



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

MATHEUS BERETTA DUARTE

**IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM
ZIRCÃO NO LABORATÓRIO DE TERMOCRONOLOGIA DO CPGQ – UFRRGS**

PORTO ALEGRE

2017

MATHEUS BERETTA DUARTE

**IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM
ZIRCÃO NO LABORATÓRIO DE TERMOCRONOLOGIA DO CPGQ – UFRGS**

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

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Maria Lidia Medeiros Vignol
Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem

Supervisor: Dr. Cléber José Soares

PORTO ALEGRE
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**Reitor:** Rui Vicente Oppermann**Vice-Reitor:** Jane Fraga Tutikian**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS****Diretor:** André Sampaio Mexias**Vice-Diretor:** Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Duarte, Matheus Beretta

Implementação do método de datação por traços de fissão em Zircão no Laboratório de Termocronologia do CPGQ – UFRGS. / Matheus Beretta Duarte. - Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2017.

[81 f.] il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Instituto de Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2017.

Orientador(es): Maria Lidia Medeiros Vignol
Pedro Luiz Juchem

1. Termocronologia. 2. Zircão. 3. Catodoluminescência. I. Título.

CDU 550.93

Catalogação na Publicação

Biblioteca Instituto de Geociências - UFRGS

Renata Cristina Grun

CRB 10/1113

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Campus do Vale Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - Brasil

CEP: 91501-970 / Caixa Postal: 15001.

Fone: +55 51 3308-6569

E-mail: bibgeo@ufrgs.br

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o Trabalho de Conclusão de Curso “IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO NO LABORATÓRIO DE TERMOCRONOLOGIA DO CPGQ – UFRGS”, elaborado por Matheus Beretta Duarte, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Geologia.

Comissão Examinadora

Prof.^a Dr.^a Cassiana Roberta Lizzoni Michelin
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Clovis Gonzatti
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Norberto Dani
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Data de Aprovação: ___/___/___

“Usavam palavras grandes – ninguém, mundo, sempre”

Caio Fernando Abreu

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que me apoiaram nesse meu início de caminho nos estudos, especialmente minha mãe Viviane mas não menos importante, aos meus pais Oziel e Paulo.

Dedico também a Diego e Maria, pela amizade desde a escola, e apesar das distâncias do começo de uma vida adulta, ainda perdem(os) horas conversando sobre nulidades e que fazem o dia a dia mais divertido e simples. Aos meus mais do que colegas de mapeamento, principalmente a Matheus Rossi, que está sempre me ajudando ao longo dessa graduação. Aos meus companheiros da geologia, Maurício, Luciana, Jonas, Elisa e Ricardo.

Aos meus colegas de laboratório Tânia e Cassiana. Pelo apoio técnico a essa pesquisa, principalmente dos profissionais do LGI e do Laboratório de Microsonda.

Muito obrigado ao Dr. Cleber José Soares pela doação das amostras, aprendizado e disposição dos recursos de análise. Por fim, aos meus orientadores Pedro e Lidia, que me auxiliaram e guiaram, até mesmo nas fases de ansiedade extrema, e que me ensinaram que fazer ciências não é somente acertar, e sim aprender, tentar e superar obstáculos.

RESUMO

O método de datação por traços de fissão em apatita é empregado há mais de uma década no Laboratório de Termocronologia do Centro de Petrologia e Geoquímica (CPGq) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. No entanto, em zircão esse método nunca havia sido utilizado e por isso não haviam sido desenvolvidos protocolos analíticos para esse mineral. Quando comparado à apatita, o zircão apresenta temperatura de bloqueio mais elevada, podendo ser empregado para o estabelecimento das histórias térmicas de bacias sedimentares, onde a apatita já pode apresentar perda de informações devido à abertura do sistema. Além disso, o zircão é adequado para o estudo de proveniência mineral. Este trabalho objetiva a implementação do método de datação por traços de fissão em zircão, utilizando a padronização de procedimentos adotados pelo Laboratório de Termocronologia da Universidade de Kyoto, com caracterização e aquisição de idade em zircão utilizando o padrão geológico do *Fish Canyon Tuff* (27.8 ± 0.2 Ma). Amostras desse zircão padrão foram incrustadas em Teflon PFA®, lixadas, polidas, atacadas quimicamente em padrões de tempo de 8 horas e 28 horas e tiveram seus traços de fissão espontâneos contados com o auxílio de microscópio óptico e do software *Autoscan System*. Com a determinação dos teores de urânio utilizando a técnica de *Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-ICP-MS) foi obtida uma idade central traço de fissão de $26,8 \pm 1,2$ Ma para o conjunto de amostras analisadas, de acordo com a idade traços de fissão do zircão padrão do *Fish Canyon Tuff*.

Palavras-Chave: Termocronologia. Zircão. Catodoluminescência.

ABSTRACT

Apatite fission track dating has been used for more than a decade in Thermochemistry Laboratory of Petrology and Geochemistry Center (Centro de Petrologia e Geoquímica - CPGq) of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul. However, in zircon this method has never been used and therefore there were no analytical protocols for this mineral. When compared to apatite, zircon presents a higher blocking temperature, and can be used to establish the thermal histories of sedimentary basins, where apatite crystals already have loss of information due to the opening of the system. In addition, zircon is more appropriate for the study of mineral provenance. This study aims the implementation of fission track dating method in zircon, using as model the standard procedures from Laboratory of Thermochemistry of Kyoto University, with characterization and acquisition of age using the geological standard zircon from *Fish Canyon Tuff* ($27.8 \pm 0,2$ Ma). Samples of this standard zircon were embedded in Teflon PFA®, and then sanded, polished, chemically attacked during standardized 8 and 28 hours, and their spontaneous fission tracks were counted using an optical microscope and the Autoscan System software. With the determination of uranium contents using Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry technique (LA-ICP-MS), a central fission track age of 26.8 ± 1.2 Ma was obtained for the set of analyzed samples, which agree with the value for fission track age of the standard zircon of *Fish Canyon Tuff*.

Keywords: Thermochemistry. Zircon. Catodoluminescence.

RÉSUMÉ

La méthode traces de fission pour la datation sur apatite est employée depuis plus d'une décennie au Laboratoire de Thermochronologie du Centre de Pétrologie et Géochimie (Centro de Petrologia e Geoquímica - CPGq) l'Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brésil). Toutefois, sur zircon cette méthode n'avait jamais été utilisée et développement de protocoles analytiques pour ce minéral n'avait pas été établis. Lorsque on le compare à l'apatite, le zircon présente une température de fermeture plus élevée et peut être employé pour l'établissement des histoires thermiques de bassins sédimentaires, quand l'apatite peut déjà présenter une perte d'informations due à l'ouverture du système. En outre, la méthode est adéquate pour l'étude de provenance. Le présent travail a comme objectif le développement de la méthode de datation par traces de fission sur zircon. Au moyen de la standardisation de procédures adoptées dans le Laboratoire de Thermochronologie de l'Université de Kyoto, et avec caractérisation et acquisition de l'âge du zircon en utilisant le standard géologique *Fish Canyon Tuff (FCT)*. Des cristaux de zircon du standard *FCT* ont été incrustés dans du Teflon PFA®, exposés, polis, ont été attaqués chimiquement durant des périodes de temps de 8 heures et 28 heures, leurs traces de fission spontanées ont été comptées et les longueurs des traces confinées mesurées par microscopie optique et par le système *Autoscan System*. Avec la détermination des teneurs en uranium par LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry*) un âge central trace de fission de $26,8 \pm 1,2$ Ma a été obtenu pour l'ensemble d'échantillons analysés, en accord avec l'âge TF standard établi pour le zircon *Fish Canyon Tuff*.

Mots-clé: Thermochronologie. Zircon. Cathodoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1: Cristal de zircão do *Fish Canyon Tuff* com os traços de fissão espontâneos revelados após 28 horas de ataque químico no Laboratório de Termocronologia do CPGq/UFRGS. Observado em Microscópio Óptico de luz refletida com aumento de 500x. 19
- Figura 2: Relação entre concentração de U (ppm) e a idade traços de fissão. A linha em negrito superior representa a zona de transição de um zircão de fase cristalina para uma fase amorfa (metamitizada). Os círculos representam idades TF de amostras do *Horikita River* e os quadrados do *Rangitata River*. A zona cinza sombreada representa cristais de zircão totalmente cristalinos, o que resulta em pouco dano por radiação α e conseqüentemente dificulta a datação, devido à baixa densidade de traços e elevado tempo de ataque químico para a sua revelação. Figura extraída e traduzida de Garver e Kamp (2002)22
- Figura 3: Modelo de formação do traço de fissão. a) Estrutura cristalina contendo átomos de ^{238}U . b) Decaimento radioativo do isótopo de U liberando energia e partículas carregadas. c) Traço de Fissão gerado pelo dano cristalino. Figura extraída e traduzida de Gallagher; Brown e Johnson (1998)24
- Figura 4: Padrões de distribuição dos comprimentos dos traços de fissão confinados. A) Bimodal B) Mista e C) Unimodal. Figura modificada e traduzida de Gledow *et al.*, 198626
- Figura 5: Temperatura de fechamento característica de vários geocronômetros e termocronômetros. Extraído e traduzido de Carrapa (2010).....29
- Figura 6: Mapa geológico simplificado da distribuição do *Fish Canyon Tuff*. O círculo vermelho indica o local onde foi amostrado o padrão geológico. Os intervalos A-A' e B-B' indicam seções que já foram datadas por diferentes métodos. Extraído de Gleadow *et al.*, 2015.31

Figura 7: Gráfico radial com as idades TF para o *Fish Canyon Tuff*. A linha horizontal corresponde a uma idade de 27.8 Ma. Os círculos correspondem a idades obtidas por um observador inexperiente e os losângulos, a idades obtidas por Charles Naeser, experiente pesquisador atuante na área. Figura extraída e traduzida de Galbraith, 198632

Figura 8: Os seis diferentes tipos de zonação de catodoluminescência em zircão do *Fish Canyon Tuff*. a) Tipo 1, b) Tipo 2, c) Tipo 3, d) Tipo 4, e) Tipo 5 e f) Tipo 6. Mais detalhes na Tabela 2. Traduzida e modificada de Dobson, Stuart e Dempster, 2008.35

Figura 9: Correlação entre a concentração de urânio e a idade calculada para o zircão de *Fish Canyon Tuff*. #1 e #2 indicam diferentes laboratórios com distintos tempos de ataque químico. Quadrados indicam ataques de 4 horas enquanto que círculos indicam ataques de 24 horas. Extraída e traduzida de Garver (2002)..... 35

Figura 10: Processo de incrustação dos grãos de zircão em Teflon PFA® . A) Lâminas de vidro em chapa quente aquecida à 340°C. B) Placa de Teflon PFA® disposta na vertical pronta para incrustação. C) Placa de Teflon PFA® entre as duas lâminas para incrustação.39

Figura 11: Itens utilizados durante o procedimento de lixamento e polimento. A) Pasta de diamante, B) Lubrificante para lixamento e polimento, C) Porta-amostras para lixamento e polimento, D) Tapete de polimento.40

Figura 12: Cristais danificados durante um lixamento e polimento inadequado, observados em Microscópio de Luz Refletida (200x). Foi utilizado lixa #1200 de carbeto de silício que se mostrou muito agressiva aos grãos. Percebe-se o predomínio de fraturas perpendiculares ao eixo “c”, frequente no zircão, e a remoção progressiva das estrias de lixamento/polimento com as etapas seguintes.41

Figura 13: Curva de calibração do Forno Elétrico Sanchis® para uma temperatura nominal de 217°C. É observada a obtenção e estabilização da temperatura em 225°C a partir de 12 horas.	42
Figura 14: Equipamentos utilizados para o ataque químico. A) Forno Elétrico Sanchis®. B) Solução eutética de NaOH+KOH (1:1).	
Figura 15: Cuba ultrassônica com HCl titulado em 5% para neutralização dos resíduos de NaOH+KOH usado no ataque químico, que podem danificar a amostra com o tempo.	44
Figura 16: Microscópio Zeiss com a suíte de Softwares Autoscan Automatic Counting System no Laboratório de Termocronologia do CPGQ/UFRGS.	45
Figura 17: Interface modificada do Software FastTracks. Foram identificadas as feições de Traços de Fissão, Área de Contagem e o Eixo “c” do cristal. Em cinza a tabela dos resultados obtidos para o grão.	46
Figura 18: Produtos da incidência do feixe de elétrons do MEV com a catodoluminescência em destaque. Extraída de Maliska (2004)	48
Figura 19: Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura em elétrons secundários e em Microscopia Óptica em luz refletida de um grão analisado em catodoluminescência. A) Imagem obtida ao MEV com elétrons secundários, exibindo feições de derretimento do Teflon PFA® em torno do grão. B) Imagem com o molde do cristal de zircão que está ausente após o ataque químico e feições de derretimento Teflon PFA® em microscopia óptica de luz refletida.	49
Figura 20: Esquema simplificado de um LA-IC-MS com seus principais componentes: Laser de Ablação, tocha de plasma e espectrômetro de massa. Extraída de Elkadi <i>et al.</i> , 2010	50

Figura 21: Diferentes tipos de traços identificados em um cristal de zircão. Circulo branco – Traço Alongado em uma direção. Circulo vermelho – Traço em forma de diamante. Circulo azul – Traço arredondado.....	53
Figura 22: Grãos caracterizados em relação a sua superfície posterior ao ataque químico em Homogêneo (A), Híbrido (B) e Anômalo (C).....	54
Figura 23: Distribuição de grãos em relação às suas características de superfície homogêneos, híbridos e anômalos.	55
Figura 24: Os três padrões de zonação em catodoluminescência observados em zircão sin-tectônico do Maciço de Belledone, Alpes Franceses. A) Tipo 1, B) Tipo 2 e C) Tipo 3. As feições lineares brilhantes observadas em A são causadas pelo acúmulo de cargas elétricas em arranhões de polimento.....	56
Figura 25: Cristais de zircão de granito sin-tectônico exibindo zonação na revelação dos traços de fissão. A) Zircão com núcleo marcado por fraturas arredondas e distribuição homogênea de traços de fissão em seu interior. B) Zircão com a interface núcleo-borda marcada por traços de fissão. As fraturas observadas foram ocasionadas pela expansão do dano gerada pelo ataque químico, mostrando a necessidade do lixamento e polimento adequado, afim de reduzir ao máximo o aparecimento dessas feições.....	57
Figura 26: Cristais de zircão de granito sin-tectônico exibindo distribuição homogênea dos traços de fissão. A) Zircão com traços bem distribuídos por todo o grão, sem sinal de zonação ou núcleo herdado. B) Cristal de zircão com distribuição homogênea dos traços de fissão e fratura arredondada	58
Figura 27: Cristal de zircão do granito sin-tectônico com traços de fissão revelados apenas em uma fase da zonação química do mineral. Interface entre as duas zonações marcada por uma fratura paralela a elas, evidenciada pela linha pontilhada branca.....	59

Figura 28: Distribuição da densidade de traços de fissão pelo teor de urânio para as amostras FCT1 e FCT2. A amostra FCT1 apresenta um padrão de distribuição relativamente homogêneo quando comparada a heterogeneidade da FCT 2.62

Figura 29: Dispersão das idades das amostras FCT1 e FCT2 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade média do grupo amostral. Gráfico feito no *Software Radial Plotter*.

Figura 30: Distribuição da densidade de traços de fissão pelo teor de urânio para a amostra FCT3. A amostra FCT3 apresenta um padrão de distribuição heterogêneo com elevada dispersão65

Figura 31: Dispersão das idades das amostras FCT3 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade central de $23,4 \pm 3,8$ Ma. Gráfico feito no *Software Radial Plotter*.65

Figura 32: Dispersão da idade TF pelo conteúdo de urânio e sua relação com o tempo de ataque químico das amostras datadas.66

Figura 33: Dispersão das idades das amostras FCT1 e FCT2 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade média do grupo amostral. Gráfico feito no *Software Radial Plotter*.67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das idades TF obtidas em em zircão do FCT em um estudo de comparação entre diferentes laboratórios internacionais. Todas as idades foram adquiridas com o método do Detector Externo, exceto a marcada por (*). Dados extraídos de Miller (1985).....33

Tabela 2: Padrões de zonação em catodoluminescência do *Fish Canyon Tuff*. Extraída, modificada e traduzida de Dobson, Stuart e Dempster, 2008.....34

Tabela 3: Dados de TF da amostra FCT1. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma)= Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.....60

Tabela 4: Dados representativos de TF de cristais da amostra FCT2 cujos resultados completos podem ser encontrados no Apêndice I. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma)= Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.....61

Tabela 5: Dados de TF da amostra FCT3. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma)= Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.....64

LISTA DE ABREVIATURAS

CPGq - Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

TF – Traços de Fissão

TFZ – Traço de fissão em zircão

FCT – *Fish Canyon Tuff*

Ma – 10^6 anos

Ga – 10^9 anos

LA-ICP-MS – *Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry*

CL – Catodoluminescência

IUGS – *International Union of Geological Sciences*

PAZ – Zona de encurtamento parcial (*Partial Annealing Zone*)

ppm – Partícula por milhão

ppq – Partícula por quatrilhão

J/cm² – Joule por centímetro quadrado

U – Urânio

Th – Tório

ρ_s – Densidade de Traços de Fissão espontâneos por área em centímetro quadrado

Ns – Número de traços de fissão espontâneos

n – População

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVOS E METAS	19
2. REFERENCIAL TEÓRICO	21
2.1. O ZIRCÃO.....	21
2.2. TRAÇOS DE FISSÃO	23
2.2.1. DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE TRAÇOS DE FISSÃO	23
2.2.2. O FENÔMENO DE ANNEALING	25
2.2.3. CÁLCULO DA IDADE COM O USO DE LA-ICP-MS	26
2.2.4. O MÉTODO DE TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO – TFZ	28
2.2.5. AMOSTRAS PADRÃO PARA TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO	30
2.2.6. ZIRCÃO PADRÃO DO <i>FISH CANYON TUFF</i>	30
3. METODOLOGIA	36
3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO	36
3.2. CONTAGEM DOS TRAÇOS DE FISSÃO E MODELAGEM DA IDADE	.44
3.3. CATODOLUMINESCÊNCIA ACOPLADO EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	47
3.4. LA-ICP-MS.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1. ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DO ZIRCÃO EM RELAÇÃO AS ÀS CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE	52
4.2. ANÁLISE DE CATODOLUMINESCÊNCIA EM RELAÇÃO À REVELAÇÃO DOS TRAÇOS DE FISSÃO	55
4.3. DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO	59
5. CONCLUSÃO	68
6. REFERÊNCIAS	70
APÊNDICE	77
ANEXOS	79

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, o método de datação por traços de fissão (TF), tanto em apatita quanto em zircão, tem sido amplamente aplicado em estudos em uma variedade de ambientes e problemas geológicos. As áreas de aplicação do método dos traços de fissão para estes dois minerais, vão desde os estudos sobre evolução geomorfológica, determinação de taxas de soerguimento de terrenos e erosão, história tectono-termal de maciços cristalinos, estudos de áreas fontes, até a evolução térmica de bacias sedimentares (Gallagher; Brown; Johnson, 1998). O método de Traços de Fissão em zircão (Fig. 1) devido à sua alta temperatura de bloqueio quando comparada à apatita, se torna uma ferramenta sensível para estudos de eventos orogênicos e próximo a falhas (Tagami, 2005).

No Laboratório de Termocronologia do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), o método de traços de fissão aplicado em apatita está consolidado desde 1998. Entretanto, o desenvolvimento do protocolo analítico em zircão ainda não foi implementado. Portanto, é necessário o desenvolvimento de uma padronização de procedimentos através de um protocolo analítico, capaz de validar a metodologia e permitir a sua implementação perante a comunidade internacional.

O desenvolvimento e implantação de métodos e técnicas geocronológicas sempre utiliza padrões geológicos de idades conhecidas para as calibrações entre os laboratórios e reconhecimento por parte da comunidade atuante na área. Para a implementação do método de traços de fissão em zircão (TFZ) não é diferente. Usualmente se faz uso de amostras de zircão que sejam padrões geológicos internacionais, de idades conhecidas e determinadas por diversos métodos geocronológicos independentes. Também podem ser utilizadas amostras geológicas que foram já datadas pelo método de idades Traços de Fissão e cujas idades são conhecidas, que são consideradas como padrões internos.

A partir dessas premissas, para a implementação do método de TFZ no CPGq/UFRGS foi adotado como padrão o zircão do *Fish Canyon Tuff*, o mais frequentemente utilizado para este propósito pela comunidade acadêmica e

profissional atuante na área. Os resultados da datação por TFZ nesse zircão são comparados às idades obtidas por diversos laboratórios e ao estabelecido para o padrão. Esse procedimento de checagem é estabelecido pela comissão de geocronologia da *International Union of Geological Sciences, IUGS* (Hurford, 1990) e aplicado para a maioria dos laboratórios de termocronologia.

Figura 1: Cristal de zircão do *Fish Canyon Tuff* com os traços de fissão espontâneos revelados após 28 horas de ataque químico no Laboratório de Termocronologia do CPGq/UFRGS. Observado em Microscópio Óptico de luz refletida com aumento de 500x.



1.1. OBJETIVOS E METAS

O presente trabalho está inserido no projeto de pesquisa que tem como objetivo desenvolver o método dos traços de fissão em zircão no Laboratório de Termocronologia do CPGq e implementar o protocolo de procedimentos analíticos, baseado no adotado na Universidade de Kyoto (Tagami *et al.*, 1998; Tagami; O'Sullivan, 2005). Como objetivos específicos propõem-se:

°Efetuar a datação por traços de fissão do padrão FCT e comparar com o resultado determinado para ele em outros laboratórios.

°Identificar zonação química com o uso de catodoluminescência acoplado em MEV e sua influência na revelação dos Traços de Fissão e consequente datação pelo método.

°Caracterizar os grãos de zircão em amostras sujeitas à ataque químico prolongado quanto às suas características de superfície pós ataque químico.

°Caracterizar zircão de amostra não padrão geológico em catodoluminescência e analisar a revelação dos traços de fissão espontâneos em relação à zonação química.

