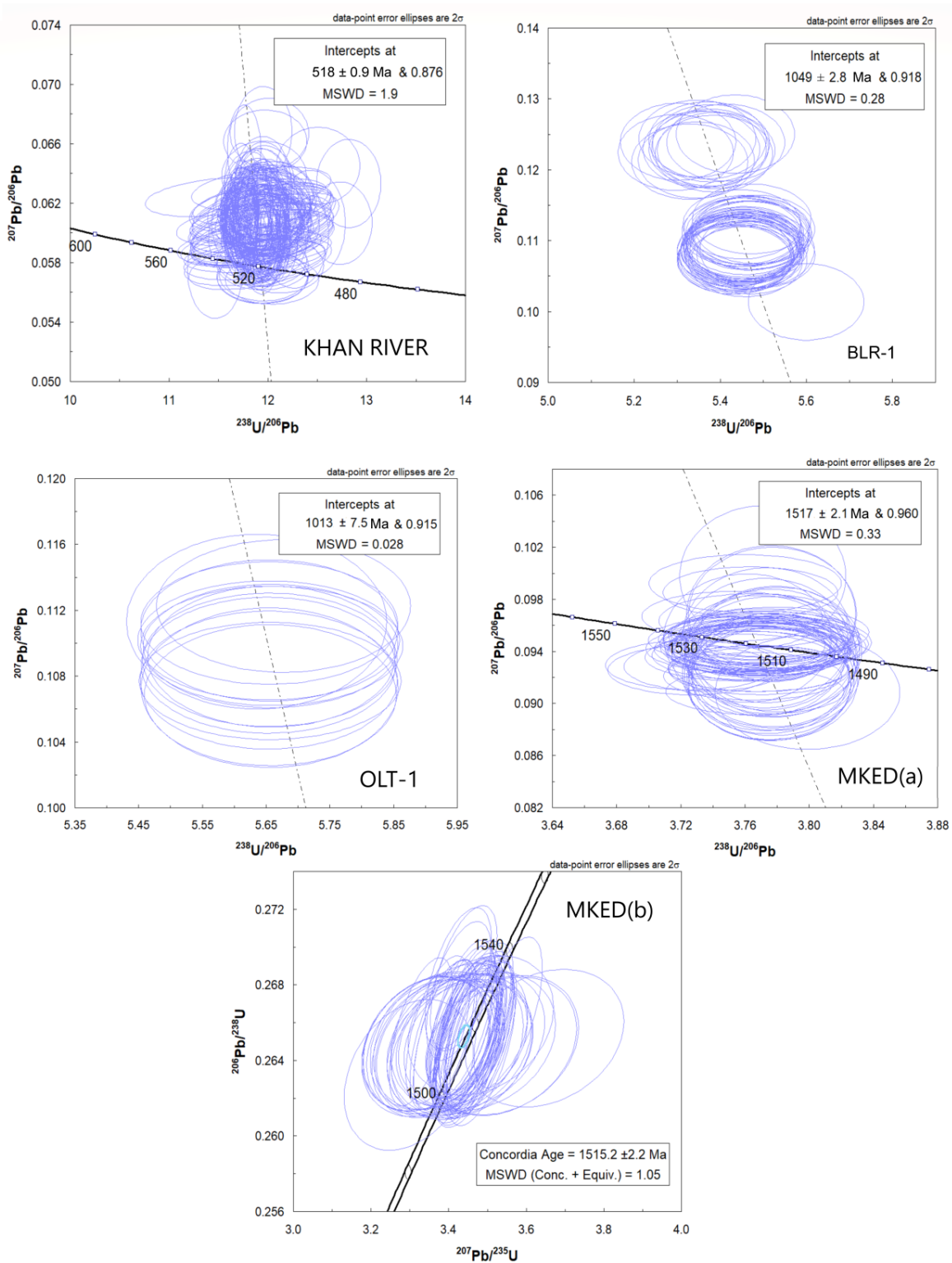


Figura 4.4: Resultados das idades obtida no LA-SF-ICP-MS representada nos diagramas de Tera-Wasserburg das titanitas estudadas: Khan River, BLR-1, OLT-1 e MKED.

