

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**A EVOLUÇÃO DO ARCO MAGMÁTICO NEOPROTEROZÓICO
SÃO GABRIEL, PORÇÃO SUL DA PROVÍNCIA
MANTIQUEIRA, BASEADO EM IDADES U-Pb SHRIMP E LA-
ICP-MS E VALORES DE $\delta^{18}\text{O}$ EM ZIRCÕES DETRÍTICOS**

LUIS OTÁVIO FORTES DE LENA

Orientador – Marcio Mártins Pimentel

Co-Orientador – Ruy Paulo Philipp

Volume I

Porto Alegre – 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

**A EVOLUÇÃO DO ARCO MAGMÁTICO NEOPROTEROZÓICO
SÃO GABRIEL, PORÇÃO SUL DA PROVÍNCIA
MANTIQUEIRA, BASEADO EM IDADES U-Pb SHRIMP E LA-
ICP-MS E VALORES DE $\delta^{18}\text{O}$ EM ZIRCÕES DETRÍTICOS**

LUIS OTÁVIO FORTES DE LENA

Orientador – Marcio Mártins Pimentel

Co-Orientador – Ruy Paulo Philipp

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Valderez Pinto Ferreira – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Elton Luiz Dantas – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília

Prof. Dr. Léo Afrânio Hartmann – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre.

Porto Alegre, 2013

Lena, Luís Otávio Fortes de

A evolução do arco magmático neoproterozóico São Gabriel, porção sul da província Mantiqueira, baseado em idades U-Pb SHRIMP e LA-ICP-MS e valores de $\delta^{18}O$ em zircões detríticos. /Luís Otávio Fortes de Lena. – Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2013.

[85 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Martins Pimentel

Co-orientador: Prof. Dr. Ruy Paulo Philipp

1. Terreno São Gabriel. 2. Geocronologia U-Pb. 3. Proveniência de zircões detríticos. 4. Província Mantiqueira. Título.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Miriam Alves CRB 10/1947

*Dedico essa dissertação aos meus pais: Jorge e Isabel, que me ajudaram durante
essa importante fase da minha vida.*

“The truth of ideas is bound up with the possibility of their being wrong, the possibility of their failure”

Theodor W. Adorno

ACREDECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Márcio Pimentel pela oportunidade impar que me foi dada durante esse trabalho, e por ter me iniciado dentro da geoquímica isotópica. À excelente orientação e paciência durante todo o desenvolvimento do trabalho. Às fantásticas correções dos resumos, artigos e dissertação. Além da inestimável experiência, que me foi proporcionada, na obtenção dos dados de U-Pb (SHRIMP, USP) e oxigênio (SHRIMP II, ANU).

Ao Prof. Ruy Philipp pela enorme contribuição na elaboração na correção do trabalho, e orientação na geologia regional, campo e os eventuais mates!!

Ao amigo Leonardo Gruber pelas conversas, dúvidas esclarecidas, companhia e amizade. Aos amigos de sala Isadora Henrichs, Thisiane Santos, Carina Graciniana Lopes, Rosalia Barili Júlia Gezatt, e Camila Rodrigues Chaves.

Ao Doutorando Luiz Alberto Vedana pelas conversas e discussão de ideias pertinentes a geologia da região.

Ao Professores: Carlos Sommer, Edinei Koester, Carla Poecher, Maria de Fátima Bitencourt, Ruy Phillip, Rômulo Conceição pela paciência e acompanhamento durante todo os estágios a docência desenvolvidos durante a dissertação que contribuíram enormemente para o meu crescimento dentro da área acadêmica.

Aos alunos do TC1 (2011), Mapeamento (2012) e Geoquímica 1 (2012) pela paciência durante os estágios a docência.

À toda a equipe de funcionários e professores do Laboratório de Geologia Isotópica do UFGRS que de alguma forma de ajudaram.

RESUMO

O Arco de São Gabriel é um terreno juvenil exposto na parte oeste do Cinturão Dom Feliciano, na parte sul da Província Mantiqueira, sul do Brasil. Aqui apresentamos os resultados de SHRIMP e LA-ICP-MS geocronologia U-Pb de 177 zircões detríticos das rochas meta-sedimentares do Complexo Cambaizinho. Oitenta e um grãos foram depois selecionados para o SHRIMP-II para a análise de $\delta^{18}\text{O}$. As idades variaram 840-660 Ma, com uma forte concentração entre ca. 750 e 700 Ma. O espectro de idade de zircões detríticos desta sucessão meta-sedimentar sugere que os sedimentos originais foram obtidos a partir da erosão do São Gabriel arco em si, muito provavelmente numa bacia de ante-arco. As razões Th/U e a texturas dos grãos de zircão revelam que eles eram em sua maioria erosão de rochas magmáticas no arco, sem qualquer contribuição relevante de suas contrapartes metamórficas, ou de qualquer outra fonte mais velha. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam de 3,2-9,6‰ o, e a maioria deles indicam derivação a partir de fontes juvenis, magmas manto-derivados. Três grupos distintos são reconhecidos: (i) ca. 840-750 Ma para os quais os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram entre 3,2 a 5,5‰ o que sugere uma origem mantélica, sem qualquer contribuição continental, (ii) 750-700 Ma, com valores de $\delta^{18}\text{O}$ que variam de 4,0 a 9,4‰ o; este período é considerado como o pico do magmatismo dentro do arco, neste caso, tanto rochas mantélicas e continentais neoproterozóicas desempenhado um papel importante no fornecimento de sedimento para a Bacia Cambaizinho, (iii) 690-660 Ma, para os quais os valores $\delta^{18}\text{O}$ variou entre 6,0 e 9,4‰ o. Neste período, rochas continentais são a principal fonte de sedimentos; nenhum valor mantélico de $\delta^{18}\text{O}$ são observados. Portanto, nossos dados fornece uma visão da evolução progressiva do arco de São Gabriel de uma zona de subducção intra-oceânico a cerca de 840-750 Ma para um ambiente de arco continental (idades <690 Ma), que precedeu o fechamento de um oceano, e a colisão continental no final do Neoproterozóico.

ABSTRACT

The São Gabriel Magmatic Arc (SGA) is a juvenile terrane exposed in the western part of the Dom Feliciano Belt (DFB) in the southern part of the Mantiqueira Province, southern Brazil. Here we present the results of combined SHRIMP and LA-ICP-MS U-Pb geochronology of 177 detrital zircons from the meta-sedimentary rocks of the Cambaizinho Complex (CC). Eighty-one grains were later selected for SHRIMP-II $\delta^{18}\text{O}$ analysis. Ages ranged from 840 to 660 Ma, with a strong concentration between ca. 750 and 700 Ma. The age spectrum of the detrital zircon grains from this meta-sedimentary succession suggests that the original sediments were derived from the erosion of the São Gabriel Arc itself, most likely in a fore-arc basin. Th/U ratios and internal structures of the zircon grains reveal that they were mostly eroded from magmatic rocks in the arc, without any relevant contribution from their metamorphic counterparts, or from any other older source. The $\delta^{18}\text{O}$ values varied from 3.2 to 9.6‰, and most of them indicate derivation from juvenile, mantle-derived magmas. Three distinct age groups are recognized: (i) ca. 840-750 Ma for which $\delta^{18}\text{O}$ values varied between 3.2 to 5.5 ‰ suggesting a mantle-derived source, without any continental contribution, (ii) 750-700 Ma, with $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 4.0 to 9.4 ‰; this period is regarded as the peak of magmatism within the arc, in this case both mantle and continental derived Neoproterozoic rocks played an important role on sediment supply, (iii) 690-660 Ma, for which $\delta^{18}\text{O}$ values ranged between 6.0 and 9.4 ‰. In this time period, continental-derived rocks are the main source of sediments; no mantle $\delta^{18}\text{O}$ values are observed. Therefore, our data provides an insight into the progressive evolution of the SGA from an intra-oceanic subduction zone at ca. 840-750 Ma to a continental arc setting (ages < 690 Ma), which preceded ocean closure and continental collision at the end of the Neoproterozoic.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	7
1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	7
2. APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA	7
3. OBJETIVOS	9
CAPÍTULO 2 – ESTADO-DA-ARTE	11
1. INTRODUÇÃO.....	11
2. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	12
2.1. <i>Espectrometria de Massa</i>	12
2.2. <i>SIMS</i>	14
2.3. <i>LAM-MC-ICP-MS</i>	17
3. SISTEMAS ISOTÓPICOS	20
3.1. <i>Sistema U-Pb</i>	20
3.2. <i>Isótopos de Oxigênio</i>	26
3.3. <i>Sistema Lu-Hf</i>	30
4. A PROVENIÊNCIA DE ZIRCÕES DETRÍTICOS	31
4.1. <i>Introdução</i>	31
4.2. <i>Amostragem de Zircões</i>	32
4.3. <i>Premissas Básicas</i>	32
4.4. <i>Textura de Zircões</i>	34
4.5. <i>Apresentação dos Dados</i>	36
4.6. <i>Idade de Sucessões Estratigráficas</i>	37
4.7. <i>Tratamento de Dados Discordantes</i>	37
4.8. <i>Número Mínimo de Zircões</i>	39
4.9. <i>Interpretando Ambientes Tectônicos usando Zircões Detríticos</i>	40
CAPÍTULO 3 – THE EVOLUTION OF THE NEOPROTEROZOIC SÃO GABRIEL MAGMATIC ARC, SOUTHERN BRAZIL BASED ON SHRIMP AND LA-ICPMS U-PB AGES AND $\delta^{18}\text{O}$ DATA OF DETRITAL ZIRCON.....	43
1. INTRODUCTION.....	45
2. GEOLOGICAL SETTING.....	46
3. ANALYTICAL PROCEDURES	50
4. SAMPLES & RESULTS	51

5. DISCUSSION	56
6. CONCLUSIONS.....	59
7. REFERENCES.....	59
CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS.....	67
ANEXOS	76
ANEXO I – TABELA DE DADOS U-Pb POR SHRIMP-II.....	76
ANEXO II – TABELA DE DADOS U-Pb POR LA-MC-ICP-MS.....	80
ANEXO III – TABELA DE DADOS $\delta^{18}\text{O}$ SHRIMP-II	83

1. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de artigos publicados em periódicos ou publicações equivalentes. Consequentemente, sua organização compreende as seguintes partes:

- a) Introdução sobre o tema e descrição da apresentação do problema e objetivos que motivaram o desenvolvimento da pesquisa de mestrado;
- b) O estado da arte sobre o tema de pesquisa;
- c) Artigo submetido a periódico com corpo editorial, elaborado pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado

2. Apresentação do Problema

A Província Mantiqueira, junto com as Províncias Borborema e Tocantins, representam um importante componente da evolução neoproterozóica da plataforma Sul-Americana. Apesar da grande quantidade de dados e estudos direcionados à evolução desses terrenos durante os últimos vinte anos, um avanço maior no entendimento das diversas etapas da evolução desses terrenos ainda é necessário. Em especial, mais dados são necessários para elucidar os processos que atuaram nos estágios iniciais da formação dessas províncias: os da instalação dos sistemas de arcos de ilhas. O sistema de arcos da Província Tocantins (o Arco Magmático de Goiás), dispõem de amplos estudos isotópicos e geocronológicos desde o início da década de 90. Todavia, os sistemas de arcos da Província Mantiqueira ainda carecem de enormes avanços de estudos de natureza isotópica.

O reconhecimento da natureza dos eventos magmáticos e metamórficos e de suas inter-relações constitui passo fundamental para compreender a evolução de um cinturão orogênico. O sistema de orógenos do Ciclo Brasileiro resultou na justaposição de unidades tectônicas de idades distintas no final do Neoproterozóico, dificultando a compreensão de sua complexa

evolução. A caracterização da idade dos eventos magmáticos e metamórficos, portanto, é de suma importância para o avanço no entendimento do desenvolvimento desses orógenos. Além do mais, a falta de informação a respeito da ocorrência, e o tamanho das bacias sedimentares associadas a esses orógenos, bem como de suas idades nos diversos segmentos da Província Mantiqueira meridional, limitam o avanço do entendimento da sua evolução.

O estudo de rochas de natureza juvenil, constitui um importante passo para o avanço nessa fase da evolução desses orógenos do sistema Brasileiro. Rochas dessa natureza carregam importantes informações, e ajudam a identificar zonas de sutura.

Rochas neoproterozóicas de natureza juvenil foram identificadas na porção sul da Província Mantiqueira no final da década de 90 (Babinski et al. 1996, 1997). O arco São Gabriel é o representante desse sistema de arco e corresponde à instalação de zonas de subducção intra-oceânicas. Desde a descoberta da natureza juvenil deste terreno, poucos estudos isotópicos foram realizados, fazendo com que a evolução do arco de São Gabriel ainda seja mal conhecida, principalmente do ponto de vista isotópico/geocronológico. Entre os trabalhos de natureza isotópica mais importantes podem ser citados os de Babinski et al. (1996, 1997), Remus et al. (1999), Salmann et al. (2005 a,b,c), Hartmann et al. (2011) e Philipp et al. (2012). Uma característica marcante do arco de São Gabriel é a pobre exposição de suas unidades geológicas, e o alto grau de intemperismo afetando principalmente as unidades vulcânicas. Adicionalmente, a maior parte do terreno encontra-se encoberto pela bacia pós-colisional do Camaquã, e pela cobertura sedimentar da Bacia do Paraná.

Devido a essa conjectura, ainda falta consenso na parte sul da Província Mantiqueira no que diz respeito a:

- (i) A idade da fase inicial da instalação da zona de subducção intra-oceânica;
- (ii) A definição do intervalo de evolução do arco de São Gabriel;

Para o avanço no entendimento da evolução de orógenos antigos, com um alto grau de intemperismo e pobre exposição dos contatos entre as diversas unidades, como é o caso das províncias neoproterozóicas Brasileiras, uma técnica empregada com muito sucesso é a que trata da proveniência de zircões detríticos. Devido ao caráter refratário do zircão, as idades e natureza isotópica da fonte ficam preservadas.

Portanto, pretende-se com esse trabalho apresentar e discutir novos dados geocronológicos e isotópicos (eg. U-Pb, $\delta^{18}\text{O}$) para investigar a proveniência de zircões detríticos nas sequências

para-metamórficas do arco de São Gabriel, mais especificamente do Complexo Cambaizinho, e para melhor compreender a evolução tectônica da porção sul do orógeno da Província Mantiqueira.

3. Objetivos

O objetivo geral dessa dissertação é entender a evolução tectônica do arco magmático de São Gabriel, e como a evolução do mesmo se insere, num contexto de cunho regional, à luz do conhecimento a respeito do Sistema de Orógenos Brasileiros. Ademais, a evolução dos grandes orógenos neoproterozóicos brasileiros está diretamente relacionada a evolução de um ciclo completo de supercontinentes, que de forma resumida, inicia-se pela fragmentação do supercontinente Rodínia e resulta na aglutinação do supercontinente Gondwana do qual a evolução do arco magmático São Gabriel é uma parte fundamental. Os objetivos específicos do trabalho são:

- i. Definir o intervalo de evolução e magmatismo do arco de São Gabriel;
- ii. Caracterizar as sequências meta-sedimentares do Complexo Cambaizinho, que ocorrem no Terreno São Gabriel, usando dados geocronológicos U-Pb e valores de δ^{18O} em zircões detríticos;
- iii. Definir o ambiente tectônico da Bacia Cambaizinho através da distribuição de probabilidades dos zircões detríticos;
- iv. Caracterizar as fontes e natureza dos sedimentos aportados para a Bacia Cambaizinho;

1. Introdução

A proveniência de zircões detríticos é uma técnica altamente útil para estudos de evolução crustal em terrenos pré-cambrianos (Hawkesworth & Kemp, 2006; Hawkesworth et al., 2010; Peck et al., 2001; Mojzsis et al., 2001; King et al., 1998; Covasie et al., 2005). Terrenos dessa idade, apresentam um alto grau de retrabalhamento crustal, e principalmente os que se encontram no hemisfério sul, um intenso grau de intemperismo. Isso faz com que as relações de contato entre unidades sejam muitas vezes pouco claras e controversas. Ainda mais, em muitos casos o registro geológico está encoberto por coberturas fanerozóicas, impossibilitando o acesso direto para amostragem e detalhamento. Apesar da impossibilidade de afloramentos de todas as unidades geológicas em um terreno, as informações isotópicas das rochas parentais encontram-se muito bem registradas nos zircões detríticos preservados no registro sedimentar.

O registro sedimentar preserva uma complexa história de evolução tectônica e climática, e o zircão é um importante componente do registro sedimentar. A proveniência de zircões detríticos em rochas proterozóicas permite, portanto, uma valiosa avaliação sobre a reconstrução tectônica. O zircão preserva as razões isotópicas do magma a partir do qual se precipitou, ou mesmo de rochas metamórficas nas quais cristalizou. Assim, é possível uma avaliação das idades e natureza das rochas ígneas e/ou metamórficas que influenciaram na evolução das bacias sedimentares e que por muitas vezes não afloram, como é o caso de terrenos pré-cambrianos. Portanto, é possível a identificação das fontes dos sedimentos sendo aportados para as bacias sedimentares, permitindo uma interpretação dos eventos que afetaram o registro sedimentar, e uma idade máxima de sedimentação.

Nos estudos de proveniência de zircões detríticos usa-se a combinação dos métodos U-Pb, Lu-Hf e $\delta^{18}\text{O}$. Assim, as idades U-Pb em zircão fornecem os diversos grupos de idades das fontes dos sedimentos detríticos, e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e Lu-Hf, fornecem informações a respeito da natureza dessas fontes, principalmente a respeito da natureza do líquido na qual o zircão

cristalizou. Por fim, através da proveniência do registro sedimentar é possível, com certo rigor, a reconstituição da evolução tectônica dos terrenos pré-cambrianos.

Logo, nesse capítulo encontra-se uma revisão sobre os principais fundamentos teóricos a respeito da proveniência de zircões detríticos, técnicas analíticas e os métodos isotópicos mais utilizados.

2. Técnicas Analíticas

2.1. Espectrometria de Massa

O espectrômetro de massa é um instrumento desenvolvido para separar átomos e moléculas carregados com base na sua massa atômica e carga, em relação a seu movimento em um campo magnético. Existem diversos espectrômetros de massas, com diversas configurações. No entanto, o princípio da espectrometria de massa é bastante simples, e é geral para qualquer espectrômetro. De forma genérica, o equipamento é composto basicamente por: (i) fonte de feixe de íons, (ii) um analisador de massas, (iii) e um coletor de íons (Fig. 2.1). O feixe de íons gerado na fonte é formado por átomos carregados positiva- ou negativamente. Os íons são acelerados por diferença de potencial formando o feixe que passa por *slits*. Os íons acelerados passam então por um campo magnético forte gerado por um eletromagneto que tem os pólos de tal forma que o campo magnético gerado seja perpendicular à trajetória dos íons. O campo magnético, então, desvia os íons de sua trajetória original. Essa deflexão separa os íons com base na relação massa-carga do íon; íons pesados são menos deflectados que os íons mais leves de acordo com a equação de movimento de íons (Eq. 2.1):

$$v = \frac{BeR}{m} \quad Eq. 2.1$$

onde, v é a velocidade, B é o campo magnético, R é o raio, e a carga do íon, e m a massa do elemento.

Por fim, os íons chegam ao coletor de íons onde eles geram um pulso elétrico positivo por cada impacto. O coletor então transforma esses íons carregados em corrente elétrica que é então transmitida a um resistor.

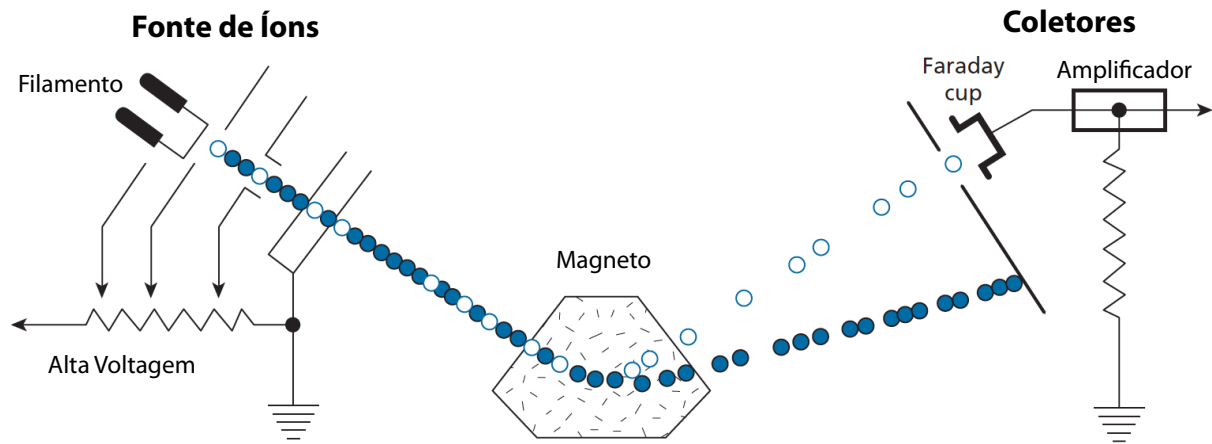


Figura 2.1 – Configuração genérica dos espectrômetros de massa com analisador magnético. Figura retirada de Allègre (2008).

Medindo a diferença de potencial no terminal do resistor, a corrente pode ser calculada pela lei de Ohm (Eq. 2.2):

$$V = IR \quad \text{Eq. 2.2}$$

O sinal resultante consiste de uma série de picos que formam o espectro de massas do elemento (Fig. 2.2). Cada pico representa uma discreta razão massa-charge que permite a identificação dos isótopos do elemento sendo analisado. A altura do pico é proporcional à abundância relativa dos isótopos de um elemento. Para um tratamento maior ver Downard (2004).

