

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

**APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA TRAÇOS DE FISSÃO
EM APATITAS NOS CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO
SUL – BRASIL**

TAÍS FONTES PINTO

ORIENTADOR – Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

CO-ORIENTADOR – Profa. Dra. Maria Lídia Medeiros Vignol-Lelarge

Porto Alegre, 2020

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

**DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITAS DE
CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL – BRASIL**

TAÍS FONTES PINTO

ORIENTADOR – Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

CO-ORIENTADOR – Profa. Dra. Maria Lídia Medeiros Vignol-Lelarge

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Carla Cristine Porcher – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Mauricio Parra– Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Wagner Massayuki Nakasuga - Semantix

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

Porto Alegre, 2020

CIP - Catalogação na Publicação

Pinto, Taís Fontes
Aplicação da Termocronologia Traços de Fissão em
Apatitas nos Carbonatitos do Rio Grande do Sul -
Brasil / Taís Fontes Pinto. -- 2020.
134 f.
Orientadora: Márcia Elisa Boscato Gomes.

Coorientador: Maria Lidia Medeiros Vignol Lelarge.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa
de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS,
2020

Apatita. 4. Carbonatito. 5. Evolução termal. I. Gomes,
Márcia Elisa Boscato, orient. II. Lelarge, Maria
Lidia Medeiros Vignol, coorient. III. Título.

Dedico este trabalho à todas as geocientistas, que arduamente lutam por seu espaço neste meio acadêmico tão fechado e machista.

Gostaria de dedicar este trabalho a todas as circunstâncias que me trouxeram até este lugar, neste presente momento. Agradeço aos dias ensolarados de inverno que me motivaram, aos longos dias dos verões que me fizeram perder a hora e sair tardiamente do Campus do Vale. Agradeço a todas as dificuldades de mobilidade pública e segurança de Porto Alegre, que me obrigaram a cortar minhas horas de trabalho quando eram mais produtivas e recompensadoras. Agradeço ao Laboratório de Geologia Isotópica por ter servido de moradia durante os anos do mestrado e alguns precedentes, por ter sido um refúgio climático quando o aquecimento global acertou em cheio a minha querida, porém não muito amada, cidade. Mas também agradeço às paredes brancas, frias e nada aconchegantes desta sala na qual escrevo este texto, e agradeço às centenas de problemas, de ordem física com as faltas de luz, de ordem burocrática ao impedir o andamento de processos, de ordem moral quando comecei a questionar minha própria percepção de mundo. Agradeço a Pós-Graduação em Geociências, pelos incontáveis motivos que me fizeram buscar vigorosamente outros refúgios para dar continuidade a minha vida acadêmica.

Também queria fazer um breve agradecimento a todos os projetos paralelos que tive que abandonar. Eu amo vocês e prometo que em breve todos vocês serão devidamente cuidados e um dia seremos uma família feliz de projetos de pesquisa interessantes, com pessoas dignas interessadas.

Mas agora é a parte de agradecer às coisas boas, e às pessoas maravilhosas que estão inseridas nessa longa e árdua jornada.

Lídia, obrigada por ter me acolhido com todo o carinho e respeito do mundo. O mundo da termocronologia que tu me apresentou é tão maravilhoso que até hoje custo a acreditar que eu me inseri na geoquímica (área que eu queria era bem longe de mim). Obrigada por toda a paciência e companheirismo na hora de encarar os desafios acadêmicos e nem tão acadêmicos assim. Teu exemplo e suporte certamente me inspiraram imenamente. Como tu mesma diz, os franceses são diretos, e acho que minha dose de França deu uma concentrada estando ao teu lado. Obrigada pelas aulinhas de francês, pelas conversas aleatórias sobre cores favoritas e pela demonstração do que realmente é ter um coração bom e maravilhoso.

Márcia, obrigada por aceitar a empreitada de me orientar numa área tão distante à tua, e de aceitar as mudanças de trajetória que foram mais frequentes do que eu esperava. Tuas ideias e entusiasmo são verdadeiramente contagiantes, e eu espero que no futuro possamos fazer pesquisas maravilhosas juntas, quando o cenário acadêmico não for tão desanimador.

Baitelli, mon termocronologie ami, vous êtes ici! Mon français est une bostica pas je apprendè bocoup avec toi! Je besoin être zero-stress et bonne santé (google translator dans "saudável"). Notre matins de étudiér avec Lídia eté très bien et je ne parle pa français meu cérebro está doendo já, merci!

Cleber, obrigada por abrir as portas da ChronusCamp e nos mostrar como é possível fazer termocronologia, fazer ciência, ter prazos apertados e ainda ter tempo pra tomar um cafezinho e curtir a vida no meio disso tudo. E até mais do que isso, por mostrar como a ciência ainda não está perdida, e como ainda há espaço e interesse para nos desenvolvermos nesse ramo tão pequeno e cheio de estrelas cadentes que é a termocronologia.

Agradeço aos professores e pesquisadores excepcionais que conheci no caminho, e que me fizeram ficar mais entusiasmada ainda sobre a termocronologia. Ver o entusiasmo nos olhos estas pessoas foi essencial para que hoje eu tivesse a convicção sobre o que quero fazer pelo resto da minha vida. Aqui meu agradecimento vai para Des Patterson, Ray Donelick, Maurício Parra e Júlio Hadler.