Para o padrão em estudo, Bear Lake, foram datados dois fragmentos com 56 pontos em duas rodadas no LA-MC-ICP-MS, obtendo idade de intercepto de 1051 ± 0.9 , idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no intervalo de 1763-1714 Ma e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ variando entre 1339-1333 Ma. O resultado obtido na razão Th/U foi de 5,7-7,0. Foi estudado um único fragmento de BLR-2 - SHRIMP que obteve a idade de intercepto de 1035 ± 2.8 , idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no intervalo de 1520-1378 Ma e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ em 1187 Ma. O valor encontrado na razão Th/U foi de 0,5 (Tabela 4.3 e Figura 4.5).

Por último, foram datados oito fragmentos de titanita Khan River no LA-SF-ICP-MS, em oito rodadas analisadas e 181 pontos, encontrando uma idade de intercepto em 518 ± 0.9 Ma, idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no intervalo de 1122-484 Ma, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ no intervalo de 555-515 Ma. O teor da razão Th/U variou de 1.5-2.8. (Tabela 4.2 e Figura 4.4). Este material de referência em estudo foi datado também no LA-MC-ICP-MS, analisando quatro fragmentos, em oito rodadas de análises, totalizando 70 pontos e uma idade de intercepto de 517 ± 1.4 Ma, idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ no intervalo de 1903-510 Ma e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ entre 558-531 Ma. O valor encontrado na razão Th/U variou de 2.1-2.6 (Tabela 4.3 e Figura 4.5). A idade obtida nesse estudo se encontra no mesmo intervalo que a titanita Khan data em 518 ± 2 Ma (Kinny *et al.*, 1994) e 519 a 522 Ma (Spandler *et al.*, 2016; Heaman *et al.*, 2009), utilizando os métodos SHRIMP (*sensitive high resolution ion microprobe*) e ID-TIMS (*isotope dilution thermal ionization mass spectrometry*). Esta titanita é mundialmente conhecida como padrão de referência, sendo utilizada para normalização das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ no SHRIMP e *laser ablation* ICP-MS.

De acordo com as interpretações de todas as rodadas no LA-SF-ICP-MS de ambas as titanitas, os valores de ^{207}Pb foram maiores que os valores de ^{206}Pb devido ao teor de chumbo comum nas amostras, com exceção da titanita OLT1. No LA-MC-ICP-MS, é medido apenas o ^{204}Pb , que é proporcional ao ^{206}Pb , em que neste método é realizada apenas a leitura de ^{206}Pb total, ou seja, o chumbo comum e o radiogênico.

Tabela 4.3: Resumo dos dados de U-Pb realizados no LA-MC-ICP-MS para as titanitas Khan River, Bear Lake e MKED.