°Verificar a variação dos resultados de datação TF obtidos em cristais datados após ataque químico relativamente curto e em ataque químico prolongado.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Devido à superposição de conceitos entre os itens “Referencial Teórico” e “Materiais e Métodos” em uma pesquisa de caráter metodológico, foi feita a separação onde todo o estado da arte para Traços de Fissão, incluindo as amostras padrões que foram abordados no primeiro item, e outras técnicas e preparação de amostras que foram abordados no segundo item. Esta separação visa estabelecer um raciocínio ordenado para a compreensão geral do projeto para o leitor.

2.1. O ZIRCÃO

O zircão, de composição química $ZrSiO_4$, é um mineral do grupo dos nesossilicatos, sendo de ocorrência frequente em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Devido à sua elevada concentração de U-Th, natureza refratária sob metamorfismo e sob anatexia, além de resistência ao intemperismo físico e químico, o zircão é altamente adequado nas investigações geocronológicas e termocronológicas (Reiners *et al.*, 2005).

O decaimento radioativo influi não somente na razão isotópica, mas também libera radiação α que gera os traços de fissão e provoca alterações na estrutura cristalina do mineral, além de mudanças em suas propriedades, como a geração de cor e metamitização (Fielding, 1970; Ewing, 1994; Garver, 2002). A metamitização, que consiste na transição de uma estrutura cristalina para amorfa, é um processo de degradação frequente em zircão de idade TF antiga, acima de 100 Ma, ou com elevados teores de U, onde o Zr é substituído na estrutura cristalina do mineral por U-Th (Garnar, 1994). No decaimento radioativo destes elementos, a rede cristalina do mineral é danificada e o sistema isotópico aberto. Na calibração do método analítico de traços de fissão, essa abertura deve ser evitada e, portanto, é importante o uso de amostras não metamitizadas pois, caso contrário, pode resultar em idades sem interpretações geológicas ou com impossibilidade de revelação dos traços fósseis pelo ataque químico, devido a estrutura do mineral não resistir, colapsar ou ter tantos traços que torna inviável a datação.

Garver (2002) estabelece uma concentração limite de urânio para datação pelo método de Traços de Fissão e transição para estrutura amorfa (Fig. 2). Isso permite inferir que cristais de zircão com idades traço de fissão mais antigas e com maiores teores de U possuem uma maior probabilidade de serem inviáveis para datação pelo método. Este limite de datação para TF em zircão, comparado a apatita é muito mais restrito, tornando a apatita um mineral com mais ampla possibilidade de aplicação do método.

Figura 2: Relação entre concentração de U (ppm) e a idade traços de fissão. A linha em negrito superior representa a zona de transição de um zircão de fase cristalina para uma fase amorfa (metamitizada), já a região branca representa cristais já com relativa presença de danos pelo decaimento radioativo e a região cinza uma zona com muito pouco dano e elevada cristalinidade (pouco traços de fissão). Os círculos representam idades TF de amostras do *Horikita River* e os quadrados do *Rangitata River*. A zona cinza sombreada representa cristais de zircão totalmente cristalinos, o que resulta em pouco dano por radiação α e conseqüentemente dificulta a datação, devido à baixa densidade de traços e elevado tempo de ataque químico para a sua revelação.

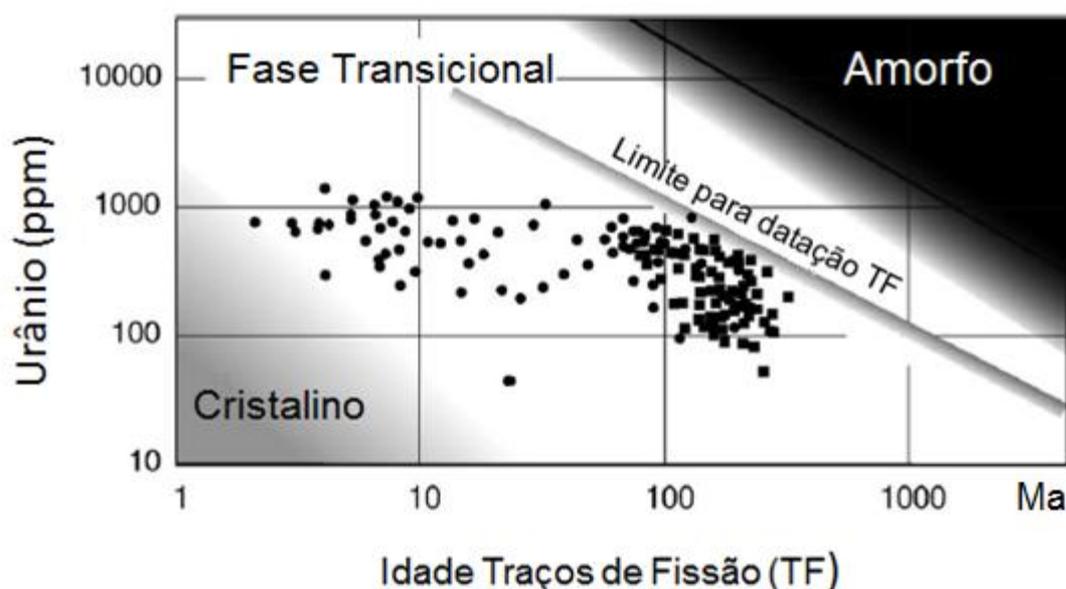


Figura extraída e traduzida de Garver; Kamp (2002).

2.2. TRAÇOS DE FISSÃO

A termocronologia moderna aplicada na resolução de problemas geológicos, envolvendo temperaturas inferiores a 300°C, remonta à década de 1970 (Reiners; Ehlers; Zeitler, 2005). Em pesquisas distintas nos Alpes, Purdy e Wagner, concluíram que datando certos minerais, era possível estabelecer histórias termais após relacionar valores de temperatura para sistemas isotópicos (Purdy, 1976 & Wagner, 1977). No mesmo período, Calk e Naeser aplicaram estudos de traços de fissão em apatita a uma variedade de ambientes geológicos com história termal já conhecida e conectou positivamente seus resultados as curvas de encurtamentos dos traços de fissão obtidas experimentalmente em laboratório (Calk; Naeser, 1973).

Finalmente, o maior passo foi dado com o desenvolvimento do conceito de temperatura de fechamento, que é definido a partir da taxa de resfriamento e de encurtamento dos traços (Dodson, 1973). Conceitualmente, a temperatura de fechamento definida por Dodson, pode ser interpretada como a temperatura de bloqueio de um sistema em um determinado momento e registrado pela idade aparente do mineral (Reiners; Ehlers; Zeitler, 2005).

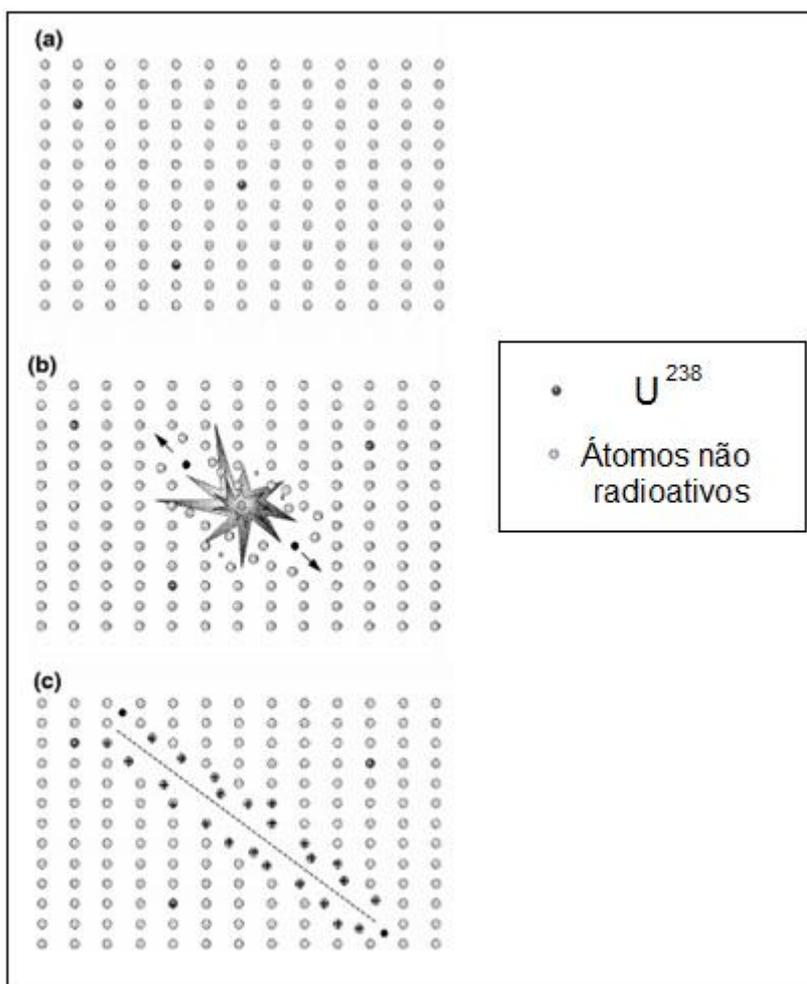
2.2.1. DEFINIÇÃO DO MÉTODO DE TRAÇOS DE FISSÃO

O isótopo ^{238}U ao sofrer decaimento radioativo, libera energia e partículas carregadas em um processo conhecido como fissão nuclear, causando danos à rede cristalina de minerais, principalmente nos enriquecidos neste elemento, como apatita e zircão. Traços de fissão são estes desarranjos na estrutura atômica (Fig. 3) e são provocados de maneira natural (traço de fissão espontâneo) quase que exclusivamente pelo ^{238}U (Price; Walker, 1963; Fleischer; Price; Walker, 1975), devido à meia-vida de elementos como ^{235}U e ^{232}Th serem longas demais, da ordem de 700 Ma e 14 Ga respectivamente.

Sabendo a relação entre a densidade de traços espontâneos acumulados no material e sua concentração de urânio, é possível determinar o tempo (*Ver detalhes no item 2.2.3*) desde que a amostra começou a registrar a fissão do ^{238}U . A

densidade de traços espontâneos pode ser determinada após a realização de ataque químico, que irá revelar os traços e tornar possível a sua observação com o uso do microscópio óptico (Gallagher; Brown; Johnson, 1998). Já para a determinação do teor de urânio na amostra, são usados vários métodos, sendo o principal o método do detector externo, onde a amostra é irradiada com nêutrons térmicos em um reator nuclear, gerando traços de fissão induzidos ocasionados pelo decaimento do ^{235}U . O teor total de U pode ser obtido com o uso de espectrometria de massa por laser de ablação com plasma acoplado indutivamente (LA-ICP-MS), calibrado para a sua aplicação no método de TF, substituindo o uso de reatores nucleares para a irradiação da amostra.

Figura 3: Modelo de formação do traço de fissão. a) Estrutura cristalina contendo átomos de ^{238}U . b) Decaimento radioativo do isótopo de U liberando energia e partículas carregadas. c) Traço de Fissão gerado pelo dano cristalino.



Extraída de Gallagher; Brown e Johnson (1998).

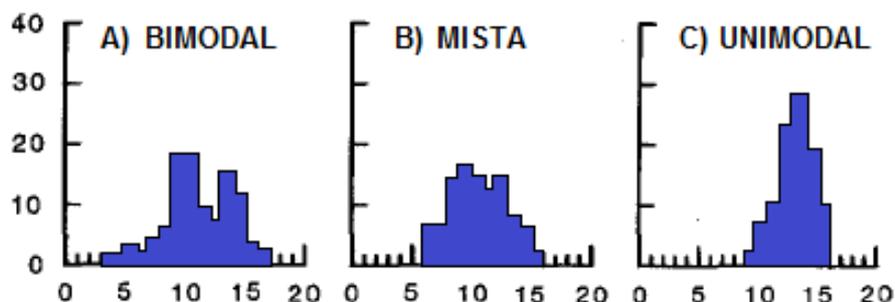
2.2.2. O FENÔMENO DE ANNEALING

Em temperaturas elevadas, os traços de fissão espontâneos já formados sofrem encurtamento (*annealing*) devido à recuperação da estrutura cristalina do mineral, progredindo até seu total apagamento. Este encurtamento ocorre em função da temperatura e do tempo de aquecimento, onde o intervalo de *annealing* é diferente para cada mineral (Wagner; Van den Haute, 1992). Essa propriedade permite reconstruir a história termal, determinando as idades obtidas por traços de fissão em diferentes minerais e as relacionando com a respectiva temperatura de *annealing total*. O fenômeno de *annealing* parcial também pode ocorrer, onde os traços são encurtados, mas não o suficiente para provocar o seu apagamento, sendo o intervalo de temperatura onde ocorre esse fenômeno chamado de zona de encurtamento parcial (*Partial Annealing Zone* – PAZ).

A análise do padrão de distribuição do comprimento dos traços de fissão confinados, permite identificar eventos de aquecimento onde a amostra sofreu uma transição entre a zona próxima à temperatura de apagamento total (*Total Annealing Zone*) e a zona de encurtamento parcial e eventos onde a amostra não sofreu aquecimento, resfriando de maneira rápida e contínua. No primeiro caso ocorre uma distribuição bimodal (Fig. 4A) ou mista (Fig. 4B) do comprimento dos traços de fissão; já no segundo caso é observado um padrão unimodal (Fig. 4C) (Gledow *et al.*, 1986).

O intervalo de *annealing* não depende somente da espécie mineral, mas de diversos fatores (Tagami; O'Sullivan, 2005). Os principais fatores são: a) A orientação cristalográfica do traço no mineral. Traços de fissão paralelos ao eixo cristalográfico “c” sofrem encurtamento, com velocidade mais lenta que os perpendiculares a este eixo, tanto em apatita (Green *et al.*, 1986; Donelick, 1991) quanto em zircão (Tagami; Ito; Nishimura, 1990); b) O uso de diferentes ataques químicos podem resultar em diferentes taxas de encurtamento (Fleischer; Price; Walker, 1975). Portanto, para a correta determinação de idade pelo método de traços de fissão, o mineral em estudo deve ser caracterizado cristalograficamente, sendo realizada a contagem apenas em traços paralelos ao eixo “c”.

Figura 4: Padrões de distribuição dos comprimentos dos traços de fissão confinados. A) Bimodal B) Mista e C) Unimodal.



Modificado e traduzido de Gledow *et al.*, 1986.

2.2.3. CÁLCULO DA IDADE COM O USO DE LA-ICP-MS

Devido à política de desativação de reatores nucleares pelo mundo, o método de cálculo da idade usando um detector externo, que consiste na irradiação da amostra com um fluxo de nêutrons para promover o decaimento do ^{235}U e consequente obtenção dos traços de fissão induzidos, está sendo substituído pelo uso de LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry*).

O método de LA-ICP-MS permite a determinação da concentração de urânio para o cálculo da idade do grão, sem a necessidade de uma preparação especial para a amostra. Esse método é aplicado em diversas áreas da geologia e diferentes objetivos, como na datação de eventos de crescimento e metamorfismo em zircão. Recentes evoluções no método permitem utilizar feixes (*spot sizes*) de elétrons com diâmetros inferiores a 25 μm e uma velocidade de análise de 30 segundos por idade obtida (Chew *et al.*, 2017), tornando esse método, portanto, em uma ferramenta mais rápida e prática que o uso de irradiação de nêutrons para o estudo de traços de fissão.

A equação (1) é a utilizada para determinação da idade do grão usando LA-ICP-MS (Hasebe *et al.*, 2004)

$$t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \frac{\rho_s \lambda_D M}{\lambda_f N_A^{238} U 10^{-6} d R_{sp} k} \right) \quad (1)$$

Na equação, λ_d é a constante de decaimento alfa do ^{238}U (1.55125×10^{-10} anos), ρ_s a densidade de traços de fissão espontâneos observados na superfície (cm^{-2}), M a massa do ^{238}U , λ_f a constante de decaimento espontâneo do ^{238}U (8.46×10^{-17} anos), R_{sp} a metade da média dos comprimentos dos traços de fissão espontâneos medidos (cm); k é uma constante que depende de fatores experimentais como ataque químico e condições de observação, geralmente é adotado como sendo 1 e por fim t é a idade de traços de fissão.), N_A o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$), ^{238}U o conteúdo de ^{238}U medido no LA-ICP-MS ($\mu\text{gr/g}$), d a densidade do zircão,

Para calcular o erro da idade do grão se faz uso da fórmula (2):

$$t \sqrt{\frac{1}{N_s^2} + \delta^2} \quad (2)$$

Nessa equação, N_s é o número de traços de fissão espontâneos contados e δ é a incerteza na concentração do urânio pelo LA-ICP-MS.

A concentração de ^{232}Th e ^{235}U também deve ser analisada, pois a razão entre os isótopos $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ e $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ indicam que não ocorreu fracionamento ou discriminação entre os isótopos durante a medida, quando comparado a valores de referência (Hasebe *et al.*, 2009).

Assim, a Eq. (1) pode ser reescrita como (Soares *et al.*, 2013; 2014a):

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[1 + \frac{\lambda_\alpha}{\lambda_f} \frac{1}{g_{4\pi} [\eta q]_{si} r_S} \frac{\rho_S}{N_{238}} \right] \quad (3)$$

Nesta equação λ_α é equivalente ao decaimento alfa do U^{238} (1.55125×10^{-10} anos), λ_f a constante de decaimento espontâneo do ^{238}U (8.46×10^{-17} anos), ρ_s é densidade de traços de fissão por cm^2 , $g_{4\pi}$ é a geometria 4π da superfície interna (aproximadamente 1), $[\eta q]_{si}$ é o produto entre as eficiências de observação e ataque químico, baseada comparando a distribuição teórica e experimental dos traços

projetados (equivalente a 0,91), r_s é o comprimento dos traços confinados (11 μ m), por fim N_{238} são os átomos de ^{238}U por unidade de volume do mineral. Para calcular o N_{238} :

$$N_{238} = N_A (^{238}\text{U} \cdot 10^{-6} \cdot d/M) \quad (4)$$

N_A é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$), ^{238}U o conteúdo de ^{238}U medido no LA-ICP-MS ($\mu\text{gr/g}$), d a densidade do zircão ($4,6 \text{ g/cm}^3$) e M a massa do ^{238}U .

Algumas incertezas da equação (1 e 4) que podem afetar os resultados e, portanto, representarem vulnerabilidades são: o erro de 10% na determinação da concentração de ^{238}U , a variabilidade do R_{sp} e a necessidade de maiores estudos sobre o efeito do ataque químico para a revelação dos traços espontâneos na LA-ICP-MS (Hasebe *et al.*, 2004). Para calcular as idades de todas as amostras, foi usada a equação (3) com todos os parâmetros fixos já indicados, variando apenas a concentração de ^{238}U e a densidade de traços de fissão por cm^2 (ps).

2.2.4. O MÉTODO DE TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO – TFZ

O zircão é um dos mais importantes minerais para a revelação da história contida nas rochas. Inicialmente ele era utilizado para a datação de cristalização e metamorfismo, mas nas últimas décadas vem recebendo cada vez mais espaço em estudos de termocronologia, principalmente pelo método de traços de fissão (Fig. 5). A capacidade do método TFZ de reter informações sobre idades de resfriamento da área fonte, permite elucidar processos em uma gama de ambientes, principalmente na evolução de cinturões orogênicos.

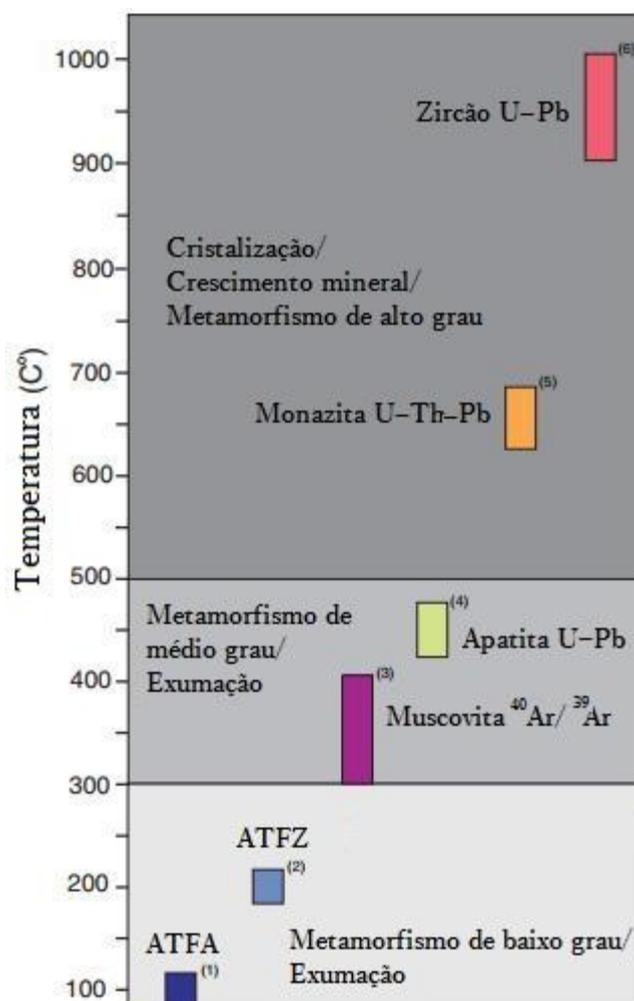
Enquanto as propriedades da apatita referentes à temperatura de fechamento e zona de encurtamento parcial (*Partial Annealing Zone – PAZ*) são bem definidas, para o zircão essas propriedades ainda carecem de mais estudos. Tagami; O'Sullivan (2005) descreveram a PAZ do zircão como um intervalo entre 190–380 °C para um aquecimento de duração em torno de 1 Ma e a temperatura de fechamento como aproximadamente 220°C (Tagami; Ito; Nishimura, 1990).

Quando acoplado com a apatita, que apresenta uma PAZ entre 60 °C –120 °C, o método de traços de fissão se torna uma robusta ferramenta de modelagem

termal, pois em temperaturas onde a apatita já sofreu o *annealing* total, o zircão ainda preserva suas informações.