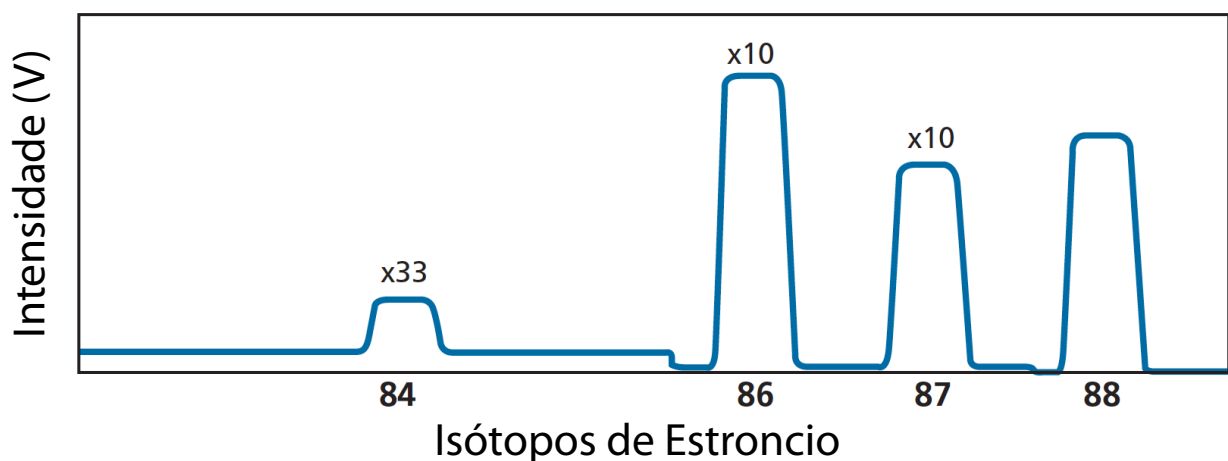


Figura 2.2 – Espectro do massa dos isótopos de estrôncio, e suas respectivas abundâncias. Figura retirada de Allègre (2008).

2.2. SIMS

A base da técnica da espectrometria de massa de íons secundários (SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometer*) é o fenômeno resultante do bombardeamento da amostra sólida por um feixe de íons primários, resultando na geração de íons secundários. Os íons secundários são analisados pela sua razão massa-carga no espectrômetro de massa, que refletem a composição isotópica do sólido. O SIMS é uma técnica amplamente usada na geoquímica, cosmoquímica, geocronologia, imageamento de distribuição elementar, entre outros. Entre as vantagens de usar-se o SIMS podem ser citadas: (i) localizar o ponto da análise em escala micrométrica (alta resolução espacial), (ii) baixo limite de detecção, (iii) alta resolução de massa, e a possibilidade de analisar quase todos os elementos da tabela periódica. Para um entendimento maior da técnica ver os trabalhos de Ireland (1995, 2004); Stern (2009) e Williams (1998).

2.2.1. SHRIMP

O espectrômetro de massa de alta resolução mais usado na geocronologia é o SHRIMP (*Sensitive High Resolution Ion MicroProbe*), que faz uso da emissão de íons secundários para a medição de razões isotópicas. A razão principal que levou ao desenvolvimento e construção do SHRIMP, foi tentar obter uma alta resolução entre massas sem significativa perda da sensibilidade. A resolução de massa requerida para resolver isóbaros que interferem na análise dependem da espécie dos íons secundários a serem medidos, e a composição química do alvo. No caso do uso de íons de oxigênio como feixe de íons primários, como é o caso para a maioria dos silicatos, o número de isóbaros é grande, em especial quando se considera elementos maiores e traço. Em se tratando da análise do zircão, em especial no caso da análise U-Pb para a geocronologia, podem ser citados os seguintes isóbaros: Zr_2O , Zr_2OH , ThO , UO , $HfSi$, HfO_2 e HfO_2H , fazendo com que o espectro de massas para o zircão seja extremamente complexo (Fig. 2.3) demandando elevada resolução de massa.

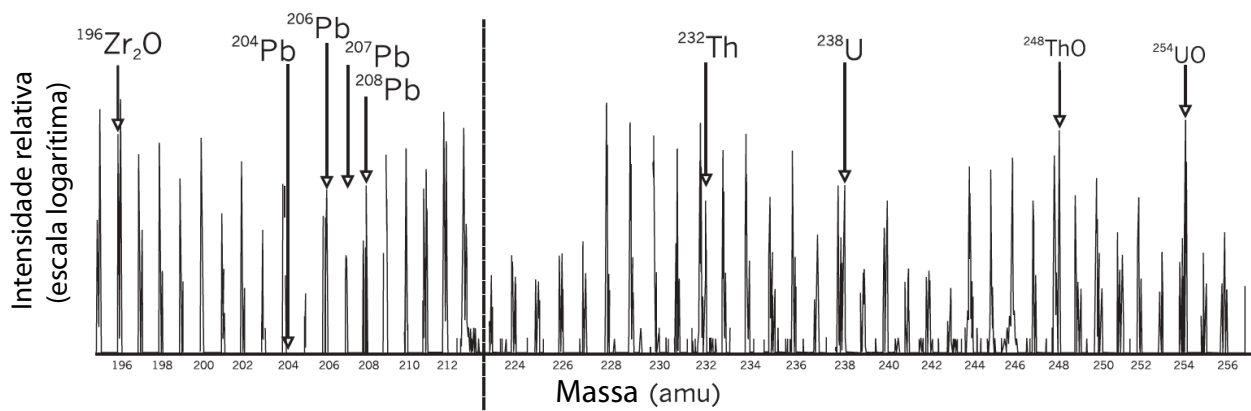


Figura 2.3 – O complexo espectro do mineral zircão. Figura retirada de Stern (1997)

A resolução de massa R de um espectrômetro de massa é dado por:

$$R = \frac{M}{\Delta M_B} \quad \text{Eq. 2.3}$$

onde M é a massa de espécie isotópica, e ΔM_B é a largura basal do pico, ambos expressos em unidades de massa atômica (uma). Assim, dois feixes de íons são considerados totalmente resolvidos ao nível de 1%, se a sua separação (d) é pelo menos a soma da largura do *slit* do coletor (C) somado a imagem do íon (I). Em outras palavras, dois picos são resolvidos se $\Delta M \geq \Delta M_B$. A largura do *slit* coletor pode ser calculada diretamente a partir da largura de qualquer pico sendo a largura do slit a metade da altura ($\Delta M_{1/2}$) do pico, e a largura da imagem de íons a partir da diferença $\Delta M_B - \Delta M_{1/2}$. Portanto, se R for igual a 5000 o espectrômetro de massa consegue resolver dois feixes de íons com diferença de 1 parte em 5000 (Fig. 2.4).

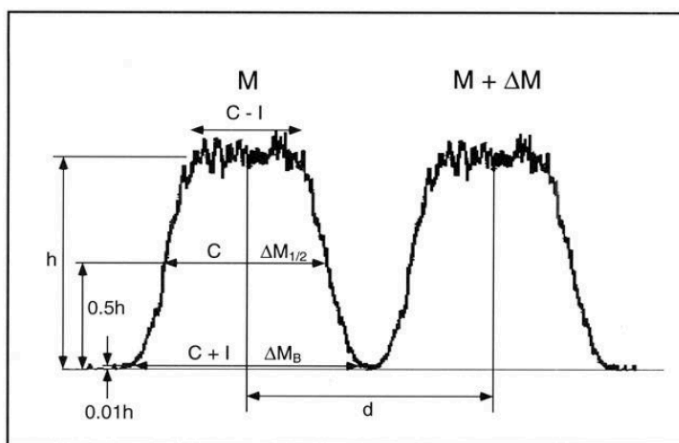


Figura 2.4 – Representação da forma do pico que ajuda a definir a performance de resolução do analisador de massa. Figura retirada de Williams (1998).

Portanto, a partir desses conceitos Clement & Compson em 1974 desenvolveram uma microsonda iônica que teria simultaneamente alta resolução de massa e alta sensibilidade. A

tentativa foi de construir um espectrômetro que teria a capacidade de resolver quantitativamente massas com R igual a 10.000; o suficiente para resolver a maioria dos isóbaros mais prováveis de se encontrar nas análises de materiais geológicos, em especial o zircão. Para esse fim, o objetivo foi construir um espectrômetro que tivesse um magneto com o maior raio possível (100 cm), proporcionando uma dispersão maior das massas, e portanto, permitindo uma resolução maior entre as massas com *slits* maiores. Assim, não sacrifica-se a sensibilidade do espectrômetro, produzindo a resolução desejada.

2.2.2. Configuração do Equipamento

O design do SHRIMP é composto por: (i) a fonte de íons primários, (ii) a extração secundária, (iii) manuseio da amostra, (iii) analisador eletroestático (ESA) de íons secundários, (iv) controle do magneto, e (v) coletores (Fig. 2.5). Para uma descrição mais profunda ver Clement et al. (1997); Ireland (1995, 2004); Ireland & Williams (2003); Williams (1998).

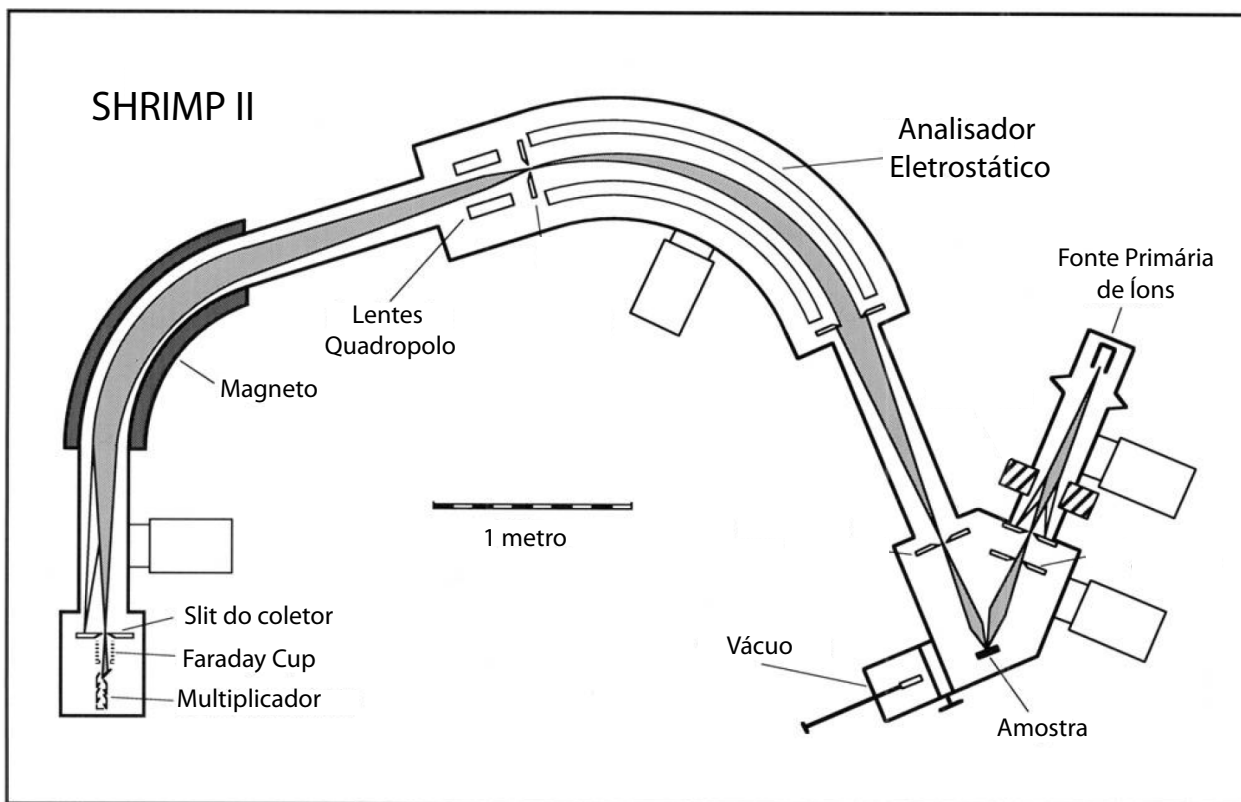


Figura 2.5 – Configuração do SHRIMP II e seus diversos componentes. Figura retirada de Williams (1998).

2.2.3. Análise de U-Pb no SHRIMP

A determinação de idades U-Pb no SHRIMP requer a medição acurada da composição isotópica do Pb e das razões Pb/U. Se as maiores interferências isobáricas são resolvidas, então

não é necessário *peak stripping*. Assim, a medição acurada da composição isotópica torna-se somente uma questão da contagem de íons, e correção correta do fracionamento de massa no instrumento que causam a composição isotópica dos íons secundários diferirem do mineral. Uma correta medida da contagem de íons requer que determinação acurada do ganho do multiplicador que detecta os íons secundários.

2.3. LAM-MC-ICP-MS

Os ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*) diferem dos demais espectrômetros de massa pois fazem uso de um plasma para a geração dos íons. Devido ao médio custo do equipamento, relativamente baixo custo da análise, e rapidez na geração de resultados, em comparação com os espectrômetros SIMS, tornaram-se extremamente comuns na comunidade geológica. Os ICP-MS possuem diversas configurações para a análise de massa, por exemplo: Analisador em Setor Magnético (MSA), Quadrupolo (Quad), Time of Flight (TOF) entre outros. No caso de análises U-Pb e Lu-Hf, os métodos isotópicos mais usados em proveniência de zircões detriticos, o analisador de massa mais apropriado é o Analisador em Setor Magnético, devido ao alta resolução para análise de razões isotópicas, Os coletores podem ser de dois tipos: multi-coletor ou coletor único. A principal diferença é que um permite a análise de vários isótopos ao mesmo tempo e o outro não. A preferência é dada aos multi-coletores pois assim se elimina a variação temporal da intensidade do sinal durante a medição, e consegue-se analisar mais de um elemento ao mesmo tempo. Ademais, as análises isotópicas em zircão são *in-situ*. Por fim, a configuração do ICP-MS mais utilizada na análise de zircões é o LAM-MC-ICP-MS, que significa *Laser Ablation Microprobe Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*. De modo simplificado, o LAM é usado para a perfuração da amostra, o ICP para a produção de íons, e o MS para a separação dos íons com relação a suas respectivas massas e cargas. Um tratamento aprofundado no tema é apresentado por Sylvester (2009).

2.3.1. Configuração do Equipamento

O laser é a amplificação de emissão de luz de radiação estimulada. É o dispositivo capaz de produzir um estreito feixe de radiação que tem um comprimento de onda, fase e polarização uniforme. A abertura da amostra pelo laser é baseado na interação de fótons de alta intensidade com o material sólido a ser analisado, resultando na evaporação e remoção de átomos, íons, moléculas e partículas sólidas do material, que são encaminhados para dentro do ICP (Fig. 2.6).

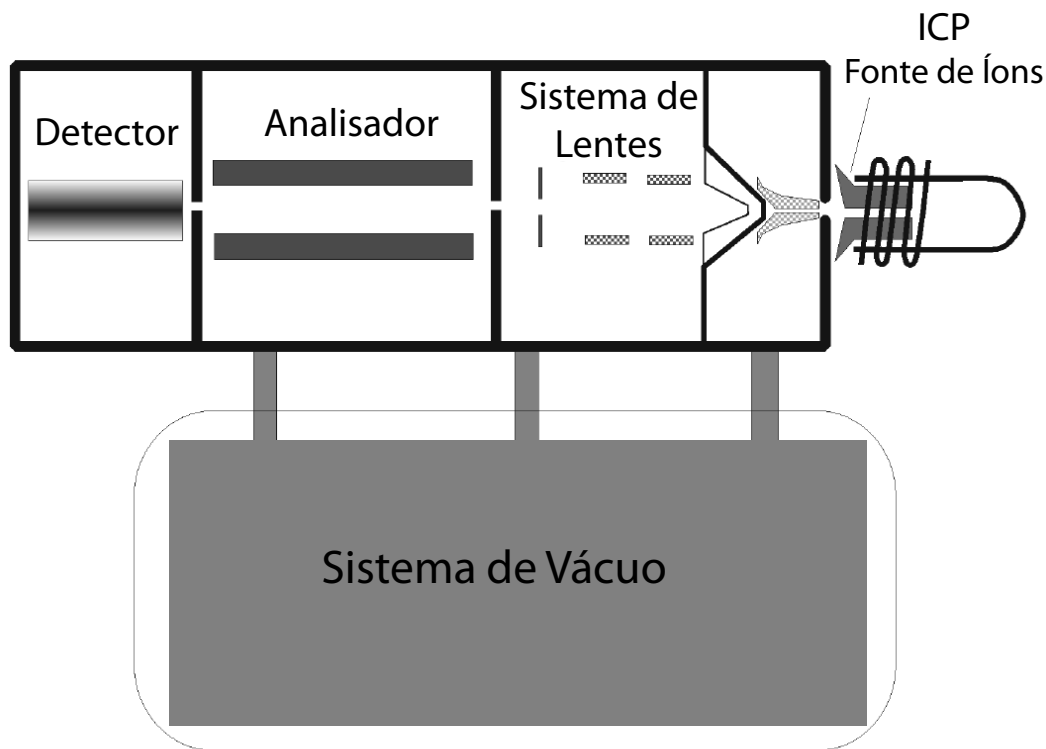


Figura 2.6 – Diagrama esquemático de um ICP-MS com suas quatro partes fundamentais: sistema de vácuo, ICP, analisador, e detector. Figura retirada de Longerich (2008)

O ICP é produzido por um gás parcialmente ionizado (normalmente Argônio), e é uma excelente fonte para ionização. O plasma é gerado enviando o gás argônio com alguns elétrons que oscilam e colidem o campo magnético. Quanto maior as oscilações entre elétrons livres e átomos de argônio ocorrerem, mais ionizado o argônio fica. Os íons oscilam no campo magnético, enquanto os átomos não, que resulta num aumento da temperatura do argônio. O plasma de argônio chega a temperaturas entre 8000-10000 K, e consegue ionizar facilmente elementos que possuem energias de ionização menor que a do argônio (15.76 eV). A eficiência de ionização é próxima de 100% no caso dos elementos litófilos e siderófilos, enquanto que os elementos calcófilos é normalmente menor (Houk, 1986).

O analisador de massa em Setor Magnético separa os íons devido a sua deflexão de sua trajetória reta enquanto passam um eletromagneto. Se os íons possuem a mesma energia cinética, a quantidade de deflexão é proporcional a intensidade do campo magnético e a massas dos íons. O ICP se encontra a pressão atmosférica. Os íons produzidos são eletricamente sugados através de um orifício de aproximadamente 1mm em diâmetro para a região de expansão onde a pressão é reduzida em aproximadamente 10.000 vezes, criando-se o vácuo, antes de passarem pelo

analisador e o detector. A parte final do espectrômetro é o detector. É no detector que converte-se a corrente em uma série de pulsos eletrônicos, ou voltagem que pode ser convertida em número apropriado para a aquisição do computador (Fig. 2.6).

2.3.2. Correção dos Dados

O fracionamento de elementos é uma importante fonte de erro quando se trata de análise U-Pb em zircão no ICP-MS. O problema pode ser facilmente visualizado na Fig. 2.7, que mostra as razões isotópicas Pb/U medidas em função do tempo. Durante a análise as razões $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ em um mesmo ponto, variam de 2 a 6 em aproximadamente 250 s (4 min). Isso resulta numa diferença de idade muito grande, o que acarreta num erro ainda maior na idade calculada. Portanto, é necessário métodos de correção para mitigar esses erros.

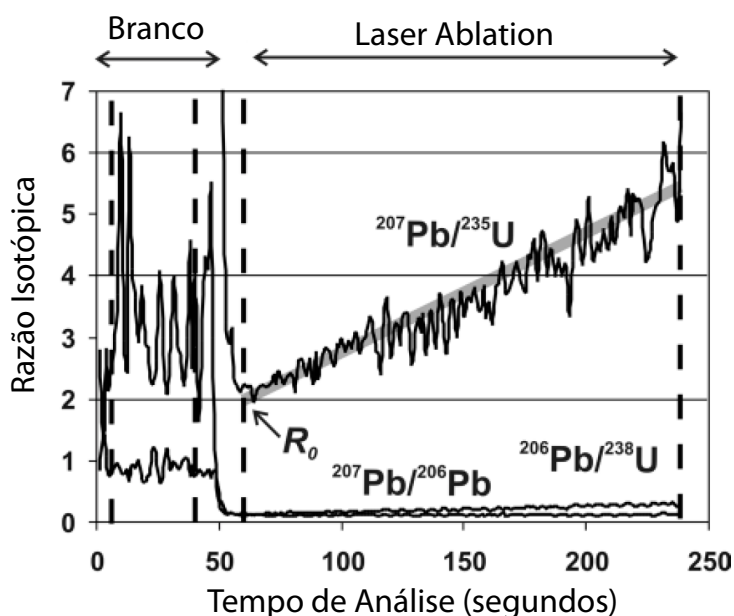


Figura 2.7 – Gráfico mostrando a variação das razões de $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ao longo do tempo em um material de referencia. Figura tirada de Kosler & Sylvester (2003).

Os métodos de correção partem da premissa de Sylvester and Ghaderi (1997), que propõem o fracionamento de elementos durante a análise seja uma função linear em função do tempo, e pode ser corrigida por extrapolação das razões medidas de volta para a razão no início da sessão. O método assume que o volume de zircão analisado tem razão Pb/U homogênea, e portanto requer que o analisador identifique qualquer mistura de populações de idades distintas antes de começar os procedimentos de correção. A reta de regressão linear tem a forma:

$$R = R_o + ST \quad Eq. 2.4$$

onde R é a razão isotópica, R_o é a razão isotópica no início da sessão, e S é o angulo da reta, e T é o tempo, que é proporcional ao numero de pulsos. A correção do fracionamento da razão isotópica R_o é calculado como:

$$R_o = \frac{\sum R_i \sum t_i^2 - \sum t_i \sum t_i r_i}{n \sum t_i^2 - (\sum t_i)^2} \quad Eq. 2.5$$

onde n é o numero total de razões isotópicas medidas, t_i e r_i são, respectivamente, o tempo e as razões isotópicas que cada um somou durante o período de aquisição.

A incerteza analítica devida à correção para fracionamento de elementos aumenta com o tamanho da correção. Portanto, é importante diminuir ao máximo o fracionamento. Por exemplo, os parâmetros do laser podem ser variados e podem ser usados para diminuir o fracionamento.

3. Sistemas Isotópicos

Os métodos isotópicos aqui descritos, são aqueles mais usados nos estudos de proveniência de zircões detríticos – U-Pb, Lu-Hf, e $\delta^{18}\text{O}$. Todos esses métodos estão muito bem descritos na literatura, e o que é apresentado aqui é um resumo dos fundamentos desses métodos. Para um tratamento mais profundo da geologia isotópica ver Faure & Mensing (2005), Dickin (2005), Allègre (2008), Heaman & Ludden (1991), Hanchar & Hoskin (2003), Sharp (2007).

3.1. Sistema U-Pb

O U- Pb é o mais robusto, e mais difundido método geocronológico disponível para a comunidade geológica. Desde a sua inserção na década de 50 o método experimentou um grande avanço no que tange ao refinamento da técnica analítica. O advento das microsondas (eg. LA-ICP-MS e SHRIMP) permitiram uma grande resolução de massa e resolução espacial micrométrica permitindo que diferentes partes do zircão sejam analisados. Isso fez com que o método U- Pb proporcionasse à comunidade geológica com idades bastante acuradas fazendo com que a pesquisa na área de geologia dependesse muito nos dados geocronológicos.