Sample	Concentration				Calculated ages and errors (2s%)							
	238U(ppm)	232Th(ppm)	238U / 232Th	207Pb(cps)	AgePb206*/U238	2s%	AgePb207*/U235	2s%	AgePb207/Pb206	Concordância	Weighted Average	Intercept Age
Khan River												
Rodada 1 (n=15)	107	24	2.1	15748	520	12.3	548	26.3	807 - 614	95	521 ± 1.6	517 ± 1.4
Rodada 2 (204Pb*) (n=21)	109	22	2.4	17514	522	6.9	558	11.5	1903 - 510	93	521 ± 1.4	517 ± 1.4
Rodada 3 (n=4)	104	24	2.1	25450	528	5.0	557	4.1	749 - 635	94	524 ± 28	517 ± 1.4
Rodada 4 (n=12)	107	21	2.6	25516	519	8.7	545	11.3	738 - 545	95	517 ± 1.4	517 ± 1.4
Rodada 5 (n=14)	102	22	2.2	24577	520	6.1	549	5.4	818 - 627	94	519 ± 1.2	517 ± 1.4
Rodada 6 (n=4)	115	25	2.3	26524	515	2.1	531	2.3	646 - 562	97	515 ± 2.8	517 ± 1.4
BLR-2												
Rodada 1 (n=10)	27	24	0.5	23912	1051	24.2	1187	110.6	1520 - 1378	87	1051 ± 2.5	1035 ± 2.8
Bear Lake												
Rodada 2 (n=28)	28	24	0.6	25167	1086	7.0	1333	4.7	1751 - 1714	77	1085 ± 1.3	1051 ± 0.9
Rodada 3 (n=28)	25	24	0.5	23181	1085	5.7	1339	4.1	1763 - 1730	77	1085 ± 1.1	1051 ± 0.9
MKED												
Rodada 1 (n=10)	26	22	0.6	15638	1516	64.6	1520	164.5	1631 - 1483	100	1516 ± 13	1516 ± 1.7
Rodada 2 (n=3)	23	23	0.5	27490	1516	31.6	1527	59.4	1585 - 1474	99	1513 ± 4.4	1516 ± 1.7
Rodada 3 (n=3)	26	22	0.6	30156	1523	6.9	1533	4.5	1614 - 1468	99	1522 ± 3.9	1516 ± 1.7
Rodada 4 (n=3)	26	21	0.6	30809	1516	6.1	1524	3.8	1586 - 1472	99	1515 ± 3.2	1516 ± 1.7
Rodada 5 (n=2)	27	24	0.5	30726	1513	9.3	1507	5.3	1479 - 1478	100	1513 ± 3.8	1516 ± 1.7
Rodada 6 (n=5)	26	22	0.6	29793	1517	4.3	1508	3.2	1486 - 1471	101	1516 ± 1.9	1516 ± 1.7
Rodada 7 (n=5)	27	23	0.6	31598	1515	4.7	1526	3.7	1606 - 1474	99	1515 ± 2.0	1516 ± 1.7

