



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 618

IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA U-Pb EM MONAZITA POR LA- ICPMS NO LABORATÓRIO DE GEOLOGIA ISOTÓPICA DA UFPA (PARÁ-ISO): APLICAÇÃO EM ROCHAS DE ALTO GRAU METAMÓRFICO DA REGIÃO CENTRAL DO AMAPÁ, SUDESTE DO ESCUDO DAS GUIANAS

Dissertação apresentada por:

DOMINIQUE DE PAULA AMARAL FERREIRA
Orientador: Prof. Dr. Jean-Michel Lafon (UFPA)

BELÉM – PA
2022

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)

F383i Ferreira, Dominique de Paula Amaral.
Implantação da metodologia U-Pb em monazita por LA-ICP-MS no
Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso) : aplicação em
rochas de alto grau metamórfico da região central do Amapá, Sudeste do
Escudo das Guianas / Dominique de Paula Amaral Ferreira. — 2022.
xvii, 121 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jean-michel Lafon
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Belém, 2022.

1. U-Pb em monazita. 2. LA-ICP-MS. 3. Material de
referência. 4. Metamorfismo de alto grau. 5. Sudeste do
Escudo das Guianas. I. Título.

CDD 551.701



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

**IMPLANTAÇÃO DA METODOLOGIA U-Pb EM
MONAZITA POR LA- ICPMS NO LABORATÓRIO DE
GEOLOGIA ISOTÓPICA DA UFPA (PARÁ-ISO):
APLICAÇÃO EM ROCHAS DE ALTO GRAU
METAMÓRFICO DA REGIÃO CENTRAL DO AMAPÁ,
SUDESTE DO ESCUDO DAS GUIANAS**

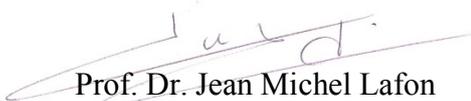
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

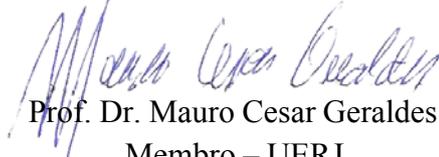
DOMINIQUE DE PAULA AMARAL FERREIRA

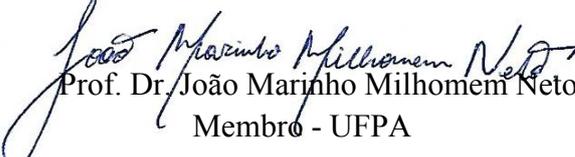
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA e linha de pesquisa GEOCRONOLOGIA E GEOQUÍMICA
ISOTÓPICA

Data da Aprovação: 15 / 06 / 2022

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Jean Michel Lafon
Orientador - UFPA


Prof. Dr. Mauro Cesar Geraldês
Membro – UERJ


Prof. Dr. João Marinho Milhomem Neto
Membro - UFPA

À minha avó (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil - (CAPES) pela concessão da bolsa - Código de Financiamento 001.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA) pela infraestrutura.

Ao Projeto Universal CNPq (423625/2018-7), e AMIRA P1061B Module 7a, coordenados pelo orientador desta dissertação.

Ao Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA (Pará-Iso) pelo suporte instrumental na realização das análises isotópicas.

Ao Laboratório de Microanálises IG/UFPA e Laboratório de Análises Mineraias da Superintendência de Belém do Serviço Geológico do Brasil (LAMIN-BE), em especial à Gisele Marques, Ana Paula Correa, Marcelo Vasquez e Jenny Ortega, pela obtenção de imagens de elétrons retro espalhados e análises químicas semiquantitativas por Microscopia Eletrônica de Varredura, tão importantes para este trabalho.

Ao Laboratório de Laminação do IG/UFPA, nas pessoas da Joelma Lobo e Bruno Veras, pela confecção dos *mounts*, e extraordinária prestatividade e bom humor.

Ao Laboratório de LA-ICP-MS da Unidade de Pesquisa Géosciences Montpellier da Universidade Montpellier II, França, pelas análises isotópicas e troca de informações.