Agradeço a minha família, pelo apoio e entusiasmo quando eu chegava com novidades em casa, mesmo que elas fossem me levar pra bem longe. O entusiasmo de vocês, mesmo sem entender bulhufas do que eu faço, sempre deram aquele gás extra pra que tentasse dar um passo a mais. E não se esqueçam, eu amo vocês e boa parte dos impostos de vocês está investido neste diploma que vou receber, e também no anterior... Isso tudo é só pra servir de lembrete que o governo PT me proporcionou coisas bem legais e que não é pra falar que eles são uns idiotas comunistas. Ressalto o agradecimento às minhas vovós que me aconchegaram com suas comidinhas, a minha irmãzinha que cresceu e ajudou com a minha crise dos 25 anos, a meu pai

que sempre foi entusiasmado e todo emotivo quando eu falava que ia viajar (nem que fosse até a esquina) e a minha mãe que não só teve a paciência de 30 mil vidas, mas também sempre buscou me entender e sempre foi uma fonte de entusiasmo.

Agradeço aos meus amigos, principalmente Daniel, Beloni, Bruna, Laércio e Willian, meus amigos geológicos que me aguentaram e deram suporte quando eu queria sair chorando e dando bicudas no ar. Vocês já receberam agradecimentos no TCC, se quiserem complemento olhem lá. Agradeço à Lari pelos últimos de convívio maravilhoso, fico imensamente feliz por termos dividido tão bons tempos no LGI. Agradeço a Tiara, que com muita confiança me passou seus queridos carbonatitos e me auxiliou em todo o processo, tendo paciência em me explicar relações de campo, e tendo entusiasmo ao aparecer na sala só pra dar aquela conversadinha sobre o último artigo de carbonatitos que saiu e também por ser uma pessoa excepcional e dedicada em absolutamente tudo! Quero ser como você quando eu crescer. Agradecimento especiais ao André que me ouviu e me deu suporte quando eu achava que não tinha jeito da vida acadêmica dar certo. Obrigada Lucianooooo.

Agradeço aos meus gatos, e eu não tenho nem que explicar o porquê, por que né, eu amo os meus gatos e eles são a melhor coisa do mundo, mesmo.

Ah, gostaria de agradecer a minha saúde mental por ter aguentado no osso, minha coluna por ter feito o seu melhor para se habituar a cadeiras não ergométricas e aos meus olhos que muito se cansaram por conta das longas horas de microscópio.

Ai gente quase esqueci, agradeço à existência do café! Que de tanto ser usado nas últimas semanas provavelmente me deu uma úlcera de presente de “formatura”.

RESUMO

As rochas carbonatíticas constituem a principal fonte de fosfato ígneo, e portanto apresentam grande importância econômica. O Brasil, sendo um país voltado para o agronegócio tem enormes demandas neste produto. Conseqüentemente a compreensão da sua gênese e evolução é fundamental na prospecção de suas jazidas. Este trabalho compreende a aplicação da termocronologia por traços de fissão em apatita para a compreensão da história evolutiva de corpos carbonatíticos. Foram estudadas três ocorrências, juntamente com suas rochas encaixantes, localizadas no Escudo Sul-Riograndense. A história térmica estabelecida por meio da modelagem HeFTy, indica três grandes eventos termotectônicos: um primeiro resfriamento entre 650-550 Ma marcado pela primeira passagem pela PAZ, que por sua vez indica o processo de *emplacement* dos carbonatitos concomitante ao Ciclo II da Orogenia Brasileira; o segundo evento é marcado por um longo período dentro da PAZ entre 550 Ma e 200 Ma, que evidencia processo de quiescência tectônica na área estudada; e por fim o terceiro evento entre 200 Ma e atual registra as três fases da Orogenia Andina (Peruana, Incaica e Quechua).

PALAVRAS-CHAVE: Carbonatitos; Apatita; Termocronologia.

ABSTRACT

Carbonatitic rocks are the main source of igneous phosphate, and therefore of great economic importance. Brazil, being a country focused on agribusiness, has enormous demands on this product. Consequently, the understanding of its genesis and evolution is fundamental in the prospection of those deposits. This work includes the application of thermochronology by apatite fission tracks for the understanding of the evolutionary history of carbonatitic bodies. Three occurrences were studied, together with their host rocks, located in the Sul-Riograndense Shield. The thermal history established by HeFTy modeling indicates three major thermotectonic events: a first cooling between 650-550 Ma marked by the first passage through Partial Annealing Zone (PAZ), which in turn indicates the process of emplacement of carbonatites concomitant to Cycle II of the Brasiliano Orogeny; the second event is marked by a long period within PAZ between 550 Ma and 200 Ma, which shows the process of tectonic quiescence in the studied area; and finally the third event between 200 Ma and present registers the three phases of the Andean Orogeny (Peruvian, Incaic and Quechua).