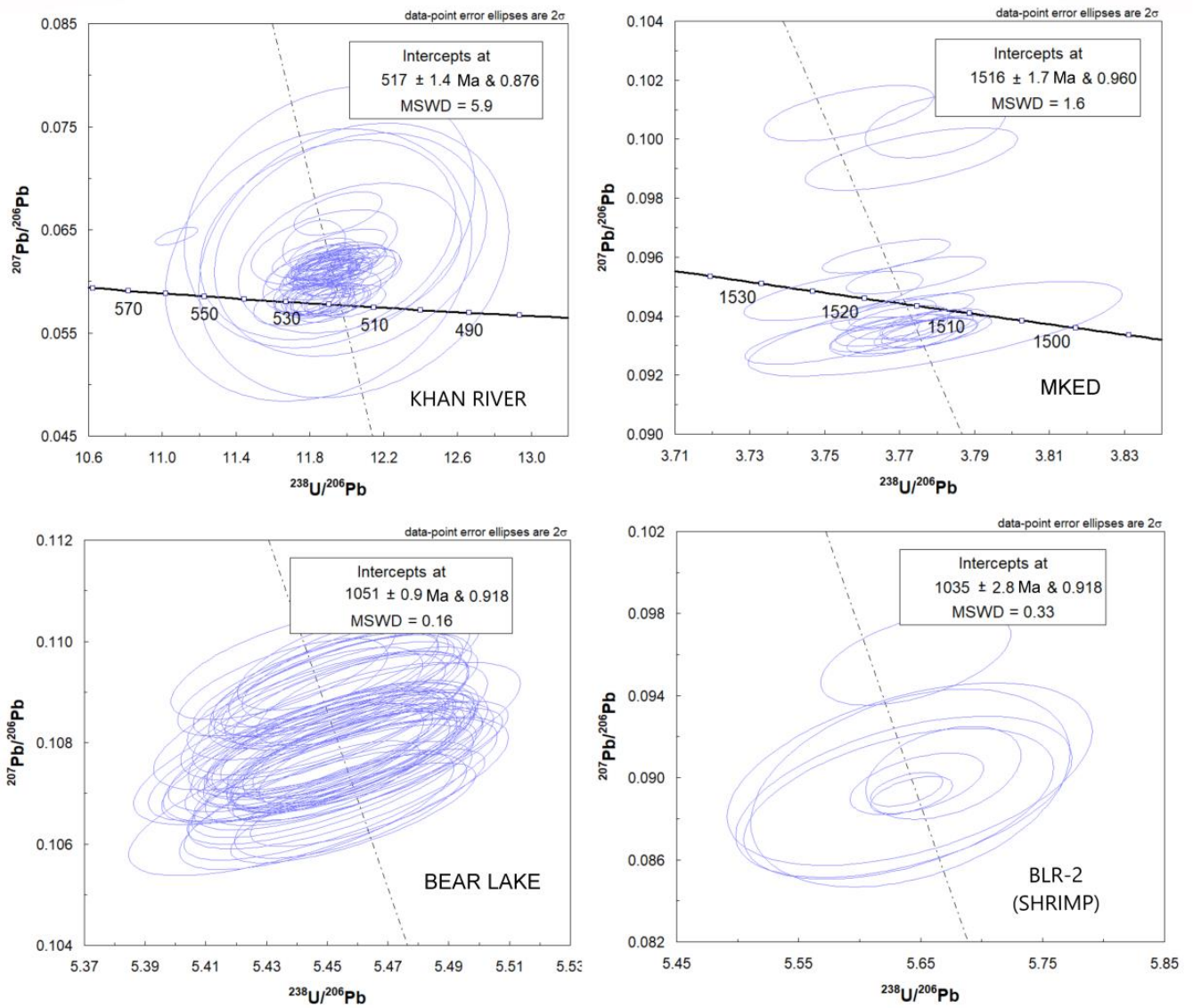


Figura 4.5: Resultados das idades obtida no LA-MC-ICP-MS representados nos diagramas de Tera-Wasserburg das titanitas estudadas: Khan River, MKED, Bear Lake e BLR-2 (SHRIMP).

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

5.1 O POTENCIAL DAS TITANITAS KHAN RIVER E BEAR LAKE COMO MATERIAIS DE REFERÊNCIA

A obtenção de titanita como material de referência, para ser utilizada no LA-ICP-MS, deve seguir alguns pré-requisitos de forma que se torne viável para a análise de idade isotópicas. Esses fatores foram propostos Sláma *et al.* 2008 para o zircão, mas que podem ser utilizados como critérios para a titanita, em que o mineral deve apresentar baixo teor de Pb comum, uma quantidade elevada de U, estrutura cristalina não metamítica, tamanho adequado para fazer várias datações no *laser ablation* e ser viável para a utilização de outros laboratórios.

De acordo com as análises realizadas na titanita Khan River e Bear Lake, os fragmentos apresentaram elevado grau de homogeneidade nos elementos traços e nos valores de U-Pb. Na titanita Khan, foram observados vários cristais com zonamento e porções fraturadas e outros com partes mais uniformes (Figura 4.1), diferentemente do Bear Lake que apresentou homogeneidade em todos os fragmentos com leve porções zonadas e nenhuma fratura (Figura 4.2).