Ao professor Dr. Jean-Michel Lafon pela orientação, dedicação e paciência.

Ao professor Dr. João Milhomem pelos consideráveis ensinamentos.

A Maristella Santos do Laboratório de Geoquímica Isotópica da Universidade Federal de Ouro Preto, MG, por fornecer os materiais de referência utilizados aqui.

Ao professor Dr. Paulo Gorayeb por ceder o as amostras e lâminas utilizadas na pesquisa e pelas significativas contribuições. Extendo os agradecimentos ao professor Dr. Moacir Macambira.

Aos colegas do Grupo Amaparaenses, que prestaram imprescindível auxílio em diversas fases deste trabalho, tardes de café e partilhas de angústias.

Aos amigos do peito que me acompanharam nos melhores e piores momentos dessa jornada.

A minha família, o maior motivo de eu seguir em frente.

A todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento desta dissertação, meu “muito obrigada!”.

“A ciência não só é compatível com a espiritualidade, mas também é uma fonte de espiritualidade profunda.”

Carl Sagan

RESUMO

Esta dissertação foi dedicada à implantação do protocolo experimental da metodologia U-Pb em monazita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e sonda a *laser* (LA-ICP-MS) no Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso). A monazita é um ortofosfato de elementos terras raras leves que ocorre em diversos tipos de rochas ígneas e metamórficas. Sua resistência a metamictização e alta temperatura de fechamento para difusão de Pb (~750-900°C) fazem deste mineral uma importante ferramenta para datar eventos metamórficos de alto grau pelo método U-Pb. O protocolo de preparação da amostra para separação e concentração da monazita foi adaptado do procedimento já em rotina para o zircão, levando em conta as especificidades da monazita (principalmente a susceptibilidade magnética). Após a seleção dos cristais e confecção das pastilhas com resina epóxi, imagens por elétrons retro espalhados (ERE) foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura para avaliar as estruturas internas e selecionar os locais para as análises isotópicas no ICP-MS *Thermo Finnigan Neptune* equipado com uma sonda *laser Nd:YAG 213nm CETAC LSX-213 G2*. A redução dos dados analíticos brutos foi realizada em macro *Microsoft Excel*, adaptada para o processamento de dados da monazita. Os cálculos da idade foram efetuados com auxílio do programa *Isoplot/EX*. Inicialmente, duas monazitas já instituídas como materiais de referência internacional (Bananeira e Diamantina) foram analisadas para testar a confiabilidade, precisão e reprodutibilidade dos dados analíticos. Além destas, uma amostra de monazita de um pegmatito neoproterozoico da porção leste do Cinturão Araguaia, estado do Tocantins, foi avaliada como potencial material de referência (MR). As análises por LA-ICP-MS das monazitas Bananeira e Diamantina forneceram idades de 510 ± 5 Ma (médias ponderadas das idades $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$, $n = 27$, 95% conf., MSWD = 0,089) e 495 ± 2 Ma (médias ponderadas das idades $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$, $n = 47$, 95% conf., MSWD = 0,995) respectivamente, similares aos valores de 508 ± 1 Ma e 495 ± 1 Ma obtidos por ID-TIMS, LA-Q-ICP-MS e LA-SF-ICP-MS para esses respectivos MRs. A maior intensidade do sinal analítico da monazita Bananeira a elegeu como MR primário e a monazita Diamantina como MR secundário. Imagens ERE e mapas composicionais destacaram a homogeneidade da amostra de monazita Xambioá. A análise por LA-ICP-MS forneceu uma média ponderada das idades $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ de $514,8 \pm 2,3$ Ma ($n = 27$, 2σ , MSWD = 0,56), que é compatível com o quadro geológico regional. Esses dados precisam ser validados por comparação inter-laboratorial, porém essa monazita mostrou potencial como MR interno do laboratório tendo em vista o tamanho do cristal disponível (7 cm de comprimento, ~180 g). Uma primeira aplicação da metodologia U-Pb em monazitas por LA-