O U ($Z = 92$) e Th ($Z = 90$) pertencem à serie dos actínídeos. Por esse motivo, ambos possuem propriedades geoquímicas similares fazendo com que haja substituição entre ambos os

elementos nos minerais. Todavia, em condições oxidantes o U passa a ter valência +6 formando o composto uranila (UO_2^{2+}) altamente solúvel em água. Portanto, o U é mais móvel do que o Th em condições oxidante, e portanto, é fracionado do Th, que existe somente na valência +4.

O Urânio possui três isótopos naturais ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U todos os quais são radioativos. O Th ocorre principalmente como ^{232}Th , mas possui outros cinco isótopos radioativos como filhos radiogênicos do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th na cadeia de desintegração radioativa.

O decaimento do ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th acontece como uma reação em cadeia de filhos radioativos que termina somente com o isótopo radiogênico estável de Pb (Fig. 2.8). Cada um dos sistema de decaimento possuiu sua própria constante de decaimento, e portanto meia-vidas diferentes constituindo três geocronômetros independentes Tabela 2.1.

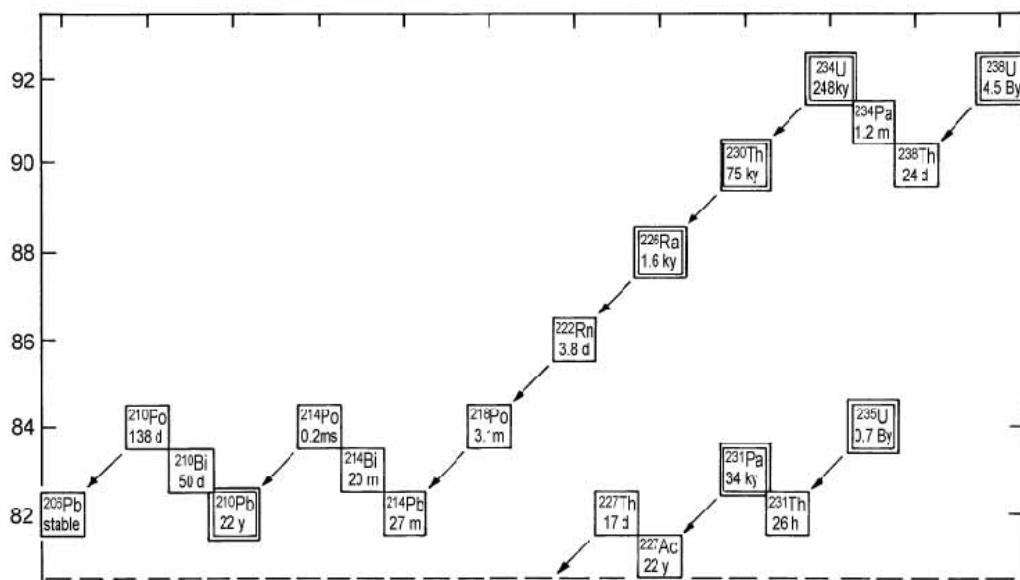


Figura 2.8 – Figura esquemática da série de decaimento do ^{238}U para o ^{206}Pb , e seus membros intermediários. Figura retirada de Faure & Mensing (2005).

Tabela 2.1 - Abundância dos isótopos de Urânio, meia-vida, constante de decaimento, e isótopo radiogênico. Tabela retirada de Faure & Mensing (2005).

Isótopo radioativo	Abundância (%)	T _{1/2} (anos)	λ (a ⁻¹)	Isótopo radiogênico
²³⁸ U	99.27	4.47 x 10 ⁹	1.55 x 10 ⁻¹⁰	²⁰⁶ Pb
²³⁵ U	0.72	0.704 x 10 ⁹	9.85 x 10 ⁻¹⁰	²⁰⁷ Pb
²³⁴ U	0.0057	2.47 x 10 ⁵	2.806 x 10 ⁻⁶	-
²³² Th	100.0	14.01 x 10 ⁹	4.95 x 10 ⁻¹¹	²⁰⁸ Pb

3.1.1. Geocronologia U-Pb

O Pb tem quatro isótopos naturais principais: ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, sendo que um deles (²⁰⁴Pb) é não radiogênico, e os demais são filhos radiogênicos de U e Th. A acumulação de Pb radiogênico se dá através do decaimento de três cadeias de reação de U e Th. O decaimento é controlado pelas seguintes equações de decaimento:

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_1 t} - 1) \text{ Eq. 2.6}$$

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) + \frac{{}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_2 t} - 1) \text{ Eq. 2.7}$$

$$\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right) + \frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_3 t} - 1) \text{ Eq. 2.8}$$

No estudo de proveniência de sedimentos o mineral amplamente usado é o zircão. O motivo para tal é que o mineral apresenta uma concentração alta de U e Th e outros ETR importantes para a aplicação de métodos geocronológicos e isotópicos. Outro aspecto importante

é que o mineral zircão apresenta coeficiente de partição muito baixo para o Pb. Ou seja, durante a cristalização do zircão o Pb não entra na rede cristalina do mineral fazendo com que as razões concentrações iniciais de Pb na equação de decaimento seja praticamente desconsiderada. Portanto, quase todo o Pb contido dentro do zircão é produto do decaimento do U e Th. E como consequência, a equação de decaimento é simplificada para:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} = (e^{\lambda_1 t} - 1) \quad \text{Eq. 2.9}$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Portanto, obtendo-se as razões de Pb/U facilmente encontra-se a idade t do mineral – a idade de cristalização. Isso significa que a idade t encontrado nas equações 2.9 e 2.10 têm que ser iguais, ou concordantes. Além do mais, as equações 2.9, 2.10 são independentes, com constantes de decaimento diferentes, mas devem fornecer idades concordantes. Esse fato faz com que o método geocronológico U-Pb seja extremamente poderoso, e forneça idades extremamente precisas. Alternativamente, ainda pode-se combinar as equações 2.9 e 2.10 para obter a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, que é insensível a eventuais perdas de Pb que os sistema possa eventualmente experimentar, fornecendo uma ferramenta a mais para verificação de abertura do sistema.

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{^{235}\text{U} (e^{\lambda_2 t} - 1)}{^{238}\text{U} (e^{\lambda_1 t} - 1)} \quad \text{Eq. 2.11}$$

A equação 2.11 possui algumas características importantes. A razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é constante para todo o U na Terra, e possui o valor de 1/137,88. Logo, a equação 2.11 não depende das concentrações de U ou Pb, e somente da razão radiogênica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Por fim, para um valor determinado de t , existem razões específicas de $^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ como pode ser visto na Tabela 2.2

Tabela 2.2 – Valores concordantes de t para as razões $^{206}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Retirado de Faure & Mensing (2005).

t (G.a)	($e^{\lambda_1 t} - 1$)	($e^{\lambda_2 t} - 1$)	($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$)*
0	0.000	0.000	0.04604
0.2	0.0315	0.2177	0.05012
0.4	0.0640	0.4828	0.05471
0.6	0.0975	0.8056	0.05992
0.8	0.1321	11.987	0.06581
1.0	0.1678	16.774	0.07250
1.2	0.2046	22.603	0.08012
1.4	0.2426	29.701	0.08879
1.6	0.2817	38.344	0.09872
1.8	0.3221	48.869	0.11000
2.0	0.3638	61.685	0.12298
2.2	0.4067	77.292	0.13783
2.4	0.4511	96.296	0.15482
2.6	0.4968	11.944	0.17436
2.8	0.5440	14.762	0.19680
3.0	0.5926	18.193	0.22266
3.2	0.6428	22.372	0.25241
3.4	0.6946	27.460	0.28672
3.6	0.7480	33.656	0.32634
3.8	0.8030	41.200	0.37212
4.0	0.8599	50.388	0.42498
4.2	0.9185	61.575	0.48623
4.4	0.9789	75.198	0.55714
4.6	10.413	91.787	0.63930

3.1.2. Diagrama da Concórdia

Todas as informações que as razões Pb/U fornecem podem ser muito bem visualizadas no Diagrama da Concórdia (Fig. 2.9) elaborado por Ahrens (1955), e aprimorado por Wetherill (1956). O diagrama apresenta as duas razões Pb/U em cada eixo do diagrama. Dessa maneira, é possível visualizar a mudança dessas razões em função do tempo, e o resultado é a curva da concórdia (Fig. 2.9). A curva materializada nesse diagrama representa o locus geométrico para o qual as razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ apresentam idades concordantes. Pontos que indicam a mesma idade t devem cair exatamente na curva da concórdia, e são assim chamados de pontos concordantes. Esses pontos comprovam que o sistema permaneceu fechado. Pontos que caem fora da curva da concórdia, e se alinham formando um linha, são chamados de discordantes. Essa linha materializada por esses pontos discordantes é chamada de Linha da Discórdia, e geralmente estão relacionados à abertura do sistema ocasionando perda de Pb da rede cristalina do zircão (Fig. 2.9).

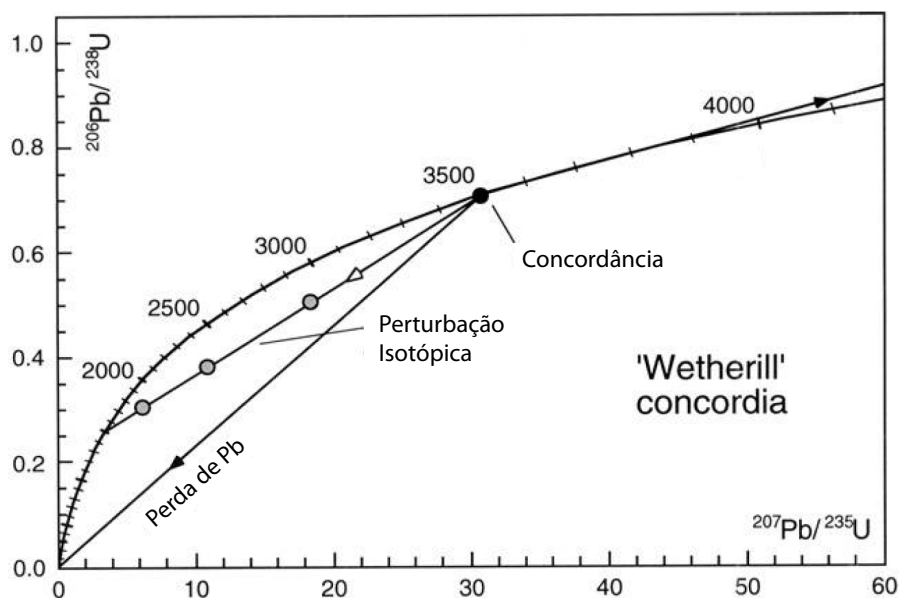


Figura 2.9 – Diagrama da Concórdia de Wetherill (1956). Figura retirada de Williams (1998).

Como mencionado anteriormente os pontos relacionados com a perda de U ou Pb materializam um reta no diagrama da concórdia. Essa reta pode interceptar a curva da concórdia em dois pontos distintos; convencionalmente denominados de intercepto superior e inferior. O intercepto superior é convencionalmente interpretado como a idade de cristalização do mineral. No entanto, o intercepto inferior apresenta complicações para uma interpretação direta. Na

maioria dos casos, o intercepto inferior deve conter evidências geológicas complementares para atribuição de significado geocronológico.

Outro diagrama de concórdia alternativo para o disposição de idades U-Pb foi idealizado por Tera e Wasserburg (Fig. 2.10). A principal diferença entre o diagrama de Tera e Wasserburg e o de Wetherill está nas razões isotópicas dispostas nos seus eixos. Na abcissa são dispostas as razões $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, e na ordenada as razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Em ambos os diagramas uma perturbação em uma amostra com idades uniformes gera pontos que materializam um reta – a reta da discórdia, e as mesmas considerações feitas para o intercepto superior e inferior no diagrama de Wetherill são válidas (Fig. 2.10). Os benefícios da concórdia de Tera e Wasserburg são: (i) Os dados plotados são os mesmos diretamente medidos, em vez de $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ serem calculados como derivados via composição isotópica de U. (ii) Os erros nas medidas das razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ passam por uma correção mais amena do que as razões $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. (iii) Pontos plotados antes da correção para Pb inicial definem uma linha de mistura que intercepta o eixo $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ na composição isotópica inicial de Pb. Por esses, motivos o diagrama é indicado para zircões com idades jovens.

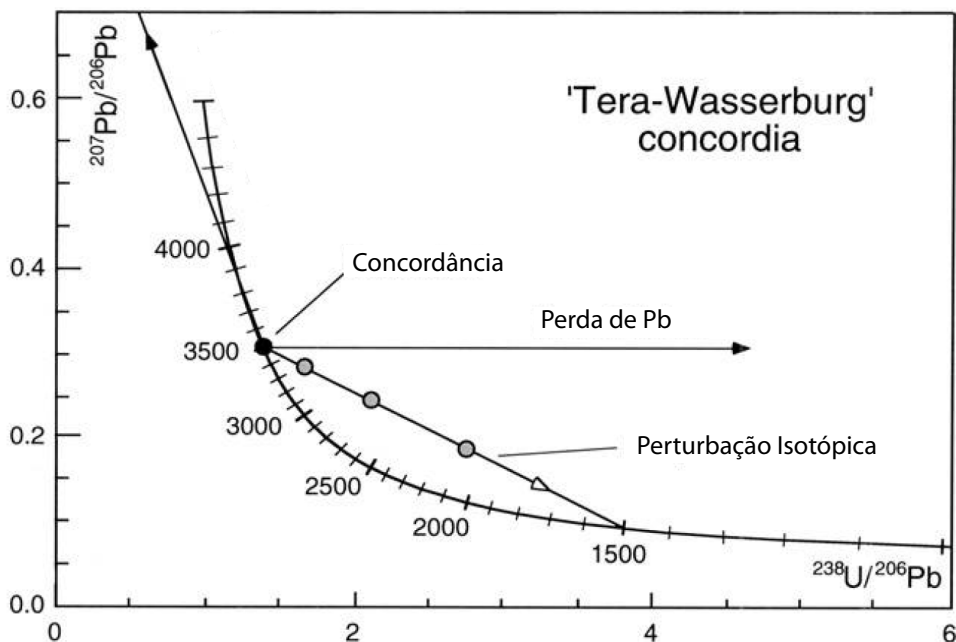


Figura 2.10 – Diagrama da Concórdia de Tera-Wasserburg. Figura retirada de Williams (1998).

3.2. Isótopos de Oxigênio

A aplicação de isótopos estáveis nas geociências teve um avanço significativo nas últimas décadas, e tem tido sucesso em diversas áreas da geociências, em especial: termometria,

paleoclimatologia, petrologia, sistemas hidrotermais, e processos formadores de minérios (Sharp, 2007, Criss, 1999).

O oxigênio é o elemento mais importante em minerais formadores de rochas. A crosta e manto contêm aproximadamente 44% de oxigênio, e mesmo com o núcleo estima-se que a Terra total (Bulk Earth) a concentração seja de 30%. Considerando que o elemento tem massa pequena e ~~seu~~ raio grande, a concentração de oxigênio em volume % ou mol % pode ainda ser maior. Por isso, um dos problemas centrais da geoquímica de isótopos estáveis é explicar a distribuição das razões isotópicas de oxigênio nos diversos reservatórios terrestres.

Isótopos de oxigênio em zircão tem se mostrado cada vez mais importante no estudo de petrogênese, pois o zircão preserva a composição original do magma do qual se cristalizou, mesmo que a rocha hospedeira tenha sofrido alteração subsequente (Valley et al., 2004; Valley, 2003)

3.2.1. *Relações Matemáticas*

O oxigênio possui três isótopos :¹⁸O, ¹⁷O, ¹⁶O, todos estáveis. A abundância dos isótopos de oxigênio é de ¹⁸O = 0,200% , ¹⁷O = 0,038%, ¹⁶O = 99,762%. A razão isotópica de isótopos estáveis é geralmente expressa com o isótopo pesado (raro) no numerador, e o isótopo leve (abundante) no denominador como na equação 2.12:

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad \text{Eq. 2.12}$$

A essa razão denominamos de fator R. O fator R é definido em termos de números de átomos, ao invés da massa por peso.

A variação da composição isotópica de elementos leves é comumente expressada através da notação de delta (δ),

$$\delta = \left(\frac{R_{am} - R_{std}}{R_{std}} \right) \times 1000 \quad \text{Eq. 2.13}$$

onde R é a razão entre o isótopo pesado para o isótopo leve, am denota a amostra e o std o padrão. As razões isotópicas são expressas em relação ao padrão SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) (Hoefs, 1997).

Os valores de delta são expressos em per mil, (‰). O valor de $\delta^{18}\text{O}$ positivo significa que a proporção do isótopo pesado é maior que a do isótopo leve na amostra em relação ao padrão.

Por outro lado, um valor negativo significa exatamente o contrário. Por exemplo, o valor de $\delta^{18}\text{O}$ de +19.7‰ tem um valor de $R_{\text{am}} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ de 19.7 por mil, ou seja, 1.97 % maior que o padrão.

A notação delta fornece um meio muito conveniente de expressar diferenças relativas de razões isotópicas entre amostra e padrão. A precisão efetiva de medidas de isótopos estáveis é muito maior do que do que é imediatamente observado pelo valor de $\delta^{18}\text{O}$, que nos melhores casos é 0,01‰. Por exemplo, o valor absoluto da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ do padrão Standard Mean Ocean Water (SMOW) é $2005,20 \times 10^{-6}$. Portanto, se a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de um gás que tem o valor de $\delta^{18}\text{O}$ igual a +2.06‰ em relação ao SMOW, o valor absoluto da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ da amostra é de 0.00200933 (substituindo o valor de 2.06 na Eq. 2.13). Ou seja, uma diferença de +0,01‰ no valor de $\delta^{18}\text{O}$ corresponde a uma mudança de 0,00000002 no valor da razão absoluta $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. A diferença no valor absoluto da razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de duas substâncias pode ser detectado com uma precisão de duas partes em 10^{-8} . Assim, a precisão nas análises de isótopos estáveis é tão alta, que torna essa ferramenta extremamente favorável para a detecção de processos que conseguem fracionar esses elementos.

3.2.2. O Fracionamento dos Isótopos Estáveis

A diferença de massa entre os diferentes isótopos de um mesmo elemento é o fator responsável pelo fracionamento dos isótopos estáveis. Portanto, diz-se que o fracionamento dos isótopos estáveis é dependente da massa atômica. A idéia por trás do fracionamento é relativamente simples. A força de uma ligação covalente diatômica de O_2 aumenta com a substituição do isótopo pesado (^{18}O) na molécula. Isso se deve a uma redução na energia vibracional da molécula, que resulta numa menor reatividade da molécula contendo o isótopo pesado. A velocidade das moléculas contendo o isótopo pesado é menor que as moléculas contendo o isótopo leve (^{16}O). Portanto, moléculas contendo o isótopo pesado são mais estáveis que moléculas contendo o isótopo leve, pois uma é menos reativa que a outra. Esse é o mecanismo por trás do fracionamento de isótopos estáveis.

O fator de fracionamento isotópico entre duas substâncias A e B é definido por:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Expressando R_A e R_B em função de seus respectivos $\delta^{18}\text{O}$ a equação 2.15 fica:

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta A}{1000 + \delta B} \quad Eq. 2.15$$

Os valores de α são normalmente muito próximos de 1, tipicamente 1,00X. Comumente é normal discutir-se o fracionamento isotópico em termos de X, em per mil. Como α é verdadeiramente uma constante de equilíbrio químico, ela depende diretamente da temperatura. Logo, os valores de α são de grande valia somente quando a temperatura é especificada. Por exemplo, o fracionamento de enxofre (S) entre galena (PbS) e esfalerita (ZnS) é de 1,00360 a 200°C. Portanto, diz-se que o fracionamento entre galena e esfalerita à 200°C é de 3,60 per mil, ou que a esfalerita concentra ^{34}S por um fator de 3,60 per mil em relação a galena.

Um fator importante na geoquímica de isótopos estáveis, que é de grande importância, é a seguinte identidade matemática: $10^3 \ln(1,00X) = X$. Por exemplo, no caso anterior na qual $\alpha = 1,00360$; $10^3 \ln \alpha = 3.594$. Em outras palavras, $10^3 \ln \alpha$ pode ser interpretado como o fracionamento isotópico, porém expresso de forma mais simplificada. O fracionamento expresso dessa forma é de suma importância para a geoquímica de isótopos estáveis pois permite a seguinte identidade entre as relações demonstradas acima:

$$\alpha_{A-B} = \delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B}$$

Portanto, simplesmente subtraindo os valores de δ entre duas fases é um boa aproximação para o fracionamento per mil quando os valores de δ_A e δ_B , e α_{A-B} são menores que 10.

3.2.3. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em Zircão

Nos estudos de proveniência de zircões detríticos, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são usados como traçadores dos magmas originais. Valley et al. (1994) estabeleceram que a difusão de oxigênio no zircão é extremamente baixa, permitindo inferir que os valores obtidos no mineral seja a mesma razão da fonte. Ademais, Valley et al. (1998) analisou uma suíte de megacristais de zircões de kimberlitos. A idades U-Pb desses zircões são próximas a idade do magmatismo kimberlito. Esse fato faz com que os zircões contidos nos kimberlitos sejam derivados do manto, e portanto guardam a razão isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ do manto. Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ são extremamente constantes, cerca de $5.3 \pm 0.3\text{‰}$, o que indica o valor médio de $\delta^{18}\text{O}$ para o manto. Esse valor é 0.15‰ mais elevado que os medidos em olivinas em xenólitos mantélicos (Fig 2.11). Assim, estabeleceu-se o valor de $\delta^{18}\text{O}$ para o manto em zircões.