A composição de elementos traços em todos os fragmentos da titanita Khan se apresentou predominantemente uniforme (Tabela 4.1). A diferença de composição dos elementos traços está associada as áreas zonadas do mineral, porém não influencia na aquisição dos dados dos elementos de U-Pb por ser a análise de uma razão e não o valor exato como calculado nos elementos traços. Já no Bear Lake, os elementos traços apresentam uma composição mais uniforme que a Khan devido à sua homogeneidade, com ausência de zoneamento e inclusões praticamente. Os elementos de interesse como os ETR, U, Th e Pb apresentam alta concentração nos fragmentos, com cristais em tamanhos adequados para o estudo, além de uma elevada abundância do material para fornecimento a outros laboratórios, o que torna a Khan um bom material de referência para as análises isotópicas, assim como o Bear Lake.

Devido ao elevado teor de elementos traços contidos na titanita Khan, esta pode ser utilizada como um padrão de isótopo U-Pb pelas seguintes características: apresenta teor de Pb comum menor que outras titanitas, como a BLR-1, não se encontra disponível mais nos laboratórios, indicando a necessidade de mais padrões, além da grande disponibilidade do material. Já a titanita Bear Lake apresenta o teor de Pb comum mais elevado, entretanto, pode ser utilizado como material de referência secundário devido à sua elevada homogeneidade, ao tamanho do material para análises no LA-ICP-MS, à ausência de inclusões, além de ser mais velho, apresentando um teor proporcional de Pb radiogênico.

No desenvolvimento desses materiais de referência, os testes realizados por meio da abrasão química apresentaram melhorias, tornando os fragmentos da Khan mais cristalinos, além de remover as porções fraturadas e irregulares mais evidentes por meio da corrosão feita pelo ácido, gerando partes mais limpas e homogêneas para análises via LA-ICP-MS. Para o Bear Lake esse procedimento não surtiu muito efeito devido à homogeneidade dos fragmentos.

Os resultados mostram que a Khan pode ser utilizada como material de referência primário e secundário na datação de titanitas. O teor de Pb neste mineral não interfere na datação via LA-ICP-MS. Os dados obtidos por meio da interpretação dos valores da titanita Bear Lake demonstram que esta é adequada para datações geocronológicas como padrão secundário para conferir os dados das análises e realizar um controle de qualidade.

5.2 IDADE DO PEGMATITO KHAN RIVER

O Orógeno Damara passou por vários processos de magmatismo, onde intrudiram plútons, *plugs*, *stocks* e granitos sin a pós tectônicos, além de vários diques e pegmatitos (Ashworth *et al.* 2014). A maior parte desses corpos ígneos se localizam na Zona Central (Miller e Frimmel *et al.* 2009), local que representa a região com maior grau metamórfico e em diferentes idades, variando de 601 ± 79 a 468 ± 14 Ma (Ashworth *et al.* 2014).

Na Porção Central do orógeno, houve a intrusão de vários melts ganíticos a granodioríticos que intrudiram a sequência sedimentar, acompanhados por pegmatitos da suíte que formaram os granitos com pórfiros de biotita “Salem” (Lehtonen *et al.* 1996). Eles se formaram, provavelmente, a partir da fusão da crosta inferior em um período de 539-511 Ma (Longgridge *et al.* 2012; Millani *et al.*, 2013). Outro evento de intrusões magmáticas foi representado por granitos cinza, de composição monzogranítica, datados em 517 Ma, evidenciando um evento sin-deformacional de *emplacement* D2 e deformação D2 e D3 (Miller *et al.* 2008).

De acordo com essas idades de eventos metamórficos e de intrusões graníticas, podemos observar que a idade da titanita Khan River datada em 518 Ma neste estudo, representa um desses eventos de intrusões dos pegmatitos durante os processos deformacionais e metamórficos do Orógeno Damara. Ao comparar a titanita Khan River com a titanita Khan advinda da mina de cobre, vimos que a idade é a mesma que a datada por (Heamann *et al.* 2009), que utilizava o padrão nos estudos isotópicos e hoje não é mais distribuído para os laboratórios.

