



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 634

**U–Pb EM TITANITA POR LA-ICP-MS NO LABORATÓRIO
PARÁ-ISO (UFPA): METODOLOGIA E APLICAÇÃO EM
ROCHAS DO SUDESTE DO ESCUDO DAS GUIANAS E
PROVÍNCIA BORBOREMA**

Dissertação apresentada por:

JOÃO ALBERTO EVANGELISTA PINTO

Orientador: Prof. Dr. JEAN MICHEL LAFON (UFPA)

**BELÉM-PARÁ
2023**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

P659u Pinto, João Alberto Evangelista.
U-Pb em titanita por LA-ICP-MS no Laboratório Pará-Iso
(UFPA): metodologia e aplicação em rochas do sudeste do Escudo
das Guianas e Província Borborema / João Alberto Evangelista
Pinto. — 2023.
xvii, 108 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jean Michel Lafon Lafon
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia
e Geoquímica, Belém, 2023.

1. U-Pb in situ em titanita. 2. LA-ICP-MS. 3. Material de
Referência. 4. Sudeste do Escudo das Guianas. 5. Sistema
Orogênico Sergipano. I. Título.

CDD 551.701



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**U-Pb EM TITANITA POR
LA-ICP-MS NO LABORATÓRIO PARÁ-ISO (UFPA):
METODOLOGIA E APLICAÇÃO EM ROCHAS DO SUDESTE
DO ESCUDO DAS GUIANAS E PROVÍNCIA BORBOREMA**


**DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:
JOÃO ALBERTO EVANGELISTA PINTO**


Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de GEOLOGIA E GEOQUÍMICA, linha de pesquisa Geocronologia e Geoquímica Isotópica.

Data de Aprovação: 18 / 05 / 2023

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Jean Michel Lafon
(Orientador – UFPA)


Prof. Dr. João Marinho Milhomem Neto
(Membro – UFPA)


Prof. Dr. Kei Sato
(Membro – USP)

*Dedico este trabalho aos meus avós,
Darcy Maria e Pedro Elias.*

AGRADECIMENTOS

O autor desta dissertação expressa seus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e em particular:

- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de mestrado (130983/2018-7) e fomento ao PROJETO UNIVERSAL n. 423625/2018-7;
- Ao Programa de Pós-Graduação de Geologia e Geoquímica do Instituto de Geociências da UFPA pela disponibilização de infraestrutura;
- Ao Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) do Instituto de Geociências da UFPA pela infraestrutura disponibilizada, com destaque para os Profs. João Milhomem Neto e Andréia Cardoso, por todo o apoio durante as análises;
- Ao meu orientador Prof. Jean Michel Lafon, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelos incentivos, valiosas discussões, ensinamentos e reflexões;
- Ao GEOLAB (Laboratório de Geocronologia de Alta Resolução) da USP, pelas análises U–Pb por SHRIMP, com destaque para o responsável técnico Kei Sato;
- Ao laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (UFPA), pelas imagens obtidas por MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), com destaque para o Prof. Cláudio Lamarão (coordenador do laboratório) e para a Gisele Marques (técnica do laboratório);
- Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Superintendência Regional de Belém do Serviço Geológico do Brasil (CPRM/Belém), com destaque para o geólogo Dr. Marcelo Vasquez (responsável pelo laboratório);
- Ao Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências da UFPA, com destaque para a responsável técnica Joelma Lobo, pela confecção das pastilhas de titanita;
- À minha família, especialmente meus pais, Carlos Alberto e Mara Cristina, e meus avós, Darcy Maria e Pedro Elias, pelo incentivo dedicado ao longo de minha trajetória acadêmica;
- À geóloga Raiene (Neni) Miranda, por todo amor, carinho, apoio e paciência durante uma década de companheirismo.
- Aos amigos da Geologia, em especial ao Luciano Ribeiro, por todo o apoio e pelas valiosas discussões sobre geoquímica e evolução crustal.

“Extrai-se ideias de devaneios. Extrai-se ideias do tédio. Extrai-se ideias o tempo todo. A única diferença entre os escritores e as outras pessoas é que a gente percebe quando está fazendo isso.”