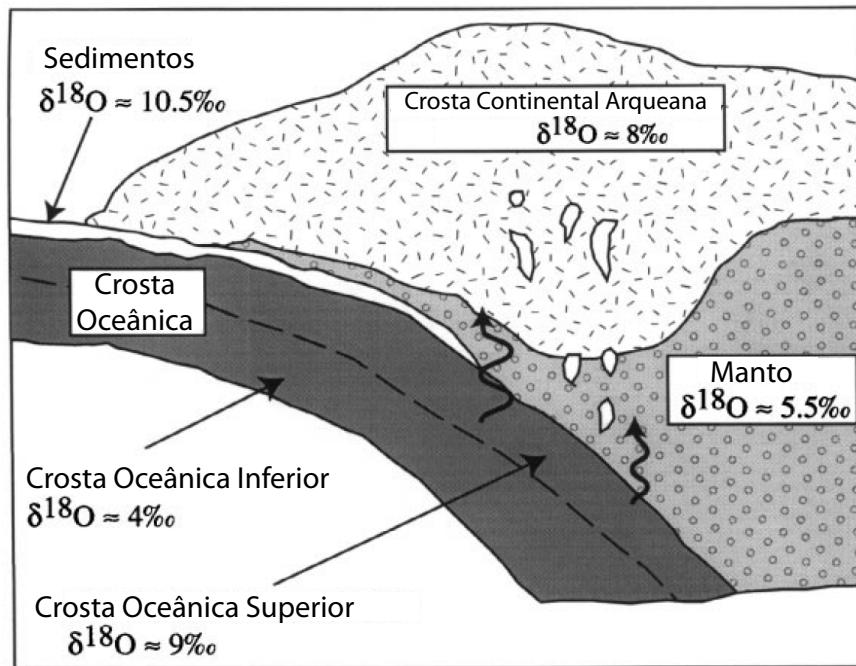


Figura 2.11 – Figura esquemática da distribuição dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ para o manto, crosta continental, crosta oceânica e sedimentos de fundo oceânico. Figura retirada de King et al. (1998)

3.3. Sistema Lu-Hf

O Lutécio é o mais pesado dos REE, possuindo $Z = 71$. O elemento ocorre em diversos tipos de minerais, e o isótopo ^{176}Lu decai por emissão beta para o isótopo ^{176}Hf , um excelente traçador geoquímico para estudo da origem das rochas ígneas.

As propriedades geoquímicas do Lu e Hf são análogas às do sistema Sm-Nd. O Hf se concentra no líquido silicatado em relação ao Lu, após a fusão parcial no manto. Portanto, magmas basálticos derivados do manto geralmente possuem razões Lu/Hf baixas. Assim, o sólido residual que permanece após a extração do magma é depletado em Hf e adquire razões Lu/Hf mais altas que as rochas no manto antes da fusão parcial. Como em outros sistemas isotópicos, o desvio da composição isotópica do Hf da amostra em relação ao dos Condritos (CHUR) em um tempo t no passado é expresso em unidades de épsilon conforme mostrado pela fórmula:

$$\epsilon_{\text{Hf}} = \left[\frac{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{am}}}{\left(\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 1000 \quad \text{Eq. 2.16}$$

Assim, amostras com valores $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ maiores que a de CHUR num tempo t tem valores de $\epsilon(\text{Hf})$ positivos, enquanto que amostras com valores de $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ menores que o CHUR possuem valores de $\epsilon(\text{Hf})$ negativos.

Devido ao caráter geoquímico muito similar entre Hf e Zr, há uma alta concentração alta de Hf em zircão, na ordem de 3%, aproximadamente. Ademais, o Hf tem uma compatibilidade muito maior que o Lu, fazendo com que a razão Lu/Hf no zircão seja muito baixa, na ordem de 0.0005 ~~no mineral~~. Portanto, a cristalização do zircão em qualquer ambiente geológico resulta num alto fracionamento entre o Lu e Hf entre o zircão e demais fases presentes. Assim, a baixíssima razão Lu/Hf no zircão faz com que a presença de ^{176}Hf como produto do decaimento do ^{176}Lu no zircão seja desprezível. Consequentemente, o zircão preserva a razão inicial de $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, provendo um registro permanente da composição isotópica do magma do qual se cristalizou. Logo, se sabemos a idade de cristalização do zircão, através de idades U-Pb, podemos determinar o valor inicial do $\epsilon^0(\text{Hf})$ em relação a curva de evolução do Hf para a Terra não diferenciada. Ainda mais, a temperatura de bloqueio para o sistema Lu-Hf é 200°C (Cherniak et al. 1997; Cherniak & Watson 2000) mais alta que para o sistema U-Pb, indicando que o sistema Lu-Hf permanece fechado durante quase todos, e quaisquer eventos termais que sucedem a cristalização do zircão.

Assim, o sistema Lu-Hf é extremamente útil. Logo, o que mais se usa na proveniência de zircões detríticos é a combinação método Lu-Hf com o U-Pb. O sistema U-Pb fornecendo idades de cristalização, e o Lu-Hf fornecendo razões inicial de $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ provendo informações petrográficas valiosas a respeito do magma no qual o zircão se cristalizou. Permitindo assim, um identificação dos grupos de idades com a natureza da fonte específica.

4. A Proveniência de Zircões Detríticos

4.1. Introdução

A determinação da idade de deposição de sucessões estratigráficas de idade pré-cambriana é uma tarefa difícil. Em rochas sedimentares fanerozóicas, o reconhecimento de biozonas de idades bem conhecidas bem como a datação de rochas vulcânicas intercaladas com rochas sedimentares são fundamentais para a determinação da idade de sedimentação. No entanto, o reconhecimento de horizontes vulcânicos bem preservados em sequências do Pré-Cambriano é dificultado pela

deformação, metamorfismo e intemperismo. Portanto, o uso da proveniência de zircões detríticos pode ser uma ferramenta importante para fornecer limites para a idade de deposição de rochas sedimentares detríticas. O zircão é um mineral amplamente encontrado no registro sedimentar, e em demais tipos de rochas. É um mineral extremamente robusto, no que tange a sua resistência a processos endógenos e exógenos, e abarca uma concentração considerável de elementos químicos de importante aplicação para a geologia isotópica (Hawkesworth & Kemp, 2006; Hawkesworth et al., 2010; Peck et al., 2001; Mojzsis et al., 2001; King et al., 1998; Covasie et al., 2005).

Sircombe & Freeman (1999) demonstraram que a proveniência de minerais detríticos não necessariamente está ligada à proximidade da área fonte, mas sim à história tectônica, reciclagem crustal, e mecanismos de transporte antes e durante a deposição sedimentar. Portanto, a datação de zircões detríticos é uma ferramenta importante para estudos de análise de bacias sedimentares, tanto para a idade máxima para a deposição de sequências sedimentares, como também para o entendimento da evolução tectono-magmática da bacia.

4.2. Amostragem de Zircões

A seleção dos zircões detríticos para análise deve ser absolutamente aleatória. No entanto, Nelson (2001) descreve algumas ressalvas na metodologia de amostragem de zircões para a análise, que podem aumentar a qualidade dos resultados finais. Os zircões devem ser livre de inclusões ou possíveis fontes de contaminação que sejam potencialmente mais novas que o mineral. As rochas a serem amostradas devem ser, preferencialmente, de baixo grau metamórfico. A razão para tal é para evitar datar zircões que possivelmente cresceram durante o evento metamórfico, resultando em idades de metamorfismo e não idades da fonte.

4.3. Premissas Básicas

No âmbito da proveniência de zircões detríticos algumas suposições básicas são necessárias para evitar o tendenciamento dos resultados, e para garantir a correta interpretação dos dados. Moecher & Samson (2006) descrevem tais premissas, na qual a proveniência está fundamentada.

(i) Todos os terrenos têm mesmo potencial para fertilidade de zircões. Em estudos de proveniência, a população analisada define grupos de idades com a proporção relativa de idades que representa a potencialidade da contribuição de cada terreno. No entanto, esse suposição pode ser enganosa se considerarmos terrenos dominados por rochas máficas. Tais terrenos gerariam uma quantidade pequena de zircões detríticos e sua contribuição ficaria mascarada na distribuição de idades relativas.

(ii) A geração de zircão ocorreu durante eventos magmáticos ou

metamórficos em cada terreno, e a idade dos zircões representa esses terrenos. O zircão se cristaliza principalmente na litosfera como uma fase ígnea. Uma vez formado, pode ser incorporado como um xenocristal em magmas resultantes da fusão parcial da crosta continental. Eventos metamórficos de alto grau, como a de metamorfismo regional típico de ambientes de colisão continental podem gerar zircões metamórficos, mas somente se o metamorfismo for das fácies anfíbolito. Todavia, a proporção de zircões cristalizados a partir de eventos metamórficos regionais é muito menor que os zircões gerados em magmas, **(iii) A geração de zircões metamórficos são suficiente para serem detectados na população de cristais analisados.** Embora em alguns casos os zircões metamórficos serem menores em tamanho que os zircões ígneos, pode em alguns casos resultar numa tendência de amostragem. Além disso, o tamanho do grão pode impedir a análise de núcleo e borda, que poderiam identificar a idade do evento de colisão, ou acreção crustal. **(iv) O local específico do grão selecionado para análise é representativo do terreno do qual foi erodido.** Embora a análise do núcleo do grão seja mais barato e rápido, a análise de núcleo e borda é necessária. Fazendo-se somente a análise do núcleo, a distribuição da idade vai representar a idade do mineral, e não necessariamente a idade do terreno no qual foi erodido no caso de haver crescimento metamórfico do grão, **(v) A amostragem das populações foi aleatória fazendo com que a proporção relativa de cada grupo de idade seja representativa do volume de grãos da fonte.** Até mesmo grupo de idades raras podem ser detectadas se um número adequado, e aleatório de análises forem feitas. Dodson et al. (1988) calcularam que com 60 análises, se tem 95% de chance de detectar qualquer população com abundância maior que 5%. Mas essa suposição supõe que qualquer cristal tem a mesma chance de ser analisado. Como é mais comum que cristais com tamanhos de 100-300µm sejam selecionados, grupos de idades com cristais menores podem ser desconsiderados. E como citado anteriormente, normalmente analisa-se somente o núcleo do grão fazendo com que haja tendência às idades do núcleo, negligenciando possivelmente as idades de crescimento da borda do grão, ou idades metamórficas.

Portanto a proveniência de zircões detríticos é uma ferramenta de grande valia. No entanto, alguns cuidados devem ser tomados para que os dados sejam confiáveis, e passíveis de interpretação condizentes com a realidade.

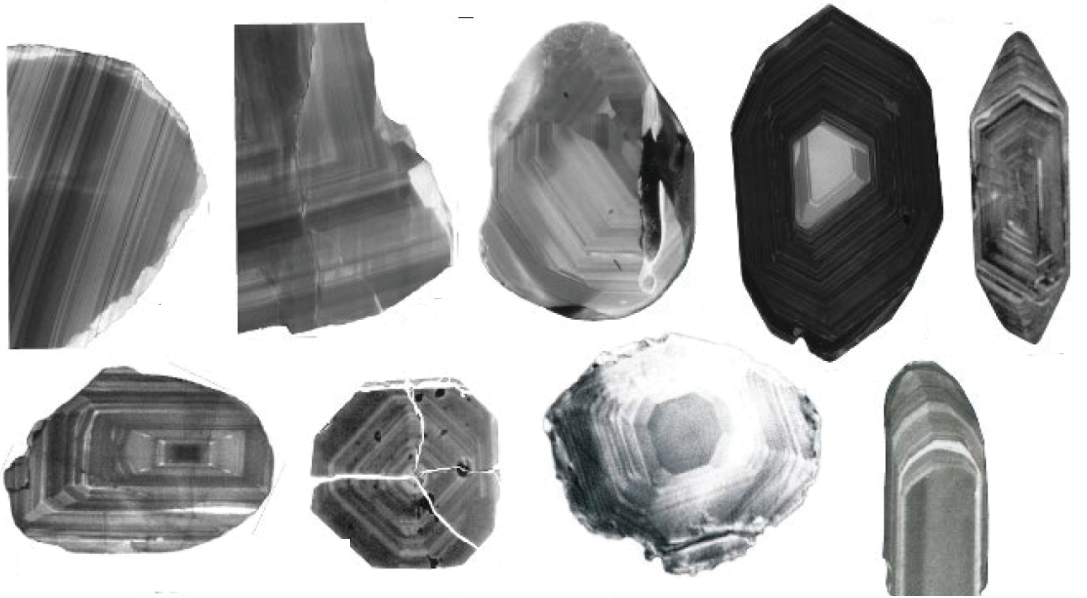
4.4. Textura de Zircões

O zircão é o mais importante mineral para a geocronologia U-Pb. O mineral é extremamente variável em termos da sua morfologia externa e estrutura interna. Essas características são reflexo da história geológica experimentada pelo mineral. Como os espectrômetros de massa do tipo microsonda iônica e LA-ICPMS possuem uma resolução espacial alta, eles permitem que o mineral seja analisado em mais de um ponto. Assim, o estudo da textura do zircão pode auxiliar na interpretação dos dados isotópicos, principalmente nas idades U-Pb, permitindo a distinção entre textura ígneas e metamórficas. Para uma abordagem mais detalhada da interpretação de texturas de zircão ver Corfu et al. (2003).

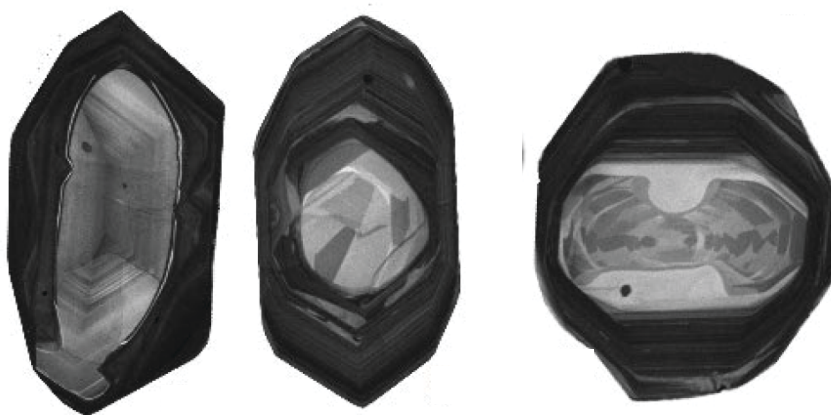
A principal ferramenta utilizada para obter imagens de textura de zircões é pela Catodoluminescência emitida pelo mineral pela incidência de um feixe de elétrons. As emissões de Catodoluminescência são atribuídas à configuração eletrônica dos orbitais $5d$ e $4f$ dos REE contidos na estrutura cristalina do zircão (Marshall, 1988).

Zircões que são cristalizados em ambiente magmático apresentam comumente zonação concêntrica fina (especialmente em rochas intermediárias a félsicas) (Fig. 2.12), que é fácil de ser reconhecida. O zoneamento reflete a variação composicional de Zr e Si, e mais importante, a variação e substituição entre Hf, P, Y, U e Th. Ainda mais, como o zircão é um mineral muito refratário, dificilmente é destruído durante eventos metamórficos e hidrotermais. Assim, em rochas que sofrem fusão parcial da crosta continental, como é o caso dos granitos do tipo S, é normal que se encontre uma grande número de zircões com núcleos herdados dos seus protólitos. Muitas vezes a distinção entre o núcleo herdados, e o crescimento, por vezes se torna difícil (Fig. 2.12). Zircões que crescem em ambiente metamórfico de alta temperatura possuem um complexa diversidade de texturas (Fig. 2.12) que refletem as variações físico-químicas, e duração do evento. Essas mudanças podem acarretar na modificação, ou obliteração de estruturas ígneas primárias, crescimento de borda sobre núcleos herdados, ou mesmo a cristalização de zircões inteiramente metamórficos (Fig. 2.12). Zircões encontrados em rochas metamórficas de alto grau geralmente possuem texturas caóticas. Zonação concêntrica, quando presente, é irregular. Também é comum, em rochas de alto grau metamórfico, que zircões sejam completamente homogêneos internamente, apresentando apenas uma cor nas imagens de catodoluminescência, o que reflete uma composição química homogênea por todo o grão.

Texturas Igneas



Núcleo Herdados



Texturas de Alto Grau Metamórfico



Figura 2.12 – Algumas das texturas mais encontradas em zircões. Figuras tiradas de Corfu et al. (2003)

4.5. Apresentação dos Dados

Idades U-Pb são normalmente apresentadas em diagramas de concórdia. Todavia, a medida que o número de dados fica grande, devido à grande quantidade de grãos analisados, como é o caso nos estudos de proveniência, a visualização no diagrama da concórdia pode ficar visualmente confusa e de difícil interpretação. Assim, dados de zircões detriticos normalmente são apresentados em diagramas univariantes como histogramas ou diagramas de distribuição de probabilidade (Sircombe & Hazelton, 2004; Anderson, 2005) (Fig. 2.13). Os mais comuns são os diagramas de distribuição de probabilidade. O principal motivo é que esses diagramas incorporam os erros individuais das idades e produzem uma distribuição de probabilidade da população baseada na distribuição de Gaussian Kernels que varia com cada idade (Fig. 2.13). O método usa a área abaixo da curva para expressar a frequência e proporção. No caso dos histogramas a altura das colunas nos histogramas expressa a frequência e proporção. A desvantagem do uso de diagramas de distribuição de densidades é que nele o número de idades em cada grupo fica difícil de expressar. Portanto, é comum o uso da distribuição de probabilidade em combinação com histogramas (Fig. 2.13).

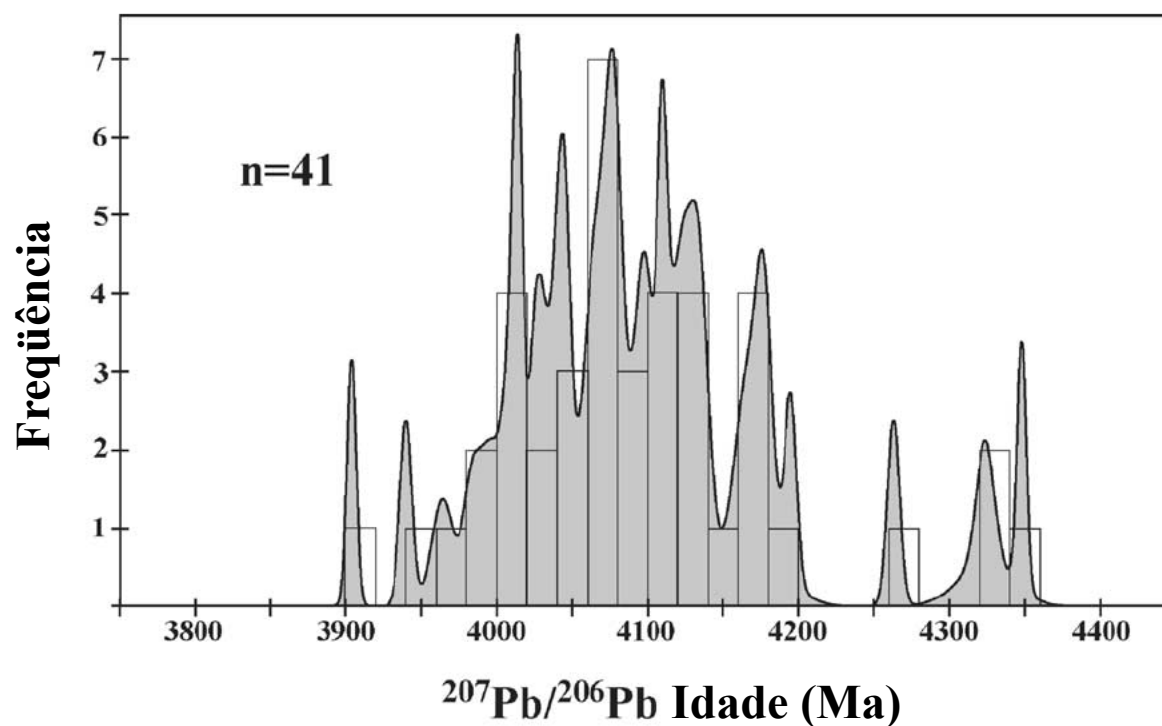


Figura 2.13 – Diagramas de distribuição de probabilidade em combinação com histogramas. Figuras tiradas de Cavosie et al. (2004)

4.6. Idade de Sucessões Estratigráficas

Um dos objetivos diretos dos estudos de zircões detríticos é conseguir estabelecer ou restringir, dentro de um intervalo, as idades das sucessões estratigráficas. A premissa básica para a datação de rochas sedimentares é que a idade de deposição da sequência estratigráfica seja mais nova que o zircão detrítico mais novo contido nela. O único impedimento para que isso seja verdade, é no caso em que os zircões detríticos tenham sofrido perturbação pós-cristalização, tais como perda de Pb (discutida na próxima seção), metamorfismo, alteração. Fora isso, chega-se assim a uma idade máxima de deposição. Em outras palavras, a idade da rocha não pode ser mais velha que o zircão mais novo. Todavia, quando a geocronologia de zircões detríticos é usada em combinação com idades de rochas ígneas ou metamórficas que cortam essas sequências sedimentares, estabelece-se um intervalo para a idade máxima e mínima para a deposição. Outra opção é a datação de minerais diagenéticos. Todavia, esses minerais são inadequados para a geocronologia porque se formam em temperaturas baixas ao longo de um longo período de tempo e possuem baixa temperatura de bloqueio, fazendo que sejam geocronômetros pouco robustos. O problema é particularmente acentuado em bacias pré-cambrianas, que são, em grande parte, desprovidas de conteúdo fossilífero.

O desenvolvimento recente na geocronologia sedimentar foi a identificação da xenotima como uma fase diagenética em rochas sedimentares (Rasmussen, 2005, 1996). O mineral é um fosfato rico em HREE, apresentando comum substituição por outros elementos na sua rede cristalina como U e Th. Possui baixa concentração de Pb comum inicial e consegue reter Pb radiogênico com facilidade. Com o desenvolvimento das microsondas com resolução espacial de algumas poucas dezenas de μm , foi possível a datação da xenotima resultando em idades precisas, que em muitos casos se aproxima muito à idade de deposição sedimentar (McNaughton et al. 1999; Rasmussen, 2005). No entanto, o mineral é extremamente raro.

4.7. Tratamento de Dados Discordantes

O sistema U-Pb em zircão constitui um importante geocronômetro para a geologia. No entanto, apesar do mineral ser extremamente robusto com relação à retenção de diversos elementos químicos na sua rede cristalina, o Pb é um caso especial. Devido à alta incompatibilidade do elemento no retículo cristalino do zircão, ele é facilmente perdido durante eventos pós-cristalização. A perda de Pb pode ser facilmente visualizada no Diagrama da Concordia. Zircões de uma mesma rocha que sofreram a perda de Pb materializam um reta no

diagrama, chamada de reta da discórdia evidenciando a abertura do sistema consequentemente alterando as razões Pb/U no mineral e resultando em idades discordantes. Uma ferramenta poderosa para avaliar a perda de Pb é a razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, que é insensível a essa perda.