Além disso, poderão ser realizados outros estudos a partir de análises isotópicas de Sm-Nd para interpretar a proveniência e origem dos *melts* que originaram os pegmatitos da titanita Khan e Khan River, pois apresentam a mesma idade de cristalização. Como ambas titanitas apresentam a mesma idade

de cristalização, é preciso aprofundar essas análises para interpretar se a fonte geradora do magma também é a mesma.



Figura 5.1: Mineralização das titanitas Khan River euédricas a subédricas de cor acastanhadas indicadas pelas setas ao centro da imagem.

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A titanita Khan River estudada constitui um material de referência viável para as análises de LA-ICP-MS. De acordo com os dados obtidos por meio da datação de U/Pb via LA-MC-ICP-MS e LA-SF-ICP-MS, os valores concordam com os resultados encontrados na literatura e em estudos anteriores do padrão Khan, demonstrando a possibilidade de ser utilizada como um novo material de referência primário e secundário nos laboratórios. Os resultados encontrados para a titanita Bear Lake também permitem a sua utilização como padrão secundário para realizar controle de qualidade de outras amostras.

Os teores de ETR, U, Th e Pb radiogênico na titanita Khan River e Bear Lake apresentam valores consideráveis para a utilização como material de referência. A titanita Khan River não é tão homogênea quanto à Bear Lake, pois apresenta zoneamentos, inclusões e fraturas, entretanto, possui um menor teor de Pb comum.

De acordo com as análises dos dados da titanita Khan River, encontrada nas regiões próximas à mina de cobre do padrão Khan, é possível interpretar que ambos minerais foram gerados em uma mesma época de diferenciação granítica, porém em localidades distintas. A idade encontrada neste estudo se encontra no intervalo datado por Heaman *et al.* 2009 e Kinny *et al.* 1994. A titanita Bear Lake apresenta um intervalo de idade semelhante à titanita BLR-1, porém é um pouco mais velha que a relatada por Aleinikoff *et al.* 2007.

Por fim, devido à grande disponibilidade da titanita Khan River nos pegmatitos da Namíbia e por não ter o padrão Khan distribuído mais aos laboratórios, esse novo material de referência poderá suprir as necessidades nos estudos isotópicos de U-Pb em titanitas. Além disso, a utilização do material de referência secundário Bear Lake poderá ser feita em outros laboratórios principalmente devido à sua homogeneidade.

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ashworth L. 2014. *Mineralised Pegmatites of the Damara Belt, Namibia: Fluid inclusion and geochemical characteristics with implication for post-collisional mineralization*. PhD Thesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg, 318 p.
- Bateman H. 1910. Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. *Proc. Camb. Philosop. Soc.*, **15**: 423-427.
- Cherniak D.J., 1993. Lead Diffusion in Titanite and Preliminary-Results on the Effects of Radiation-Damage on Pb Transport. *Chemical Geology*, **110**:177-194.
- Cherniak D.J., Lanford W.A. & Ryerson F.J., 1991. Lead Diffusion in Apatite and Zircon Using Ion-Implantation and Rutherford Backscattering Techniques. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **55**:1663-1673.
- Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M. & Harrison T.M., 2004. Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**:829-840.
- Carswell D.A, Wilson R.N., Zhai M. 1996. Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonate-bearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan, central China. *Mineral. Mag.*, **60**: 461-471
- Davies, C.J. and Coward, M.P. (1982). The structural evolution of the Gariep Arc in southern Namibia (South West Africa). *Precambrian Research* **17**: 173 - 198.
- De Kock, G.S. Eglinton, B., Armstrong, R.A., Harmer, R.E. and Walraven, F. (2000). UPb and Pb-Pb ages of the Naauwpoort rhyolite, Kawakeup leptite and Okongava Diorite: implications for the onset of rifting and orogenesis in the Damara Belt, Namibia. *Communications of the Geological Survey of Namibia, Henno Martin Volume 12*: 81 - 88.
- Dodson M.H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **40**:259-274.
- Faure G., (2nd Ed) 1986. Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons, New York.
- Frimmel, H.E. (2009a). Configuration of Pan-African orogenic belts in Southwestern Africa In Gaucher, C., Sial, A.N., Halverson, G.P., Frimmel, H.E. (Eds.). *Neoproterozoic-Cambrian tectonics, global change and evolution: a focus on southwestern Gondwana*. Developments in Precambrian Geology, Elsevier, **16**: 145 - 151.
- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J. and Frost C.D. (2001). A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of Petrology* **42(11)**: 2033 - 2048.
- Geraldes M.C. (1st Edn) 2010. *Introdução à Geocronologia*. Sociedade Brasileira de Geociências, São Paulo, 146 pp.
- Gonçalves O.G. 2015. *Desenvolvimento de padrão para geocronologia U-Pb e traçador isotópico Sm-Nd em monazita por LA-ICP-MS, Orógeno Araçuaí, leste do Brasil*. MS Dissertation, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 159p.
- Goscombe, B., Gray, D. and Hand, M. (2004). Variation in metamorphic style along the northern margin of the Damara Orogen. *Journal of Petrology* **45(6)**: 1261 - 1295.
- Goscombe, B., Hand, M., Gray, D. and Mawby, J. (2003a). The metamorphic architecture of a transpressional orogen: the Kaoko Belt, Namibia. *Journal of Petrology* **44(4)**: 679 - 711.
- Gray, D.R., Foster, D.A., Meert, J.G., Goscombe, B.D., Armstrong, R.A., Trouw, R.A.J. and Passchier, C.W. (2008). A Damara Orogen perspective on the assembly of southwestern Gondwana. *Geological Society of London Special Publication* **294**: 257 - 278.