KEYWORDS: Carbonatite; Apatite; Thermochronology

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema da trajetória de um fragmento de fissão (verde) no retículo cristalino mineral (vermelho) e átomos realocados (amarelo) (modificado de Wagner and Van den Haute, 1992).....17
- Figura 2 - As diversas estruturas associadas aos traços de fissão que podem ser visualizadas em um cristal (modificado de Melusà and Fitzgerald, 2019).....19
- Figura 3 - Comportamento do comprimento de traços de fissão confinados ao longo da PAZ e relação de annealing (modificado de Melusà and Fitzgerald 2019).....23
- Figura 4 - Esquema da estrutura de uma fluorapatita (modificado de Hughes and Rakovan, 2002).....45
- Figura 5 - Esquema de formação de fenitos a partir de fluidos carbonatíticos (retirado de Elliott et al., 2018).....52
- Figura 6 - A) Mapa geológico da região sul do Brasil, evidenciando setores tectônicos do Cinturão Dom Feliciano (modificado de Ramos et al., 2017). B) Mapa detalhado com litologias da área de estudo e zonas de cisalhamento. Marcado com círculos brancos estão os afloramentos dos carbonatitos: A) Carbonatito Picada dos Tocos e encaixante fenito; B) Carbonatito Passo Feio e encaixante granofels; C) Carbonatito Joca Tavares e; D) Carbonatito Três Estradas. A ocorrência Joca Tavares não foi estudada no presente trabalho. As setas indicam movimentações tectônicas pretéritas na região (modificado de Masquelin et al., 2012).57
- Figura 7 - Imagens ilustrando as principais características das apatitas das rochas estudadas.....68
- Figura 8 - Esquema ilustrando os diferentes passos da aquisição de dados para a datação por traços de fissão por LA-ICP-MS.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros básicos utilizados na modelagem térmica no software HeFTy® v1.9.3.....	64
Tabela 2 - Alguns parâmetros de aparência das apatitas, como forma, tamanho e conteúdo de cloro e flúor (análise por EMPA em wt%). Breve descrição de características distintivas também presente.....	66
Tabela 3 - Média dos resultados obtidos em análises químicas por microsonda eletrônica, em wt%. n, número de pontos analisados.....	67
Tabela 4 - Dados traços de fissão em apatita nas amostras estudadas.....	73
Tabela 5 - Resumo dos parâmetros usados na modelagem de cada amostra no software HeFTy.....	75

LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Angstroms
A	Massa atômica
AFT	Apatita por Traços de Fissão
CGSMC	Complexo Granulítico Santa Maria Chico
EDS	Espectrometria por energia dispersiva
EPMA	Microsonda eletrônica
FEN	Encaixante Alterada Fenito
FTIR	Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier
HB	Encaixante Granofels
LGI	Laboratório de Termocronologia
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
PAZ	Zona de Apagamento Parcial
PF	Passo Feio
PT	Picada dos Tocos
Raman	Espectroscopia Raman
TED	Três Estradas
TINCLE	Track-IN-CLEavage
TINDEF	Track-IN-DEFOrmation
TINT	Track-IN-Track
WDS	Raios X de dispersão por comprimento de onda
Z	Número atômico
ZAP	Zona de Apagamento Parcial

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE SIMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	11
ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	14
TEXTO INTEGRADOR.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS DA PESQUISA.....	15
2. ESTADO DA ARTE.....	16
2.1 TRAÇOS NUCLEARES E A DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO	16
2.1.1 FISSÃO NUCLEAR.....	17
2.1.2 CARACTERÍSTICAS E FORMAÇÃO DOS TRAÇOS DE FISSÃO.....	17
Parâmetro traços de fissão: densidade dos traços de superfície e traços confinados....	19
Estruturas que podem se assemelhar a traços de fissão.....	21
2.1.3 DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO.....	21
2.1.4 A CINÉTICA E A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS TRAÇOS DE FISSÃO: DEFINIÇÃO DE <i>ANNEALING</i> E <i>PARTIAL ANNEALING ZONE</i>	23
Fatores controladores do processo de <i>annealing</i>	25
Parâmetros cinéticos.....	27
2.1.5 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS	28
Montagem de grãos.....	28
Revelação dos traços de fissão.....	29
Contagem de traços de superfície e de traços confinados.....	30
Irradiação por ²⁵² Cf.....	30
Conteúdo de U por LA-ICP-MS	31
2.1.6 AS EQUAÇÕES DA IDADE TRAÇOS DE FISSÃO	32
Método convencional pelo detector externo.....	32
Método por LA-ICP-MS	33
Calibração zeta	38
2.1.7 EVOLUÇÃO ANALÍTICA DO MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO	38
2.1.8 MODELAGEM TÉRMICA.....	39
Traços de fissão em carbonatitos.....	43
2.2 APATITAS	44
2.2.1 GRUPO DAS APATITAS	44
Definição cristaloquímica do grupo.....	44
Ocorrências em rochas ígneas e metamórficas.....	46

2.2.2 APATITAS DE CARBONATITOS.....	47
Cristalização em carbonatitos.....	47
Características físicas.....	48
Características químicas.....	48
2.3 CARBONATITOS.....	50
2.4 FENITOS.....	52
3. MATERIAL DE ESTUDO.....	55
3.1 GEOLOGIA REGIONAL.....	55
3.1.1 ESCUDO SUL-RIOGRANDENSE.....	55
3.1.2 CINTURÃO DOM FELICIANO.....	56
3.2 CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL.....	57
3.2.1 CARBONATITOS DE CAÇAPAVA.....	57
Carbonatito Picada dos Tocos.....	58
Carbonatito Passo Feio.....	60
3.2.2 CARBONATITO TRÊS ESTRADAS.....	60
3.3 TERMOCRONOLOGIA EM ROCHAS DO RIO GRANDE DO SUL ASSOCIADAS.....	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
4.1 AMOSTRAGEM.....	62
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS APATITAS.....	63
4.3 PROTOCOLO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO.....	63
4.4 MODELAGEM TÉRMICA POR HeFTy®.....	64
5. RESULTADOS.....	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS APATITAS.....	65
5.2 TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITA.....	70
6. DISCUSSÕES.....	74
6.1 MODELAGEM TÉRMICA.....	74
6.1.1 CARBONATITO PASSO FEIO E ENCAIXANTE GRANOFELS.....	76
6.1.2 CARBONATITO PICADA DOS TOCOS E ENCAIXANTE FENITO.....	80
6.1.3 CARBONATITO TRÊS ESTRADAS.....	81
7. CONCLUSÕES.....	82
8. REFERÊNCIAS.....	84
CARTA DE SUBMISSÃO PARA A REVISTA.....	94
ARTIGO:.....	95
CARTA DE SUBMISSÃO.....	130