Vários modelos foram propostos para explicar a perda de Pb. Goldich & Mudrey (1972) propuseram o modelo de dilatação. Os autores propuseram que os mineral de U sofrem danos na estrutura cristalina devido a radiação emitida do decaimento do U e Th. A energia beta emitida durante o decaimento resulta em micro-fraturas no mineral, fazendo com que água percole com facilidade acarretando na perda de Pb do mineral. O problema se torna mais evidente em minerais mais velhos (eg. Arqueanos e Paleoproterozóicos), que sofreram um número maior de decaimentos.

A perda de Pb em rochas ígneas ou metamórficas pode ser contornada com o uso da razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, possibilitando interpretar se a perda é antiga ou recente. O complexo padrão de idades em rochas sedimentares faz a avaliação de perturbações secundárias uma tarefa complicada. Assim, idades discordantes são de difícil detecção em estudo de proveniência, tornando a avaliação da abertura do sistema uma tarefa ainda sem consenso. Atualmente o tratamento de idades discordantes em estudos de proveniência são arbitrários, e nenhum método de tratamento comum é usado.

Nemchin & Cawood (2005) discutem a implicação de idades discordantes em estudo de proveniência, e propõem uma metodologia para evitar tendenciamento dos resultados e possíveis interpretações equívocas resultante da falta de tratamento dos dados discordantes. Durante a análise dos resultados U-Pb, zircões velhos são tratados diferentemente dos zircões mais novos. Para zircões mais novos a idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ é mais precisa que as idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, porque o ^{207}Pb não pode ser medido com muita precisão resultando em erros analíticos grandes. Para zircões mais novos é comum usar o ^{208}Pb e ^{207}Pb para a correção de Pb-comum. Para zircões mais velhos, a correção é feita com base no ^{204}Pb . Assim, em um conjunto de dados de zircões detríticos que possuem uma população que varia de idade arqueana, mesoproterozóica a neoproterozóica pode ser necessário a mudança da correção de ^{204}Pb de idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para uma correção ^{208}Pb e ^{207}Pb para idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

A decisão de rejeitar algumas das análises mais discordantes, e o grau de discordância da análise a ser rejeitada são decisões subjetivas. A maioria dos estudos de proveniência adota o intervalo de 5-10% de discordância. No entanto, o problema com essa seleção arbitrária é que a

análise com que tem esse grau de discordância tem o mesmo peso que uma idade concordante, e análises com 10% ou mais de discordância são completamente rejeitadas. Ademais, a eliminação de idades com base no percentual de discordância leva em consideração somente idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e não leva em consideração os erros de cada análise. Isso não é uma representação verdadeira dos dados, sendo que análises com incertezas grandes também podem ser concordantes. E análises com maior precisão com exatamente as mesmas razões U/Pb mais com erros menores podem ser discordantes.

Assim, a combinação de análises discordantes e a necessidade de mudar de um modo de correção para o outro, acarreta nos seguintes erros de interpretação: (i) Selecionando a razão isotópica errada para a apresentação das idades em diagramas de distribuição de probabilidades vai gerar picos insignificantes, que podem não representar a fonte, (ii) A situação é complicada quando as análises são distribuídas ao longo de uma linha que não passa pela origem. Isso pode acarretar em picos errados no diagrama de distribuição de probabilidades, (iii) A possibilidade de uma mudança na posição do pico, que muda a confiabilidade em idades médias para uma certa população. (iv) Por fim, discordância somado a discordância das análises contribuem para o limite no qual diferentes grupos de idades podem ser determinados.

Portanto, para tentar determinar uma metodologia para o tratamento e avaliação de dados discordantes em estudos de proveniência Nemchin & Cawood (2005) fizeram uma reavaliação dos dados discordantes de Cawood et al. (2003). Os autores reanalisaram os grãos considerados discordantes e fizeram mais de uma análise em cada grão no intuito de obterem isócronas internas para cada grão. O motivo para isso é que o intercepto superior de uma isócrona com a concórdia pode ser usada para estimar a idade do grão, eliminando o problema da discordância e a necessidade de escolher entre idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para disposição em diagramas de distribuição de probabilidade.

4.8. Número Mínimo de Zircões

Uma das questões centrais dos estudos de proveniência de zircões detríticos: é a quantidade mínima de zircões a serem analisados para que esta população represente com fidelidade a população de zircões da rocha sedimentar. Como as rochas sedimentares abarcam um número de zircões com proveniências variadas, o processo de amostragem de grãos a serem analisados tem que ser aleatório, para evitar ao máximo o tendenciamento dos resultados e consequentes

interpretações errôneas. Apesar de não haver um consenso geral dentro da comunidade, algumas propostas existem e têm se mostrado bastante eficaz.

Uma das primeiras considerações estatísticas feitas a respeito da pergunta proposta acima foi apresentada por Dodson et al. (1988). Os autores estudaram a proveniência de sequências sedimentares nos *greenstone belts* do Shurugwi e Mweza, no cráton do Zimbabwe, África. Os autores acharam zircões com idades de 4.2 Ga, e teceram considerações a respeito da probabilidade de possíveis grupos de idades mais antigas que os zircões encontrados não terem sido detectados. A idéia pode ser expressa na seguinte fórmula:

$$P = (1 - f)^n \quad \text{Eq. 2.17}$$

sendo f a frequência desses possíveis zircões mais velhos, P a probabilidade de não serem detectados, n número de grãos selecionados aleatoriamente. Dodson et al. (1988) analisaram 86 grãos e propõem que existe uma probabilidade de 50% ($P = 0.5$) de não terem detectado um grupo mais velho com uma frequência de grãos de 0.008. No entanto, há uma chance de 5% de não detectar uma população com uma frequência de 0.034. Ou seja, existe uma chance menor que 5% do estudo dos autores de não terem detectado uma população mais antiga, se a sua abundância for maior que 34 grãos por mil. Por fim, é necessário analisar no mínimo 60 grãos aleatórios para que uma população com frequência menor que 0.05 seja detectada.

4.9. Interpretando Ambientes Tectônicos usando Zircões Detríticos

O zircão é um importante componente sedimentar, e se tornou um meio importante para estudos de evolução crustal (Cawood et al. 2007; Hawkesworth et al. 2010). Os padrões de distribuição de idades em diagramas de distribuição de probabilidades refletem o ambiente tectônico da bacia sedimentar em que ela se formou. Os padrões são controlados principalmente por: (i) o volume e a natureza dos magmas gerados em cada ambiente tectônico e seu potencial de preservação, (ii) a facilidade com que os zircões magmáticos e detríticos com diversas idades e origens são incorporados ao registro sedimentar, (iii) e o registro de zircões mais velhos incorporados aos sedimentos (Cawood et al. 2012). Esses três parâmetros são a base para entender o ambiente tectônico de pacotes sedimentares, por exemplo: ambientes convergentes, colisionais, e divergentes.

Dependendo do ambiente tectônico, os volumes de magmas gerados são diferentes, e o potencial de preservação também (Hawkesworth et al. 2009). Esses fatos têm relação direta com a *input* de zircão no registro sedimentar. Em um ambiente convergente um grande volume de

magmas é gerado. Magmas gerados em ambientes colisionais são grandes, associados a fusão parcial da crosta continental, e têm um potencial de preservação alto. Magmas associadas a ambientes extensionais são extremamente variados, felsicos, máficos e alcalinos. Todavia, essa fase do ciclo dos supercontinentes é dominada por magmatismo máfico, que possui baixa fertilidade para o zircão, resultando assim num volume pequeno de zircões produzidos.

O tipo e tamanho das bacias sedimentares, o tamanho do *hinterland*, a presença e a volume de atividade ígnea sin-sedimentar estão diretamente ligados ao ambiente tectônico. Bacias marginais às margens de placas (eg. Bacias rift, foreland) são caracterizadas por apresentarem atividade tectônica sin-deposicional resultando em uma variação temporal e espacial na natureza e tamanho do *hinterland*. Tais bacias são caracterizadas por rápida mudança lateral de litofácies e uma fonte restrita de sedimentos. A atividade magmática sin-sedimentar é grande nesses ambientes; portanto, a idade dos zircões mais novos pode provir uma idade máxima de sedimentação bastante próxima a idade verdadeira de deposição. No entanto, bacias situadas em ambientes intraplaca (eg. margens passivas) são tectonicamente estáveis. Essas bacias são caracterizadas por uma grande continuidade lateral de fácies, e são alimentadas por várias fontes. Atividades tectônicas sin-sedimentar são geralmente ausentes nesses ambientes. Portanto, os zircões mais novos poderão provir uma idade máxima de sedimentação de dezenas a centenas de milhões de anos mais velhos que a idade de deposição verdadeira.

Por fim, a interação entre a tectônica, tipo de bacia e pacote sedimentar significa que o registro de zircões detríticos é o resultado da interação entre duas grande variáveis: (i) a presença ou ausência de atividade magmática sin-sedimentar, e (ii) a distribuição e proporção de idades de zircões detríticos registrados (Fig. 2.14)

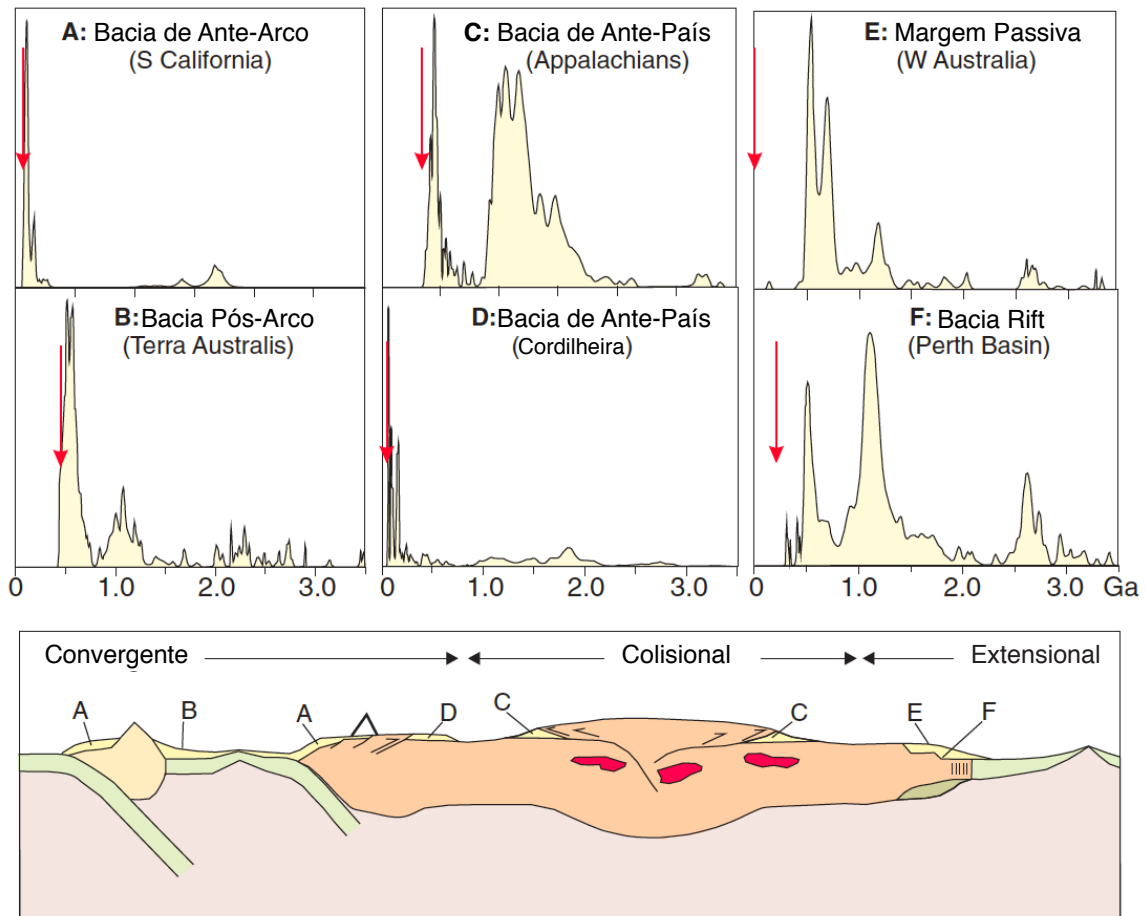


Figura 2.14 – Espectrum de distribuição de probabilidades de zircões detríticos e seus respectivos ambientes tectônicos. Figuras tiradas de Cawood et al. (2012)

**Capítulo 3 – The Evolution of the Neoproterozoic São Gabriel
Magmatic Arc, southern Brazil based on SHRIMP and LA-ICPMS
U-Pb ages and $\delta^{18}\text{O}$ data of detrital zircon**

Carta de Recebimento do Editor recebido em 6 Dez 2012:

Dear Mr. Lena,

Your submission entitled "The Evolution of the Neoproterozoic São Gabriel Magmatic Arc, southern Brazil based on SHRIMP U-Pb ages and $\delta^{18}\text{O}$ data of detrital zircon" has been assigned the following manuscript number: PRECAM3618.

You will be able to check on the progress of your paper by logging on <http://ees.elsevier.com/precam/> as Author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Precambrian Research

The Evolution of the Neoproterozoic São Gabriel Magmatic Arc, southern Brazil based on SHRIMP U-Pb ages and $\delta^{18}\text{O}$ data of detrital zircon

Luís Otávio Fortes de Lena*, Márcio Martins Pimentel*, Ruy Paulo Philipp*, Richard Armstrong**

**Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 91501-970, Brazil*

***Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra, ACT, 0200, Australia*

Keywords: São Gabriel Arc, Provenance, SHRIMP U-Pb ages, Oxygen Isotopes, Mantiqueira Province

Abstract

The São Gabriel Magmatic Arc (SGA) is a juvenile terrane exposed in the western part of the Dom Feliciano Belt (DFB) in the southern part of the Mantiqueira Province, southern Brazil. Here we present the results of combined SHRIMP and LA-ICP-MS U-Pb geochronology of 177 detrital zircons from the meta-sedimentary rocks of the Cambaizinho Complex (CC). Eighty-one grains were later selected for SHRIMP-II $\delta^{18}\text{O}$ analysis. Ages ranged from 840 to 660 Ma, with a strong concentration between ca. 750 and 700 Ma. The age spectrum of the detrital zircon grains from this meta-sedimentary succession suggests that the original sediments were derived from the erosion of the São Gabriel Arc itself, most likely in a fore-arc basin. Th/U ratios and internal structures of the zircon grains reveal that they were mostly eroded from magmatic rocks in the arc, without any relevant contribution from their metamorphic counterparts, or from any other older source. The $\delta^{18}\text{O}$ values varied from 3.2 to 9.6‰, and most of them indicate derivation from juvenile, mantle-derived magmas. Three distinct age groups are recognized: (i) ca. 840-750 Ma for which $\delta^{18}\text{O}$ values varied between 3.2 to 5.5 ‰ suggesting a mantle-derived source, without any continental contribution, (ii) 750-700 Ma, with $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 4.0 to 9.4 ‰; this period is regarded as the peak of magmatism within the arc, in this case both mantle and continental derived Neoproterozoic rocks played an important role on sediment supply, (iii) 690-660 Ma, for which $\delta^{18}\text{O}$ values ranged between 6.0 and 9.4 ‰. In this time period, continental-derived rocks are the main source of sediments; no mantle $\delta^{18}\text{O}$ values are observed. Therefore,

our data provides an insight into the progressive evolution of the SGA from an intra-oceanic subduction zone at ca. 840-750 Ma to a continental arc setting (ages < 690 Ma), which preceded ocean closure and continental collision at the end of the Neoproterozoic.

1. Introduction

The combined use of U-Pb geochronology and $\delta^{18}\text{O}$ systematics on detrital zircons has proven to be a powerful geochemical tool to unravel the tectonic evolution of precambrian terranes (Hawkesworth & Kemp, 2006; Hawkesworth et al., 2010; Peck et al., 2001; Mojzsis et al., 2001; King et al., 1998; Covasie et al., 2005). Provenance studies are particularly interesting because it is the most effective tool to survey the inventory of source rocks that, in some cases, have either been concealed by Phanerozoic covers, or are no longer present due to extensive erosion processes. Zircon is the most widely used mineral in U-Pb geochronology and isotope geochemistry due to its common occurrence in a large variety of rocks and to its highly refractory character, remaining as a closed system with respect to almost all of its chemical components throughout its lifetime (Cherniak & Watson, 2003; Valley et al., 1994, Watson et al., 1997). As a result, in provenance studies, U-Pb ages provide reliable ages to identify the various age groups of detrital sediment sources, and $\delta^{18}\text{O}$ values provide information regarding the nature of the source rocks distinguishing crustal accretion from crustal reworking events. In other words, the combination of reliable ages and isotope tracers provides important constraints on the timescale and evolution of continental crust throughout geologic time (Hawkesworth et al., 2010). In the present study, the two-abovementioned isotope systematics are used in order to constrain the evolution of the juvenile SGA in southern part of the Neoproterozoic Mantiqueira Province, southern Brazil.

Neoproterozoic juvenile terranes have been recognized in other Pan African/Brasiliano provinces, such as the Goiás Magmatic Arc in the Tocantins Province, central Brazil (Pimentel and Fuck 1992; Laux et al., 2005; Matteini et al., 2010), and the Arabian-Nubian Shield in the East African Orogen (Stern, 1994; Morag et al., 2011; Be'eri-Shlevin et al., 2009). These terranes, along with the SGA, represent important crust formation events during the end of the Neoproterozoic. To constrain and compare their geological evolution is necessary to shed light on the tectonic processes involved in the break up of Rodinia and assembly of Gondwana (Hoffman, 1991; Cordani et al., 2003; Fuck et al. 2008).

The São Gabriel terrane is a well exposed neoproterozoic juvenile terrane in the southern part of the Mantiqueira Province (Babinski et al., 1996; Leite et al., 1998; Salmann et al., 2005 a,b,c; Hartmann et al., 2011). It represents one of the earliest neoproterozoic accretionary events in the southern end of the province, comprising the installation of an intra-oceanic subduction zone prior to its accretion to the Rio de La Plata craton, referred to as the São Gabriel event (Hartmann et al., 2000). The Cambaizinho Complex (CC) is the main focus of this study, and represents a meta-sedimentary sequence metamorphosed under greenschist to amphibolite facies conditions, in the SGA.

In this paper 177 SHRIMP and LA-ICP-MS U-Pb ages, and 81 SHRIMP-II $\delta^{18}\text{O}$ analyses on detrital zircons from four samples from the CC are discussed. Our data permitted the constraint on the lifespan of the SGA, the identification of three distinct periods of sediment supply from the arc, the potential tectonic setting of the Cambaizinho Basin (CB) from its zircon age spectrum.

2. Geological Setting

The Mantiqueira Province is one of the three large Neoproterozoic orogenic regions in Brazil (Almeida et al., 1981). It extends for nearly 3000 km from the state of Bahia, northeastern Brazil, to Uruguay, presenting regional structural trends, which are parallel to the Atlantic coast. The Mantiqueira Province is broadly divided into three major orogenic belts: Dom Feliciano (southern), Ribeira (central) and Araçuaí (northern). The Dom Feliciano Belt (DFB) resulted from the collision between the Rio de La Plata and Kalahari cratons at the end of the Neoproterozoic, at the end of the Brasiliano Cycle during the assemblage of western Gondwana (Alkmim et al., 2001; Fernandes et al., 1992; Silva et al. 2005; Hartmann et al., 2007). It presents

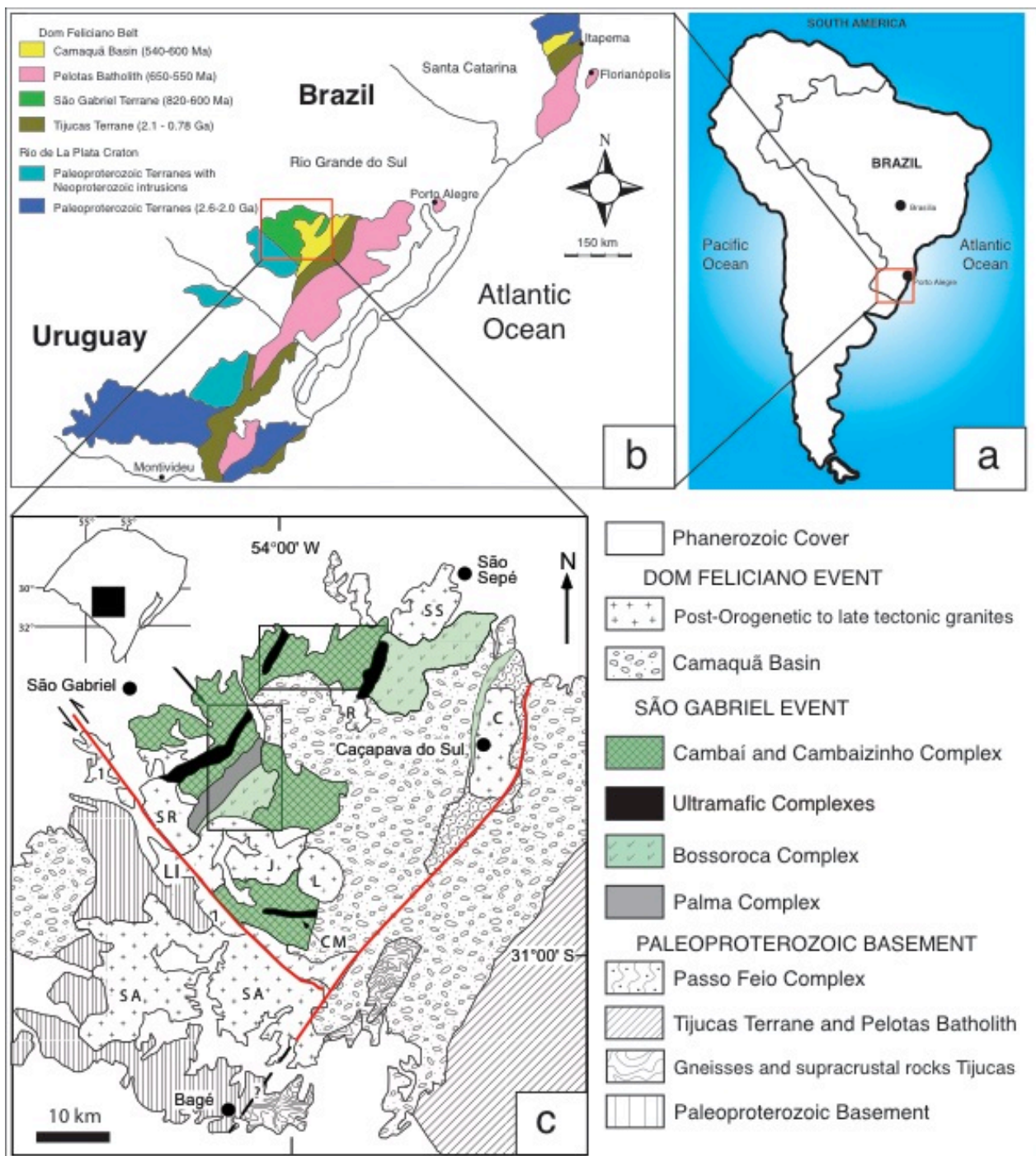


Figure 1 - (a) Regional geographic location of the area of study, (b) Geologic map of southern extent of the Mantiqueira Province, (c) geologic map of the São Gabriel Terrane; CM: Cerro da Mantiqueira Ophiolite, C: Caçapava Granite, L: Lavras Granite, SR: Santa Rita Granite, SA: Santo Afonso Granite, SS: São Sepé Granite, J: Jaguari Granite.

northeast-southwest structural trends, extending from the state of Santa Catarina, Brazil to Uruguay, with some parts being covered by the Paraná Basin (Almeida and Hasui, 1984, Basei et al., 2000) (Fig. 1b). The orogen is composed of rock associations that formed during two separate events: (i) the São Gabriel event (790-700 Ma) and (ii) the Dom Feliciano event (650-500 Ma) (Chemale et al., 1995; Hartmann et al., 2007; Silva et al., 2005). The former is related to the installation of an intra-oceanic subduction zone, and subsequent collision of the arc systems with the paleoproterozoic crust, (Hartmann et al., 2000; Babinski et al., 1996; Remus et al., 1999; Saalman et al., 2005 a, b, c) and the latter is related to the final stages of collision of the Brasiliano cycle in southern Brazil, resulting in the reworking of older archaic to paleoproterozoic crust, as well as the development of a continental magmatic arc, with a substantial volume of syn- to post-collisional magmatism (Babinski et al., 1997; Silva et al., 2005, Philipp et al., 2000, Philipp & Machado 2005).