Além da carência de mais estudos sobre a definição da PAZ para TFZ, o zircão apresenta algumas dificuldades para uma datação precisa, pois é comum ocorrer com variações de teores de urânio ao longo do crescimento, suscetível a processos de reciclagem metamórfica e a abertura do sistema isotópico devido à metamitização ou elevada quantidade de dano na estrutura cristalina por radiação α (alfa).

Figura 5: Temperatura de fechamento característica de vários geocronômetros e termocronômetros.



Extraída e traduzido de Carrapa (2010).

2.2.5. AMOSTRAS PADRÃO PARA TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO

Problemas de calibração das idades por traços de fissão complicavam a comparação de dados obtidos por diferentes laboratórios e de idades adquiridas por diferentes sistemas radioisotópicos. Para corrigir estas dificuldades, foi estabelecido pela comissão de geocronologia da IUGS o uso de padrões geológicos e sua respectiva publicação das idades datadas (Hurford, 1990).

Por definição, uma amostra padrão geológico, deve estar localizada em um horizonte bem documentado e acessível para coleta. Deve ser homogênea em idade, com apenas uma geração mineral e sem cristais herdados de rochas mais antigas. A idades obtidas por K/Ar e Rb/Sr devem ser concordantes e compatíveis com a estratigrafia. A idade traço de fissão deve ser uma idade independente, sem relação com componentes herdados, nem resfriamento lento pós-formacional ou evento de *overprint* (Hurford; Green, 1983).

Esta comissão recomendou como padrão geológico os cristais de zircão do *Fish Canyon Tuff*, Buluk Member Tuff e Tardree Rhyolite. Atualmente, o zircão do *Fish Canyon Tuff* é o mais amplamente usado para calibração nos laboratórios de termocronologia, geralmente sendo em vários o único padrão usado (Garver, 2002).

Padrão geológico interno é um padrão que não foi estabelecido por comissões internacionais, sendo utilizado devido à maior disponibilidade e menor custo quando comparado a um padrão oficial. Nem sempre preenchem todos os requisitos estabelecidos para uma amostra padrão, com uma maior atuação entre laboratórios regionais. Um exemplo de padrão interno é o zircão do Maciço Alcalino de Poços de Caldas, que tem seu uso frequente no Brasil.

2.2.6. ZIRCÃO PADRÃO DO *FISH CANYON TUFF*

O zircão do FCT é separado a partir de um enorme depósito (>3000 km³) piroclástico de cinzas vulcânicas de idade oligocênica (Fig. 6), de resfriamento rápido e de história termal simples, encontrado nas montanhas de San Juan, sul do

Colorado nos Estados Unidos (Johnson; Rutherford, 1989). Tornou-se, devido aos esforços de Chuck Naeser (Naeser *et al.*, 1981; Naeser; Cebula, 1984) que distribuiu amostras de forma gratuita em troca apenas da publicação dos dados afim de correlação estatística, o zircão mais utilizado para comparação entre laboratórios e checagem de procedimentos.

Figura 6: Mapa geológico simplificado da distribuição do *Fish Canyon Tuff*. O círculo vermelho indica o local onde foi amostrado o padrão geológico. Os intervalos A-A' e B-B' indicam seções que já foram datadas por diferentes métodos.

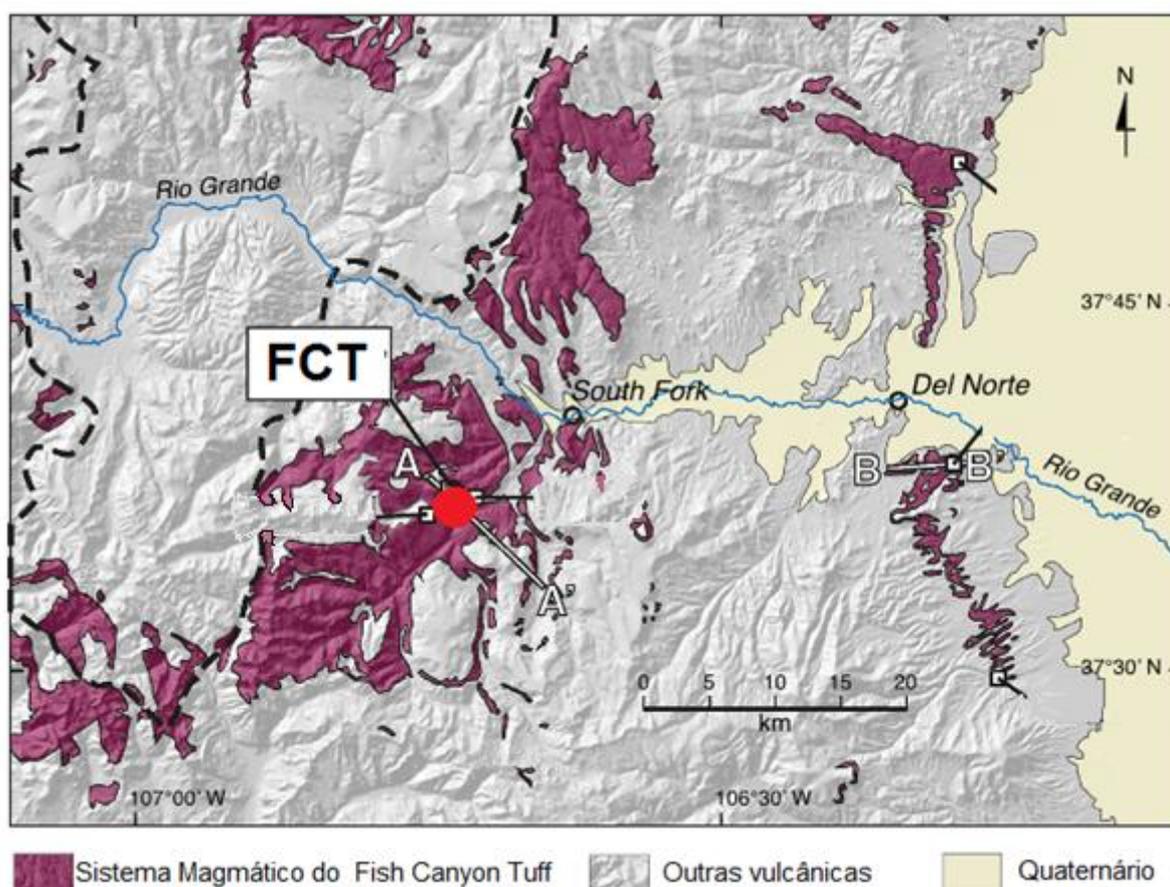


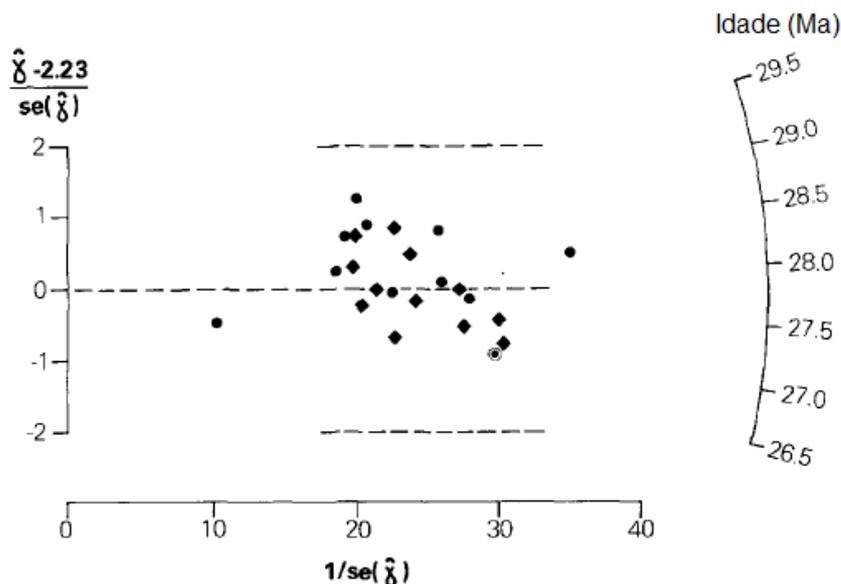
Figura extraída e modificada de Gleadow *et al.*, 2015.

A evolução geológica da região de San Juan é caracterizada por lavas e brechas de composição intermediária, seguidas por fluxos de cinzas mais silicosas, onde está inserido o *Fish Canyon Tuff*, e por fim basaltos e andesitos. A associação mineralógica essencial e máfica desse tufo, é composta por plagioclásio, sanidina, biotita e horblenda, com idades K-Ar de 27.9 ± 0.7 Ma para toda a assembléia mineral (Lipman; Steven; Mehnert, 1970).

A biotita quando datada por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ exibe um platô perfeito com idade de 27.45 ± 0.50 Ma, que permite interpretar a ausência de perturbação termal após a deposição das cinzas vulcânicas. A idade traços de fissão no zircão portanto, deve ser similar às obtidas por K-Ar na assembleia mineralógica e a $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ na biotita, devido ao caráter de resfriamento rápido e sem presença de eventos de *Overprint* identificados no *Fish Canyon Tuff* (Hurford; Green, 1983).

Com base nos resultados obtidos em TF para o zircão do FCT, foi estabelecida pela IUGS uma idade de 27.8 ± 0.2 Ma para esse padrão geológico. Essa idade é baseada na média da população de cristais (Fig. 7), e confirmadas pela correlação positiva dos diferentes métodos de datação independentes explicitados acima (Hurford; Hammerschmidt, 1985).

Figura 7: Gráfico radial com as idades TF para o *Fish Canyon Tuff*. A linha horizontal corresponde a uma idade de 27.8 Ma. Os círculos correspondem a idades obtidas por um observador inexperiente e os losângulos, a idades obtidas por Charles Naeser, experiente pesquisador atuante na área.



Fígura extraída e traduzida de Galbraith, 1986.

A idade TF é individual para cada cristal, além de erros humanos e outros problemas de datação possibilitarem variação no resultado. Dentre estes erros estão inclusos a identificação errônea de traços de fissão e variação no grau de ataque químico pela não homogeneidade da distribuição de urânio. Devido a isso, não é incomum encontrar idades para o FCT entre 26 Ma até 30 Ma para os cristais

(Galbraith, 1986). Miller (1985) em um estudo de comparação interlaboratorial dos resultados em FCT conseguiu obter 18 resultados de diferentes laboratórios, em sua maioria concordante com a idade de 27.8 Ma. Seus resultados variam de 24.3 ± 2.5 a 33.3 ± 2.4 Ma com apenas seis resultados fora do esperado (Tabela 1).

Tabela 1: Resultados das idades TF obtidas em em zircão do FCT em um estudo de comparação entre diferentes laboratórios internacionais. Todas as idades foram adquiridas com o método do Detector Externo, exceto a marcada por (*). Dados extraídos de Miller (1985).

Laboratório	Idade TF (Ma)
1	28.1 ± 1.8
2	25.4 ± 1.1
3	32.3 ± 1.5
4	33.3 ± 2.4
5	28.1 ± 0.9
6	29.0 ± 0.5
7	$27.4 \pm 1.2^*$
8	27.5 ± 1.2
9	28.9 ± 1.4
10	27.4 ± 0.9
11	27.0 ± 1.0
12	24.3 ± 2.5
13	19.5 ± 1.5
14	27.8 ± 1.5
15	27.8 ± 0.8
16	28.8 ± 0.8
17	27.7 ± 1.2
18	24.6 ± 1.3

Em relação as características composicionais do zircão FCT, predominam cristais com em torno de 300 ppm de urânio, podendo alcançar subordinadamente valores próximos a 100 ppm e superiores à 1000 ppm (Garver, 2002). O urânio distribui-se de maneira inversamente proporcional a intensidade da catodoluminescência (CL) (Fig. 8), isso é, ocorre uma maior concentração em regiões com menor intensidade de CL. Foi identificado 6 tipos de zonação em catodoluminescência (Tabela 2), indicando que mesmo em padrões geológicos, é comum a heterogeneidade que pode ou não se refletir em diferentes resultados de

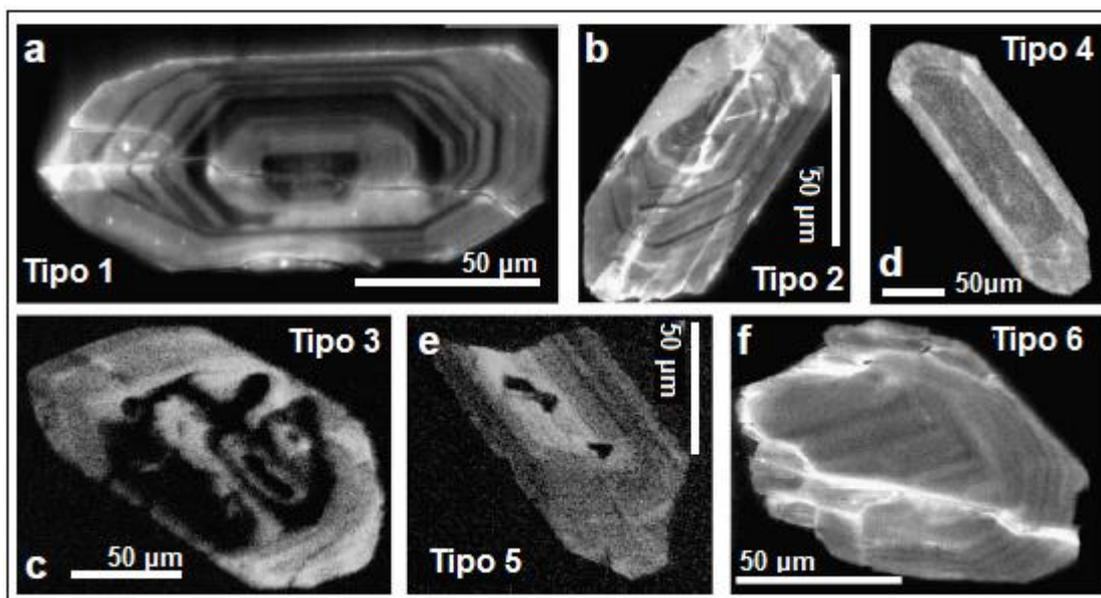
ataque químico, e concomitantemente idades pelo método de TFZ (Dobson; Stuart; Dempster, 2008).

Tabela 2: Padrões de zonação em catodoluminescência do *Fish Canyon Tuff*.

Tipo	Proporção na amostra	Núcleo	Franjas
1	48%	Grande, homogêneo com baixa CL. Frequentemente com uma franja de alta CL em torno.	Moderada a alta CL. Várias zonas de 1-15 μm de baixa CL.
2	38%	Moderada a alta CL, com algumas zonas de baixa CL.	Franjas com menor variação de espessura e menor variação da intensidade da CL.
3	6%	Zonação como o tipo 1 e 2 mas influenciadas por inclusões, geralmente localizadas no núcleo.	
4	2%	Homogêneo com moderada intensidade de CL.	Homogêneas com moderada a alta intensidade de CL, tipicamente com 20-25 μm de espessura.
5	2%	Homogêneo com moderada a alta intensidade de CL.	Homogêneas com moderada intensidade de CL, tipicamente com 20-25 μm de espessura.
6	2%	Moderada a baixa CL, com subitas estreitas oscilações de zonação	Indistinto o limite entre a franja e o núcleo.

Extraída, modificada e traduzida de Dobson, Stuart e Dempster, 2008.

Figura 8: Os seis diferentes tipos de zonação de catodoluminescência em zircão do *Fish Canyon Tuff*. a) Tipo 1, b) Tipo 2, c) Tipo 3, d) Tipo 4, e) Tipo 5 e f) Tipo 6. Mais detalhes na Tabela 2.



Traduzida e modificada de Dobson, Stuart e Dempster, 2008.

Estabelecidas a idade para o FCT e sua concentração média de urânio, o tempo de ataque químico adotado na maioria dos laboratórios é em média entre 20 e 30 horas sob condições de 225°C~230°C (Fig. 9). Esse tempo reflete que a maioria dos cristais, geralmente os com aproximadamente 300 ppm, terão seus traços de fissão espontâneos revelados por completos (Garver, 2002).

Figura 9: Correlação entre a concentração de urânio e a idade calculada para o zircão de *Fish Canyon Tuff*. #1 e #2 indicam diferentes laboratórios com distintos tempos de ataque químico. Quadrados indicam ataques de 4 horas enquanto que círculos indicam ataques de 24 horas

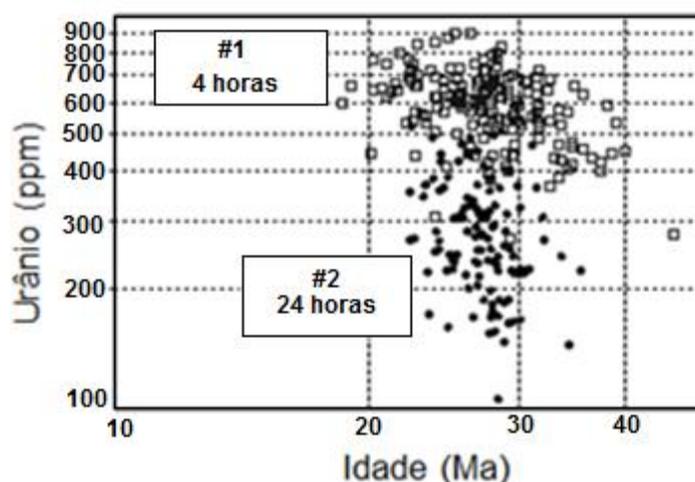


Figura extraída, modificada e traduzida de Garver (2002).

3. METODOLOGIA

Na execução desta pesquisa foi identificada a superposição de conceitos entre metodologia e referencial teórico. Neste tópico foi abordado a preparação de amostras para traços de fissão em zircão, determinação dos teores de ^{238}U , ^{235}U e Th por LA-ICP-MS, com o objetivo de obter a idade TF, o tratamento de dados e a caracterização mineral por MEV acoplado com catodoluminescência.

3.1. PREPARAÇÃO DE AMOSTRA PARA TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO

Os procedimentos de preparação de amostras adotados no Laboratório de Termocronologia do CPGq/UFRGS baseia-se nos adotados na Universidade de Kyoto, descritos por Tagami *et al.* (1998), Tagami e O'Sullivan (2005). Algumas modificações foram realizadas para adequar-se à realidade do Laboratório da UFRGS.

a) Separação mineral

A amostra de FCT foi previamente coletada em seu horizonte ideal, descrito por Naeser (1981), em South Fork, no estado americano do Colorado, nas coordenadas 37°36'40"N; 106°42'17"W e doadas ao Laboratório de Termocronologia da UFRGS pelo Dr. Cléber Soares, da empresa privada ChronusCamp Research.

Descrito em Resende (2011) e Naeser; Zimmermann e Cebula (1981), a etapa inicial consiste na britagem da amostra de maneira manual com uma marreta e inseridas em um britador, até obter fragmentos inferiores a 5cm. No britador a amostra é pulverizada e separada em água corrente com o uso de peneiras de granulometria 50 e 80 e Mesh.

Depois do peneiramento, o zircão junto da apatita e do esfeno são separados da fração de minerais leves com o uso de uma bateia. Já com o separador magnético isodinâmico do tipo Frantz são separadas a fração de minerais ferromagnético e não-magnéticos, estando o zircão entre os últimos. Por fim a amostra é submetida à técnica de separação por líquidos densos. Para o zircão o padrão

adotado foi o bromofórmio ($d= 2,89 \text{ g/cm}^3$) e di-iodo-metano ($d= 3,3 \text{ g/cm}^3$), para então ser obtido o concentrado do mineral.

b) Seleção e montagem dos grãos

Após a separação, o concentrado mineral foi colocado em uma placa de Petri e utilizando-se lupa binocular, foram removidos os grãos menores que $40\mu\text{m}$ de diâmetro e de outros minerais que não o zircão que possam ter restado. Nessa etapa, também foi feita uma seleção dos cristais de zircão sobre o critério de escolha de grãos sem ou com poucas inclusões, euédricos prismáticos e sem evidência de fraturas ou danos prévios, preferencialmente incolores e sem aspecto leitoso. Posteriormente, com o auxílio de uma agulha, os cristais de zircão foram depositados em uma lâmina de vidro e alinhados segundo o eixo “c” em uma única direção, pois dependendo da direção do lixamento pode-se causar danos e fraturas. Para realizar o ordenamento dos grãos também pode ser utilizado um pincel com a ponta fina, como descrito por Murakami & Svojtka (2007).

É importante deixar o menor espaçamento possível entre os cristais, para facilitar sua localização no microscópio óptico e reduzir o tempo na análise do lixamento e polimento da amostra. Depois da preparação da lâmina, os grãos sobressalentes foram depositados com o uso de um pincel em uma folha de papel, dobrada ao meio para desenvolver um caminho preferencial, e devolvidos aos frascos de armazenagem. Tanto a placa de vidro, agulhas e pincéis utilizados devem ser limpos com o uso de álcool e/ou acetona para evitar contaminação de outras amostras.

Para a montagem dos cristais de zircão é necessário colocar a lâmina de vidro contendo os minerais e uma outra vazia sobre uma chapa quente (Fig. 10A), que deve atingir a temperatura de 340°C e que foi portanto previamente calibrada com o uso de termômetro. Uma folha de PFA Teflon PFA® de $0,5\text{mm}$ de espessura e tamanho de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ deve ser colocada verticalmente sobre a lâmina de vidro com os grãos, sendo segurada com o uso de pinças (Fig. 10B). Uma temperatura superior à necessária pode ocasionar derretimento completo do Teflon PFA® e/ou quebra da lâmina e em caso de temperatura inferior, a montagem pode não ser bem sucedida e os grãos não ficarem incrustados, ocorrendo perda durante o lixamento.

A partir de aproximadamente 60 segundos, a base do Teflon PFA® começa a derreter e se manter na vertical sem o auxílio da pinça, sendo este momento o preferencial para depositar o Teflon PFA® gentilmente sobre os grãos, com cuidado para evitar que os cristais se desordenem. A segunda lâmina de vidro deve ser posta em cima do Teflon PFA® (formando um sanduíche), novamente gentilmente, e retirado ambos da chapa quente (Fig. 10C). Uma placa metálica deve ser colocada sobre as lâminas para que durante o resfriamento em temperatura ambiente, o Teflon PFA® não fique curvo, o que dificultará o foco no microscópio.