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada de forma a conter o artigo científico que foi produzido e submetido à revista científica, de acordo com as exigências do Programa de Pós Graduação em Geociências (PPGGeo) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A organização da dissertação se dá como descrito abaixo:

Apresentação do texto integrador contendo objetivos, estado da arte e metodologias referentes ao trabalho, assim como os resultados, discussões e conclusões que foram descritos no artigo científico;

- a) Carta de submissão do artigo científico para o periódico *Lithos*;
- b) Artigo científico produzido a partir dos dados coletados na dissertação, redigido em inglês, denominado "*Apatite fission-track dating of carbonatites: a study case on occurrences in southernmost Brazil*";
- c) Apêndice contendo tabelas dos resultados das metodologias de análise composicional e de datações.

TEXTO INTEGRADOR

1. INTRODUÇÃO

As rochas alcalinas são consideradas de rara ocorrência, e por consequência muitos são os estudos necessários para que se haja um entendimento completo de sua gênese e modo de formação. No caso dos carbonatitos, que compõem parte deste grupo de rochas, a distribuição global é ainda mais rara, o que as torna especialmente interessantes. Do ponto de vista econômico, os carbonatitos são uma ótima fonte de fosfatos, que por sua vez são amplamente utilizados como fertilizantes de solos na indústria agrícola, e suas auréolas de alteração, os fenitos, são comumente fontes de nióbio e elementos terras raras. O Brasil, país que baseia sua economia na exportação de alimentos, de muito utiliza os fosfatos, portanto a identificação de jazidas dentro do seu território e consequente exploração é de grande relevância. Para uma adequada exploração deste recurso é importante que se tenha conhecimento detalhado dos processos que os geraram. Para isto, uma ferramenta analítica bastante robusta e capaz de determinar a evolução termotectônica de carbonatitos é a termocronologia por traços de fissão em apatita. As apatitas além de serem abundantes nestas rochas, quando utilizadas no método dos traços de fissão permitem não somente identificar diversos eventos ocorridos ao longo da história das rochas mais também datá-los.

1.1 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS DA PESQUISA

Atualmente, são conhecidas quatro ocorrências carbonatíticas no estado do Rio Grande do Sul, sendo elas localizadas em três regiões, todas inseridas no Escudo Sul-Riograndense. Nas proximidades de Caçapava do Sul têm-se os carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio, em Lavras do Sul o carbonatito Três Estradas e em Bagé o Joca Tavares. Dentre estas ocorrências, as três primeiras mencionadas já foram alvo de estudos com a finalidade de identificar as dimensões dos corpos, composição mineralógica, petrologia e petrografia, processo de formação dos minérios, entre outros. Porém, apesar do amplo estudo nos âmbitos petrológico e econômico, estudos geocronológicos são muitos escassos, quando não inexistentes, portanto, necessita-se de um aprofundamento nesta área. Logo, este trabalho teve como objetivo principal estudar as ocorrências carbonatíticas Passo Feio, Picada dos Tocos e Três Estradas, visando estabelecer maior compreensão da evolução geológico-tectônica destes corpos e suas possíveis relações de

emplacement em estruturas tectônicas já existentes. Também se procurou entender como a intrusão destes corpos influenciou na história térmica das rochas adjacentes, seja através de aquecimento por contato, ou auxiliando no fraturamento das rochas encaixantes. Para o desenvolvimento deste estudo a estratégia metodológica aplicada foi a termocronologia pelo método os Traços de Fissão em apatita, por ser sensível a eventos de baixa temperatura, em conjunto com a modelagem térmica, que permite o estudo da evolução dos corpos ao longo do tempo.

Outros objetivos alcançados neste trabalho foram a caracterização química das apatitas através de microsonda eletrônica, assim como a determinação dos teores e distribuição de urânio. A determinação da idade por traços de fissão, comprimento de traços confinados, conteúdo de flúor e cloro também foram alcançados. O objetivo de realizar uma modelagem térmica também foi possível através da utilização do *software* HeFTy®.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 TRAÇOS NUCLEARES E A DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO

O método dos traços de fissão, como todo o método geocronológico, baseia-se no decaimento radioativo de um elemento, neste caso o U. Para a aplicação da equação de idade é necessário conhecer os teores de dois isótopos deste elemento, o ^{235}U e ^{238}U . Atualmente há a possibilidade de determinar os teores de ^{235}U e ^{238}U de duas maneiras diferentes. Por um lado, a datação convencional que utiliza reatores nucleares para a determinação dos teores de ^{235}U por captura de nêutrons térmicos, e por outro lado pode-se determinar também o teor de ^{235}U e ^{238}U com o uso de LA-ICP-MS.

Nos dois casos deve-se primeiramente determinar os teores do isótopo ^{238}U por contagem dos traços de fissão gerados pelo decaimento espontâneo do ^{238}U presentes no mineral. Para cada fissão espontânea ou induzida de urânio apenas um traço é formado. Desta forma determina-se densidade de traços fósseis, oriundos do decaimento espontâneo de ^{238}U , que corresponde assim ao número de traços de superfície determinados em uma área conhecida.