The DFB is broadly divided into five major tectonic domains: the Taquarembó, São Gabriel, and Tijucas terranes, the Pelotas Batholith, and the Camaquã basin, representing distinct stages of the tectonic evolution of the orogenic belt (Hartmann et al., 2000, 2007; Chemale Jr., 2000; Basei et al., 2000; Silva et al. 2005 and references therein) (Fig. 1b). The Taquarembó terrane represents an exposure of the Rio de La Plata craton, with ages between 2.66 and 2.0 Ga. It comprises mainly paleoproterozoic granulitic complexes, (e.g. the Santa Maria Chico Complex), which were intruded by neoproterozoic granites. Other fragments of older continental crust are exposed throughout the fold belt. One of the most prominent of them is the Encantadas Complex, a narrow strip of Paleoproterozoic gneissic rocks exposed in the central part of the Tijucas terrane (Hartmann, 1998, Phillip et al. 2008) (Fig 1c).

The São Gabriel Terrane occupies the western portion of the DFB (Fig. 1c). The petrotectonic associations are thought to represent different tectonic environments such as: passive margin, ophiolites, volcano-sedimentary/plutonic arc sequences with juvenile character with zircon ages in the range 860-680 Ma, and positive ϵ_{Nd} values, suggesting intra-oceanic and continental arc settings (Babinski et al., 1996; Hartmann et al., 2000, 2011; Salmann et al., 2005 a,b,c; Philipp et al. 2008, 2012). There is no precise stratigraphic division of the São Gabriel Terrane, mostly due to the lack unequivocal stratigraphic relationships between the units, and of reliable geochronological data. However, the terrane can be divided into the following petrotectonic associations: (1) The Cambaí orthogneisses, (2) supracrustal rocks consisting of sedimentary and volcano-sedimentary sequences metamorphosed at amphibolite facies; comprising the

Cambaizinho, Palma, Bossoroça and Passo Feio complexes, (3) post-collisional granites, and (4) the Cerro da Mantiqueiras Ophiolite (Hartmann et al., 2000, 2007; Chemale Jr., 2000).

The Cambaí gneisses consist of metamorphosed calc-alkaline dioritic, tonalitic, trondhjemitic and granodioritic gneisses dated by U-Pb at 700-750 Ma (Hartmann et al. 2011; Babinski et al., 1996; Leite et al., 1998). Supracrustal rocks of the CC occur as xenoliths in the plutonic Cambaí Complex, and are represented by metamorphosed meta-sedimentary rocks such as schists (garnet-biotite schist, garnet-staurolite-biotite schists), and gneisses (biotite gneiss, garnet-biotite gneiss, epidote-zoisite-hornblenda-dolomite gneiss and amphibole-gneisses) (Remus, 1990; Salmann et al., 2005 a,b,c, Hartmann et al. 2011). The Bossoroça and Palma complexes, as well as the Pontas do Salso Formation are three distinct volcano-sedimentary sequences. Field relations and geochronological data suggest that the volcanic units are older than the plutonic (Philipp et al., 2012).

The Tijucas terrane is exposed to the east of the São Gabriel terrane, in the central portion of the DFB, and comprises the following tectonic units: (1) the Paleoproterozoic Encantadas Complex, (2) Porongos Complex, and (3) neoproterozoic granitic intrusions. The Encantadas Complex is composed of dioritic gneisses, tonalites, trondhjemitic, amphibolites, sienogranites and monzogranites (Jost & Bittencourt, 1980; Philipp et al., 2008). The Porongos Complex is divided into the eastern and western portions. The eastern portion consists of pelitic schist, quartzite, marble and felsic volcanics and the western portion consist of meta-pelite and quartzite interleaved with tuffs (Chemale Jr., 2000; Hartmann et al., 2003).

The Pelotas batholith is the most prominent tectonic domain of the DFB and extends for nearly 350 km in the NNE direction. The batholith is composed of a granitic-gneiss complex and six granite suites with minor occurrences of basic to intermediate rocks and of reworked paleoproterozoic basement (Philipp & Machado, 2005). Regional high-angle shear zones controlled the emplacement of the large volume of granitic bodies in the batholith. The Pelotas batholith represents the syn- to post-collisional stages of the DFB occurring between 650 and 500 Ma (Philipp et al., 2000).

The Camaquã Basin is a volcano-sedimentary succession related to the final stages of the Brasiliano cycle in the southern part of the Mantiqueira Province. The basin includes shallow marine deposits forming its lowest members, volcanic rocks in its middle members, and a continental sedimentary sequence at the top (Paim et al., 1995; Wildner et al., 2002; Sommer et

al., 2006). This is interpreted as a post-collisional succession related to strike-slip shear zones during the collapse of the DFB, occurring between 600 and 550 Ma (Oliveira et al., 2012)

3. Analytical Procedures

3.1 Sample Preparation

Zircon concentrates were extracted from 5-10 kg of rock samples. Samples were crushed in a jaw crusher to a 500 μm size, which was followed by panning. Zircon concentrates were purified using a Frantz isodynamic separator. Final purification was achieved by random picking. Zircon grains were placed in epoxy mounts, polished and cleaned with 3% nitric acid before analysis. Cathodoluminescence imaging was carried out using a scanning electron microscope at the Universidade de São Paulo (USP), Brazil.

3.2 LA-MC-ICP-MS

U-Pb zircon age determinations were carried out using a laser ablation microprobe (New Wave UP-233) coupled to a Thermo Finnigan-Neptune MC-ICP-MS at the Laboratory of Isotope Geology (LGI) of the *Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)*. Isotope data were acquired using static mode with spot size of 25 μm , frequency of 10 Hz and energy of $\sim 4\text{J}/\text{cm}^2$. Analyses were carried out in 40 cycles of 1s, with laser-induced elemental fractionation and instrumental mass discrimination corrected by the GJ-1 standard zircon, using the standard-sample bracketing technique, with the measurement of two GJ-1 analyses to every four zircon analyses. The external error was calculated after propagation of the error of the GJ-1 mean and the individual sample zircon. Data were reduced using an in-house program developed at the Isotope Geology Laboratories of UFRGS and of the *Universidade de Brasília*. Age calculations were carried out with ISOPLOT 3.0 (Ludwing, 2001).

3.3 SHRIMP

The U-Pb ages were obtained using the SHRIMP-IIe at the *Universidade de São Paulo (USP)*. The analytical procedures follow those described by Williams (1998). Four scans through the mass stations were made for each age determination. U abundance was calibrated using the SL13 standard (U=238 ppm, Williams, 1998) and $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio was calibrated using the Temora 2 standard ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age = 416.18 ± 0.33 Ma; Black et al., 2004). Decay constants used for age calculation are those recommended by Steiger & Jäger (1997). Measured ^{204}Pb was

applied for the common lead correction, and data reduction was carried out using the Squid and Isoplot programs (Ludwing, 2001). The uncertainties for the measured ratios are given at the one-sigma level. All U-Pb ages were plotted on the Concordia diagrams, but only zircon ages, which are less than 10% discordant, were used in the probability density plots.

Oxygen isotope analyses were carried out at the Research School of Earth Sciences, Australian National University using SHRIMP-II. The analytical procedures follow those described in detail by Ickert et al. (2008). Composition was made relative to Temora 2 zircon (Black et al., 2004). On Table 3 we report the internal uncertainty, and external uncertainty on each spot. The external uncertainty includes the error obtained for the standard (Temora 2) for the whole session (2.4 ‰), and are listed for 1 σ precision.

4. Samples & Results

Four amphibolite facies meta-sedimentary samples from different units within the CC were selected for analysis. A total of 171 grains were analyzed for U-Pb ages using SHRIMP-IIe, and LA-ICP-MS. All the data have been combined in the Concordia diagrams and probability density diagrams (Fig. 2), but they are reported in separate tables (Tables 1 & 2). All the ages shown on probability diagrams are $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages. Oxygen isotope analyses were made on exactly the same spot as the U-Pb. Data for $\delta^{18}\text{O}$ are reported on Table 3, and on the probability density diagrams (Fig. 3). Zircon internal structures were previously investigated with the aid of CL images (Fig. 4).

The age distribution patterns in the four units investigated are very homogeneous, and the distribution indicates a very simple provenance pattern (Fig. 2). The age populations at the 830-800 Ma and 650-550 Ma intervals are not very abundant. The largest concentration of zircon ages is that between 750 and 650 Ma, with a peak around 700Ma. No ages younger than 560 Ma or older than 850 Ma were found.

4.1 Quartz-Plagioclase-Garnet Gneiss (LLMSC01)

Sample LLMSC01 is a qtz-plg-grt gneiss composed of quartz (45%), plagioclase (35%), biotite (15%), garnet (3%), muscovite (1%), epidote (1%). The rock presents a centimeter-scale banding formed by quartz-plagioclase and biotite layers, which are interpreted as relict of the original sedimentary structures. The protolith is, most probably, an arkose. Zircon crystals are homogeneous, displaying very fine igneous oscillatory zoning typical of acid igneous rocks. All

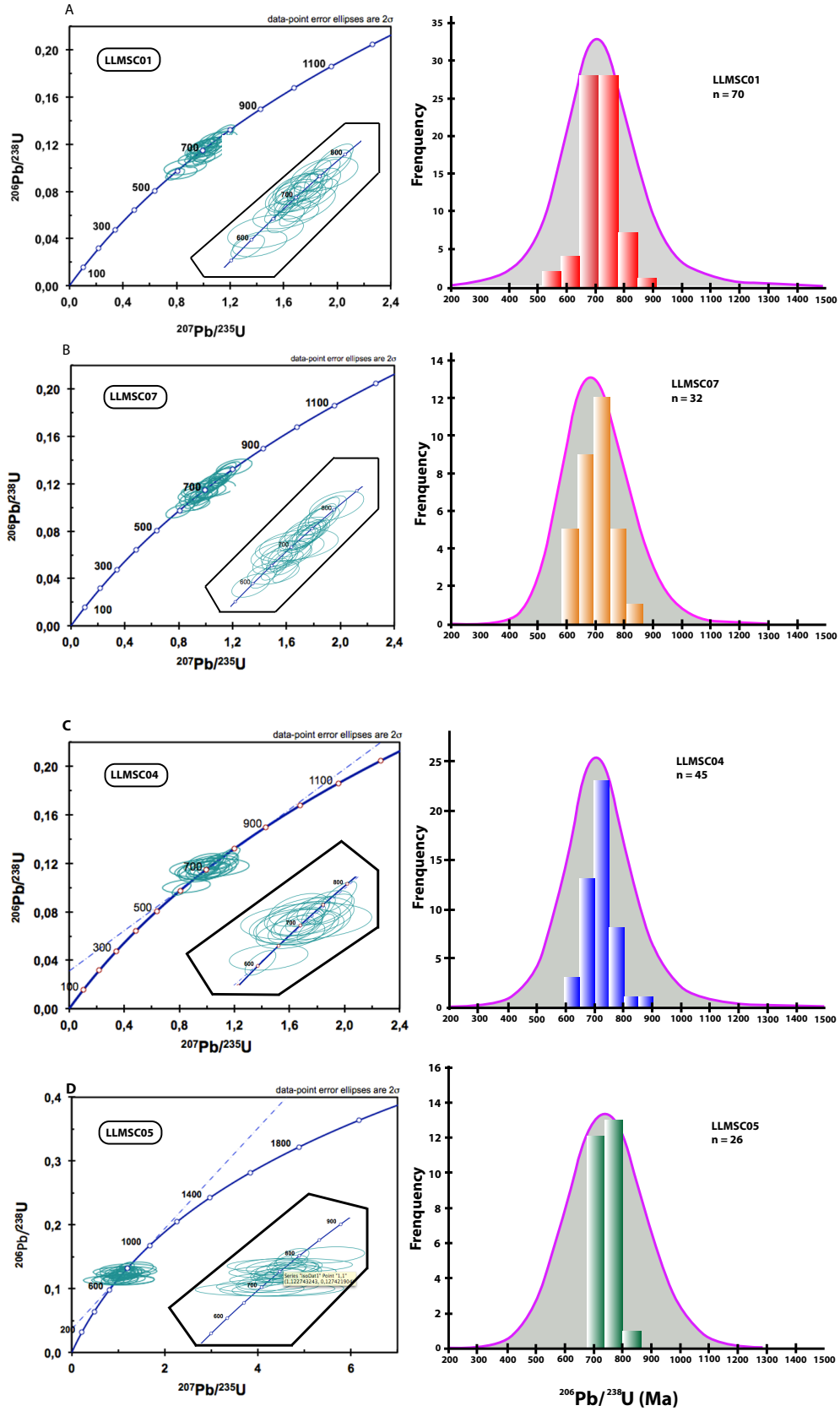


Figure 2 - Concordia diagram and probability histograms of the four samples.

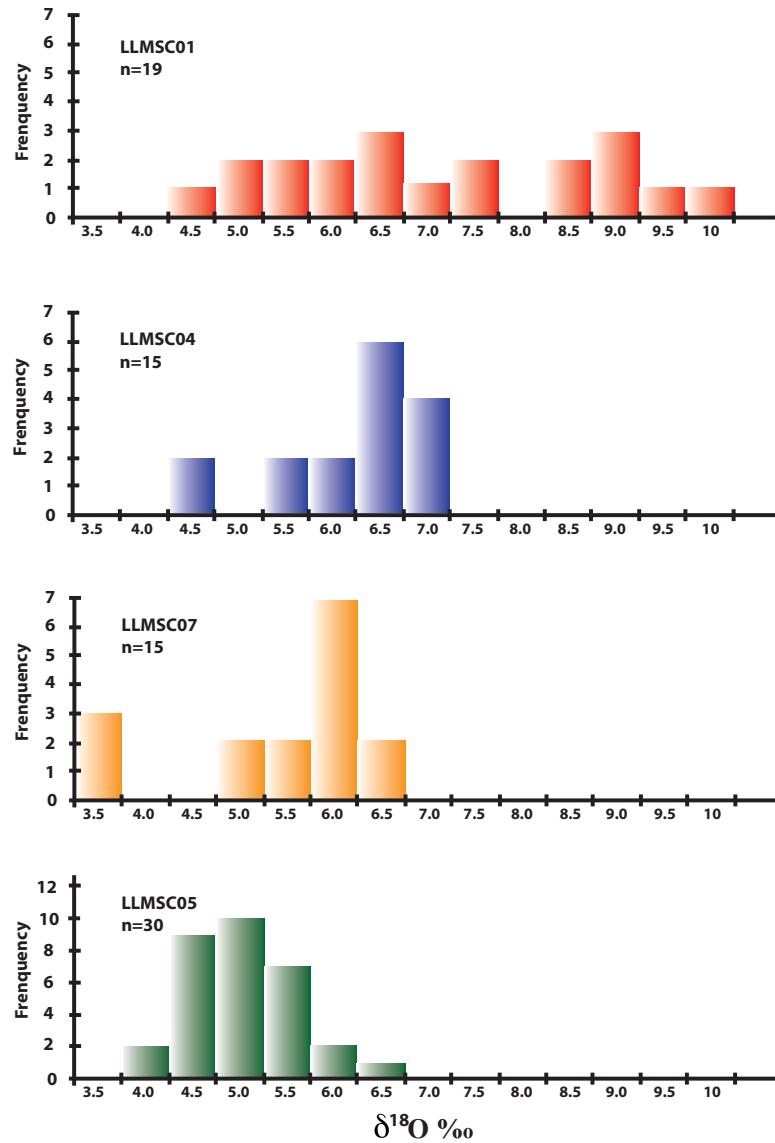


Figure 3. Probability histograms of the $\delta^{18}\text{O}$ values of the four samples.

crystals show well-preserved prismatic shapes, without obvious evidence of transport, and have aspect ratios of 2:1, ranging from 80 to 150 μm in their longest dimension. We analyzed 70 grains for U-Pb; 27 using the SHRIMP and 43 with the LA-ICP-MS. Ages ranged from 575 to 864 Ma with a large concentration around 775-650 Ma, representing 83% of the age results. Only three grains (101_ZR_57, 10.1, 26.1) are younger than 650 Ma, representing only 4% of the total population. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ratios range from 0.21 to 1.07 with only two grains (11.1 and 17.1) showing higher ratios (1.35 and 1.53 respectively). Twenty oxygen isotope analyses were carried

out on this sample. The $\delta^{18}\text{O}$ values varied considerably, ranging from 4.50 to 9.64‰. The distribution is very heterogeneous not showing a meaningful average value of $\delta^{18}\text{O}$ (Fig 3).

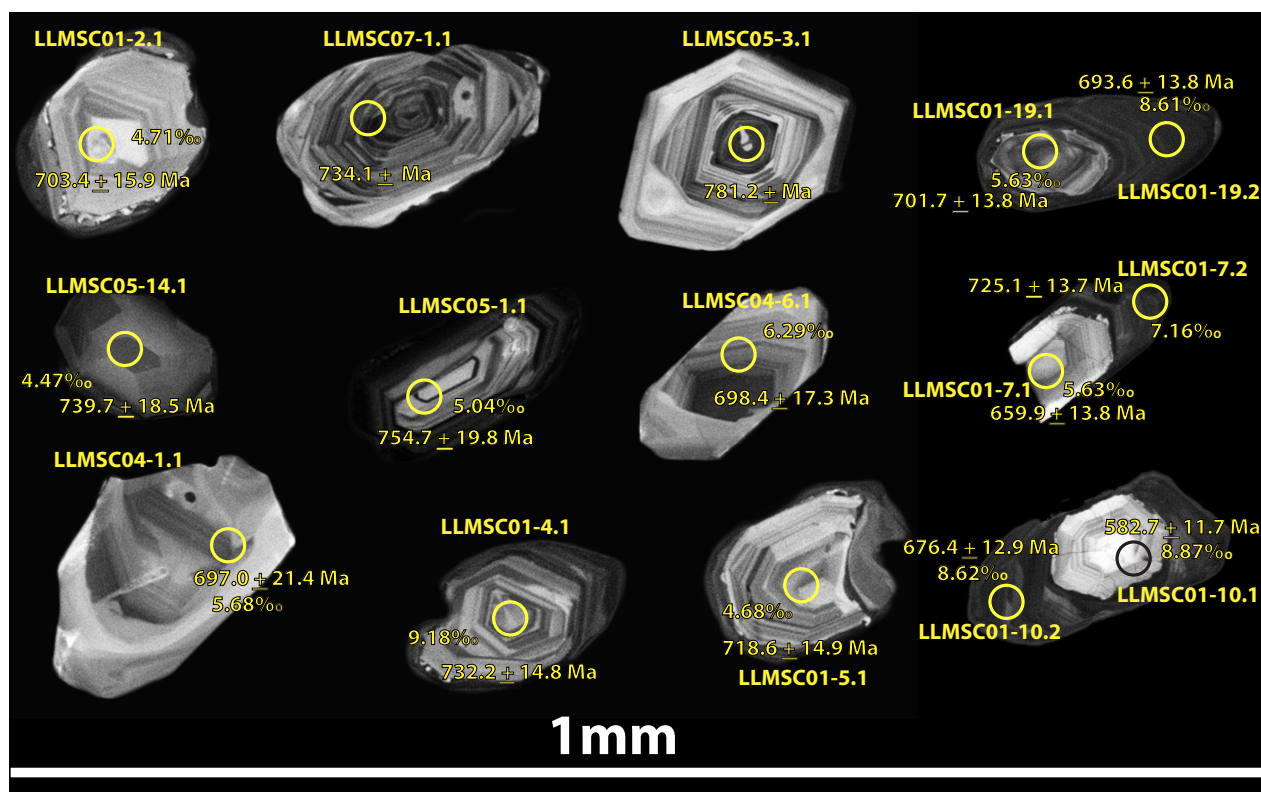


Figure. 4 Cathodoluminescent image of 12 selected zircon grains, and their respective $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ age and $\delta^{18}\text{O}$ value.

4.2 Tremolite-Hornblende-Biotite-Kyanite Gneiss (LLMSC07)

Sample LLMSC07 is a tr-hbl-bt-ky gneiss composed of quartz (30%), plagioclase (30%), tremolite-actinolite (15%), hornblende (10%), biotite (10%), tourmaline (1%), kyanite (4%). Zircon crystals are heterogeneous, rounded, with only a small proportion of them being prismatic. Most of the crystals display very fine oscillatory zoning typical of crystallization in felsic magmas. Zircon grains presenting zonation patterns which are typical of basic rocks are also observed, but in a much smaller proportion. Thirty-two grains were analyzed for U-Pb ages using the SHRIMP. Ages ranged from ca. 595 to 811 Ma, with a strong concentration of ages within the interval between 750 and 650 Ma. Only 15% of the ages are younger than 650 Ma. $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ values range from 1.27 to 0.22, Fifteen grains from this sample were selected for $\delta^{18}\text{O}$ analyses. Values vary from 2.95 to 6.44‰. Approximately 50% of the analyses fell within the interval between 5.00 and 6.00 ‰.