Mazoz, A. O. 2019, Caracterização da titanita Khan River como um material de referência de U-Pb para LA-ICP-MS...

Gunther D., Heinrich, C.A., 1999. Comparison of the ablation behavior of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **14** (9): 1369– 1374.

Hayden, L. A., E. B. Watson, and D. A. Wark. 2008. A thermobarometer for sphene (titanite). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **155**(4): 529–540.

Harrison T.M., Catlos E.J. & Montel J.M., 2002. U-Th-Pb dating of phosphate minerals. *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance*, **48**:523-558.

Heaman L.M. 2009. The application of U-Pb geochronology to mafic, ultramafic and alkaline rocks: an evaluation of three mineral standards. *Chem. Geol.*, **261**: 43–52.

Hoffman, P.F., Hawkins, D.P., Isachsen, C.E. and Bowring, S.A. (1996). Precise U-Pb zircon ages for early Damaran magmatism in the Summas Mountains and Welwitschia Inlier, northern Damara Belt, Namibia. *Communications of the Geological Survey of Namibia* **11**: 47 - 52.

Jacob, R.E. (1974). Geology and metamorphic petrology of part of the Damara Orogen along the lower Swakop River, South West Africa. Chamber of Mines, Precambrian Research Unit, University of Cape Town **17**, pp 117.

Kinny P.D., McNaughton, N.J., Fanning, C.M., Maas, R., 1994. *518 Ma sphene (titanite) from the Khan pegmatite, Namibia, southwest Africa: a potential ion-microprobe standard*. ICOG8, Berkeley, US Geol. Surv. Circ. **1107**, p. 171

Kennedy, A.K. 2010. Grenville skarn titanite: potential reference material for SIMS U-Th-Pb analysis. *The Canadian Mineralogist*, **48**: 1423-1443

Lehtonen M.I., 1996. Report: lithostratigraphy of the área between the Swakop, Khan and lower Omaruru Rivers, Namib Desert. *Communs geol. Surv. Namibia*, **11**: 71-82.

Longridge, L. 2012. Tectonothermal Evolution of the southwestern Central Zone, Damara Belt, Namibia. Unpublished Ph.D. thesis, University of the Witwatersrand, pp 524.