2.1.1 FISSÃO NUCLEAR

A fissão nuclear é um processo que pode ser tanto espontâneo quanto artificial, e consiste na desintegração de um nuclídeo pesado e instável, ou seja, radioativo. Esses nuclídeos comumente possuem número atômico (Z) superior ou igual a 90 e número de massa (A) superior ou igual a 230. No caso dos traços de fissão, considera-se somente o fissionamento espontâneo de átomos de ^{238}U , visto que virtualmente eles são os “pais” de todos os produtos de fissionamento deste método, e o fissionamento induzido de átomos de ^{235}U (por captura de nêutrons termiais em reator nuclear).

Sendo assim, o fissionamento espontâneo do ^{238}U divide o núcleo pai em dois fragmentos (raramente três) que possuem carga, liberam energia cinética, nêutrons de alta energia e outros tipos de partículas, como a alfa (átomo de He) (Fleischer, 1975). Os átomos gerados são positivos e se repelem, porém não são necessariamente iguais visto que ocorre uma divisão desigual tanto de massa quanto de energia no momento do fissionamento. Mesmo assim eles são similares em tamanho, o que induz certa semelhança em massa.

Ressalta-se que o fissionamento ocorre em átomos de forma aleatória, e que não existe direção preferencial de ejeção de partículas, que sempre ocorrem a 180° uma da outra. Sendo assim, ao se considerar um cristal com homogeneidade composicional, também se pode esperar homogeneidade na ocorrência dos produtos de fissionamento.

2.1.2 CARACTERÍSTICAS E FORMAÇÃO DOS TRAÇOS DE FISSÃO

Existem duas formas de se referir aos traços gerados pelo decaimento espontâneo do ^{238}U na literatura, sendo traço latente/nuclear que são os traços “originais” e de tamanho na ordem dos angstroms (Å); ou sobre o traço de fissão, considerado o traço que passou pelo processo de ataque químico e consequente redimensionamento de sua estrutura para um tamanho na ordem de micrômetros, possível de ser observado por microscopia óptica (Fleischer, 1975).

O traço latente (Figura 1) consiste em uma estrutura aproximadamente linear e contínua, composta por zonas de dano do retículo cristalino, que representa a trajetória pela qual partículas de maior massa emitidas no fissionamento do ^{238}U passaram (Dartyge et al., 1981; Fleischer et al., 1965; Seiberling et al., 1980; Silk and Barnes, 1959). Essas

partículas, altamente carregadas e que se deslocam em alta velocidade interagem com os constituintes do sólido e assim, além de aos poucos perderem sua energia cinética e consequente velocidade, deixam um “rastro” por onde passam. Este “rastro”, juntamente com a força que desacelera os átomos ejetados (*stopping power*), são os produtos das duas formas de interação atômica: sendo a primeira a excitação e ejeção de elétrons da órbita dos átomos, gerando assim a ionização dos átomos do retículo (*eletronic collision/ eletronic stopping power*); e sendo a segunda a colisão da partícula com os átomos do retículo (*nuclear collision/ nuclear stopping power*). Os traços latentes tem seu diâmetro de dimensões não muito superiores a alguns nanômetros, porém o comprimento pode variar bastante de acordo com a carga e energia da partícula (entre inferior a 1 μm até alguns mm), assim como da composição e arranjo cristalino do mineral que hospeda esse fenômeno (Wagner and Van den Haute 1992).

As partículas ejetadas, que se movimentam em alta velocidade e são altamente energéticas, exercem um efeito de repulsão nos demais átomos da estrutura cristalina. Sendo assim, os átomos ionizados pela passagem do átomo ejetado se afastam de sua posição original, porém logo após se realocam visando a posição inicial. Porém esta readequação somente ocorrem em partes, visto que seria necessária grande energia externa para que todos os átomos voltassem às suas posições originais. A Figura 1 representa as etapas entre a passagem da partícula no retículo até a acomodação final dos átomos do retículo (Wagner and Van Den Haute, 1992).

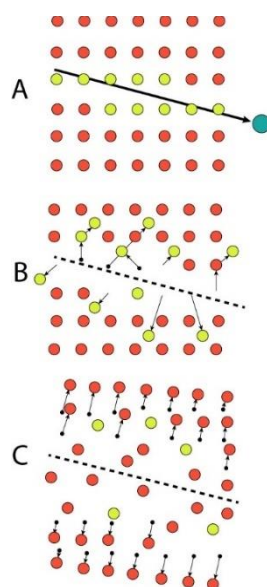


Figura 1: Esquema da trajetória de um fragmento de fissão (verde) no retículo cristalino mineral (vermelho) e átomos realocados (amarelo) (modificado de Wagner and Van den Haute, 1992).

Devido às dimensões quase irrisórias dos traços latentes, um processo de ataque químico foi desenvolvido para “revelar” os traços (aumentar proporcionalmente o tamanho do defeito gerado, de forma a ter dimensões suficientes para visualização em microscópio óptico (Wagner and Van den Haute, 1992).

Parâmetro traços de fissão: densidade dos traços de superfície e traços confinados

Os traços de fissão, quando observados em grãos polidos em microscópio segundo o eixo C do cristal, podem se enquadrar em dois grupos que dizem respeito somente a superfície analisada. Os traços de superfície são aqueles que intersectam a superfície polida do cristal, portanto não podem ter seu comprimento considerado para qualquer outro tipo de análise. Já os traços confinados são aqueles que foram revelados através da intersecção com uma estrutura de superfície, como outro traço ou fratura. A contagem dos traços de fissão que intersectam a superfície é essencial visto que estes são os representantes diretos do conteúdo de ^{238}U que já passou pelo decaimento radioativo. Através da delimitação de uma área e contagem dos traços de superfície é possível designar a densidade de traços em cada grão, que fornece informações relativas à idade da amostra.