4.3 Zoisite-Epidote-Tremolite-Actinolite-Hornblend Gneiss (LLMSC04)

Sample LLMSC04 is a calc-silicate gneiss with Ca-Mg-Fe-Al bearing silicates. This rock is made up of tremolite (15%), actinolite (20%), hornblende (20%), epidote (30%), zoisite (10%), dolomite (2%), quartz (2%), muscovite (1%). In thin section, the rock displays centimetric banding alternating Ca-Fe-amphibole-rich bands with and epidote-zoisite-dolomite bands. The protolith is, most probably, an impure dolomite/limestone or a lime-rich mudstone. Zircon crystals of this sample are from 80 to 180 μm long, with a very few of them reaching 250 μm . Most of the grains display very fine overgrowths; a few of them display more complex textures. Forty-five grains were analyzed for U-Pb ages; 21 using the SHRIMP and 24 using the LA-ICP-MS. Ages ranged from ca. 607 to 863 Ma, with the most important concentration of ages between 800 and 650 Ma. Only two grains (13.1 and 14.1) presented ages younger than 650 Ma, representing 4 % of the detrital zircon population in this sample. Fifteen oxygen isotope analyses were carried out. The $\delta^{18}\text{O}$ values varied from 4.35 to 6.99 ‰ and 65% of the values were within the interval between 6.00 and 7.00‰.

4.4 Garnet-Biotite-Quartz-Tremolite-Plagioclase-Hornblende Gneiss (LLMSC05)

Sample LLMSC05 is a grt-bt-qz-tr-plag-hbl gneiss composed of hornblende (30%), tremolite (15%), plagioclase (30%), quartz (15%), biotite (10%), garnet (5%), dolomite (3%). In thin section the rock displays centimetric banding of felsic (qtz+plg) and mafic (hbl+tr) minerals. Due to its high proportion of amphibole+plagioclase, the presence of quartz, garnet and dolomite it is likely that this is a para-amphibolite. Zircons from this unit showed two distinct populations; (1) small 50 to 100 μm long grains with very fine igneous oscillatory zoning, and (2) larger grains ranging from 100 to 200 μm without zonation or overgrowths. Regardless of their size, both populations present rounded shapes. Twenty-eight grains were analyzed for U-Pb using the SHRIMP. Ages ranged from 693 to 800 Ma, with an important concentration of ages within the interval between 700 Ma and 775 Ma. Ages younger than 693 Ma are not observed, and only one grain is older than 800 Ma (Fig. 2). $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ ranged from 0.90 to 0.16. Twenty-nine oxygen isotope analyses were carried out on this sample. Values ranged from 3.95 to 6.25‰, with 65% of the values falling within the range 4.50 to 5.50‰, displaying, therefore, a clear juvenile derivation (Fig 3).

5. Discussion

5.1 *The timespan of the arc*

The analyses of 171 zircon grains from the meta-sedimentary sequences of the CC suggest that they have been entirely derived from the erosion of the SGA and yield a reliable constraint on the lifespan of the arc itself. Although only one prominent age group is identified in the U-Pb age data set (Fig. 2), this age group might be sub-divided into different sub-groups, revealing the unfolding of the magmatic events in the arc and other tectonic events in its surroundings.

As described in previous sections, the oldest zircon age group recognized in this data set is approximately 840 Ma. Even though zircons of this age comprise a very small group (10 grains), it provides a good age estimate for the initial stages of magmatism in the SGA. The most likely reason for the small abundance of zircon grains with this age is that large volumes of basaltic rocks mark the immature stages of evolution of intra-oceanic arcs. Therefore, it is expected that the amount of zircons produced by magmas during those initial stages are small. Thus it is suggested here that the installation of the SGA started at ca. 840 Ma, in an intra-oceanic setting. However, Leite et al. (1998) dated a dioritic gneiss, exposed to the south of Lavras, at ca. 879 Ma. For some time, the age of this dioritic gneiss was controversial due to its age discrepancy with respect to other younger rock units of the São Gabriel Terrane, for example the Cambaí gneisses (ca. 735-718 Ma, Hartmann et al., 2011). Some authors regarded this age as the onset of the initial stages of the SGA.

The most abundant detrital zircon population has ages within the range of 750-650 Ma, with a peak around 700 Ma in all samples investigated. Due to the large number of ages found in this time interval we propose it to be the peak of magmatism within the SGA. This suggests, therefore, that this time interval also represents the mature stages of the arc, during which great volumes of zircon-bearing magmas, with great preservation potential, are produced and eroded from the arc.

Another prominent age group found in our data set are zircons younger than 640 Ma. Although there is a considerable amount of zircons in this age range, ascribing geological significance to this age group is not straightforward. The assumption that this age group represents a separate phase in the evolution of the arc is at first equivocal. The reason for this is that the final stages of the Brasiliano collage, in the DFB took place at ca. 630-640 Ma (Silva et al., 2005), represented by a regional metamorphism of greenschist to amphibolite facies. A more

cautious interpretation is that this age group might represent varied and small degrees of Pb-loss, yielding younger ages. As a result, a maximum depositional age for the Cambaizinho Basin (CB) is hard to establish, seeing that the younger zircons are probably affected by post-crystallization events. Therefore, further investigation is needed to understand the age of sedimentation. Nevertheless, the present provenance study suggests that sedimentation, deformation and metamorphism, at least for part of the CC, took place in a very short time interval at the end of the Neoproterozoic

5.2 The sediment sources of the Cambaizinho Basin

In order to understand how $\delta^{18}\text{O}$ values of detrital zircons from the CC varied, and ultimately, to obtain a better picture of the dynamics of magma production within the arc as a function of time, U-Pb ages were plotted against $\delta^{18}\text{O}$ values, (Fig. 5). The distribution of U-Pb ages and corresponding $\delta^{18}\text{O}$ values indicates that there is a progressive increase in $\delta^{18}\text{O}$ values with decreasing ages. Zircons of the oldest group, with ages between 800 and 750 Ma, have typical juvenile, mantle-derived oxygen isotope signature with $\delta^{18}\text{O}$ values varying between 3.2 to 5.5 ‰. This period is characterized, therefore, by a source, which is strictly, mantle-derived without any continental contribution, which is compatible with an intra-oceanic island arc source. Therefore, we interpret this period as the initial stages of the arc. The following age group (750-700 Ma) has $\delta^{18}\text{O}$ values from 4.0 to 9.4 ‰. As discussed above, this period is interpreted as the peak of magmatism within the arc and it seems to have included both mantle and crustal-derived magmas. This age group might, therefore, represent the installation of a continental magmatic arc, which could also account for the large volume for zircons with both juvenile and crustal signatures. Nevertheless, there is a dominance of juvenile over continental ones. The youngest age group (690-660 Ma), presents $\delta^{18}\text{O}$ values between 6.0 and 9.4 ‰. In this time period, continental-derived rocks are the main source of sediments, and mantle $\delta^{18}\text{O}$ values are not observed.

The overall interpretation of these three distinct age groups of sediment supply is that they reveal the progressive evolution of the SGA; starting at 840-800 Ma with the installation of an intra-oceanic primitive island arc, with sediments having a strict mantle-derived signature to a continental active margin at 660 Ma, with sediments showing a predominance of a continental geochemical signature.

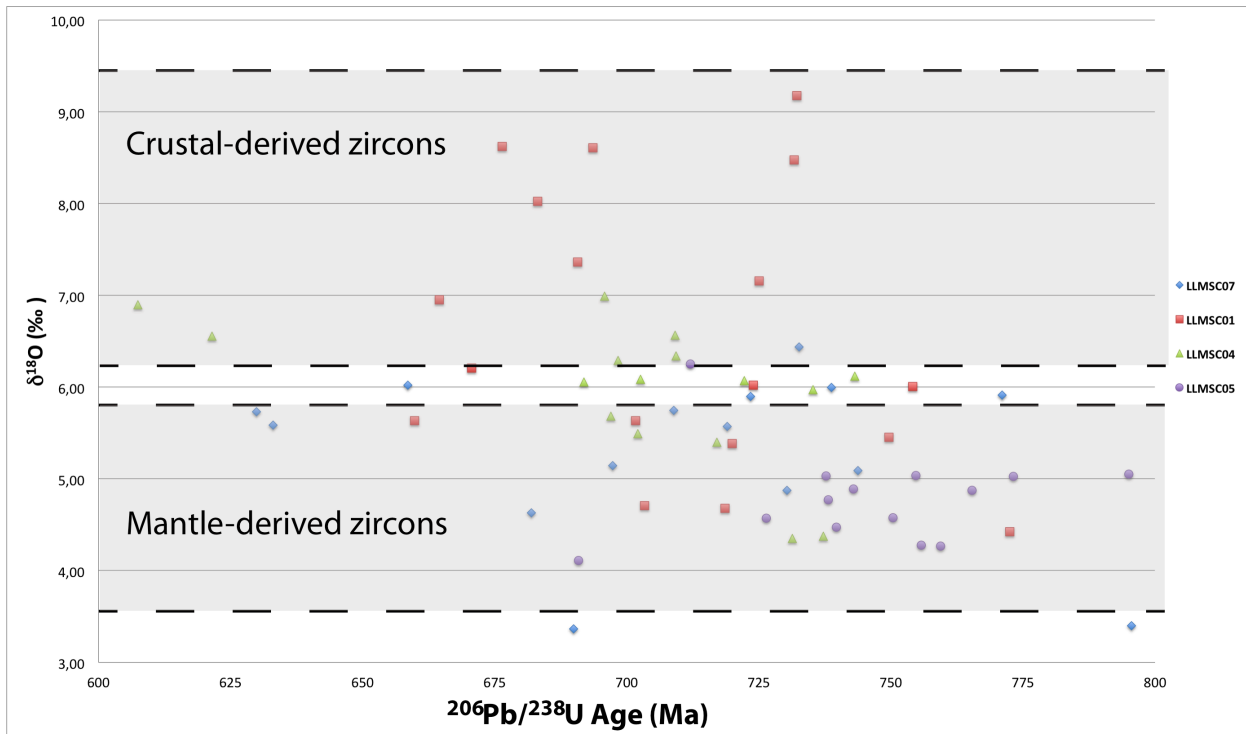


Figure 5 - U-Pb ages versus $\delta^{18}O$ values.

5.3 The tectonic setting of the Cambaizinho Basin

Zircon is an important part of the clastic sedimentary record. Therefore, the overall spread of detrital zircon ages has been advocated as a powerful proxy for interpreting the tectonic setting of sedimentary basins (Cawood et al., 2012). The interplay between available sources for incorporation into the basinal-strata and erosion process greatly influence the zircon age spectra. In Fig. 5 the source of the sediments for the Cambaizinho sedimentary rocks are recognized. As discussed in previous sections, in all samples the U-Pb ages ranged from approximately 840 to 600 Ma, yielding an overall and fairly homogeneous neoproterozoic age group, suggesting that the original sediments from the CB derived directly from the erosion of the arc. This rather curious fact provides an important insight regarding the tectonic setting of the original sedimentary basin of the CC. It is clear that the basin formed during the final stages of evolution of the SGA as is formed only by detrital material derived from the neoproterozoic arc. In addition, the Th/U ratios in the data set presented are higher than 0.1, meaning that most zircon grains are of igneous origin. Moreover, detrital zircon contributions from the paleocontinents involved (e.g. Rio de la Plata), are not recognized. These observations have important implications for the sedimentary framework of the CB. Most likely the tectonic setting of the

basin was within the vicinity of a convergent margin, where a great deal of continuous magmatic activity took place. Therefore the CB might have represented a fore-arc/back arc or foreland basin, resulting in a rather narrow range of the zircon age spectrum.

6. Conclusions

The SHRIMP and LA-ICPMS U-Pb ages of detrital zircons from the CC helped to constrain the lifespan of the Neoproterozoic SGA, in the southern part of the Mantiqueira Province. The first stages of the arc took place at ca. 840 Ma, which is demonstrated by a small sub-group of ages recognized in the four samples investigated. The peak of the magmatism in the arc took place at ca. 750-700 Ma, which is revealed by the large abundance of detrital zircons in the probability density diagrams. Establishing the maximum depositional age for the CB seems difficult at this point, due to the probable Pb-loss affecting the < 640 Ma zircons, and further investigation is required. The combined use of U-Pb and $\delta^{18}\text{O}$ data graph allowed the recognition of three distinct age groups of sediment sources, with different petrological nature. The oldest between 800 and 750 Ma have $\delta^{18}\text{O}$ values between 3.2 to 5.5 ‰ suggesting a juvenile source of the original sediments. The age group between ca. 750 and 700 Ma, displays $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from 4.0 to 9.4 ‰. This period is regarded as the peak of magmatism within the arc. The youngest age group is that of 690-660 Ma, for which $\delta^{18}\text{O}$ values range between 6.0 and 9.4 ‰. For this age group, therefore, continental crust-derived rocks are the main source of sediments; no mantle $\delta^{18}\text{O}$ values were observed. As a consequence, these three distinct age groups reveal a progressive evolution of the arc from a intra-oceanic active margin to a continental active margin between ca. 840 Ma and 650 Ma. The spread of U-Pb zircon ages of the CC indicates a rather homogeneous neoproterozoic source, with Th/U greater than 0.1. Therefore, the basin is most likely a syn-orogenic basin and a fore-arc setting may be suggested.

7. References

- Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: clues from the São Francisco Craton region, Brazil. *Geology* 29, 319–322.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. 1981. Brazilian Structural Provinces: An introduction. *Earth Science Reviews* 17, 1-29.

- Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., Silva, L.C. 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in Southern Brazil. *Geology* 24, 439-442.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., Silva, L.C. 1997. U-Pb and Sm-Nd geochronology of the Neoproterozoic Granitic-Gneissic Dom Feliciano belt, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 10, 263-274
- Basei, M.A.S., Siga Jr., O., Masquelin, H., Harara, O.M., Reis Neto, J.M. Preciozzi Porta, F. 2000. The Dom Feliciano Belt and the Rio de La Plata Craton: Tectonic evolution and correlation with similar provinces of the southwestern Africa. In Cordani, U.G., Milani, E.J. Thomaz Filho, A. Campos, D.A. (Eds), *International Geological Congress*, 31, 2000. Tectonic Evolution of South America, Brazil, 311-334.
- Be'eri-Shlevin, Y., Katzir, Y., Whitehouse, M. 2009. Post-collisional tectonomagmatic evolution in the northern Arabian-Nubian Shield: time constraints from ion-probe U-Pb dating of zircon. *Journal of the Geological Society* 166, 71-85.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., Davis, D.W., Valley, J.W., Mundi, R., Campbell, I.H., Korsch, R.J., Williams, I.S., Foudoulis, C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircons standards. *Chemical Geology* 205, 115-140.
- Cawood, P.A., Hawkesworth, C.J., Dhuime, B. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology* 40, 875-878.
- Chemale Jr., F., 2000. Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*, Editora UFRGS, Porto Alegre, pp. 13–52.
- Chemale Jr., F. Hartmann, L.A., Silva, L.C. 1995. Stratigraphy and Tectonism of Brasiliano Cycle in Southern Brazil. *Commun. Geol. Survey of Namibia* 10, 151-166.
- Cherniak, D.J., Watson, E.B. 2003. Diffusion in Zircon. In Hanchar, J.M. & Hoskin, P.W.O (Eds), *Zircon, Rev. Mine. Geoch. Vol. 53*, 113-144.
- Cordani, U.G., Brito-Neves, B.B., D'Agrella-Filho, M.S. 2003. From Rodinia to Gondwana: A review of the available evidence from South America. *Gondwana Research* 6, 275-283.
- Covasie, A.J., Valley, J.W., Wilde, S.A., E.I.M.F. 2005. Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4400-3900 Ma detrital zircon: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 663-681.
- Fernandes, L.A.D., Tommasi, A., Porcher, C.C. 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano belt: A reappraisal. *Journal of South American Earth Sciences* 5, 77-96.
- Fuck, R.A., Brito Neves, B.B., Schobbenhaus, C. 2008. Rodinia Descendants in South America. *Precambrian Research* 160, 108-126.

- Hartmann, L.A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil – Geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico granulites. *Gondwana Research* 1, 331-341.
- Hartmann, L.A., Bitencourt, M.F., Santos, J.O., McNaughton, N., Rivera, C.B., Betiollo, L. 2003. Prolonged paleoproterozoic magmatic participation in the Neoproterozoic Dom Feliciano Belt, Santa Catarina, Brazil, based on zircon U-Pb SHRIMP geochronology. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 477-492.
- Hartmann, L.A., Chemale Jr., F., Philipp, R.P., 2007. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano. In: Iannuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), 50 Anos de Geologia: Instituto de Geociências, Porto Alegre, 97–123.
- Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., Silva, L.C., Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution of southern Brazil. *Australian Journal of Earth Sciences* 47, 829–843.
- Hartmann, L.A. Philipp, R.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J. 2011. Time frame of the 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny Southern Brazilian shield. *Gondwana Research* 19, 84-99.
- Hawkesworth, C.J., Dhuime, B., Pietranik, A.B., Cawood, P.A., Kemp, A.I. 2010. The generation and evolution of the continental crust. *Journal of Geological Society* 167, 229-248.
- Hawkesworth, C.J., Kemp, A.I.S. 2006. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution. *Chemical Geology* 226, 144-162.
- Hoffman, P.F. 1991. Did the breakout of Laurentia turn Gondwana inside-out? *Science* 252, 1409-1412.
- Ickert, R.B., Hiess, J., Williams, I.S., Holden, P., Ireland, T.R., Lanc, P., Schram, N., Foster, J.J., Clement, S.W. 2008. Determining high precision, in situ, oxygen isotope ratios with a SHRIMP-II: Analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites. *Chemical Geology* 257, 114-128.
- Jost, H., Bittencourt, M.F. 1980. Estratigrafia e tectonica de uma fração da faixa de dobramentos Tijucas no Rio Grande do Sul. *Acta Geologica Leopoldinense* 11, 27-59.
- King, E.M., Valley, J.W., Davis, D.W., and Edwards, G.R. 1998. Oxygen isotoperatios of Archean plutonic zircons from granite greenstone belts of the Superior Province: indicator of magmatic source. *Precambrian Research* 92, 365–387.
- Laux, J.H., Pimentel, M.M., Dantas, E.L., Armstrong, R., Junges, S.L. 2005. Two Neoproterozoic crustal accretion events in the Brasilia belt, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 18, 183-198.
- Leite, J.A.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Chemale Jr., F. 1998. SHRIMP U/Pb zircon geochronology of Neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *International Geology Reviews* 40, 688–705.

- Ludwig, K.R., 2001. Squid 1.02: A User Manual: Berkeley Geochronological Center Special Publication, 2. 19 pp.
- Matteini, M., Junges, S.L., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Bühn, B. 2010. In situ zircon U-Pb and Lu-Hf isotope systematic on magmatic rocks: Insights on the crustal evolution of the Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc, Brasilia Belt, central Brazil. *Gondwana Research* 17, 1-12.
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M., Pidgeon, R. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* 409, 178-180.
- Morag, N., Avigad, A., Gerdes, A., Belousova, E., Harlavan, Y. 2011. Crustal evolution and recycling in the northern Arabian-Nubian Shield: New perspectives from zircon Lu-Hf and U-Pb systematics. *Precambrian Research* 186, 101-116.
- Oliveira, C.H.E., Chemale Jr., F., Jelinek, A.R., Philipp, R.P., Bicca, M.M. 2012. U-Pb and Lu-Hf isotopes applied to late to post-orogenic transtensional basin of the Dom Feliciano Belt, Brazil. (Subm) *Precambrian Research*.
- Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R. 1995. Stratigraphic framework and depositional systems of the Camaquã Basin (upper Vendian to Lower Ordovician) of southern Brazil (abst) Centennial Conference 1895-1995, university of Stellenbosch, 35-37.
- Peck, W. Valley, J.W., Graham, C.M. 2003. Slow oxygen diffusion rates in igneous zircons from metamorphic rocks. *American Mineralogist* 88, 1003 – 1014.
- Peck, W. Valley, J.W., Wilde, S.A., Graham, C.M. 2001. Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3.3 to 4.4 zircons: Ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust and oceans in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4215 - 4229.
- Philipp, R.P., Bittencourt, M.F., Junges, S.L. 2012. Nd isotopic study of the Neoproterozoic Vila Nova Arc, south Brazil: implications for evolution of the São Gabriel Belt. *International Geology Review*, subm.
- Philipp, R.P., Lusa, M., Nardi, L.V.S. 2008. Geochemistry and petrology of dioritic, tonalitic and trondhjemitic gneisses from the Encantada Complex, Santana da Boa Vista, southernmost Brazil: A Paleoproterozoic continental-arc magmatism. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 80, 735-748.
- Philipp, R.P. & Machado, R. 2005. The Neoproterozoic to Cambrian Granitic Magmatism of Pelotas Batholith, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 19, 461-478.
- Philipp, R.P. Nardi, L.V.S. & Bittencourt, M.F. 2000. O Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul. In: Holz, M. & De Ros, F.F. (Ed.). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CIGO, Instituto de Geociências, UFRGS. p.133-160.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A. 1992. Neoproterozoic crustal accretion in central Brazil. *Geology* 20, 375-379.

- Remus, R.M.D. 1990. Geologia e Geoquímica do Complexo Cambaizinho, São Gabriel, RS. Instituto de Geociencias, UFRGS, Porto Alegre, MsC thesis, 267.
- Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Koppe, J.C., Fletcher, I.R., Groves, D.I., Pinto, V.M., 1999. Gold in the Neoproterozoic juvenile Bossoroca volcanic arc of southernmost Brazil: isotopic constraints on timing and sources. *Journal of South American Earth Sciences* 12, 349–366.
- Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2005a. Tectonic evolution of two contrasting schist belts in southernmost Brazil: a plate tectonic model for the Brasiliano Orogeny. *International Geology Review* 47, 1234–1259.
- Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., Koester, E., Conceição, R.V., 2005b. Sm–Nd isotope geochemistry of metamorphic volcano-sedimentary successions in the São Gabriel belt, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the La Plata Craton. *Precambrian Research* 136, 159–175.
- Saalmann, K., Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., 2005c. Geochemistry and crustal evolution of volcano-sedimentary successions and orthogneisses in the São Gabriel belt, southernmost Brazil — relics of Neoproterozoic magmatic arcs. *Gondwana Research* 8, 143–162.
- Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R. 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: a zircon-based U–Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan African systems of orogens. *Precambrian Research* 136, 203–240.
- Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waicher, B.L. 2006. The evolution of the Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: Shoshonitic, high-k tholeiitic and silica-saturated, sodic alkaline volcanism in post-collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573–589.
- Steiger., R.H., Jäger, E. 1997. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 36, 359–362.
- Stern, R. 1994. Arc assembly and continental collision in the Neoproterozoic east African Orogen: Implications for the consolidation of Gondwanaland. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 22, 319–351.
- Valley, J. W., Chiarenzelli, J. R. & McLelland, J. M. 1994. Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth Planetary Science Letters* 126, 187–206.
- Watson, E.B. and Cherniak, D.J. 1997. Oxygen diffusion in zircon. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 527–544.
- Wildner, W., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Sommer, C.A. 2002. Volcanic cycles and setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession I southern Brazil: Characteristics of post-collisional magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal research*, 118, pp 261–283.