Em nossa experiência de laboratório, foi comum o Teflon PFA® ficar colado na lâmina de vidro e para resolver isso, Tagami (2005) oferece a sugestão de utilizar álcool para desgrudar o Teflon, o que tem se mostrado bem sucedido. Deve-se ter cuidado na hora de retirar o Teflon PFA® da lâmina de vidro, para identificar o lado correto onde o zircão está incrustado. Recomenda-se imediatamente a identificação deste lado com o uso de uma agulha para nomear a amostra e cortar a ponta do lado direito superior do Teflon PFA®.

O número de grãos por amostra depende do propósito da pesquisa. Para a obtenção de idades confiáveis em Traços de Fissão e reduzir as perdas com grãos inviáveis para a datação (ex: metamitizados, fraturados e perdidos no lixamento), é necessário no mínimo 500 a 1000 grãos para estudos em amostras detríticas, como descrito em Bernet (2004). Para amostras de embasamento e com a localização e cota definidas, é geralmente utilizado cerca de 40-50 grãos (Plasienka *et al.*, 2007). Como o propósito desta pesquisa é implementar o método de Traços de Fissão em Zircão com o uso de amostras padrão, o número de grãos adotados foi de no mínimo 20 por amostra.

c) Lixamento e Polimento

Para a datação pelo método de Traços de Fissão é utilizada uma superfície interna plana, preferencialmente sem danos, inclusões e fraturas, principalmente no caso do zircão, onde o ataque químico pode realçar feições prejudiciais, como demonstrado por Tagami (2005). No nosso laboratório, a amostra montada foi colada com o uso de fita dupla face acrílica em uma lâmina de vidro presa a um porta-amostras, para manter a amostra plana e permitir o máximo de uniformidade

entre os grãos durante o lixamento e o polimento. Antes de iniciar o processo de lixamento, a amostra deve ser fotografada no microscópio óptico em luz refletida em aumento de 200x e 500x, para efeito de comparação na observação da qualidade do lixamento e polimento.

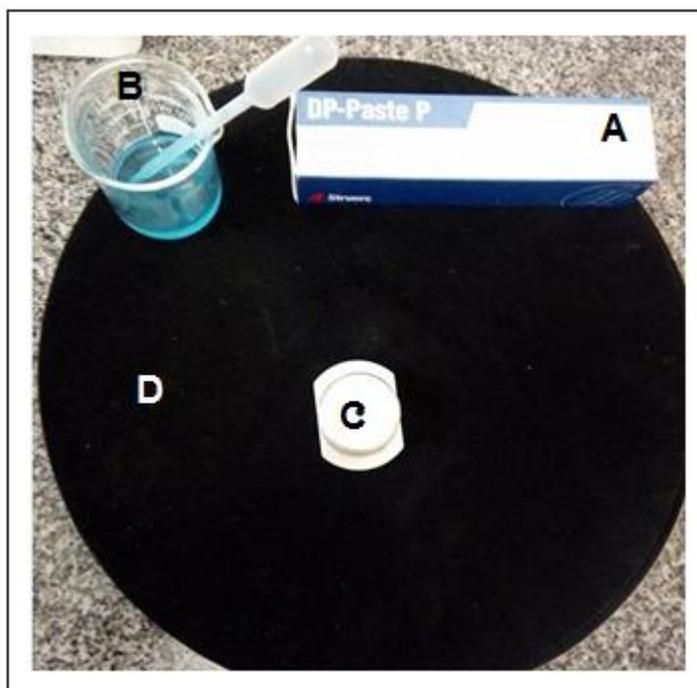
Figura 10: Processo de incrustação dos grãos de zircão em Teflon PFA®. A) Lâminas de vidro em chapa quente aquecida à 340°C. B) Placa de Teflon PFA® disposta na vertical pronta para incrustação. C) Placa de Teflon PFA® entre as duas lâminas para incrustação.



Para a revelação da superfície plana interna apropriada para a datação, tanto Tagami (2005) e Murakami & Svojtka (2007) concordam com Krishnaswami (1974), que é necessário remover 6 μm de espessura do cristal, princípio também adotado pelo laboratório da UFRGS. O lixamento e polimento neste laboratório, consistiu no uso em etapas consecutivas de pasta de diamante com granulometria de 7 μm , 3 μm , 1 μm e $\frac{1}{4}$ μm , todos da marca Struers®, com lubrificante de mesma marca e específico para esse procedimento. Os tapetes de polimento, pastas de diamante e

lubrificante (Fig. 11) foram disponibilizados pelo Laboratório de Termocronologia e pelo Laboratório de Microsonda Eletrônica, ambos do CPGq/UFRGS.

Figura 11: Itens utilizados durante o procedimento de lixamento e polimento. A) Pasta de diamante, B) Lubrificante para lixamento e polimento, C) Porta-amostras para lixamento e polimento, D) Tapete de polimento.



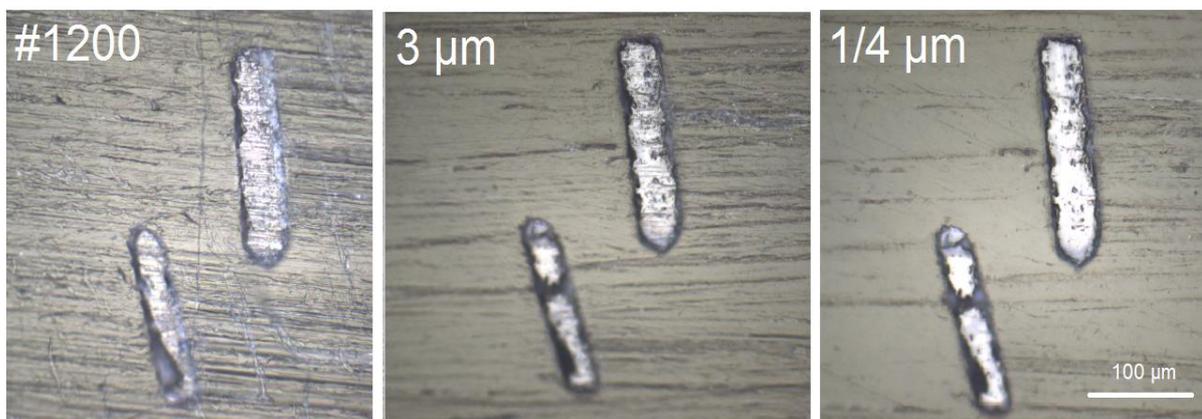
Primeiramente foi utilizada pasta de diamante de 7 μm de maneira manual e sem o uso de politriz, até que a superfície plana de todos os cristais seja exposta. Para verificar que todos os grãos tiveram a espessura correta removida, foram usados dois grãos para controle, onde, como indicado por Tagami (2005), foi utilizada uma inclusão e verificada a sua remoção com a profundidade (Z) do microscópio óptico. Deve ser evitado o lixamento paralelo ao eixo "c" dos cristais, pois devido a clivagem imperfeita do zircão, pode causar danos e novas fraturas no mineral. Dependendo da resistência do zircão, prejudicada em alguns casos por processos de alteração e fraturamento, o mesmo pode apresentar um aumento dos danos durante o lixamento (Fig. 12), inviabilizando a datação do mineral.

Após o lixamento, o mineral fica repleto de arranhões que devem ser removidos com o polimento, pois o ataque químico pode acentuar ainda mais essas imperfeições. As amostras foram novamente fotografadas, para verificar os

arranhões e comparar durante o processo de polimento e foram limpas em água com sabão na cuba ultrassônica para remover qualquer resquício de abrasivo. Nesta etapa foi utilizada pasta de diamante 3 μm , novamente de maneira manual, sobre um tapete de polimento de seda, desta vez polindo-se em direção paralela ao eixo “c” do cristal, verificado constantemente no microscópio óptico de luz refletida, para analisar a remoção dos arranhões do lixamento, até o seu total desaparecimento. Depois da remoção dos arranhões do lixamento, a amostra foi limpa novamente e fotografada, como deve ser feito em todas as etapas. Desta vez foi usada pasta de diamante com granulometria 3 μm e polido perpendicularmente ao eixo “c”, novamente até a desaparecimento total dos arranhões, levando no mínimo 5 vezes mais tempo que o polimento anterior, como explicitado por Tagami (2005), e por fim utilizou-se pasta de diamante com granulometria de 1 μm . Em algumas amostras foi necessário o uso de pasta de diamante de granulometria $\frac{1}{4}$ de μm para remover completamente os arranhões de polimento.

Com o propósito de verificar as diferenças nas respostas das amostras ao ataque químico e variação da idade TF, foram montadas duas lâminas. Nas amostras FCT1, FCT2, FCT3 foi adotado o lixamento e polimento padrão para a revelação da superfície plana interna, enquanto na FCT4 não foi feito nenhum lixamento, sendo adotada a superfície plana externa natural do cristal, afim de verificar os efeitos do ataque químico nessa superfície.

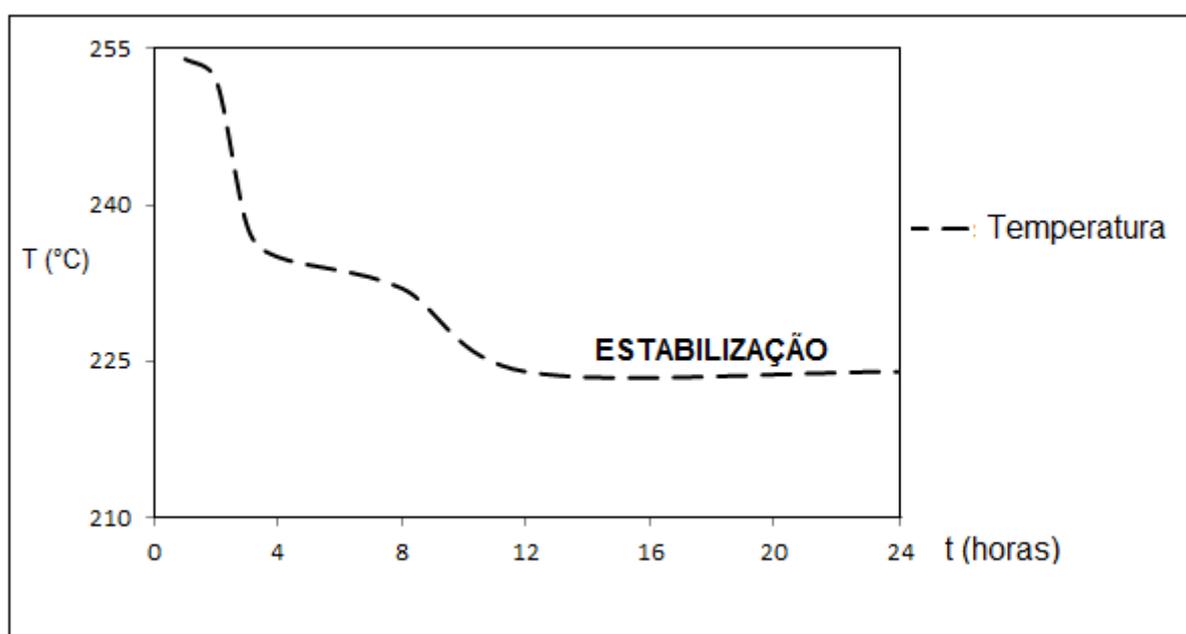
Figura 12: Cristais danificados durante um lixamento e polimento inadequado, observados em Microscópio de Luz Refletida (200x). Foi utilizado lixa #1200 de carbeto de silício que se mostrou muito agressiva aos grãos. Percebe-se o predomínio de fraturas perpendiculares ao eixo “c”, frequente no zircão, e a remoção progressiva das estrias de lixamento/polimento com as etapas seguintes.



d) Ataque químico

Para revelar os traços de fissão fósseis das amostras, que não são visíveis naturalmente no microscópio óptico, é preciso manter a temperatura da solução de maneira controlada e precisa. Foi feito o acompanhamento da temperatura do Forno Elétrico Sanchis® com o uso de termômetro durante 24 horas, afim de observar o tempo de estabilização. O tempo foi identificado como superior à 12 horas, para o forno regulado em 217°C e que gera uma temperatura real de 225°C (Fig.13).

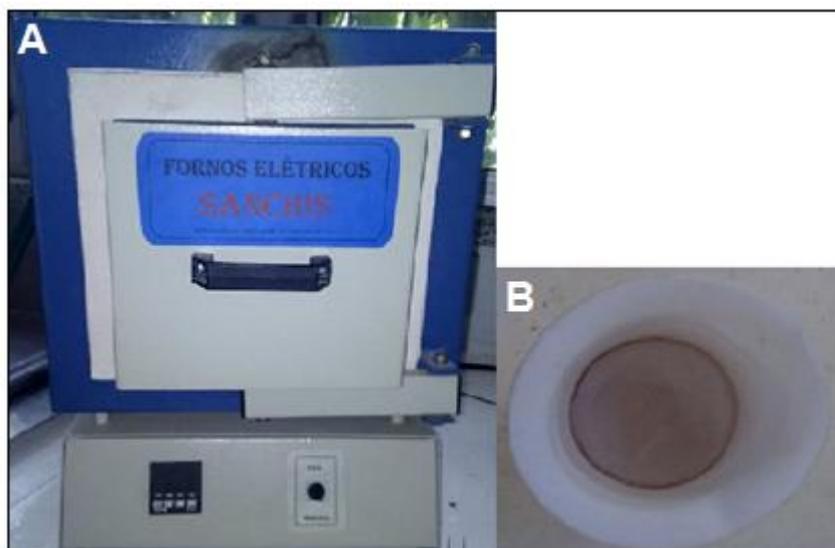
Figura 13: Curva de calibração do Forno Elétrico Sanchis® para uma temperatura nominal de 217°C. É observada a obtenção e estabilização da temperatura em 225°C a partir de 12 horas.



Para o nosso Laboratório, foi adotado o uso de uma solução eutética de NaOH+KOH (1:1) para o ataque químico, assim como feito nos principais laboratórios internacionais e por pesquisadores atuantes da área (Garver, 2002). A solução é colocada no forno, calibrado na temperatura em 225°C, sendo recomendado por Tagami (2005) que a solução fique no mínimo meio-dia no forno para liberar todas as bolhas de ar e Murakami & Svojtka (2007) indicam o mesmo tempo para a solução atingir 225°C. Após as 12 horas, foram colocadas com o auxílio de pinça, as lâminas de teflon montadas, com a face dos grãos aflorantes em contato com a solução (Fig. 14). É importante realizar todos os procedimentos de

segurança no laboratório, como o uso dos equipamentos de proteção individuais, pois essa solução é altamente corrosiva e pode causar queimaduras graves.

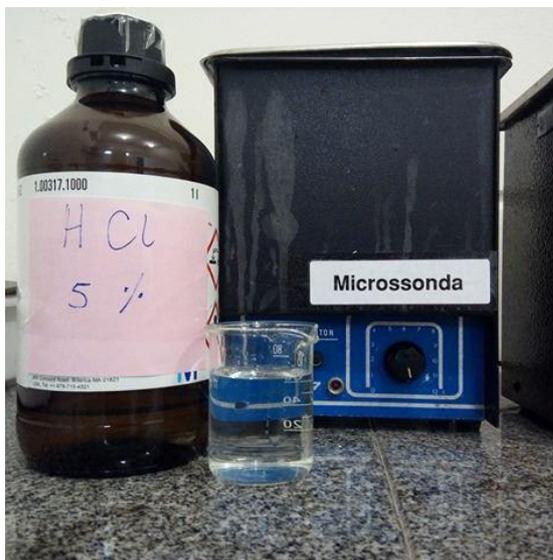
Figura 14: Equipamentos utilizados para o ataque químico. A) Forno Elétrico Sanchis®. B) Solução eutética de NaOH+KOH (1:1).



Para estabelecer a calibração do tempo de ataque na revelação dos traços de fissão fósseis, as amostras foram colocadas no forno e retiradas a cada 1h até 4 horas totais e a partir disso em intervalos de 4 horas, sendo os traços de fissão contados no *Software Autoscan System* em cada etapa. Para encontrar o tempo de ataque químico ideal, é necessário analisar o comprimento do diâmetro do traço de fissão, sendo ideal quando esse diâmetro apresenta $\sim 2 \mu\text{m}$ e sua densidade (traços de fissão por área) seja homogênea por todo o grão, quando possível (Yamada *et al.*, 1995).

A cada etapa de ataque químico os grãos foram limpos na cuba ultrassônica com HCl em concentração de 5% por 20 minutos (Fig. 15). A não limpeza da amostra pode ocasionar corrosão dos grãos ao longo do tempo, além de causar lesões ao tecido humano. Murakami & Svojtka (2007) sugerem que a solução de NaOH+KOH pode ser aproveitada durante uma semana e após este tempo ela deve ser descartada. Em nosso uso, foi observado durar aproximadamente 14 dias antes de começar a cristalizar e conter significativa quantidade de impurezas. Buscando a menor contaminação possível, foi feito o descarte da solução em tanques de HCl.

Figura 15: Cuba ultrassônica com HCl titulado em 5% para neutralização dos resquícios de NaOH+KOH usado no ataque químico, que podem danificar a amostra com o tempo.



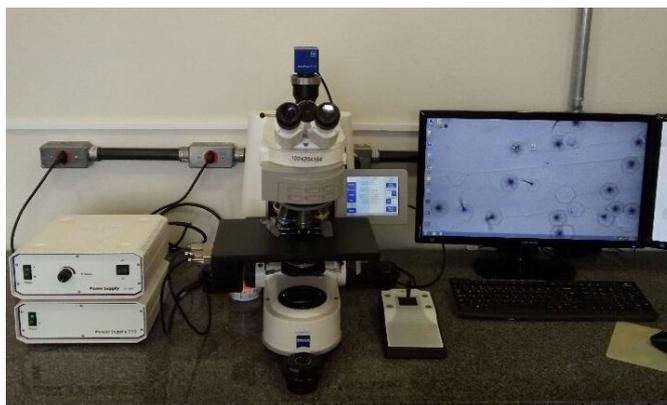
Resumidamente, para atingir os objetivos propostos, como avaliar a diferença de idades obtidas em amostras sujeitas a diferentes ataques químicos e o dano deste último na estrutura do zircão, foram montadas 4 amostras (FCT1, FCT2, FCT3 e FCT4). As amostras FCT1 e FCT2 receberam um ataque químico curto de 8 horas, sendo este tempo baseado apenas na observação da largura do traço de fissão. Já as amostras FCT3 e FCT4 foram submetidas a um ataque químico prolongado de 28 horas, baseado no tempo estabelecido na literatura para o zircão do *Fish Canyon Tuff* (Garver, 2003). Na avaliação do ataque químico longo, também foi adotado para a amostra FCT4 a ausência total de lixamento ou polimento. Este ataque químico de 28 horas busca também simular o comportamento de amostras não padrão que necessitam de um tempo maior para a revelação dos traços de fissão espontâneos.

3.2. CONTAGEM DOS TRAÇOS DE FISSÃO E MODELAGEM DA IDADE

Após o ataque químico e revelação dos traços de fissão espontâneos, deve ser feito a contagem e medição do comprimento dos traços confinados e superficiais. Para isso foi utilizado a suíte de *Softwares Autoscan Automatic Counting System* acoplado em um microscópio óptico modelo Zeiss com luz refletida

e transmitida (Fig. 16), que faz uma contagem automática da quantidade de traços e mede o comprimento dos mesmos. Essa contagem também pode ser feita manualmente na suíte do *software*, permitindo maior flexibilidade do usuário.

Figura 16: Microscópio Zeiss com a suíte de *Softwares Autoscan Automatic Counting System* no Laboratório de Termocronologia do CPGq/UFRGS.

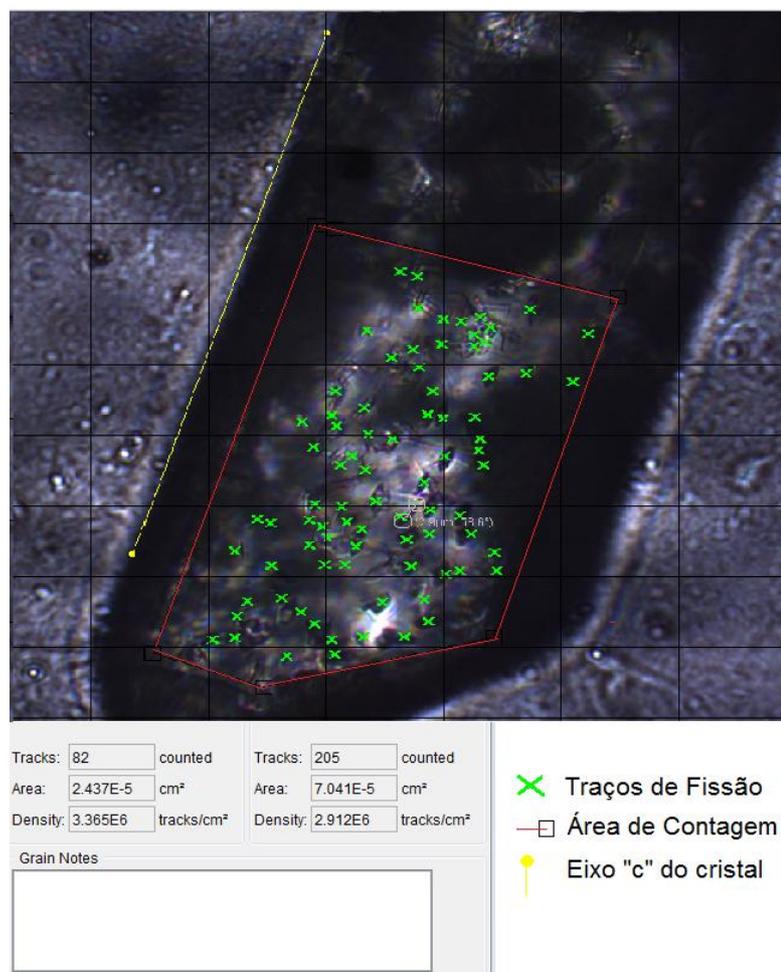


O *Autoscan* permite guardar e analisar dados de traços de fissão, sendo constituído de dois programas, *TrackWorks* e *FastTracks* (Fig. 17). O *TrackWorks* permite o controle do microscópio e a captura de imagens em alta qualidade, além de realizar a coordenação e marcação dos grãos. Já o *FastTrack* realiza a contagem automática/manual dos traços, medição de seus comprimentos e orientação, baseado no processamento de algoritmos das imagens. O programa manualmente também possibilita definir a área do grão e calcula automaticamente a densidade de traços de fissão, gerando uma tabela com todos os dados obtidos que pode ser usada em programas de modelagem termal. Para esta pesquisa, todos os traços foram medidos na exata área ablacionada pelo ICP-MS, preferencialmente em áreas de $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$.