Já a determinação do comprimento médio dos traços confinados é de extrema importância, pois esta análise propicia a realização da história térmica da amostra (Wagner and Storzer, 1972). O critério para identificação de traços confinados consiste na possibilidade de se visualizar com nitidez suas extremidades, e estas devem estar totalmente inclusas no cristal, ou seja, não podem intersectar a superfície. Isto é importante pois, caso intersectassem, seria impossível determinar qual o seu comprimento real, que é a característica mais valiosa dos traços confinados. Sendo assim, uma vez que se verifiquem as extremidades, é necessário verificar qual foi a estrutura intersectante que permitiu que o ácido, presente na superfície no momento do ataque químico, deslocasse-se até o traço confinado. (LAL, 1969) definiu dois tipos de traços confinados:

- TINCLE (Track-IN-CLEavage) (Figura 2): traço confinado revelado pela intersecção com uma fratura ou clivagem;

- TINT (Track-IN-Track) (Figura 2): traço confinado revelado pela intersecção com um traço de superfície;

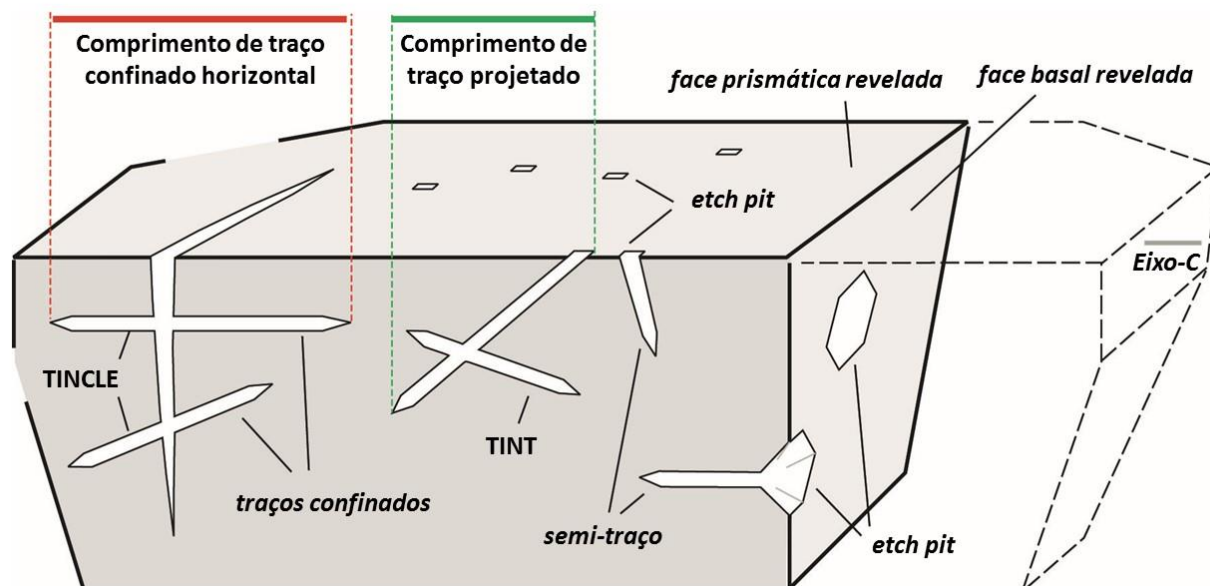


Figura 2. As diversas estruturas associada aos traços de fissão que podem ser visualizadas em um cristal(modified from Melusà and Fitzgerald, 2019)

Observa-se nos trabalhos de (Barbarand et al., 2003) e (Jonckheere and Wagner, 2000) que os TINCLE e TINDEF (Track-IN-DEFormation) não são recomendados para contagem, visto que eles apresentam uma resistência maior ao *annealing*, ainda sem uma explicação bem constatada. Sendo assim, defende-se que somente os TINT sejam medidos (Carlson et al., 1999) para que haja maior robustez e menor erro associado ao método.

Para cada traço confinado identificado alguns parâmetros devem ser medidos, sendo o primeiro deles a designação do eixo C do cristal, seguido das medições de comprimento e ângulo do traço, relativo ao eixo C do cristal. O comprimento é importante, pois fornece informações relativas ao grau de *annealing* da amostra, mas é o ângulo do traço que indica o quão correta é a interpretação do comprimento. A importância da angulação se dá pelo fato de que o processo de *annealing* apresenta taxas diferentes de acordo com a posição do traço na estrutura do cristal. Isto pois os traços que são perpendiculares ao eixo C são apagados mais rapidamente do que aqueles que são paralelos (Donelick et al., 1990). Ou seja, traços com um mesmo comprimento, perpendiculares ou paralelos ao eixo cristalográfico, não representam de forma alguma o mesmo processo (Donelick et al., 2005).