Williams, Ian S. 1998. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In McKibben, M. A., Shanks III, W. C., and Ridley, W. I. (eds.): Applications of microanalytical techniques to understanding mineralizing processes. *Reviews in Economic Geology* 7. 1-35.

Conclusões

As idades SHRIMP e LA-ICPMS U-Pb em zircões detríticos do Complexo Cambaizinho auxiliaram na determinação do intervalo de tempo de evolução do arco neoproterozóico de São Gabriel. As primeiras fases de formação do arco tiveram início há ca. 840 Ma, o que é demonstrado por um pequeno subgrupo de idades reconhecidos nas quatro amostras investigadas. O pico do magmatismo no arco ocorreu entre ca. 750-700 Ma, o que é revelado pela grande abundância de zircões detríticos nos diagramas de densidade de probabilidade. Nesse momento, a determinação da idade máxima de deposição dos sedimentos originais do Complexo Cambaizinho ainda é incerta devido à provável perda de Pb afetando os zircões mais jovens que 640 Ma, e estudos adicionais são necessários. A combinação de dados U-Pb e dados de $\delta^{18}\text{O}$ permitiu o reconhecimento de três grupos distintos de fontes de sedimentos, com naturezas petrológicas distintas. As idades mais antigas, entre 840 e 750 Ma, têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 3,2 a 5,5‰ sugerindo uma fonte juvenil das fontes dos sedimentos originais. O grupo entre ca. 750 e 700 Ma, exibe valores $\delta^{18}\text{O}$ variando de 4,0 a 9,4‰. Este período é considerado como o pico do magmatismo do arco. O grupo mais jovem é de 690-660 Ma, para o qual os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam entre 6,0 e 9,4‰. Para esse grupo se pode sugerir alguma contribuição de rochas-fonte derivadas de retrabalhamento de crosta continental e formam a principal fonte de sedimentos. Nenhum valor de $\delta^{18}\text{O}$ tipicamente do manto foi observado nesse grupo. Como consequência, esses três grupos distintos revelam uma evolução progressiva do arco de um arco intra-oceânico para uma margem continental ativa no período compreendido entre ca. 840 Ma e 650 Ma. A distribuição das idades U-Pb dos zircões detríticos do Complexo Cambaizinho indica uma fonte bastante homogênea, de idade neoproterozóica, com razões Th/U superiores a 0,1. Portanto, o ambiente tectônico mais provável é o de uma bacia sin-orogênica, mais provavelmente uma bacia de ante-arco.

Referências

- Ahrens, L.H. 1955. Implications of the Rhodesia age pattern. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 8, 1-15.
- Alkmim, F.F., Marshak, S., Fonseca, M.A., 2001. Assembling West Gondwana in the Neoproterozoic: clues from the São Francisco Craton region, Brazil. *Geology* 29, 319–322.
- Allègre, C.J. 2008. *Isotope Geology*. Cambridge University Press. London. 512p.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A. 1981. Brazilian Structural Provinces: An introduction. *Earth Science Reviews* 17, 1-29.
- Anderson, T. 2005. Detrital zircons as tracers of sedimentary provenance: limiting conditions from statistic and numerical simulation. *Chemical Geology* 216, 249-270.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., Silva, L.C. 1996. Juvenile accretion at 750-700 Ma in Southern Brazil. *Geology* 24, 439-442.
- Babinski, M., Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Van Schmus, W.R., Silva, L.C. 1997. U-Pb and Sm-Nd geochronology of the Neoproterozoic Granitic-Gneissic Dom Feliciano belt, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 10, 263-274
- Basei, M.A.S., Siga Jr., O., Masquelin, H., Harara, O.M., Reis Neto, J.M. Preciozzi Porta, F. 2000. The Dom Feliciano Belt and the Rio de La Plata Craton: Tectonic evolution and correlation with similar provinces of the southwesten Africa. In Cordani, U.G., Milani, E.J. Thomaz Filho, A. Campos, D.A. (Eds), *International Geological Congress, 31, 2000. Tectonic Evolution of South America, Brazil*, 311-334.
- Be'eri-Shlevin, Y., Katzir, Y., Whitehouse, M. 2009. Post-collisional tectonomagmatic evolution in the northern Arabian-Nubian Shield: time constraints from ion-probe U-Pb dating of zircon. *Journal of the Geological Society* 166, 71-85.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Allen, C.M., Davis, D.W., Valley, J.W., Mundi, R., Campbell, I.H., Korsch, R.J., Williams, I.S., Foudoulis, C. 2004. Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircons standards. *Chemical Geology* 205, 115-140.
- Cavosie, A.J., Valley, J.W., Wilde, S.A. 2006. Correlated microanalysis of zircon: Trace elemento, detla O-18, and U-Th-Pb isotopic composition on the igneous origin of complex > 3900 Ma detrital zircon grains. *Geochimica Et Chosmochimica Acta* 70, 5601-5616.

- Cawood, P.A., Hawkesworth, C.J., Dhuime, B. 2012. Detrital zircon record and tectonic setting. *Geology* 40, 875-878.
- Cawood, P.A., Nemchin, A.A., Smith, M., Lewy, S. 2003. Source of Dalradian Supergroup constrained by U-Pb dating of detrital zircon and implication for the East Laurentian margin. *Journal of the Geological Society* 160, 231-246.
- Cawood, P.A., Nemchin, A.A., Strachan, R.A., Prave, A.R., Krabbendam, M. 2007. Sedimentary basin and detrital zircon record along East Laurentia and Baltica during assembly and breakup of Rodinia. *Journal of the Geological Society* 164, 257-275.
- Chemale Jr., F., 2000. Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In Holz, M., De Ros, L.F. (Eds.), *Geologia do Rio Grande do Sul*, Editora UFRGS, Porto Alegre, pp. 13–52.
- Chemale Jr., F., Hartmann, L.A., Silva, L.C. 1995. Stratigraphy and Tectonism of Brasiliano Cycle in Southern Brazil. *Commun. Geol. Survey of Namibia* 10, 151-166.
- Cherniak, D.J., Watson, E.B. 2003. Diffusion in Zircon. In Hanchar, J.M. & Hoskin, P.W.O (Eds), *Zircon, Rev. Mine. Geoch. Vol. 53*, 113-144.
- Clement, S., Compston, W., Newstead, G. 1997. Design of a large, high resolution Ion Microprobe. International Conference on S.I.M.S. and ion microprobes, Muenster, Germany.
- Cordani, U.G., Brito-Neves, B.B., D'Agrella-Filho, M.S. 2003. From Rodinia to Gondwana: A review of the available evidence from South America. *Gondwana Research* 6, 275-283.
- Corfu, F., Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., Kinny, P. 2003. Atlas of Zircon Textures. In Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 53, Washington, USA.
- Criss, R. 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*. Oxford University Press, New York, USA. 254p.
- Covasio, A.J., Valley, J.W., Wilde, S.A., E.I.M.F. 2005. Magmatic $\delta^{18}\text{O}$ in 4400-3900 Ma detrital zircon: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 663-681.
- Dickin, A.P. 2005. *Radiogenic Isotope Geology*, 2^o edi. Cambridge University Press. London. 512p.
- Dodson, M.H., Compston, W., Williams, I.S., Wilson, J.F. 1988. A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments. *Journal of the Geological Society* 145, 977-983.
- Downard, K. 2004. *Mass Spectrometry: A foundation Course*. Royal Society of Chemistry, London.
- Faure, G. Mensing. T.M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*, 3^o Edi. John Willey. New Jersey. 897p.

- Fernandes, L.A.D., Tommasi, A., Porcher, C.C. 1992. Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano belt: A reappraisal. *Journal of South American Earth Sciences* 5, 77-96.
- Fuck, R.A., Brito Neves, B.B., Schobbenhaus, C. 2008. Rodinia Descendants in South America. *Precambrian Research* 160, 108-126.
- Goldrich, S.S., Mudrey, M.G. 1972. Dilatancy model for discordant U-Pb zircon ages. In: Tugarinov (ed) *Constitutions to recent geochemistry and analytical chemistry*. Moscow.
- Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., 2003. Zircon, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol 53.
- Hartmann, L.A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil – Geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico granulites. *Gondwana Research* 1, 331-341.
- Hartmann, L.A., Bitencourt, M.F., Santos, J.O., McNaughton, N., Rivera, C.B., Bettiollo, L. 2003. Prolonged paleoproterozoic magmatic participation in the Neoproterozoic Dom Feliciano Belt, Santa Catarina, Brazil, based on zircon U-Pb SHRIMP geochronology. *Journal of South American Earth Sciences* 16, 477-492.
- Hartmann, L.A., Chemale Jr., F., Philipp, R.P., 2007. Evolução geotectônica do Rio Grande do Sul no Pré-Cambriano. In: Iannuzzi, R., Frantz, J.C. (Eds.), *50 Anos de Geologia: Instituto de Geociências, Porto Alegre*, 97–123.
- Hartmann, L.A., Leite, J.A.D., Silva, L.C., Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Groves, D.I., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Advances in SHRIMP geochronology and their impact on understanding the tectonic and metallogenic evolution of southern Brazil. *Australian Journal of Earth Sciences* 47, 829–843.
- Hartmann, L.A., Philipp, R.P., Santos, J.O.S., McNaughton, N.J. 2011. Time frame of the 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel orogeny Southern Brazilian shield. *Gondwana Research* 19, 84-99.
- Hawkesworth, C.J., Cawood, P., Kemp, T., Storey, C., Dhuime, B. 2009. A matter of preservation. *Science* 323, 49-50.
- Hawkesworth, C.J., Dhuime, B., Pietranik, A.B., Cawood, P.A., Kemp, A.I. 2010. The generation and evolution of the continental crust. *Journal of Geological Society* 167, 229-248.
- Hawkesworth, C.J., Kemp, A.I.S. 2006. Using hafnium and oxygen isotopes in zircons to unravel the record of crustal evolution. *Chemical Geology* 226, 144-162.
- Heaman, L., Ludden, J.N. 1991. *Applications of Radiogenic Isotopes Systems to Problems in Geology*. Mineralogical Society of Canada. Toronto. 498p.
- Hoefs, J. 1977. *Stable Isotope Geochemistry*, 2^o Ed, Springer
- Hoffman, P.F. 1991. Did the breakout of Laurentia turn Gondwana inside-out? *Science* 252, 1409-1412.
- Houk, R.S. 1986. Mass Spectrometry of inductively coupled plasma. *Analytical Chemistry* 58, 97-105.

- Ickert, R.B., Hiess, J., Williams, I.S., Holden, P., Ireland, T.R., Lanc, P., Schram, N., Foster, J.J., Clement, S.W. 2008. Determining high precision, in situ, oxygen isotope ratios with a SHRIMP-II: Analyses of MPI-DING silicate-glass reference materials and zircon from contrasting granites. *Chemical Geology* 257, 114-128.
- Ireland, T.R. 1995. Ion Microprobe Mass Spectrometry: Techniques and application in cosmochemistry, geochemistry, and geochronology. In Hyman, M. Rowe, M (Eds), *Advances in Analytical Geochemistry*. JAI Press 2, 1-118.
- Ireland, T.R. 2004. SIMS Measurement of Stable Isotopes, in: Groot, P.A. Ed., *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*, Vol 1, Elsevier, pp. 654-693.
- Ireland, T.R., Williams, I.S. 2003. Considerations in zircon geochronology by SIMS. In Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 53, Washington, USA.
- Jost, H., Bittencourt, M.F. 1980. Estratigrafia e tectonica de uma fração da faixa de dobramentos Tijucas no Rio Grande do Sul. *Acta Geologica Leopoldinense* 11, 27-59.
- King, E.M., Valley, J.W., Davis, D.W., and Edwards, G.R. 1998. Oxygen isotope ratios of Archean plutonic zircons from granite greenstone belts of the Superior Province: indicator of magmatic source. *Precambrian Research* 92, 365–387.
- Kosler, J., Sylvester, P. 2003. Present trends and the future of zircon in geochronology: Laser Ablation ICPMS. In Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 53, Washington, USA.
- Laux, J.H., Pimentel, M.M., Dantas, E.L., Armstrong, R., Junges, S.L. 2005. Two Neoproterozoic crustal accretion events in the Brasilia belt, central Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 18, 183-198.
- Leite, J.A.D., Hartmann, L.A., McNaughton, N.J., Chemale Jr., F. 1998. SHRIMP U/Pb zircon geochronology of Neoproterozoic juvenile and crustal-reworked terranes in southernmost Brazil. *International Geology Reviews* 40, 688–705.
- Longerich, H. 2008. Laser ablation-inductively coupled plasma-Mass Spectrometry: An introduction. In Sylvester, P, *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Society of Canada, Toronto, Canada.
- Ludwig, K.R., 2001. *Squid 1.02: A User Manual*: Berkeley Geochronological Center Special Publication, 2. 19 pp.
- Matteini, M., Junges, S.L., Dantas, E.L., Pimentel, M.M., Bühn, B. 2010. In situ zircon U-Pb and Lu-Hf isotope systematic on magmatic rocks: Insights on the crustal evolution of the Neoproterozoic Goiás Magmatic Arc, Brasilia Belt, central Brazil. *Gondwana Research* 17, 1-12.
- Marshall, D.J. 1988. *Catodoluminescence of geological materials*. Unwin Hyman. London.

- McNaughton, N.J., Rasmussen, B., Fletcher, I.R. 1999. SHRIMP uranium-lead dating of diagenetic xenotime in siliciclastic sedimentary rocks. *Science* 285, 78-80.
- Moecher, D.P., Samson, S.D. 2006. Differential zircon fertility of source terranes and natural bias in the detrital zircon record: Implications for sedimentary provenance analysis. *Earth and Planetary Sciences Letters* 247, 252-266.
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M., Pidgeon, R. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* 409, 178-180.
- Morag, N., Avigad, A., Gerdes, A., Belousova, E., Harlavan, Y. 2011. Crustal evolution and recycling in the northern Arabian-Nubian Shield: New perspectives from zircon Lu-Hf and U-Pb systematics. *Precambrian Research* 186, 101-116.
- Nelson, D.R. 2001. An assessment of the determination of depositional ages for Precambrian clastic sedimentary rocks by U-Pb dating of detrital zircon. *Sedimentary Geology* 141, 37-60.
- Nemchin, A.A., Cawood, P.A. 2005. Discordance of the U-Pb system in detrital zircons: Implications for provenance studies of sedimentary rocks. *Sedimentary Geology* 182, 143-162.
- Oliveira, C.H.E., Chemale Jr., F., Jelinek, A.R., Philipp, R.P., Bicca, M.M. 2012. U-Pb and Lu-Hf isotopes applied to late to post-orogenic transtensional basin of the Dom Feliciano Belt, Brazil. (Subm) *Precambrian Research*.
- Paim, P.S.G., Chemale Jr., F., Lopes, R. 1995. Stratigraphic framework and depositional systems of the Camaquã Basin (upper Vendian to Lower Ordovician) of southern Brazil (abst) *Centennial Conference 1895-1995, university of Stellenbosch*, 35-37.
- Peck, W. Valley, J.W., Graham, C.M. 2003. Slow oxygen diffusion rates in igneous zircons from metamorphic rocks. *American Mineralogist* 88, 1003 – 1014.
- Peck, W. Valley, J.W., Wilde, S.A., Graham, C.M. 2001. Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3.3 to 4.4 zircons: Ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust and oceans in the Early Archean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4215 - 4229.
- Philipp, R.P., Bittencourt, M.F., Junges, S.L. 2012. Nd isotopic study of the Neoproterozoic Vila Nova Arc, south Brazil: implications for evolution of the São Gabriel Belt. *International Geology Review*, subm.
- Philipp, R.P., Lusa, M., Nardi, L.V.S. 2008. Geochemistry and petrology of dioritic, tonalitic and trondhjemitic gneisses from the Encantada Complex, Santana da Boa Vista, southernmost Brazil: A Paleoproterozoic continental-arc magmatism. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 80, 735-748.
- Philipp, R.P. & Machado, R. 2005. The Neoproterozoic to Cambrian Granitic Magmatism of Pelotas Batholith, Southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 19, 461-478.

- Philipp, R.P. Nardi, L.V.S. & Bitencourt, M.F. 2000. O Batólito Pelotas no Rio Grande do Sul. In: Holz, M. & De Ros, F.F. (Ed.). *Geologia do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre, CIGO, Instituto de Geociências, UFRGS. p.133-160.
- Pimentel, M.M., Fuck, R.A. 1992. Neoproterozoic crustal accretion in central Brazil. *Geology* 20, 375-379.
- Rasmussen, B. 1996. Early diagenetic REE-phosphate minerals (Florencite, gorceixite, grandallite, and xenotime) in marina sandstones: a major sink for oceanic phosphorus. *American Journal of Science* 296, 601-632.
- Rasmussen, B. 2005. Radiometric dating of sedimentary rocks: the application of diagenetic xenotime geochronology. *Earth Science Reviews* 68, 197-243.
- Rasmussen, B., Fletcher, I. R., Bengtson, S., McNaughton, N.J. 2004. SHRIMP u-Pb dating of diagenetic xenotime in the Stirling Range Formation, Western Australia: 1.8 billion year minimum age for the Stirling biota. *Precambrian Research* 133, 329-337.
- Remus, R.M.D. 1990. *Geologia e Geoquímica do Complexo Cambaizinho, São Gabriel, RS*. Instituto de Geociências, UFRGS, Porto Alegre, MsC thesis, 267.
- Remus, M.V.D., McNaughton, N.J., Hartmann, L.A., Koppe, J.C., Fletcher, I.R., Groves, D.I., Pinto, V.M., 1999. Gold in the Neoproterozoic juvenile Bossoroca volcanic arc of southernmost Brazil: isotopic constraints on timing and sources. *Journal of South American Earth Sciences* 12, 349–366.
- Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., 2005a. Tectonic evolution of two contrasting schist belts in southernmost Brazil: a plate tectonic model for the Brasiliano Orogeny. *International Geology Review* 47, 1234–1259.
- Saalmann, K., Hartmann, L.A., Remus, M.V.D., Koester, E., Conceição, R.V., 2005b. Sm–Nd isotope geochemistry of metamorphic volcano-sedimentary successions in the São Gabriel belt, southernmost Brazil: evidence for the existence of juvenile Neoproterozoic oceanic crust to the east of the La Plata Craton. *Precambrian Research* 136, 159–175.
- Saalmann, K., Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., 2005c. Geochemistry and crustal evolution of volcano-sedimentary successions and orthogneisses in the São Gabriel belt, southernmost Brazil — relics of Neoproterozoic magmatic arcs. *Gondwana Research* 8, 143–162.
- Sharp, Z. 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall. London. 344p
- Silva, L.C., McNaughton, N.J., Armstrong, R., Hartmann, L.A., Fletcher, I.R. 2005. The Neoproterozoic Mantiqueira Province and its African connections: a zircon-based U-Pb geochronologic subdivision for the Brasiliano/Pan African systems of orogens. *Precambrian Research* 136, 203-240.
- Sircombe, K.N., Freeman, M.J. 1999. Provenance of detrital zircon of Western Australian coastline: Implications for the geological history of the Perth Basin and denudation of the Yilgan Craton. *Geology* 27, 879-882.

- Sircombe, K.N., Hazelton, K.L. 2006. Comparison of detrital zircon age distributions by kernel functional estimation. *Sedimentary Geology* 171, 91-111.
- Sommer, C.A., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Liz, J.D., Waicher, B.L. 2006. The evolution of the Neoproterozoic magmatism in southernmost Brazil: Shoshonitic, high-k tholeiitic and silica-saturated, sodic alkaline volcanism in post-collisional basins. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 78, 573-589.
- Steiger., R.H., Jäger, E. 1997. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and Planetary Science Letters* 36, 359–362.
- Stern, R. 2009. An introduction to secondary ion mass spectrometry (SIMS) in geology. In Fayek, M. (Eds), *Secondary Ion Mass Spectrometry in the Earth Sciences*. Mineralogical Society of Canada. Toronto.
- Stern, R. 1994. Arc assembly and continental collision in the Neoproterozoic east African Orogen: Implications for the consolidation of Gondwanaland. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 22, 319-351.
- Stern, R.A. 1997. The GSC Sensitive High Resolution Ion Microprobe (SHRIMP): analytical techniques of zircon U-Th-Pb age determinations and performance evaluation. In: *Radiogenic age and isotopic Studies*, Geological Society of Canada, 1-31.
- Sylvester, P.J. Ghaderi, M. 1997. Trace element analysis of sheelite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using synthetic silicate glass standard. *Chemical Geology* 141, 49-65.
- Valley, J.W. 2003. Oxygen isotopes in zircon. In Hanchar, J.M., Hoskin, P.W.O., *Zircon, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 53, Washington.
- Valley, J. W., Chiarenzelli, J. R. & McLelland, J. M. 1994. Oxygen isotope geochemistry of zircon. *Earth Planetary Science Letters* 126, 187-206.
- Valley, J.W., Kinny, P.D., Schulze, D.J., Spicuzza, M.J. 1998. Zircon megacrystals from Kimberlite: Oxygen isotope heterogeneity among mantle melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133, 1-11.
- Watson, E.B. and Cherniak, D.J. 1997. Oxygen diffusion in zircon. *Earth and Planetary Science Letters* 148, 527–544.
- Wetherill, G.W. 1956. Discordant uranium-lead ages. *Transactions of American Geophysical Union* 37, 320-327.
- Wildner, W., Lima, E.F., Nardi, L.V.S., Sommer, C.A. 2002. Volcanic cycles and setting in the Neoproterozoic III to Ordovician Camaquã Basin succession I southern Brazil: Characteristics of post-collisional magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal research*, 118, pp 261-283.
- Williams, Ian S. 1998. U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. In McKibben, M. A., Shanks III, W. C., and Ridley, W. I. (eds.): *Applications of microanalytical techniques to*

understanding mineralizing processes. *Reviews in Economic Geology* 7. 1-35.