ICP-MS buscou fornecer uma idade confiável do metamorfismo de rochas paleoproterozoicas do complexo granulítico Tartarugal Grande (CGTG), na região central do Amapá, sudeste do Escudo das Guianas. Para comparação interlaboratorial, uma das amostras foi também analisada no Laboratório de LA-ICP-MS da Unidade de Pesquisa Géosciences Montpellier da Universidade de Montpellier, França. Foram analisadas monazitas de dois granada-biotita gnaisses riacianos do CGTG (HP-17 e HP-04) e um neossoma derivado destes (HP-09C). Estudos estimaram que o metamorfismo destas rochas em condições de fácies granulito alcançou temperatura de $800^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{C}$ e pressão de $\sim 7 \text{ Kbar}$. As análises isotópicas U-Pb das monazitas da amostra HP-17 forneceram idades por intercepto superior de $2058 \pm 19 \text{ Ma}$ ($n = 51$, $\text{MSWD} = 0,64$; Pará-Iso) e $2037 \pm 4 \text{ Ma}$ ($n = 15$, $\text{MSWD} = 0,098$; Montpellier), portanto similares dentro do erro. A amostra HP-09C forneceu uma idade média das idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de pontos concordantes de $2058 \pm 7 \text{ Ma}$ ($n = 30$, 2σ , $\text{MSWD} = 0,15$). Estas idades são interpretadas como sendo do pico de metamorfismo granulítico. As monazitas da amostra HP-04 apresentaram um espalhamento dos pontos analíticos ao longo da Concórdia, com idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando de 2096 a 2056 Ma. Essas idades podem retratar um intervalo de crescimento prolongado da monazita durante o metamorfismo ou uma reabertura parcial a total do sistema U-Pb de monazitas magmáticas do protólito durante o evento metamórfico. A integração dos dados U-Pb das monazitas com os dados geocronológicos anteriores das rochas do CGTG e unidades magmáticas vizinhas indicam a ocorrência de um magmatismo granítico intenso entre $\sim 2,10$ e $2,08 \text{ Ga}$, seguido por um evento metamórfico de alta temperatura e pressão intermediária. O pico de metamorfismo ocorreu em torno de $2,06$ - $2,04 \text{ Ga}$, e o resfriamento metamórfico entre $\sim 2,04$ e $1,96 \text{ Ga}$ quando alcançou temperatura abaixo de 300°C , indicados pelas idades ^{40}Ar - ^{39}Ar em biotita. Estes dados confirmam que o evento metamórfico tardi-orogênico de alto grau evidenciado na região central do Amapá foi contemporâneo ao evento metamórfico de alto grau identificado no cinturão granulítico Bakhuis (Suriname). As idades obtidas com êxito demonstram a viabilidade de realizar a metodologia U-Pb em monazita por LA-ICP-MS no Laboratório Pará-Iso, sendo colocada em rotina à disposição dos usuários.

Palavras-chave: U-Pb em monazita; LA-ICP-MS; material de referência; metamorfismo de alto grau; Sudeste do Escudo da Guianas.