Estruturas que podem se assemelhar a traços de fissão

Deslocações: São estruturas que ocorrem em rochas que sofreram esforços tectônicos associados à alta temperatura, alta pressão e possivelmente deformação lenta. Sendo assim, as forças atuantes no cristal, que se comporta de forma dúctil neste contexto, geram defeitos cristalinos muito bem marcados e que comumente confundem-se com traços de fissão. As deslocações são geradas a partir da quebra sucessiva e gradual de ligações químicas, podendo ser perpendiculares ou paralelas à linha de deslocação. Devido à natureza físico-química deste processo, ressalta-se que o mesmo pode ser “revertido” em um processo posterior de alta temperatura, ocasionando o processo de *annealing*, que consiste no rearranjo da estrutura cristalina do mineral (Nesse 2000). Sendo assim, devido à semelhança com os traços, algumas características devem ser especialmente avaliadas para evitar a identificação errônea das estruturas. Em (Fleischer and Price, 1964; Gleadow et al., 2002) Hurford, 1981, é pontuado que deslocações comumente são dobradas, curvadas, onduladas, ocorrem em enxames e em grandes quantidades, com suas bocas ou corpos orientados entre si (indicativo de vetor deformacional) e com comprimentos similares entre si, porém muito maiores que traços de fissão.

Inclusões minerais: Inclusões minerais ou fluídas também podem assemelhar-se aos traços de fissão quando apresentam tamanho pequeno ou hábito alongado e da mesma ordem de grandeza do tamanho dos traços de fissão revelados. No primeiro caso, a identificação errada se dá principalmente quando se confunde com traços que sofreram extenso processo de *annealing* e não apresentam mais o formato claramente linear mais comum.

2.1.3 DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO

A datação por traços de fissão foi inicialmente proposta por (Price and Walker, 1963), a partir da utilização de traços nucleares como indícios de decaimento de U. Esta metodologia insere-se no conjunto dos métodos geocronológicos de baixa temperatura, que inclui (U-Th-Sm)/He e Ar/Ar. Sua aplicação é variada, onde a partir da datação e modelagem térmica das amostras é possível traçar importantes conclusões quanto à evolução geomorfológica da área estudada, evolução de bacias sedimentares associadas ou não a hidrocarbonetos, taxas de eventos tectônicos associados, e até mesmo idade de

cristalização de rochas vulcânicas (Donelick et al., 2005). Dentre o espectro de minerais que podem ser datados por traços de fissão, os mais utilizados são, na seguinte ordem, apatita, zircão e titanita. Cada um destes minerais possui uma temperatura de fechamento específica de acordo com sua composição. A utilização destes três geocronômetros simultaneamente possibilita o estudo geocronológico em um grande intervalo de temperaturas, que por sua vez possibilita um melhor estudo quanto a evolução térmica da amostra. As idades por traços de fissão podem prover diversas informações acerca da história da rocha, que podem relacionar-se à cristalização do mineral, ao resfriamento da rocha a partir de certa temperatura, e até mesmo detalhes sobre a superimposição térmica de alguns eventos (Wagner, 1981).

Apesar de o método envolver temperaturas relativamente baixas quando comparados a outros geocronômetros, tal como U-Pb, as idades que são registradas podem tanto variar entre dezenas de anos até bilhões de anos, mas geralmente devido ao contexto geológico a escala de tempo registrada é entre milhares e milhões de anos. Ressalta-se que a idade bruta por traços de fissão raramente terá um significado geológico, é necessário aplicar uma série de correções e interpretações para que se verifique qual o processo geológico que esta idade representa (Wagner, 1981). Os fatores que mais influenciam na qualidade do registro dessas idades consistem principalmente no conteúdo de urânio e estabilidade térmica da região pós-fechamento do sistema.

Quanto ao mineral utilizado mais comumente, e também alvo do presente trabalho, a apatita apresenta grande variedade composicional $(Ca)_2(PO_4)_3(Cl,F,OH)_3$ (Deer et al., 1969) e pode apresentar teores relativamente altos de urânio (1-200 ppm - (Donelick et al., 2005), facilmente qualificando-se para datação por traços de fissão. Este mineral também está presente na grande maioria dos tipos de rocha, o que também auxilia na aplicação deste geocronômetro. Os traços apresentam sensibilidade de registro de eventos térmicos na faixa dos 120°C nas apatitas, porém esta pode variar de acordo com os conteúdos de F e Cl no cristal. Mais detalhes referentes à estabilidade térmica dos traços de fissão e a influência dos parâmetros físico-químicos das apatitas no desenvolvimento dos traços de fissão serão abordados nas próximas seções.

Como será visto ao longo deste trabalho, existem quatro parâmetros que devem ser analisados por grão, para que a datação por traços de fissão possa ser realizada com a devida qualidade e acurácia. Segundo (Donelick et al., 2005), tem-se a necessidade de

quantificação da densidade de traços espontâneos e quantificação do conteúdo de U. Existem dois métodos para determinação do teor de U (essencial para o cálculo de idade), sendo mais convencional o que usa de reator nuclear para determinação de U^{235} , no qual o protocolo mais difundido é o do detector externo, e o outro método mais novo e em crescente uso o que utiliza LA-ICP-MS para determinação de U. Os parâmetros cinéticos D_{par} ou CI wt% são essenciais para entendimento do comportamento de *annealing* de cada amostra e medições dos comprimentos dos traços confinados são necessários para a geração de uma robusta história térmica. Todos estes parâmetros estão descritos na seção Procedimentos Laboratoriais.