Neil Gaiman

RESUMO

A titanita (CaTiSiO_5) é um mineral comum em rochas metamórficas ortoderivadas, cálcio-silicáticas e granitoides cálcio-alcálicas. A temperatura de fechamento para difusão de Pb em titanita varia entre 650-775°C. Além disso, tende a ser mais reativa do que outros petrocronômetros como zircão e monazita, uma vez que é mais susceptível a reações metamórficas de médio a alto grau. Portanto, a titanita é um geocronômetro amplamente utilizado na datação U–Pb de eventos metamórficos, ígneos e hidrotermais. Este trabalho consistiu na implementação do protocolo experimental da metodologia U–Pb em titanita por espectrometria de massa de fonte plasma indutivamente acoplado e microsonda de ablação a laser (LA-ICP-MS) no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso). A rotina analítica foi otimizada com base em análises de quatro titanitas de referência (Tory Hill, Khan, Mud Tank e CHBK), para estimar a precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos dados. Este protocolo experimental foi implementado a partir de procedimentos previamente desenvolvidos no Laboratório Pará-Iso (U–Pb em zircão) e em outros laboratórios (U–Pb em titanita). Os cristais mais adequados para datação (aqueles mais escuros e sem inclusões/fraturas) foram selecionados e fixados em pastilhas de resina epóxi (*mounts*). Imagens de elétrons retro espalhados (ERE) foram obtidas para avaliar as feições internas dos cristais e identificar os domínios para as análises pontuais (*spots*). As análises U–Pb foram realizadas com espectrômetro de massa quadrupolo (Q-ICP-MS) modelo *iCAP Q* da marca *Thermo Fischer Scientific*, com microsonda de ablação a laser tipo sólido *Nd:YAG 213* nm modelo *LSX-213 G2* da marca *CETAC*. O processamento e redução dos dados analíticos brutos foram realizados em macro *Excel*, desenvolvida para as especificidades do *iCAP Q* e do sistema U–Pb em titanita, levando em conta o fato deste mineral poder incorporar quantidades consideráveis de Pb comum, o que requer uma avaliação cuidadosa e correção adequada do conteúdo desse Pb. O cálculo das idades e os diagramas Concórdia foram gerados com auxílio do suplemento *Isoplot/Excel*. Para validar o protocolo de análises U–Pb por LA-Q-ICP-MS, titanitas de dois materiais de referência (Khan e CKHB) e de três amostras (dois ortognaisses e um metatonalito) também foram analisadas por SHRIMP IIe no Centro de Pesquisas em Geocronologia e Geoquímica Isotópica da Universidade de São Paulo (CPGEO-USP). As análises por LA-Q-ICP-MS nas titanitas Tory Hill e Khan forneceram idades médias ponderadas $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ de $1057,2 \pm 2,5$ Ma ($n=79$; $\text{MSWD}=0,74$) e $518,0 \pm 4,9$ Ma ($n=26$; $\text{MSDW}=0,45$), respectivamente, concordantes com a idade ID-TIMS da literatura de $1059,7 \pm 1,2$ Ma para a titanita Tory Hill e com a idade SHRIMP de $519,9 \pm 1,8$ Ma ($n=18$; $\text{MSWD}=0,65$)