ABSTRACT

The objective of this dissertation was the implementation of the experimental procedure of the U-Pb methodology on monazite by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) at the Pará-Iso/UFGPA laboratory. Monazite is an orthophosphate of light rare earth elements which occurs in several types of igneous and metamorphic rocks. Its resistance to metamictization and high closure temperature for Pb (~750-900°C - Parrish 1990; Cherniak *et al.* 2004) make it an important tool to provide timing of high-grade metamorphic events using U-Pb geochronology. Sample preparation procedure for monazite separation and concentration was adapted from that used for analyzes in zircon, taking into consideration the monazite specificities (mainly magnetic susceptibility). After crystal selection and making the mounts with epoxy resin, Backscattered Electron (BSE) images were obtained to assess internal structures and to select the sites in the monazite for isotopic analyzes by Neptune Thermo Finnigan ICP-MS equipped with a CETAC Nd: YAG 213 nm laser microprobe model LSX-213 G2. The raw data reduction was processed using an inhouse Excel spreadsheet, adapted for monazite data processing. Age calculations were performed with the Isoplot/EX. Initially, we analyzed two international reference materials (Bananeira and Diamantina monazites) to evaluate precision, accuracy and reproducibility of the analytical data. In addition, we evaluate as a potential reference material (RM) a sample of monazite from a Neoproterozoic pegmatite from eastern portion of the Araguaia Belt, state of Tocantins. Bananeira and Diamantina monazite analyzes by LA-ICP-MS provided ages of 510 ± 5 Ma ($^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ ^{238}U weighted average age, $n = 27$, 95% conf., MSWD = 0,089) and 495 ± 2 Ma ($^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ weighted average age, $n = 47$, 95% conf., MSWD = 0,995) respectively, similar to the ages of 508 ± 1 Ma and 495 ± 1 Ma obtained by ID-TIMS, LA-Q-ICP-MS and LA-SF-ICP-MS for these respective RMs. The higher intensity of the analytical signal of the Bananeira monazite got it elected as the primary MR and the Diamantina monazite as the secondary MR. BSE images and compositional maps highlighted the homogeneity of the Xambioá monazite. Analyzes by LA-ICP-MS provided $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ weighted average age of $514,3 \pm 2,3$ Ma ($n = 27$, 2σ , MSWD = 0,56), compatible with the regional geological framework. These data need to be validated by inter-laboratory comparison, however this monazite showed potential as an internal laboratory MR considering the size of the crystal available (7 cm length, ~180 g). Next, a first application of the U-Pb methodology on monazites by LA-ICP-MS supplied a reliable age for the high-grade metamorphism of Paleoproterozoic rocks from the Tartarugal Grande granulitic complex (CGTG), in central state of Amapá, southeastern Guiana Shield. For interlaboratory

comparison, a sample was also analyzed at the LA-ICP-MS Laboratory of the Research Unit Géosciences-Montpellier at the University of Montpellier, France. Monazites from two Rhyacian garnet-biotite gneisses from CGTG (HP-17 and HP-04) and neosome derived from them (HP-09C) were analyzed. Studies estimated granulite facies conditions with temperature of $800^{\circ} \pm 20^{\circ} \text{C}$ and pressure of ~ 7 Kbar for the metamorphism of these rocks. U-Pb isotopic analyzes on monazites from sample HP-17 provided upper intercept ages of 2058 ± 19 Ma ($n = 51$, MSWD = 0,64; Pará-Iso) and 2037 ± 4 Ma ($n = 15$, MSWD = 0,098; Montpellier) therefore similar within the error. The monazites from sample HP-09C provided a $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ weighted average age of 2058 ± 7 Ma ($n = 30$, 2σ , MSWD = 0,15). These ages are interpreted as age of the granulitic metamorphic peak. The monazites of sample HP-04 presented a spreading of the analytical points along Concordia curve, with $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dates ranging from 2096 to 2056 Ma. These dates may depict a prolonged growth interval for the monazite during metamorphism or a partial to total resetting of the U-Pb system of monazite from the magmatic protolith during the metamorphic event. Data integration of U-Pb on monazite from this work with previous geochronological results from CGTG rocks and surrounding magmatic units indicate the occurrence of intense granitic magmatism between ~ 2.10 and 2.08 Ga, followed by a high temperature and intermediate pressure metamorphic event. The peak of metamorphism occurred around 2.06-2.04 Ga, and metamorphic cooling between ~ 2.04 and 1.96 Ga when it reached a temperature below 300°C , indicated by ages $^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$ in biotite. These data confirm that high-grade late-orogenic metamorphism evidenced in central Amapá and identified in the Bakhuis Granulitic Belt (Suriname) are coeval. The ages obtained successfully demonstrate the feasibility of carrying out the U-Pb methodology in monazite by LA-ICP-MS at the Pará-Iso Laboratory that can be routinely made available to users.

Keywords: U-Pb on monazite; LA-ICP-MS; reference material; high-grade metamorphism; Southeastern Guiana Shield.