É necessária a revisão manual dos traços contados automaticamente, para evitar possíveis erros de identificação causados pelo programa. Estes erros estão baseados na interpretação de certos padrões lineares como se fossem traços de fissão e para isso devemos excluí-los diretamente na contagem do programa, evitando portanto serem incluídos na tabela de dados gerada pelo programa. Devido à necessidade de configuração do programa para a datação em zircão, nesta pesquisa a contagem foi feita sempre manualmente na interface dos *softwares*. Essa configuração especial para o zircão, exige tempo para efetuá-la, levando em

consideração que o programa é muito mais amplamente utilizado para a apatita, que possui diferentes propriedades tanto mineralógicas, como de traços.

Figura 17: Interface modificada do *Software FastTracks*. Foram identificadas as feições de Traços de Fissão, Área de Contagem e o Eixo "c" do cristal. Em cinza a tabela dos resultados obtidos para o grão.



Para a interpretação e o estabelecimento de um modelo termal para as amostras datadas pelo método de traços de fissão, se faz uso de diferentes *Softwares*, como o *TrackKey*, *RadialPlotter*, *HeFTy*, *QTQt* e *Age2Edot*, todos alimentados pela tabela de dados obtidas pelo FastTrack ou em tabelas excel. O *RadialPlotter* é um programa utilizado para gerar gráficos radiais para a interpretação das idades, permitindo obter a idade mínima e central para a amostra. Tanto o programa *HeFTy* quanto o *QTQt* apresentam o mesmo propósito: a partir da análise dos comprimentos dos traços confinados, orientação e idades, geram um modelo termal e histogramas do padrão de distribuição dos comprimentos dos traços

confinados (Ver 3.3.3). Foi adotado o uso do *Software RadialPlotter* para as amostras, devido a ser a ferramenta mais frequentemente utilizada no Laboratório da UFRGS e sua configuração permitir inserir dados de idade traço de fissão adquiridos por LA-ICP-MS para cálculo da idade central das amostras.

3.3. CATODOLUMINESCÊNCIA ACOPLADO EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

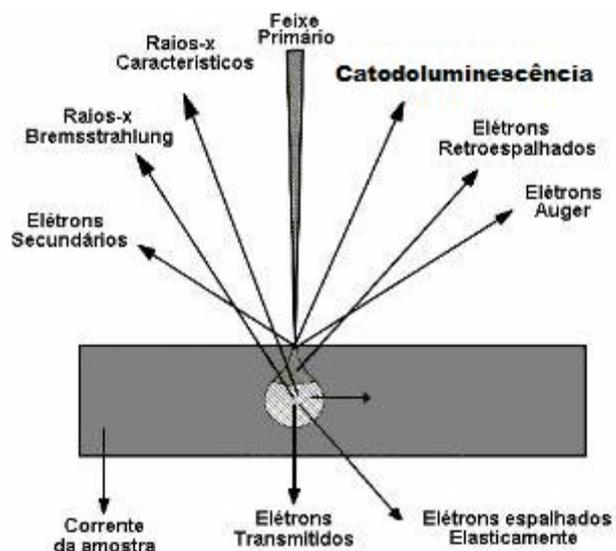
A resolução de uma imagem é inversamente proporcional ao tamanho do comprimento de onda que incide na amostra, enquanto o microscópio óptico usa de um feixe de luz para obtenção de imagens, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) usa um feixe de elétrons, proporcionando imagens de melhor resolução. Devido à natureza eletricamente carregada do elétron, é possível focalizá-lo ao ser submetido a um campo eletromagnético, um dos atributos básicos para a formação de imagem em um microscópio de alta resolução.

No MEV, geralmente um filamento de tungstênio é usado como fonte de elétrons, sob uma tensão de até 50kV em vácuo e estes elétrons são focalizados na amostra através de lentes eletromagnéticas. A amostra ao ser excitada pelo feixe de elétrons (Fig. 18) emite outros elétrons (Retroespalhados e secundários por exemplo) e fótons (catodoluminescência), que são posteriormente convertidos em imagem (Dedavid; Gomes; Machado; 2007).

A catodoluminescência em MEV é o resultado da detecção e conversão em imagem de fótons de comprimento de onda na faixa do ultravioleta e visível. O espectro de energia emitido depende das propriedades do mineral e, no caso do zircão, está intrinsecamente ligado à mudanças dos teores de elementos terras raras durante o seu crescimento (Krbetschek *et al.*, 1997). O método de catodoluminescência revela detalhes da zonação do zircão que não são identificáveis com o microscópio de luz refletida e transmitida (Hanchar; Miller; 1993), o que pode distinguir eventos de crescimento ígneo ou metamórfico. Necessário para a seleção do local de ablação para o LA-ICP-MS e na interpretação

dos processos de gênese do zircão, incluindo sua variação composicional ao longo do mineral.

Figura 18: Produtos da incidência do feixe de elétrons do MEV com a catodoluminescência em destaque.



Extraída de Maliska (2004).

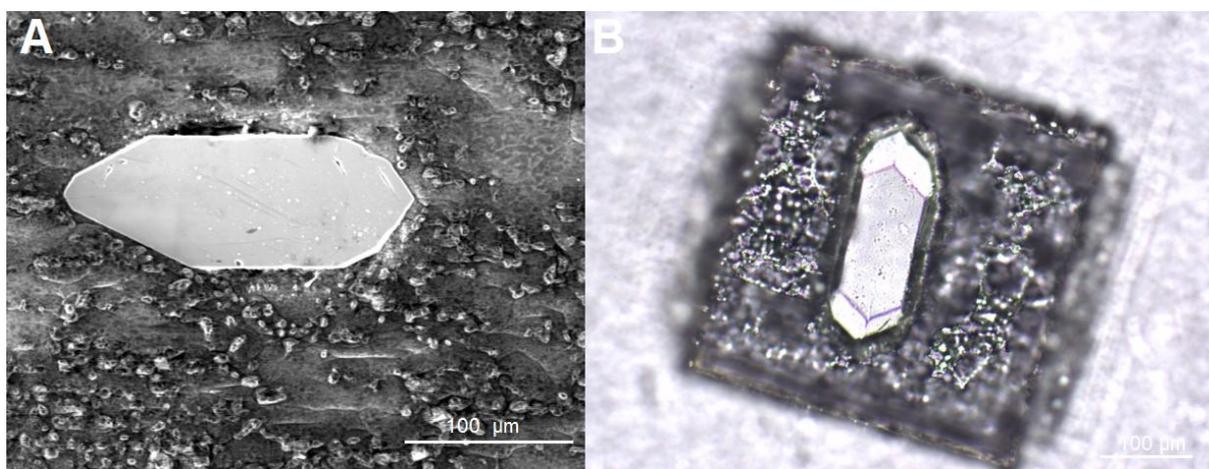
Nesta pesquisa foi acoplado um detector de CL em um MEV Jeol 6610-L, de propriedade do Laboratório de Geologia Isotópica da UFRGS, operando com um feixe de elétrons acelerado a 15kV e *spot* variando de 200 μm a 40 μm de diâmetro, dependendo do foco da imagem. Devido à natureza não condutiva do zircão, as amostras foram metalizadas com ouro, afim de transmitir corrente elétrica. Os cristais foram observados em dois padrões principais: em menor ampliação para todas as amostras e em maior ampliação quando identificada alguma feição de zonação composicional que difere um cristal dos demais. Junto com a catodoluminescência, são obtidas imagens de elétrons secundários, que apresentam alta resolução e são geradas a partir de elétrons de baixa energia (Dedavid; Gomes; Machado; 2007).

A principal dificuldade encontrada durante a aplicação do método foi o tempo necessário para a aquisição de cada imagem de CL, que pode exigir horas de processamento para se obter uma alta resolução. É inviável, portanto, analisar cada

grão isoladamente, para que a zonação composicional possa ser observada em detalhe.

Uma novidade identificada durante a aplicação do método é que devido aos cristais estarem incrustados em Teflon PFA®, que apresenta temperatura de fusão em torno de 330°C, ocorre o derretimento do desse material devido ao feixe de elétrons do MEV aquecer os materiais onde incide. Para evitar o mínimo de dano possível, tanto ao equipamento quanto à amostra, é necessário reduzir a energia do feixe ou incrustar os grãos em resina ou em uma lâmina de vidro, e depois da análise ao MEV realizar a montagem no Teflon PFA®. Após o ataque químico, foi verificado que os cristais onde o feixe incidiu caíram da amostra (Fig. 19) devida a desincrustação provocada pelo aquecimento.

Figura 19: Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura em elétrons secundários e em Microscopia Óptica em luz refletida de um grão analisado em catodoluminescência. A) Imagem obtida ao MEV com elétrons secundários, exibindo feições de derretimento do Teflon PFA® em torno do grão. B) Imagem com o molde do cristal de zircão que está ausente após o ataque químico e feições de derretimento Teflon PFA® em microscopia óptica de luz refletida.

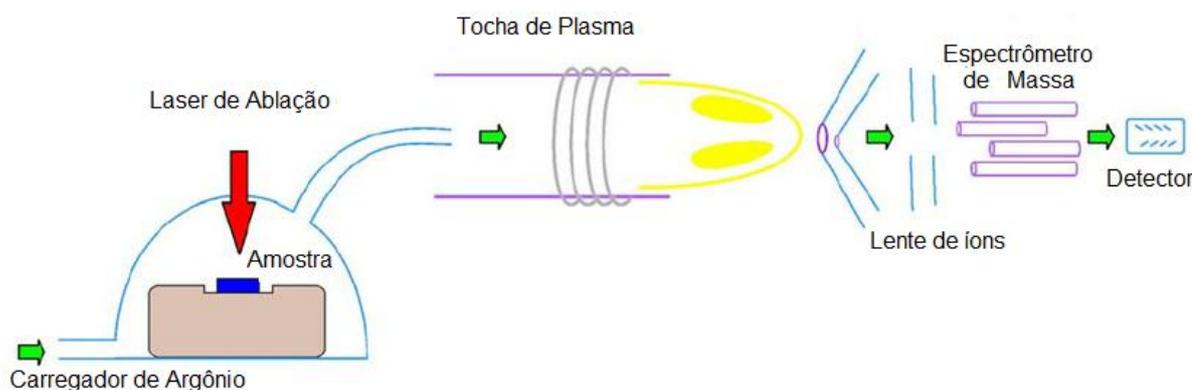


3.4. LA-ICP-MS

O LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively coupled plasma mass spectrometry*) é um método que permite a investigação *in-situ* da concentração de elementos maiores, menores, traços e razão isotópica de minerais e de outros materiais, consistindo de um laser de ablação acoplado a um espectrômetro de massa. O laser emitido promove a remoção de parte da amostra, geralmente em um *spot* (área

ablacionada) menor que $40\mu\text{m}$, que é carregado para dentro de uma tocha de plasma que ioniza os elementos a uma temperatura de 5500°C e então são carregados por argônio para o espectrômetro de massa. Os íons dentro do espectrômetro são submetidos a um campo magnético que desvia suas trajetórias dependendo da sua carga e massa e são analisados por um sistema de detectores (Fig. 20), que convertem o feixe de íons em corrente elétrica e com esse sinal é obtida a identificação e concentração de um determinado elemento ou sua razão isotópica (Ammann, 2007).

Figura 20: Esquema simplificado de um LA-IC-MS com seus principais componentes: Laser de Ablação, tocha de plasma e espectrômetro de massa.



Extraído de Elkadi et al.,2010.

Para o LA-ICP-MS não existe necessidade de dissolução da amostra, o que reduz a quantidade de contaminação durante a análise e permite resoluções em escala de ppt (partícula por trilhão) e em alguns casos ppq (partícula por quatrilhão) (Yuan *et al.*, 2008). Suas principais vulnerabilidades incluem o efeito de fracionamento elementar e a necessidade de uso de padrões para a calibração do método (Günther & Hattendorf 2005)

Foi determinada a concentração isotópica do ^{238}U para uso na determinação da idade dos cristais de zircão (Ver 2.2.3.), utilizando-se o equipamento de LA-ICP-MS da empresa privada ChronusCamp Research. Ele é constituído de espectrômetro quadrupolo Agilent 7700 acoplado a um laser de ablação RESOnetic 193nm. Para a análise foi adotado um feixe de ablação de $20\mu\text{m}$, com um período

de ablação de 50 segundos, com o laser configurado em $2.7 - 3.2 \text{ J/cm}^2$, frequência de 10hz e com o uso de zircão 91500 para normalização do teor de urânio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados foram subdivididos em três principais concentrações, classificação do cristais de zircão em relação as feições de superfície, análise da catodoluminescência e por último, resultados da datação pelo método de Traços de Fissão em Zircão.

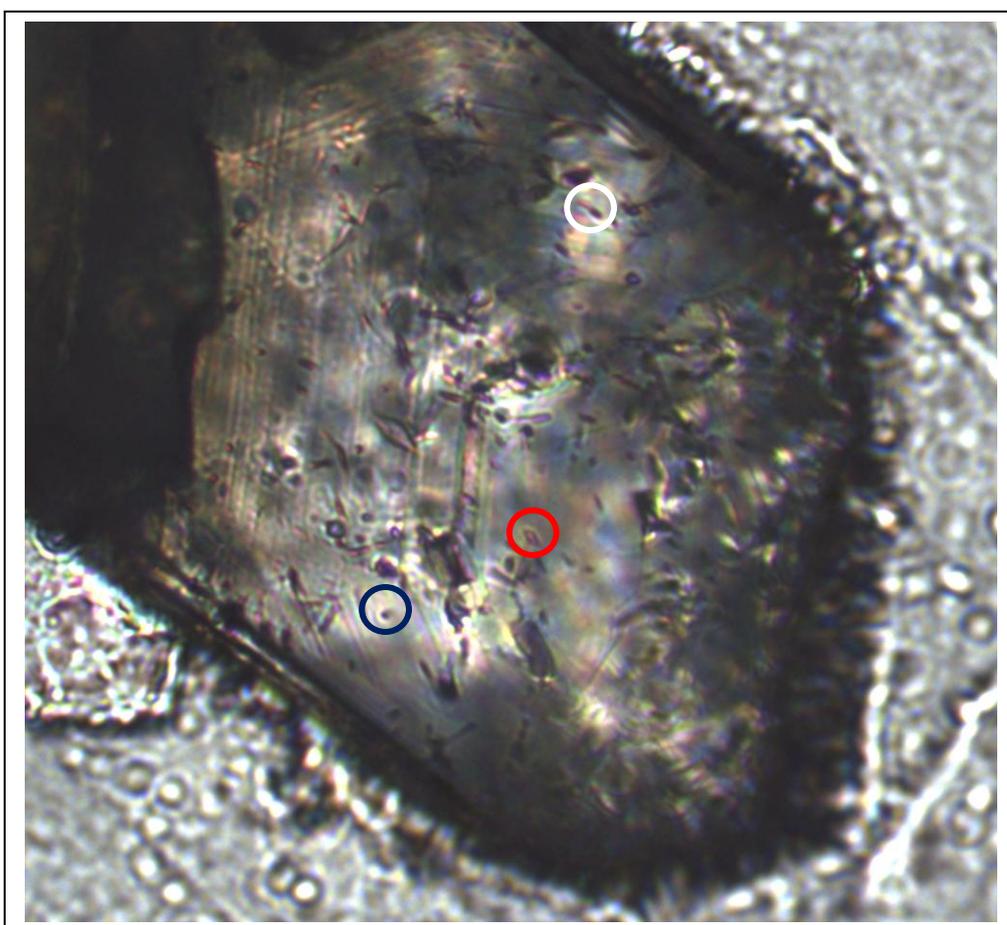
4.1. ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DO ZIRCÃO EM RELAÇÃO AS ÀS CARACTERÍSTICAS DE SUPERFÍCIE

O ataque químico foi realizado progressivamente até que na maioria dos cristais os traços de fissão apresentem largura de $\sim 2 \mu\text{m}$ (Yamada *et al.*, 1995). O tempo necessário para o ataque varia entre diferentes amostras, e dentro de uma mesma amostra existe uma variação para cada cristal. A partir disso foi feita uma análise qualitativa visando identificar o comportamento da revelação dos traços espontâneos com o tempo.

Durante o ataque químico progressivo, foi adotado dois padrões, um padrão baseado na análise da largura dos traços, onde o ataque químico se encerra a partir do momento que atinge a largura característica e o segundo se baseia em um ataque prolongado, com o tempo recomendado na literatura (Garver, 2003). No primeiro padrão, nas amostras FCT1 e FCT2, o ataque químico durou aproximadamente 8 hora, já para o segundo padrão, amostras FCT3 e FCT4 foi feito durante 28 horas. Esse ataque químico de 28 horas, têm como três principais objetivos: Analisar os resultados de datação em amostras onde foi adotado tempo recomendado por outros autores, observar a variação dos resultados em amostras super atacadas (quando o tempo de ataque químico excede o necessário) e reproduzir os possíveis danos na estrutura do mineral provocado por tempos de ataque químico prolongados.

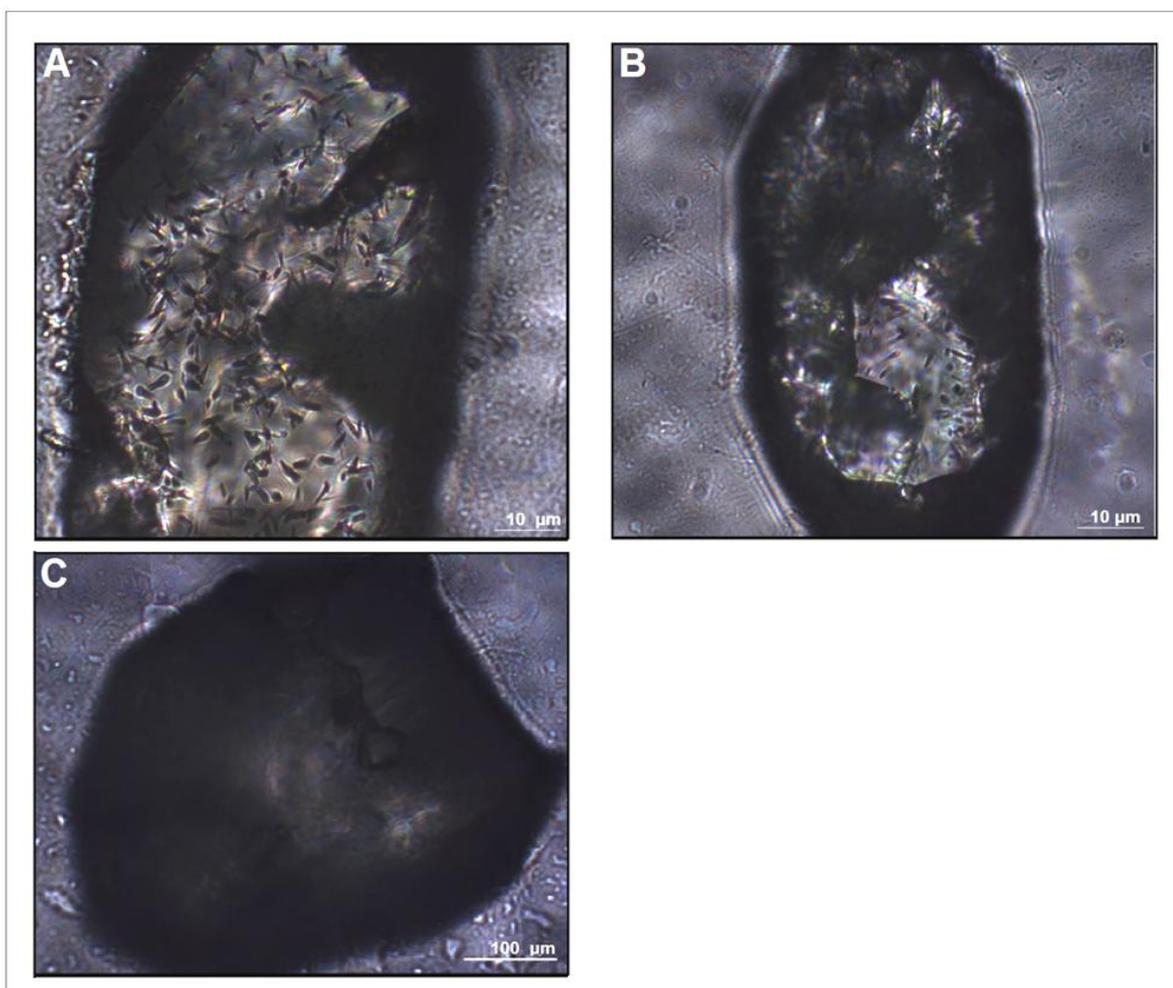
Nas amostras FCT3 e FCT4 foram identificados três diferentes padrões de traços de fissão de acordo com a classificação utilizada por *Yamada et al.*, (1993): a) Traços alongados em uma direção. b) Traços com forma de diamante (*diamond shape*), que lembram octaedros e c) Traços arredondados. Esses três padrões (Fig. 21) indicam diferentes velocidades de revelação do ataque químico na amostra e diferentes comportamentos devido a cristalografia anisotropa do zircão. Nenhuma forma de traço foi discriminada na contagem da amostra FCT3, sendo todas válidas para esta pesquisa, mesmo não necessariamente possuindo o padrão linear do traço de fissão didático, onde ele é alongado em uma direção.

Figura 21: Diferentes tipos de traços identificados em um cristal de zircão. Circulo branco – Traço Alongado em uma direção. Circulo vermelho – Traço em forma de diamante. Circulo azul – Traço arredondado.