da titanita Khan. Esta última mostrou-se mais adequada para uso como material de referência (MR) primário, pois apresentou maior sinal analítico, menor variância nas razões isotópicas e menor conteúdo de Pb comum. As titanitas Mud Tank e CKHB, empregadas como MRs secundários, forneceram, respectivamente, idades médias ponderadas $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ de $318,4 \pm 2,1$ Ma (n=44; MSWD=0,30) e $93,9 \pm 2,9$ Ma (n=40; MSWD=0,05), idênticas à idade ID-TIMS de $319,20 \pm 0,36$ Ma da literatura para Mud Tank e à idade SHRIMP de $93,8 \pm 1,5$ Ma (n=18; MSWD=0,10) da titanita CHKB. As idades SHRIMP demonstram a excelente reprodutibilidade interlaboratorial, certificando o protocolo analítico implementado no Pará-Iso. Como aplicação geológica, foram datadas titanitas de três rochas metamórficas, uma arqueana e duas paleoproterozoicas do sudeste do Escudo das Guianas (SEG), sendo um ortognaisse granodiorítico (JAP-02A – 2,69 a 2,60 Ga), o paleossoma de um ortognaisse diorítico migmatítico (STG-179B – 2139 ± 1 Ma) e um metatonalito (B107 – 2139 ± 12 Ma). As análises na amostra JAP-02A forneceram uma idade média ponderada $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ de 2051 ± 10 Ma, a qual registra o evento metamórfico tardi-riaciano que produziu este ortognaisse de protólito neoarqueano, da porção norte do Bloco Amapá. As amostras STG-179B e B107 afloram ao longo do Rio Oiapoque, na fronteira entre Amapá e Guiana Francesa. As titanitas dessas amostras forneceram idades médias ponderadas $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ de 2111 ± 17 Ma e 2098 ± 29 Ma para o paleossoma e o metatonalito, respectivamente. Estas idades registram um evento de metamorfismo regional associado ao estágio colisional (2,11-2,09 Ga) do Ciclo Transamazônico (2,26-1,95 Ga), que retrabalhou as rochas do SEG. Isto reforça a eficiência da sistemática U-Pb em titanita no registro de eventos metamórficos. Foram também analisadas titanitas ígneas de um leucogranito neoproterozoico (SOS-1257), inserido no Sistema Orogênico Sergipano (SOS), no setor sul da Província Borborema (PB). A idade média ponderada $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ de $639,1 \pm 5,8$ Ma foi obtida e é considerada como a melhor estimativa da idade de cristalização deste leucogranito, uma vez que análises U-Pb em zircões desta mesma amostra não forneceram resultados analíticos coerentes, devido ao elevado grau de metamitização dos cristais. A idade obtida neste leucogranito ilustra o potencial da titanita em fornecer idades de cristalização em granitoides cujos zircões metamíticos inviabilizaram a determinação de uma idade. Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a viabilidade da metodologia U-Pb em titanita por LA-Q-ICP-MS, que se encontra em rotina no Laboratório Pará-Iso.

Palavras-chave: U-Pb *in situ* em titanita; LA-ICP-MS; material de referência, metamorfismo; Sudeste do Escudo das Guianas; Sistema Orogênico Sergipano.

ABSTRACT

Titanite (CaTiSiO_5) is a common accessory mineral in ortho-derived metamorphic rocks, calc-silicatic rocks, and calc-alkali granites. The closing temperature for Pb diffusion in titanite varies between 650–775°C. Furthermore, it tends to be more reactive than other petrochronometers such as zircon and monazite, as it is more susceptible to medium- to high-grade metamorphic reactions. Therefore, titanite is a geochronometer widely used in U–Pb dating of metamorphic, igneous, and hydrothermal events. This work consisted of the implementation of the experimental procedures of the U–Pb methodology in titanite by inductively coupled plasma source mass spectrometry and laser ablation microprobe (LA-ICP-MS) at the Isotope Geology Laboratory of the Federal University of Pará (Pará-Iso). The analytical routine was optimized based on analyses of four reference titanites (Tory Hill, Khan, Mud Tank, and CHBK), to estimate the precision, reliability, and reproducibility of the data. The protocol was implemented based on procedures previously developed at the Pará-Iso Laboratory (U–Pb in zircon) and in other laboratories (U–Pb in titanite). The most suitable crystals for dating (those that are darker and without inclusions/fractures) were selected and fixed in epoxy resin mounts. Backscattered electron images helped to evaluate the internal features of the crystals and identify the domains for in situ analysis. The U–Pb analyses were performed with a quadrupole mass spectrometer (Q-ICP-MS) model iCAP Q from Thermo Fischer Scientific, with a solid-state Nd:YAG 213 nm laser microprobe model LSX-213 G2 from CETAC. The processing and reduction of the raw analytical data were performed with an in-house Excel spreadsheet, adapted to the specificities of iCAP Q and the U–Pb system in titanite, considering that titanite can incorporate large amounts of common Pb, which requires a careful evaluation and proper correction of the content of this Pb. Age calculation and Concordia diagrams were provided using the Isoplot/Excel software. To validate the U–Pb analysis protocol by LA-Q-ICP-MS, titanites from two reference materials (Khan and CKHB) and three samples (two orthogneisses and one tonalite) were also analyzed by SHRIMP IIe at the Center for Research in Geochronology and Isotopic Geochemistry at the University of São Paulo (CPGEO-USP). LA-Q-ICP-MS analyses on the Tory Hill and Khan titanites provided mean $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ ages of 1057.2 ± 2.5 Ma ($n=79$; $\text{MSWD}=0.74$) and 518.0 ± 4.9 Ma ($n=26$; $\text{MSDW}=0.45$), respectively, in agreement with the ID-TIMS age of 1059.7 ± 1.2 Ma from the literature for the Tory Hill titanite and with the SHRIMP age of 519.9 ± 1.8 Ma ($n=18$; $\text{MSWD}=0.65$) of the Khan titanite. The latter proved to be more suitable for use as a primary reference material (RM), as it showed a higher analytical signal, lower variance in isotopic ratios, and lower common Pb content. The Mud Tank and CKHB titanites, used as secondary