Miller R.McG.,Frimmel H.E.,Will,T.M.,2009. Geodynamics Synthesis of the Damara Orogen *Sensu Lato*. *Developments in Precambrian Geology*, Elsevier, **16**: 231-235.

Miller, R.McG. 1992a. Mineral exploration targets in Namibia. In Miller, R. McG. *Mineral Resources of Namibia*, Ministry of Mines and Energy, Geological Survey of Namibia, Windhoek, **1.1**: 1 - 8.

Miller, R.McG. 2008. Neoproterozoic and early Palaeozoic rocks of the Damara Orogen. In Miller, R. McG. *The Geology of Namibia* **2**, Ministry of Mines and Energy, Geological Survey, Windhoek, **13**: 13-410.

Milani, L. 2014. Role of crustal contribution in the early stage of the Damara Orogen, Namibia: New constraints from combined U-Pb and Lu-Hf isotopes from the Goas Magmatic Comple. *Gondwana Research, Elsevier*, **28**(3): 961-986

Moldovan M., Krupp E.M., Holliday A.E., Donard O.F.X. 2004. High resolution sector field ICP-MS and multicollector ICP-MS as tools for trace metal speciation in environmental studies: a review. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **19**: 815-822.

Piccoli P. 2000. Interpreting magmatic processes from accessory phases: titanite-a small-scale recorder of large-scale processes. *Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier*, **91**: 257-267

Poupeau G. e Rivera A. 1985. *Introdução à geocronologia isotópica dos tempos pré-quaternários*. Monografia, Departamento de Geofísica, Observatório Nacional, Rio de Janeiro ,165p.

River, South West Africa. *Bull. Precamb. Res. Unit, Univ. Cape Town*, **17**, 201pp.

Rubatto, D., and J. Hermann. 2001. Exhumation as fast as subduction?,*Geology*, 29(1): 3–6

- Santos M.M. 2015. *Desenvolvimento de padrões de zircão para geocronologia U-Pb e análises isotópicas de Hf por Laser Ablaction ICP-MS*. MS Dissertation, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 115p.
- Sato K. 2016. SHRIMP U-ThPb analyses of titanites: analytical techniques and examples of terranes of the South-Southeast of Brazil – Geoscience Institute of the University of São Paulo. *Revista do instituto de Geociências – USP*, **2**: 3-18.
- Schoene B. 2014. U-Th-Pb Geochronology. *Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier*, **4**: 341-378
- Simonetti, A., Heaman, L.M., Chacko, T., Banerjee, N.R., 2006. In-situ petrographic thin section U–Pb dating of zircon, monazite, and titanite using laser ablation MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, **253**: 87–97.
- Slamà J., Kosler J., Condon D.J., Crowley J.L., Gerdes A., Hanchar J.M., Horstwood M.S.A., Morris G.A., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M.N. & Whitehouse M.J., 2008. Plešovice zircon - A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, **249**:1-35.
- Smith D.A.M. 1965. The geology of the area around the Khan and Swakop Rivers in South West Africa. *Mem. geol. Surv. S. Afr. (SWA series)*, **3**: 113pp.
- Söhnge P.G. 1939. Paragenesis of the Khan Pegmatite, South West Africa. *Transaction of the geological society of South Africa*.
- Spandler C. 2016. MKED1: A new titanite standard for in situ analysis of Sm-Nd isotopes and U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, **425**: 110-126.
- Stanistreet, I.G., Kukla, P.A. and Henry, G. (1991). Sedimentary basinal responses to a Late Precambrian Wilson Cycle: the Damara Orogen and Nama Foreland, Namibia. *Journal of African Earth Science* **13**: 141 - 156.
- Storey C. D. 2006. Common lead-corrected laser ablation ICP-MS U-Pb systematics and geochronology of titanite. *Chemical Geology*, **227**: 37-52.
- Sun J.F. 2012. *In situ* U-Pb dating of titanite by LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, **20**: 2506-2516.