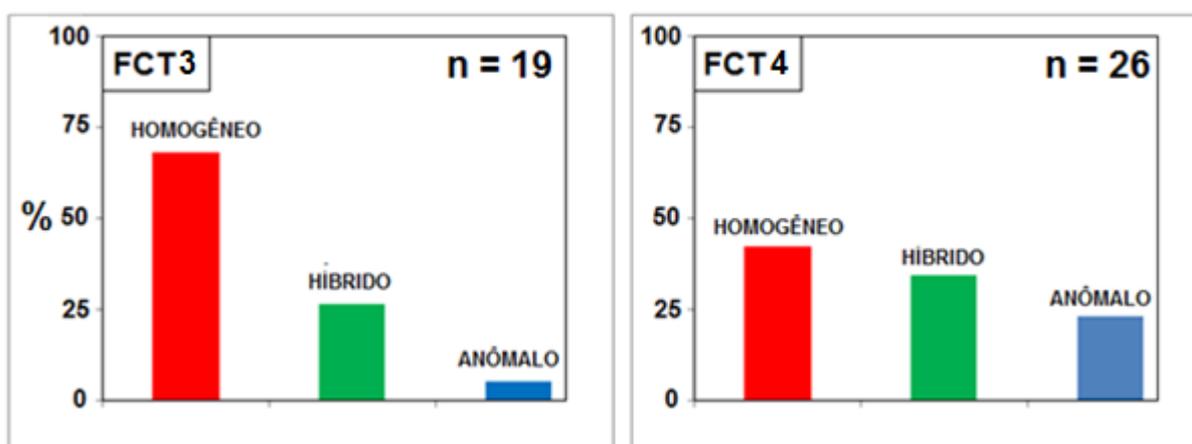
Por fim, foi adotada a classificação de Sáenz (2012), separando a superfície dos cristais pós ataque químico em três principais tipos: homogênea (Fig. 22A), híbrida (Fig. 22B) e anômala (Fig. 22C). Essa classificação se baseia no dano promovido pelo ataque químico, que pode ser maior devido a processos de metamitização ou outros processos físico-químico de acumulação de danos na estrutura do mineral como um super ataque químico. Um grão homogêneo apresenta pouca mudança após o ataque e ocorre uma distribuição uniforme dos traços de fissão, enquanto o grão anômalo perde a cristalinidade após o ataque, sofrendo elevado dano. Enquanto o cristal híbrido, apresenta parte de sua superfície danificada e parte preservada, podendo também ser um grão parcialmente super atacado. Na nossa interpretação, todo o dano decorrente do ataque químico foi ocasionado pelo tempo excedente de ataque químico e não por modificações naturais na estrutura mineral.

Figura 22: Grãos caracterizados em relação a sua superfície posterior ao ataque químico em Homogêneo (A), Híbrido (B) e Anômalo (C).



Estatisticamente, existe a predominância de grãos homogêneos em ambas as amostras (Fig. 23) neste trabalho. Dentro da amostra lixada e polida (FCT 3) ocorre uma menor quantidade de grãos híbridos e anômalos em relação à amostra onde foi adotada a superfície plana natural do cristal (FCT 4). Essa maior quantidade de cristais defeituosos, pode ser explicada pela própria variação do conteúdo de urânio durante a seleção ou devido a uma maior concentração de urânio que pode acontecer nas faces externas em relação às internas (Danhara *et al.*, 1991), aumentando a probabilidade de formar danos durante o ataque durante o ataque. Outra possibilidade é que no uso da face natural, que apresenta fraturas e outras discrepâncias de topografia, ocorra um alargamento e disseminação dos danos, assim como ocorrem em grãos onde restaram riscos de polimento, que devido ao ataque tem seu tamanho do dano aumentado em diversas vezes.

Figura 23: Distribuição de grãos em relação às suas características de superfície em homogêneos, híbridos e anômalos.

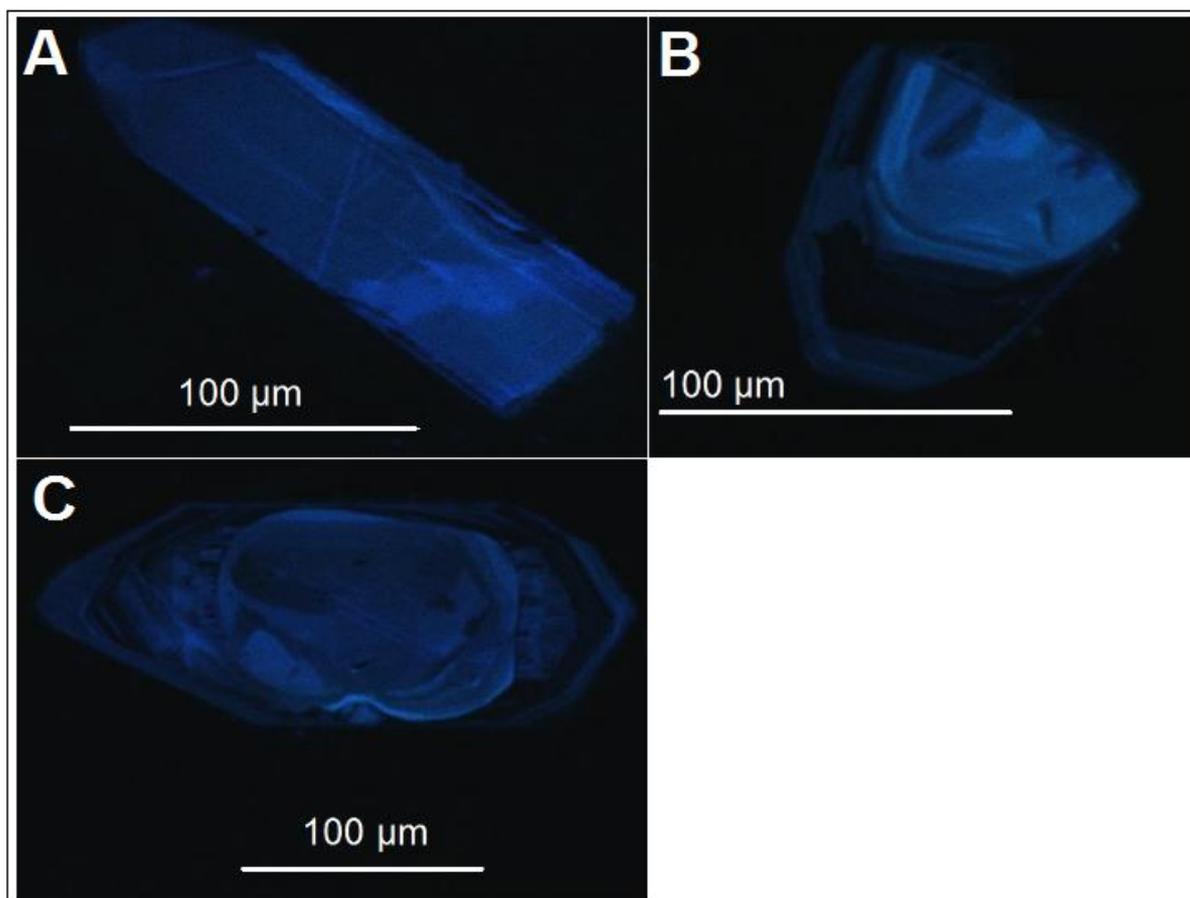


4.2. ANÁLISE DE CATODOLUMINESCÊNCIA EM RELAÇÃO À REVELAÇÃO DOS TRAÇOS DE FISSÃO

Imagens de catodoluminescência foram obtidas em pesquisa paralela no Laboratório de Termocronologia do CPGq/UFRGS em zircão de granito sin-tectônico do Maciço de Belledonne (Duarte & Vignol, 2017), para comparação com o zircão padrão geológico do *Fish Canyon Tuff* durante o ataque químico. Essa comparação permite estabelecer mudanças no protocolo dependendo da origem da rocha a ser datada pelo método de TFZ.

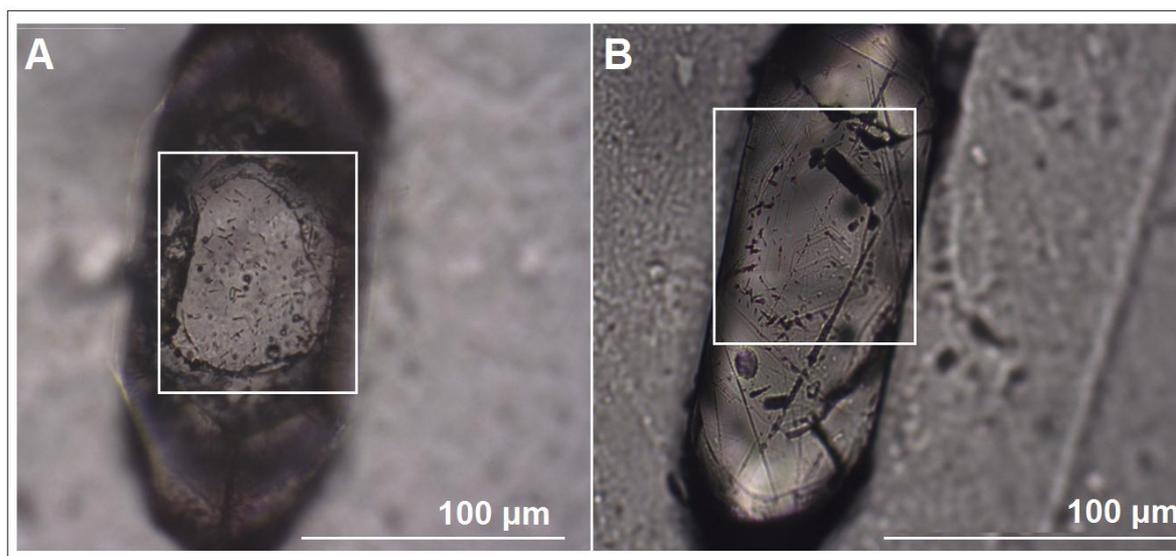
O zircão do granito sin-tectônico do Maciço de Belledonne, Alpes ocidentais franceses, apresenta três principais padrões de zonação em catodoluminescência (Fig. 24). 1) Zircão alongado no eixo “c” com distribuição homogênea de CL moderada por todo o grão. 2) Zircão com núcleo em forte CL, envolto por franjas de baixíssima CL paralelas às faces cristalinas, sem evidências de cristais herdados. 3) Zircão com o núcleo com forte CL e bordas arredondadas, indicando feições de dissolução/reabsorção de um possível cristal herdado, envolto por zonas com CL moderada a fraca, por vezes em aspecto difuso, mas frequentemente em padrões zonados paralela as faces cristalinas do mineral.

Figura 24: Os três padrões de zonação em catodoluminescência observados em zircão sin-tectônico do Maciço de Belledone, Alpes Franceses. A) Tipo 1, B) Tipo 2 e C) Tipo 3. As feições lineares brilhantes observadas em A são causadas pelo acúmulo de cargas elétricas em arranhões de polimento.



Após a análise por catodoluminescência, a amostra foi atacada quimicamente por 8 horas e os traços de fissão, foram analisados no microscópio óptico de luz refletida. Foi identificada uma heterogeneidade na distribuição dos traços em alguns cristais, tendo preferência em aparecerem primeiro em torno do núcleo do mineral (Fig. 25). Outra característica é o aparecimento de fraturas em torno do núcleo. Carter & Bristow (2000) relatam essas feições em cristais de zircão com núcleos herdados, que se expandem em uma taxa diferente em relação aos crescimentos com diferentes concentrações de urânio, gerando fratura. Portanto, é possível correlacionar os cristais com fraturas concêntricas a com o zircão do tipo 3 e menos provavelmente ao tipo 2.

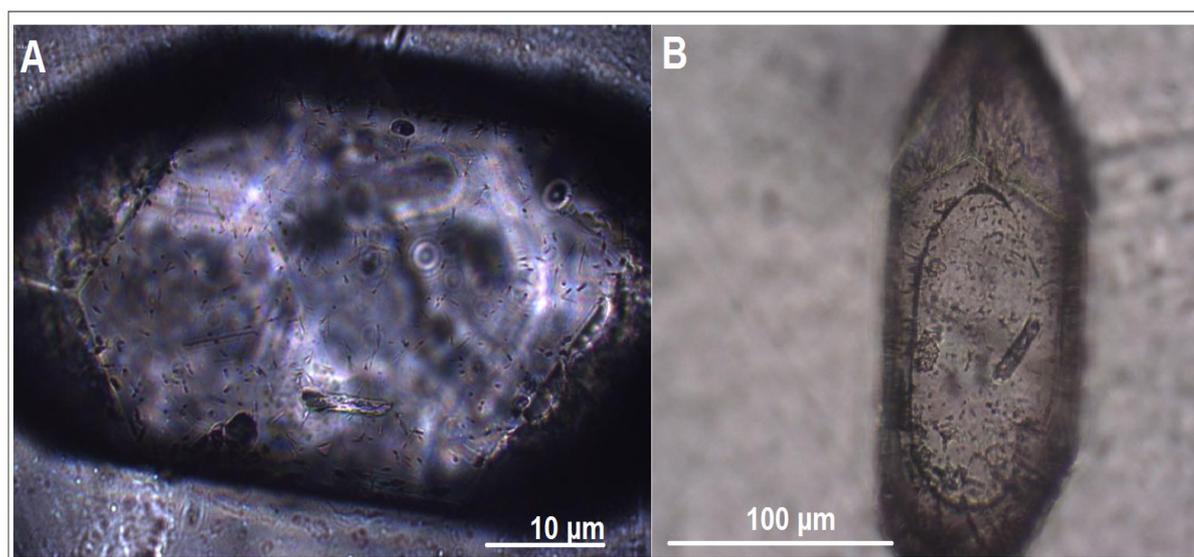
Figura 25: Cristais de zircão de granito sin-tectônico exibindo zonação na revelação dos traços de fissão. A) Zircão com núcleo marcado por fraturas arredondadas e distribuição homogênea de traços de fissão em seu interior. B) Zircão com a interface núcleo-borda marcada por traços de fissão. As fraturas observadas foram ocasionadas pela expansão do dano gerada pelo ataque químico, mostrando a necessidade do lixamento e polimento adequado, afim de reduzir ao máximo o aparecimento dessas feições.



Padrões de distribuições homogêneas de traços de fissão também foram identificados na amostra, estando associado ou não com núcleos herdados (Fig. 26). Estas características podem estar relacionadas com uma menor variação na quantidade de urânio entre o núcleo e os crescimentos do mineral, ou uma distribuição homogênea do dano da radiação α , que é responsável por gerar os traços. Além disso, também ocorrem cristais onde os traços de fissão se concentram

em uma zonação química específica, que pode ser relacionada a uma fase com maior concentração de urânio (Fig. 27).

Figura 26: Cristais de zircão de granito sin-tectônico exibindo distribuição homogênea dos traços de fissão. A) Zircão com traços bem distribuídos por todo o grão, sem sinal de zonação ou núcleo herdado. B) Cristal de zircão com distribuição homogênea dos traços de fissão e fratura arredondada

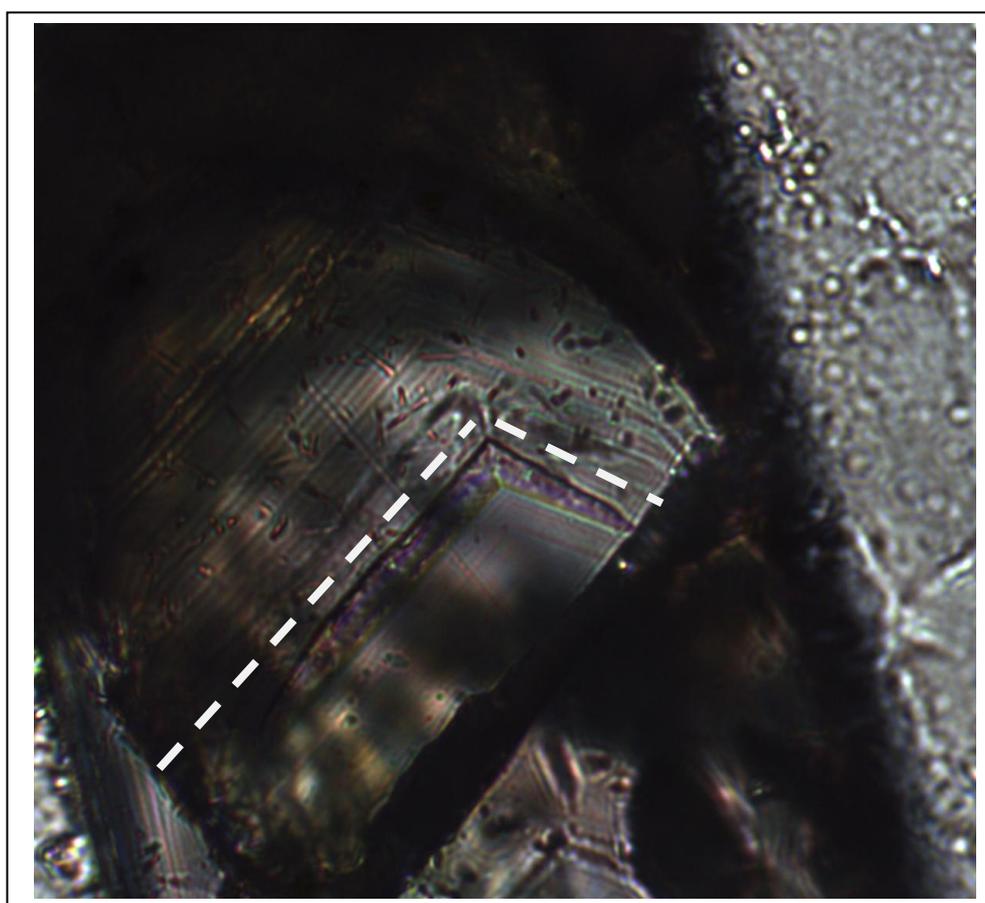


Para o zircão de *Fish Canyon Tuff*, onde não ocorrem evidências de núcleos herdados, após o ataque químico, em nenhum momento foi identificada heterogeneidade da distribuição dos traços relacionado à zonações e/ou ao núcleo. Todas as heterogeneidades identificadas não apresentam um padrão e por consequência devem estar relacionadas a um ataque químico com resposta diferencial ao longo do grão ou uma variação aleatória na quantidade de dano ocasionado pela radiação α , além de não serem significativas. É importante indicar que mesmo no FCT, ocorre forte zonação do urânio, mas que não apresenta correlação com a revelação dos traços de fissão para as nossas amostras. Podendo estar relacionada a origem do zircão, piroclástico para o FCT e granítico sin-tectônico para o Belledonne, com processos deformacionais e história termal mais complexos para o segundo (Lelarge, 1993).

A partir destes resultados obtidos e comparando uma amostra padrão geológico como o *Fish Canyon Tuff* e uma amostra não padrão como a encontrada no Granito sin-tectônico do Maciço de Belledonne, é possível estabelecer mais um parâmetro para o protocolo analítico do laboratório. Os traços de fissão devem ser

contados unicamente em áreas dos cristais que apresentam uma distribuição homogênea dos traços e a análise em LA-ICP-MS deve ser feita nessa mesma região. Essa medida busca reduzir erros nos dados da datação, pois caso os traços sejam contados em todo o grão, a média entre zonas com diferente densidade de traços de fissão pode não corresponder com a concentração de urânio do cristal, que também varia ao longo dele.

Figura 27: Cristal de zircão do granito sin-tectônico com traços de fissão revelados apenas em uma fase da zonação química do mineral. Interface entre as duas zonações marcada por uma fratura paralela a elas, evidenciada pela linha pontilhada branca.



4.3. DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO

Os resultados obtidos pela análise química por LA-ICP-MS e as contagens dos traços de fissão foram tratados em planilhas do *software* Microsoft Excel, onde também foram obtidos todos os gráficos cartesianos apresentados a seguir. Essas

amostras foram separadas em dois conjuntos, baseada no tempo de ataque químico, o que resulta em interpretações distintas dos dados, pois enquanto as amostras FCT1 (Tabela 3) e FCT2 foram atacadas quimicamente por aproximadamente 8 horas, a amostra FCT3 recebeu um tratamento químico de 28 horas. No caso específico da amostra FCT2, devido a grande quantidade de análises, foram escolhidos alguns cristais representativos (Tabela 4), sendo a versão completa dos dados apresentada no Apêndice I. As idades traços de fissão para os cristais, que serão posteriormente detalhadas, foram obtidas pelo método de cálculo por traços de fissão usando LA-ICP-MS, desenvolvido por Soares *et al.* (2013 e 2014) e todas as idades centrais das amostras foram obtidas em diagramas radiais desenvolvidos no *Software Radial Plotter*. Para mais detalhes sobre os parâmetros fixos usados para determinar a idade individual de cada cristal, consultar 2.2.3 – *Cálculo da idade com uso de LA-ICP-MS*.

Tabela 3: Dados de TF da amostra FCT1. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma) = Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.