RMs, provided, respectively, mean $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ ages of 318.4 ± 2.1 Ma ($n=44$; $\text{MSWD}=0.30$) and 93.9 ± 2.9 Ma ($n=40$; $\text{MSWD}=0.05$), identical to the ID-TIMS age of 319.20 ± 0.36 Ma from the literature for Mud Tank and the SHRIMP age of 93.8 ± 1.5 Ma ($n=18$; $\text{MSWD}=0.10$) of the CHKB titanite. SHRIMP ages demonstrate excellent interlaboratory reproducibility, certifying the implemented analytical protocol at the Pará-Iso Laboratory. As a geological application, titanites were dated from three metamorphic rocks, one Archean and two Paleoproterozoic from the southeastern Guiana Shield (SEGS) previously dated by U–Pb method in zircon: a granodioritic orthogneiss (JAP-02A, 2.69–2.60 Ga), the paleosome of a migmatized dioritic orthogneiss (STG-179B, 2139 ± 1 Ma) and tonalite (B107, 2139 ± 12 Ma). Titanites from sample JAP-02A yielded a mean $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ age of 2051 ± 10 Ma, which records the late-Rhyacian metamorphic event that produced this orthogneiss from a Neoproterozoic protolith, in the northern portion of the Amapá Archean Block. Samples STG-179B and B107 crop out along the Oyapock River, on the border between Amapá and French Guiana. Titanites from these samples provided mean $^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$ ages of 2111 ± 17 Ma and 2098 ± 29 Ma for the paleosome and tonalite, respectively. These ages record a regional metamorphism event associated with the collisional stage (2.11–2.09 Ga) of the Transamazonian orogeny (2.26–1.95 Ga), which built up the SEGS. Such findings reinforce the efficiency of the titanite U–Pb systematics on the record of metamorphic events. In addition, igneous titanites of a Neoproterozoic leucogranite (SOS-1257), from the Sergipe Orogenic System, in the southern sector of the Borborema Province were also analyzed. The mean $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ age of 639.1 ± 5.8 Ma was obtained and is considered the best estimate of the crystallization age of this leucogranite since U–Pb dating of zircons from this same sample failed as they are highly metamict crystals. The age obtained for this leucogranite illustrates the potential of titanite to provide crystallization ages for granitoids whose metamict zircons preclude the determination of a reliable age. The results obtained in this work demonstrate the feasibility of the U–Pb method on titanite by LA-Q-ICP-MS, which is now routinely used at the Pará-Iso Laboratory.

Keywords: titanite U–Pb *in situ* analyses; LA-ICP-MS; reference material; metamorphism; Southeast Guiana Shield; Sergipe Orogenic System.