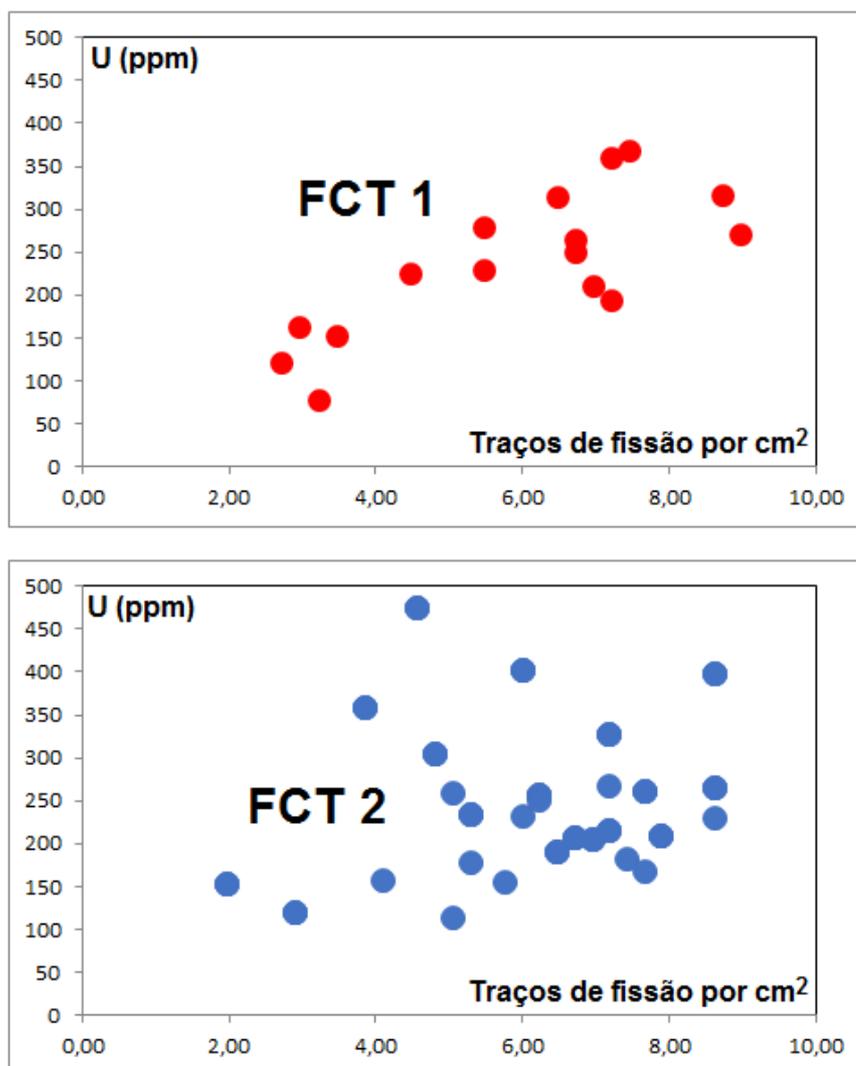
	Ns	Área (cm^2)	ρ	U(ppm)	Erro U (ppm)	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
FCT1	22,00	4,00	5,50	275,66	4,13	20,09	4,32
	26,00	4,00	6,50	311,82	4,68	20,98	4,16
	29,00	4,00	7,25	191,20	2,87	38,12	7,16
	29,00	4,00	7,25	356,76	5,35	20,46	3,84
	27,00	4,00	6,75	262,24	3,93	25,90	5,04
	30,00	4,00	7,50	365,22	5,48	20,67	3,82
	12,00	4,00	3,00	161,13	2,42	18,75	5,44
	22,00	4,00	5,50	226,47	3,40	24,44	5,25
	18,00	4,00	4,50	222,48	3,34	20,36	4,83
	11,00	4,00	2,75	117,88	1,77	23,48	7,11
	13,00	4,00	3,25	75,94	1,14	43,01	11,99
	14,00	4,00	3,50	150,04	2,25	23,48	6,31
	28,00	4,00	7,00	208,80	3,13	33,71	6,44
	36,00	4,00	9,00	268,67	4,03	33,69	5,69
	27,00	4,00	6,75	247,65	3,71	27,42	5,33
	35,00	4,00	8,75	313,61	4,70	28,07	4,81

Tabela 4: Dados representativos de TF de cristais da amostra FCT2, cujos resultados completos podem ser encontrados no Apêndice I. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma) = Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.

	Ns	Área (cm^2)	ρ	U(ppm)	Erro U (ppm)	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
FCT 2	26,00	4,00	6,50	224,13	3,36	29,18	5,78
	31,00	4,00	7,75	259,83	3,90	30,00	5,45
	23,00	4,00	5,75	227,07	3,41	25,48	5,36
	21,00	4,00	5,25	296,77	4,45	17,81	3,92
	31,00	4,00	7,75	320,67	4,81	24,32	4,42
	20,00	4,00	5,00	467,98	7,02	10,76	2,43
	30,00	4,00	7,50	198,21	2,97	38,04	7,02
	27,00	4,00	6,75	249,65	3,74	27,20	5,29
	33,00	4,00	8,25	254,65	3,82	32,58	5,74
	26,00	4,00	6,50	394,82	5,92	16,58	3,28
	37,00	4,00	9,25	258,74	3,88	35,95	5,99
	17,00	4,00	4,25	351,24	5,27	12,19	2,98
	13,00	4,00	3,25	111,60	1,67	29,30	8,17
	9,00	4,00	2,25	145,81	2,19	15,54	5,20
	37,00	4,00	9,25	390,94	5,86	23,81	3,97
	31,00	4,00	7,75	208,18	3,12	37,43	6,80
	34,00	4,00	8,50	202,19	3,03	42,25	7,34
	28,00	4,00	7,00	182,25	2,73	38,61	7,37

Com base na concentração de urânio total e na relação com os traços de fissão espontâneos, é possível observar uma distribuição linear para a amostra FCT1, enquanto a amostra FCT2 apresenta um padrão aleatório de distribuição (Fig. 28). Esse padrão aleatório de distribuição da relação traços de fissão espontâneos com os teores de urânio pode estar correlacionado com contribuição de erro analítico, tanto na contagem dos traços como na área ablacionada pelo ICP, ou na variação aleatória dos danos provocados pela radiação alfa no retículo cristalino do zircão.

Figura 28: Distribuição da densidade de traços de fissão pelo teor de urânio para as amostras FCT1 e FCT2. A amostra FCT1 apresenta um padrão de distribuição relativamente homogêneo quando comparada a heterogeneidade da FCT 2.

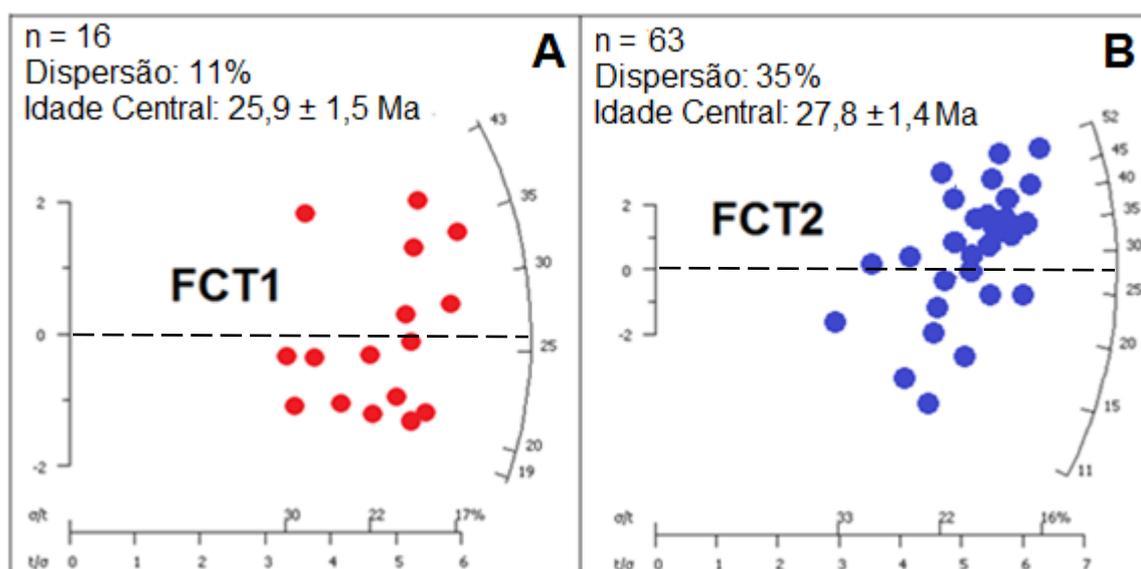


Cristais com padrões de distribuição muito divergentes em uma mesma amostra podem ser descartados na obtenção da idade central, ou indicar uma segunda família de cristais, com diferente história geológica e/ou proveniência, dependendo da origem da rocha, principalmente se for detrítica. Nesse caso, como o *Fish Canyon Tuff* exibe um platô perfeito em datação $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ na biotita (Hurford; Green, 1983), isso indica que não ocorreu perturbação termal para gerar diferentes famílias de zircão com diferentes idades traço de fissão. Logo, pode-se considerar como reais as hipóteses do erro analítico e/ou da variação aleatória dos traços de fissão gerados pela radiação alfa no retículo cristalino dos cristais como responsáveis pelo padrão aleatório de distribuição dos TF na amostra FCT2.

A amostra FCT1 possui uma idade central de $25,9 \pm 1,5$ Ma (Fig. 29A), com idades individuais mínimas e máxima de $18,75 \pm 5,44$ Ma e $43,01 \pm 11,99$ Ma. Essas idades apresentam os maiores desvios-padrão dentre todos os 16 cristais de zircão analisados nessa amostra. No caso da idade máxima, Isso ocorre provavelmente devido ao seu reduzido teor de urânio (em torno 75,93 ppm, o que favorece um maior erro estatístico), assim como a uma possível baixa densidade de traços de fissão induzidos. No gráfico de dispersão radial em coordenadas polares, esta amostra apresenta uma dispersão de apenas 11%, a menor dentre as três amostras, que aponta para um intervalo de idades mais reduzido em comparação as outras.

A amostra FCT2 é a amostra mais significativa, pois é composta por 63 cristais, o que permite resultados com um critério estatístico bastante apurado. Sua idade central é de $27,8 \pm 1,4$ Ma (Fig. 29B), com idades mínimas e máximas de cristais variando aproximadamente de 10 Ma à 42 Ma, respectivamente. Sua dispersão intermediária de 35% indica que a amostra cobre um amplo intervalo de idades, mas devido ao seu número amostral, a idade central apresenta a maior confiabilidade dentre todas as amostras da pesquisa.

Figura 29: Dispersão das idades das amostras FCT1 e FCT2 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade média do grupo amostral. Gráfico feito no *Software Radial Plotter*.



A amostra FCT3 (Tabela 5), que recebeu um longo tempo de ataque químico, de 28 horas, apresenta um padrão heterogêneo de distribuição da densidade dos

traços de fissão, com elevada dispersão (Fig. 30). Essa dispersão elevada (com densidades mínimas em torno de 5 e outras acima de 20 traços de fissão/cm²), pode demonstrar que vários cristais sofreram super ataque químico, o que gerou destruição da estrutura cristalina. Essas feições de super ataque já haviam sido identificadas na caracterização do grão pela superfície para essa amostra e portanto são fatores correlacionáveis e previstos. Isso evidencia a necessidade de um controle amostra-por-amostra durante a revelação dos traços de fissão e assim não existe um tempo ideal estabelecido para o ataque químico na literatura (Garver, 2003), apenas um tempo mais frequente.

Tabela 5: Dados dos cristais para cálculo da idade TF da amostra FCT2. A tabela com todos os 63 cristais datados pode ser encontrada no Apêndice I. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em cm² x 10⁻⁶; ρ = densidade de traços de fissão por cm² x 10⁻⁶. U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade (Ma)= Idade calculada pelos TF, em milhões de anos; Erro da idade (Ma) = Intervalo de erro na idade TF em milhões de anos.

	Ns	Área (cm ²)	ρ	U(ppm)	Erro U (ppm)	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
FCT3	17,00	1,00	17,00	757,34	11,36	22,59	5,51
	9,00	1,00	9,00	445,42	6,68	20,34	6,80
	9,00	1,00	9,00	426,70	6,40	21,23	7,10
	16,00	1,00	16,00	466,38	7,00	34,50	8,68
	16,00	4,00	4,00	340,61	5,11	11,83	2,98
	9,00	1,00	9,00	456,08	6,84	19,87	6,64
	16,00	4,00	4,00	280,64	4,21	14,36	3,61
	22,00	4,00	5,50	241,18	3,62	22,95	4,93
	15,00	4,00	3,75	513,73	7,71	7,36	1,91
	17,00	4,00	4,25	150,62	2,26	28,39	6,93
	11,00	1,00	11,00	775,26	11,63	14,29	4,33
	34,00	4,00	8,50	117,58	1,76	72,48	12,59
	21,00	1,00	21,00	468,06	7,02	45,08	9,92
	19,00	1,00	19,00	417,69	6,27	45,70	10,56

Em gráficos de dispersão radial, a amostra FCT3 apresenta idade central de $23,4 \pm 3,8$ Ma, com uma dispersão elevada de 54% (Fig. 31). Esta alta dispersão, além do efeito do super ataque químico, é corroborada pelo reduzido número amostral, de apenas 14 cristais datados nessa amostra e com idade mínima individual que varia de $7,36 \pm 1,91$ Ma à idade máxima de $72,48 \pm 12,59$ Ma. Novamente, amostras com reduzido teor de urânio geram as maiores variações no

resultado e/ou com densidades de traços muito elevadas ou baixas. O super ataque gera problemas de identificação e individualização de traços de fissão conhecidos como traços anastomosados, ou seja, feições formadas por um ou mais traços superpostos e cujas contagens são subestimadas.

Figura 30: Distribuição da densidade de traços de fissão pelo teor de urânio para a amostra FCT3. A amostra FCT3 apresenta um padrão de distribuição heterogêneo com elevada dispersão

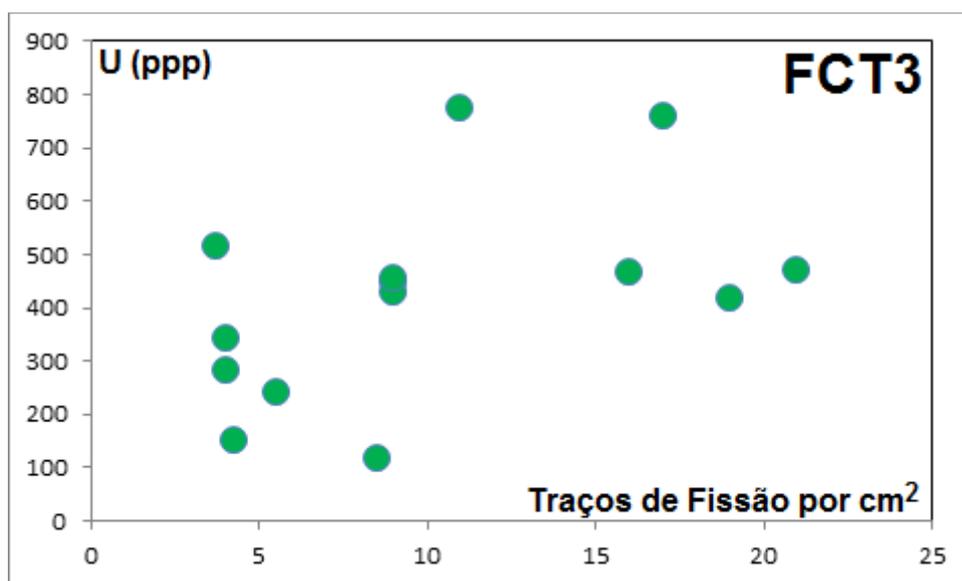
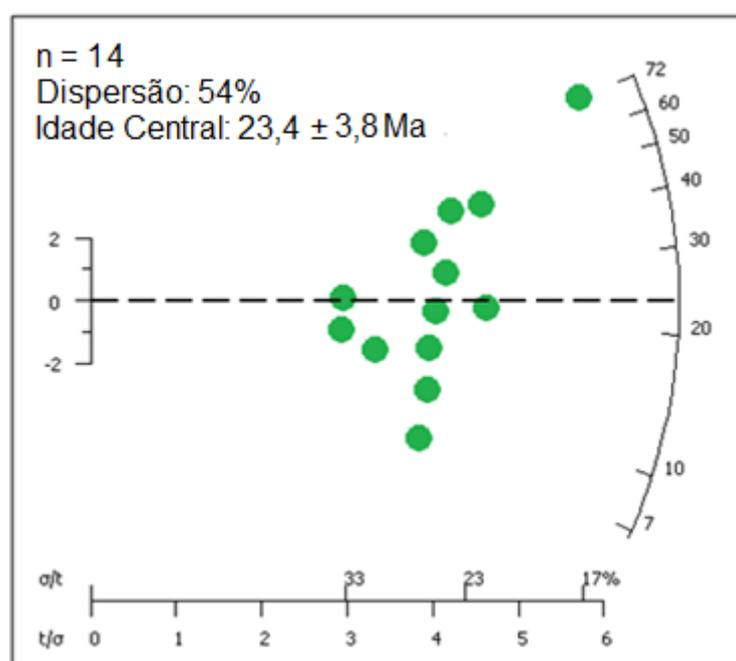
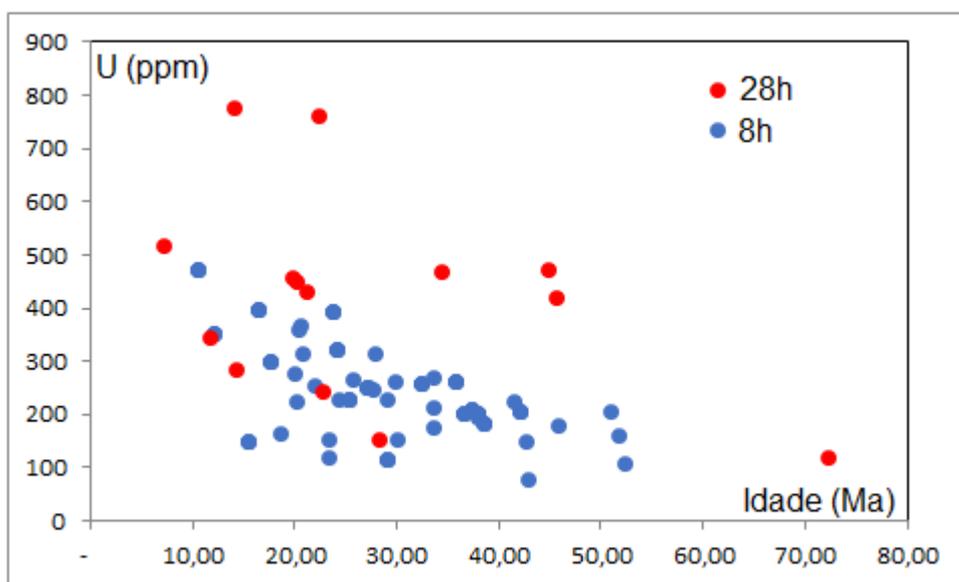


Figura 31: Dispersão das idades da amostras FCT3 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade central de $23,4 \pm 3,8$ Ma. Gráfico feito no *Software Radial Plotter*.



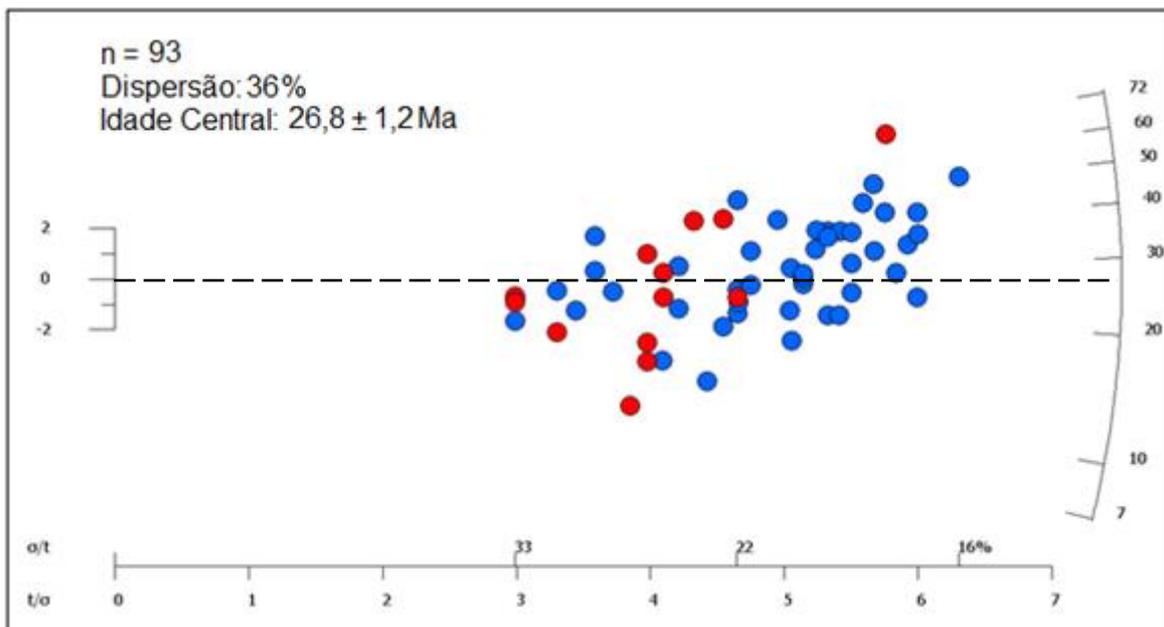
Esse rejuvenescimento foi provocado pelo super ataque químico, gerando maior dispersão de idades quando comparadas às amostras que tiveram um ataque químico de 8 horas (Fig. 32). Uma vez mais foi comprovado o processo de anastomose dos traços de fissão.

Figura 32: Dispersão da idade TF pelo conteúdo de urânio e sua relação com o tempo de ataque químico das amostras datadas.



Todas as amostras datadas estão próximas da idade estabelecida para o zircão do *Fish Canyon Tuff*, de 27.8 ± 0.2 Ma (Hurford; Hammerschmidt, 1985) e assim como dentro do intervalo de idades determinadas pelo método de Traços de Fissão em outros laboratórios do mundo (e. g. Miller, 1985). A amostra FCT2 é a que mais se aproxima da idade padrão, com uma idade central idêntica, isso se deve provavelmente à sua maior população de cristais ($n=63$). Quando analisamos toda a população das três amostras ($n= 93$), a idade central obtida é de $26,8 \pm 1,2$ Ma (Fig. 33), sendo este valor coerente para a idade TF do padrão (27.8 ± 0.2 Ma). É importante indicar que como o método obtenção da idade do cristal é a partir do LA-ICP-MS, o feixe pode não incidir exatamente na mesma área onde foram contados os traços de fissão, o que contribui também para o aumento da dispersão em todas as amostras.

Figura 33: Dispersão das idades das amostras FCT1 e FCT2 em gráfico radial. A intersecção da linha tracejada com o semi-arco indica a idade média do grupo amostral. Gráfico feito no Software Radial Plotter.



5. CONCLUSÃO

A preparação de cristais de zircão para datação pelo método de traços de fissão aplicado na Universidade de Kyoto (Tagami *et al.*, 1998; Tagami; O'Sullivan, 2005) foi adaptado com sucesso no Laboratório de Termocronologia do CPGq-UFRGS. Os resultados da calibração interlaboratorial com o padrão geológico do *Fish Canyon Tuff*, como estabelecido pela comissão de geocronologia da IUGS (Hurford, 1990), apresenta idades centrais obtidas, dentro do previsto na literatura.

Foi possível demonstrar também aspectos importantes para a implementação de um protocolo analítico, não somente capaz de datar padrões geológicos, mas também amostras comuns. Dentre esses aspectos, foi observado os efeitos de destruição da estrutura cristalina dos cristais de zircão, quando submetidos a ataques químicos prolongados, sendo possível classificar sua superfície em cristais homogêneos, híbridos e anômalos. Essas feições, que foram provocadas pelo super ataque químico na amostra FCT3, gerou um relativo rejuvenescimento da idade central da amostra, o que portanto, deve ser avaliado com cuidado durante a interpretação geológica da idade de amostras não padrões. O rejuvenescimento, causado pela presença de traços anastomosados, não foi intenso o suficiente para gerar uma idade central destoante para o *Fish Canyon Tuff*, mesmo com o número de cristais reduzidos e a elevada dispersão dos dados (54%). Não existe um tempo de ataque químico ideal para amostras de cristais de zircão, sendo necessária a avaliação individual para cada uma, e valores de referência encontrados em literatura (e.g Garver, 2003) devem ser evitados ou usados com precaução.

Quando comparamos amostras submetidas a ataques químicos prolongados (FCT3 e FCT4), foi observada a maior presença de cristais com defeitos (super atacados e/ou com destruição do retículo cristalino) em amostras que não receberam lixamento e polimento. Portanto, para reduzir a perda de grãos e diminuir qualquer erro analítico, recomenda-se a adoção do tratamento abrasivo prévio no mineral.

Outro aspecto identificado durante esta pesquisa, é a forte variação do teor de urânio dentro de um mesmo cristal, sendo utilizado apenas catodoluminescência e o próprio ataque químico, quando correlacionado com a revelação dos traços

espontâneos para a interpretação dessa variação. Em amostra do Maciço Belledone, Alpes Franceses, observou-se que a revelação dos traços de fissão ocorre preferencialmente em certas zonas de crescimento do cristal ou núcleo dos cristais, mostrando por consequência o caráter heterogêneo de distribuição de urânio em um mesmo cristal, o que afeta diretamente os parâmetros necessários para a datação por TFZ. Esse aspecto indica que a ablação por LA-ICP-MS deve ser realizada exatamente na mesma área em que os traços de fissão oriundos ^{238}U foram determinados, caso contrário podem ser obtidas idades que não permitem interpretações geológicas.

A implementação do método de datação por Traços de Fissão em zircão, abre caminhos para novos estudos de termocronologia dentro do CPGq – UFRGS. Pode-se agora reproduzir dados com validação entre a comunidade científica e profissional atuante na área e com isso auxiliar na elucidação de problemas geológicos de baixa temperatura e na divulgação de conhecimentos científicos junto à comunidade brasileira e internacional.

6. REFERÊNCIAS

AMMANN, Adrian A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, n. 4, p. 419-427, 2007.

CALK, Lewis C.; NAESER, Charles W. The thermal effect of a basalt intrusion on fission tracks in quartz monzonite. **The Journal of Geology**, v. 81, n. 2, p. 189-198, 1973.

CARRAPA, Barbara. Resolving tectonic problems by dating detrital minerals. **Geology**, v. 38, n. 2, p. 191-192, 2010.

CARTER, A.; BRISTOW, C. S. Detrital zircon geochronology: enhancing the quality of sedimentary source information through improved methodology and combined U–Pb and fission-track techniques. **Basin Research**, v. 12, n. 1, p. 47-57, 2000.

CHEW, David M. *et al.* Rapid high-resolution U–Pb LA-Q-ICPMS age mapping of zircon. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 2, p. 262-276, 2017.

DEDAVID, Berenice A; GOMES, Carmem I; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DOBSON, Katherine J. *et al.* U and Th zonation in *Fish Canyon Tuff* zircons: implications for a zircon (U–Th)/He standard. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 19, p. 4745-4755, 2008.

DODSON, Martin H. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 40, n. 3, p. 259-274, 1973.

DONELICK, Raymond A. Crystallographic orientation dependence of mean etchable fission track length in apatite: An empirical model and experimental observations. **American Mineralogist;(United States)**, v. 76, 1991.

DUARTE, Matheus B.; VIGNOL, Maria L.M. In: XVIII Salão de Iniciação Científica da PUCRS, 2017. Porto Alegre, RS. **Anais do XVIII Salão de Iniciação Científica (2017) da PUCRS**. 2017. Porto Alegre: PUCRS, 2017.

DUNHARA, Tohru *et al.* Fission-track age calibration using internal and external surfaces of zircon. **Journal of the Geological Society of Japan**, v. 97, n. 12, p. 977-985, 1991.

ELKADI, Mirella *et al.* Depth profiling (ICP-MS) study of toxic metal buildup in concrete matrices: potential environmental impact. **Sustainability**, v. 2, n. 10, p. 3258-3269, 2010.

FARLEY, K. A. Helium diffusion from apatite: General behavior as illustrated by Durango fluorapatite. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 105, n. B2, p. 2903-2914, 2000.

FLEISCHER, Robert L; PRICE, Paul B; WALKER, Robert M. **Nuclear tracks in solids: principles and applications**. Univ of California Press, 1975.

FONSECA, Ariadne C. **Esboço geocronológico da região de Cabo Frio, Estado do Rio de Janeiro**. 1993. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

GALBRAITH, R. F. Statistical analysis of CW Naeser's Fish Canyon zircon data. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 11, n. 6, p. 295-300, 1986.

GALLAGHER, Kerry.; BROWN, Roderick; JOHNSON, Christopher. Fission track analysis and its applications to geological problems. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 26, n. 1, p. 519-572, 1998.

GARNAR, Thomas E. Zirconium and hafnium minerals. **Industrial Minerals and Rocks**, v. 2, p. 1433-1446, 1983.

GARVER, John I.; KAMP, Peter JJ. Integration of zircon color and zircon fission-track zonation patterns in orogenic belts: application to the Southern Alps, New Zealand. **Tectonophysics**, v. 349, n. 1, p. 203-219, 2002.

GARVER, John I. Etching zircon age standards for fission-track analysis. **Radiation Measurements**, v. 37, n. 1, p. 47-53, 2003.

GLEADOW, A. J. W.; HURFORD, A. J.; QUAIFE, R. D. Fission track dating of zircon: improved etching techniques. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 33, n. 2, p. 273-276, 1976.

GLEADOW, A. J. W.; DUDDY, I. R. A natural long-term track annealing experiment for apatite. **Nuclear Tracks**, v. 5, n. 1-2, p. 169-174, 1981.

GLEADOW, A. J. W. *et al.* Confined fission track lengths in apatite: a diagnostic tool for thermal history analysis. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 94, n. 4, p. 405-415, 1986.

GLEADOW, Andrew *et al.* The *Fish Canyon Tuff*: A new look at an old low-temperature thermochronology standard. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 424, p. 95-108, 2015.

GREEN, P. F. *et al.* Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. A qualitative description. **Chemical Geology: Isotope Geoscience section**, v. 59, p. 237-253, 1986.

GÜNTHER, Detlef; HATTENDORF, Bodo. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 255-265, 2005.

HANCHAR, J. M.; MILLER, C. F. Zircon zonation patterns as revealed by cathodoluminescence and backscattered electron images: implications for interpretation of complex crustal histories. **Chemical geology**, v. 110, n. 1-3, p. 1-13, 1993.

HASEBE, Noriko *et al.* Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. **Chemical Geology**, v. 207, n. 3, p. 135-145, 2004.

HASEBE, Noriko *et al.* The effect of chemical etching on LA-ICP-MS analysis in determining uranium concentration for fission-track chronometry. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 324, n. 1, p. 37-46, 2009.

HURFORD, Anthony J.; GREEN, Paul F. The zeta age calibration of fission-track dating. **Chemical Geology**, v. 41, p. 285-317, 1983.

HURFORD, Anthony J.; HAMMERSCHMIDT, Konrad. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K/Ar dating of the Bishop and *Fish Canyon Tuffs*: Calibration ages for fission-track dating

standards. **Chemical Geology: Isotope Geoscience section**, v. 58, n. 1-2, p. 23-32, 1985.

HURFORD, Anthony J. Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the Fission Track Working Group of the IUGS Subcommittee on Geochronology. **Chemical Geology: Isotope Geoscience Section**, v. 80, n. 2, p. 171-178, 1990.

JOHNSON, Marie C.; RUTHERFORD, Malcolm J. Experimentally determined conditions in the *Fish Canyon Tuff*, Colorado, magma chamber. **Journal of Petrology**, v. 30, n. 3, p. 711-737, 1989.

KRBETSCHEK, M. R. *et al.* Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5, p. 695-748, 1997.

KRISHNASWAMI, S. *et al.* Characteristics of fission tracks in zircon: applications to geochronology and cosmology. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 22, n. 1, p. 51-59, 1974.

LELARGE, Maria Lidia. **Thermochronologie par la méthode des traces de fission d'une marge passive (Dome de Ponta Grossa, SE Brésil) et au sein d'une chaîne de collision (zone externe de l'arc alpin, France)**. 1993. Tese de Doutorado. Université Joseph-Fourier-Grenoble, França, 1993.

MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Apostila. **Santa Catarina: UFSC**, 2004. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2017.

MILLER, Donald S. *et al.* Results of interlaboratory comparison of fission-track age standards: fission-track workshop—1984. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**, v. 10, n. 3, p. 383-391, 1985.

MURAKAMI, Masaki; SVOJTKA, Martin. Zircon fission-track technique: a laboratory procedure adopted at the Institute of Geology, Academy of Sciences of the Czech Republic. **Library of Czech Academy of Sciences**. 2007

NAESER, C. W.; FORBES, R. B. Variation of fission track ages with depth in two deep drill holes. **EOS, Trans., Am. Geophys. Union;(United States)**, v. 57, n. 4, 1976.

NAESER, Charles W.; ZIMMERMANN, R. A.; CEBULA, G. T. Fission-track dating of apatite and zircon: an interlaboratory comparison. **Nuclear Tracks**, v. 5, n. 1, p. 65-72, 1981.

NAESER, Charles W.; CEBULA, G. T. Re-collection of *Fish Canyon Tuff* for fission-track standardization. In: **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**. 1984. p. 393.

PLASIENKA, Dusan *et al.* Zircon fission-track dating of granites from the Vepor-Gemer Belt (Western Carpathians): constraints for the Early Alpine exhumation history. **Journal of Geosciences**, v. 52, n. 1/2, p. 113, 2007.

PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. **Journal of Geophysical Research**, v. 68, n. 16, p. 4847-4862, 1963.

PURDY, John W. K-Ar ages on rock-forming minerals from the Central Alps. **Memoirs of the Institute of Geology and Mineralogy, University of Padova**, v. 30, p. 3-31, 1976.

REINERS, Peter W.; FARLEY, Kenneth A.; HICKES, Hunter J. He diffusion and (U-Th)/He thermochronometry of zircon: initial results from *Fish Canyon Tuff* and Gold Butte. **Tectonophysics**, v. 349, n. 1, p. 297-308, 2002.

REINERS, Peter W. THERMOCHRONOLOGY OF WILDFIRE AND FAULT HEATING THROUGH SINGLE-GRAIN (U-TH)/HE AND FISSION-TRACK DOUBLE-DATING. In: **2004 Denver Annual Meeting**. 2004.

REINERS, Peter W.; EHLERS, Todd A.; ZEITLER, Peter K. Past, present, and future of thermochronology. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 58, n. 1, p. 1-18, 2005.

RESENDE, Rosana Silveira. **Caracterização do mineral zircão através do método de traços de fissão, espectroscopia micro-raman e MEV: geocronologia do grupo Bauru**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geociências. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SÁENZ, Carlos Alberto T. *et al.* Effects of Etching on Zircon Grains and Its Implications for the Fission Track Method. **Applied spectroscopy**, v. 66, n. 5, p. 545-551, 2012.

SOARES, Cléber J. *et al.* Further investigation of the initial fission-track length and geometry factor in apatite fission-track thermochronology. **The American Mineralogist**, 98:1381–1392, 2013.

SOARES, Cléber.J. *et al.* Novel calibrations for LA-ICP-MS-based fission-track thermochronology. **Physics and Chemistry of Minerals** (DOI 10.1007/s00269-013-0624-2), 2014.

TAGAMI, T. *et al.* Revised annealing kinetics of fission tracks in zircon and geological implications. In: **Advances in fission-track geochronology**. Springer Netherlands, 1998. p. 99-112.

TAGAMI, Takahiro. Zircon fission-track thermochronology and applications to fault studies. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 58, n. 1, p. 95-122, 2005.

TAGAMI, Takahiro; O'SULLIVAN, Paul B. Fundamentals of fission-track thermochronology. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 58, n. 1, p. 19-47, 2005.

TAGAMI, Takahiro; ITO, Hisatoshi; NISHIMURA, Susumu. Thermal annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon. **Chemical Geology: Isotope Geoscience Section**, v. 80, n. 2, p. 159-169, 1990.

YAMADA, Ryuji; TAGAMI, Takahiro; NISHIMURA, Susumu. Assessment of overetching factor for confined fission-track length measurement in zircon. **Chemical geology**, v. 104, n. 1-4, p. 251-259, 1993.

YAMADA, Ryuji *et al.* Annealing kinetics of fission tracks in zircon: an experimental study. **Chemical geology**, v. 122, n. 1, p. 249-258, 1995.

YUAN, Hong-Lin *et al.* Simultaneous determinations of U–Pb age, Hf isotopes and trace element compositions of zircon by excimer laser-ablation quadrupole and multiple-collector ICP-MS. **Chemical Geology**, v. 247, n. 1, p. 100-118, 2008.

WAGNER, Günther Adolf. Cooling ages derived by apatite fission track, mica Rb-Sr and K-Ar dating: the uplift and cooling history of the Central Alps. **Memoir of the Institute for Geology and Mineralogy, University of Padova**, v. 30, p. 1-27, 1977.

WAGNER, G. A. Van den haute, P., 1992. Fission-track Dating. **Enke, Stuttgart**, v. 285, 1989.

APÊNDICE

APÊNDICE I - Dados TF da amostra FCT2. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade = Idade TF; Erro da idade = Intervalo de erro na idade TF.

	Ns	Área (cm^2)	ρ	U(ppm)	Erro U (ppm)	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
FCT 2	26,00	4,00	6,50	224,13	3,36	29,18	5,78
	31,00	4,00	7,75	259,83	3,90	30,00	5,45
	23,00	4,00	5,75	227,07	3,41	25,48	5,36
	21,00	4,00	5,25	296,77	4,45	17,81	3,92
	31,00	4,00	7,75	320,67	4,81	24,32	4,42
	20,00	4,00	5,00	467,98	7,02	10,76	2,43
	30,00	4,00	7,50	198,21	2,97	38,04	7,02
	27,00	4,00	6,75	249,65	3,74	27,20	5,29
	33,00	4,00	8,25	254,65	3,82	32,58	5,74
	26,00	4,00	6,50	394,82	5,92	16,58	3,28
	37,00	4,00	9,25	258,74	3,88	35,95	5,99
	17,00	4,00	4,25	351,24	5,27	12,19	2,98
	13,00	4,00	3,25	111,60	1,67	29,30	8,17
	9,00	4,00	2,25	145,81	2,19	15,54	5,20
	37,00	4,00	9,25	390,94	5,86	23,81	3,97
	31,00	4,00	7,75	208,18	3,12	37,43	6,80
	34,00	4,00	8,50	202,19	3,03	42,25	7,34
	28,00	4,00	7,00	182,25	2,73	38,61	7,37
	29,00	4,00	7,25	199,08	2,99	36,62	6,87
	23,00	4,00	5,75	227,07	3,41	25,48	5,36
	21,00	4,00	5,25	296,77	4,45	17,81	3,92
	31,00	4,00	7,75	320,67	4,81	24,32	4,42
	20,00	4,00	5,00	467,98	7,02	10,76	2,43
	30,00	4,00	7,50	198,21	2,97	38,04	7,02
	27,00	4,00	6,75	249,65	3,74	27,20	5,29
	33,00	4,00	8,25	254,65	3,82	32,58	5,74
	26,00	4,00	6,50	394,82	5,92	16,58	3,28
	37,00	4,00	9,25	258,74	3,88	35,95	5,99
	17,00	4,00	4,25	351,24	5,27	12,19	2,98
	13,00	4,00	3,25	111,60	1,67	29,30	8,17
	9,00	4,00	2,25	145,81	2,19	15,54	5,20
	37,00	4,00	9,25	390,94	5,86	23,81	3,97
	31,00	4,00	7,75	208,18	3,12	37,43	6,80
	34,00	4,00	8,50	202,19	3,03	42,25	7,34
	28,00	4,00	7,00	182,25	2,73	38,61	7,37
	29,00	4,00	7,25	199,08	2,99	36,62	6,87
	23,00	4,00	5,75	227,07	3,41	25,48	5,36

Apêndice I - Dados TF da amostra FCT2. Ns = Número de traços de fissão espontâneos; Área = Área de contagem em $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; ρ = densidade de traços de fissão por $\text{cm}^2 \times 10^{-6}$; U = Teor de urânio em ppm; Erro U = Intervalo de erro na medida do urânio em ppm; Idade = Idade TF; Erro da idade = Intervalo de erro na idade TF.

Continuação

Ns	Área (cm ²)	ρ	U(ppm)	Erro U (ppm)	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
21,00	4,00	5,25	296,77	4,45	17,81	3,92
31,00	4,00	7,75	320,67	4,81	24,32	4,42
20,00	4,00	5,00	467,98	7,02	10,76	2,43
30,00	4,00	7,50	198,21	2,97	38,04	7,02
27,00	4,00	6,75	249,65	3,74	27,20	5,29
33,00	4,00	8,25	254,65	3,82	32,58	5,74
26,00	4,00	6,50	394,82	5,92	16,58	3,28
37,00	4,00	9,25	258,74	3,88	35,95	5,99
17,00	4,00	4,25	351,24	5,27	12,19	2,98
13,00	4,00	3,25	111,60	1,67	29,30	8,17
9,00	4,00	2,25	145,81	2,19	15,54	5,20
37,00	4,00	9,25	390,94	5,86	23,81	3,97
31,00	4,00	7,75	208,18	3,12	37,43	6,80
34,00	4,00	8,50	202,19	3,03	42,25	7,34
28,00	4,00	7,00	182,25	2,73	38,61	7,37
29,00	4,00	7,25	199,08	2,99	36,62	6,87
23,00	4,00	5,75	171,16	2,57	33,78	7,11
37,00	4,00	9,25	222,81	3,34	41,72	6,96
41,00	4,00	10,25	201,79	3,03	51,01	8,09
18,00	4,00	4,50	149,78	2,25	30,22	7,17
27,00	4,00	6,75	243,80	3,66	27,86	5,42
22,00	4,00	5,50	250,88	3,76	22,07	4,74
32,00	4,00	8,00	175,10	2,63	45,90	8,21
25,00	4,00	6,25	146,56	2,20	42,85	8,65
22,00	4,00	5,50	105,21	1,58	52,50	11,29
33,00	4,00	8,25	159,49	2,39	51,95	9,16

ANEXOS

I – Avaliação da comissão examinadora.

GEO 03015 – PROJETO TEMÁTICO EM GEOLOGIA III

Título da Monografia: IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO NO LABORATÓRIO DE TERMOCRONOLOGIA DO CPGQ - UFRGS
Autor: MATHEUS BERETTA DUARTE
Orientador(es): Profa. Dra. Maria Lidia Medeiros Vignol – Lelarge; Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem, Supervisor: Dr Cléber José Soares
Nota final (1 até 10): 10,0
Examinador: Prof. Dra. Cassiana Michelin
Data: 21/12/2017

		Sim	Não	Em parte
1	O título é informativo e reflete o conteúdo da monografia?	X		
2	O resumo do trabalho informa sobre os tópicos essenciais da monografia?	X		
3	As ilustrações são úteis e adequadas?	X		
4	O manuscrito apresenta estrutura organizada?	X		
5	A introdução apresenta os fundamentos para o restante do texto da monografia?	X		
6	Os materiais e métodos são descritos adequadamente?	X		
7	Os resultados são de qualidade e mostrados concisamente?	X		
8	As interpretações e conclusões são baseadas nos dados obtidos?	X		
9	As referências são convenientes e usadas adequadamente?	X		
10	O manuscrito possui boa redação (digitação, ortografia e gramática)?	X		

O texto desenvolvido na forma de monografia aborda um tema inovador e de extrema relevância do ponto de vista geocronológico, além de representar um avanço na metodologia empregada na datação por traços de fissão em zircão. Em todas as etapas da pesquisa o aluno demonstra domínio e envolvimento. A justificativa e os objetivos são apresentados de forma clara, bem como a metodologia empregada para a resolução do problema, que se mostrou eficaz para obtenção dos resultados alcançados. Parabenizo o autor e sua orientadora pelo trabalho de excelente qualidade apresentado. Poucos detalhes precisam ser ajustados no texto, listados abaixo:

Página	Correções obrigatórias
	Resumo – Evitar o uso de abreviaturas, a não ser que o significado destas sejam inseridas em seguida por extenso e entre parênteses.

	Resumo – Rever a escolha do termo baixa temperatura. Sugiro a troca por zircão.
	Abstract – Não traduza Universidade Federal do Rio Grande do Sul
	Lista de abreviaturas – Acrescentar IUGS
	Sumário – Na metodologia, acrescentar LA – ICP - MS
17	Podes citar que a aplicação de catodoluminescência em zircões provenientes do Maciço de Belledonne e comparação com TZF poderia auxiliar em mudanças no protocolo do LGI – UFRGS.
21	Rever legenda da figura 2.
22	Rever referências citadas no primeiro parágrafo.
23	Primeiro parágrafo - metodologia
29	IUGS – Acrescentar significado da sigla.
	Sugestão para metodologia – Como a metodologia é inovadora e pela primeira vez implantada no laboratório faz-se necessário um fluxograma para melhor entendimento e visualização das etapas.
54	Primeiro parágrafo. Linha 8 – palavras repetidas.