2.1.4 A CINÉTICA E A ESTABILIDADE TÉRMICA DOS TRAÇOS DE FISSÃO: DEFINIÇÃO DE *ANNEALING* E *PARTIAL ANNEALING ZONE*

A *Partial Annealing Zone* (PAZ), também chamada de Zona de Apagamento Parcial ou Zona de Estabilidade Parcial (Wagner, 1972), consiste em um intervalo de *annealing* acelerado/transição de estabilidade de traços de fissão que comumente é considerado entre 60°C (limite superior) e 120°C (limite inferior) em apatitas (Wagner et al., 1989). Annealing consiste na redução gradual do comprimento dos traços e será mais detalhado a seguir. Sendo assim, quando a rocha ultrapassa a temperatura dos 120°C, todos os seus traços serão apagados, e quando é submetida a temperaturas inferiores a 60°C, seus traços são considerados estáveis e pouco reduzem de tamanho. Desta forma, o que se tem é uma gradação de taxa de *annealing* ao longo da PAZ, sendo mais acelerada perto do limite superior, e mais lenta perto do limite inferior (Wagner et al., 1989). Quando se trata do encurtamento dos traços, o tempo de residência da rocha na PAZ também é de extrema importância, pois quanto maior o tempo de residência, maior a fração de traços encurtados (Wagner et al., 1989).

O intervalo da PAZ também pode ser extrapolado para profundidades. Sendo assim, faz-se uma ligação direta entre temperatura e profundidade de acordo com a dinâmica geotérmica regional, onde comumente entre 3-5 km de profundidade acredita-se ser o início da PAZ dos traços de fissão em apatita, considerando-se um gradiente geotérmico da ordem de 30°C/km (Green et al., 1986). A PAZ tem um intervalo específico de acordo com o mineral utilizado na datação, pois é dependente da temperatura de fechamento de cada um. Ela também pode variar de acordo com a taxa de resfriamento regional, tamanho

de grão, química mineral e presença/ausência de defeitos cristalinos (Reiners and Brandon, 2006). Todos estes fatores influenciam diretamente na temperatura de fechamento e consequente PAZ regional.

A Figura 3 ilustra a relação entre retenção e apagamento de traços ao longo da PAZ e as zonas adjacentes. Em zonas de temperatura superior a PAZ tem-se a zona de instabilidade, onde todos os traços gerados são apagados imediatamente. Em zonas de temperaturas inferiores a PAZ tem-se a zona de total estabilidade (*zone of full track stability* - (Wagner, 1981; 1988)), onde todos os traços gerados são preservados e só passam por processos de seasoning (Durrani & Bull 1987), que é o processo de apagamento natural em condições de estabilidade geológica, em temperatura ambiente. É possível observar que no limite superior da PAZ existe maior proporção de traços que são apagados, e este valor é reduzido conforme se atingem temperaturas mais baixas no limite inferior da zona.

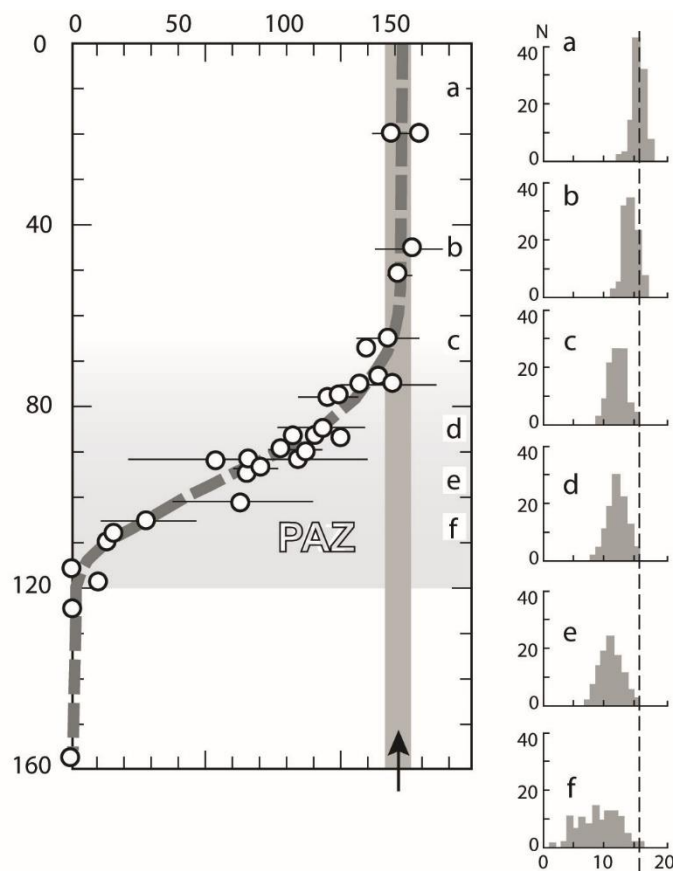


Figura 3: Comportamento do comprimento de traços de fissão confinados ao longo da PAZ e relação de annealing (modificado de Melusá and Fitzgerald 2019).

O processo de *annealing* consiste no apagamento gradual dos traços de fissão, ou seja, reestabelecimento da estrutura do mineral na zona que foi danificada pela passagem do fragmento de fissão do ^{238}U . Este processo ocorre numa larga faixa de temperaturas, desde temperatura ambiente (Green et al., 1986) até a temperatura de cristalização do mineral. O *annealing* acontece durante o processo de resfriamento da amostra, portanto em temperaturas mais altas. Sendo assim, conforme os traços de fissão são gerados também são apagados continuamente e em taxas que podem variar. No caso de um processo de reaquecimento, o *annealing* também pode ocorrer. Este reaquecimento pode ser originado por diversos processos, portanto varia em taxa e temperatura. Dentre eles, exemplifica-se com soterramento de bacias, intrusão de corpos ígneos e presença de fluídos hidrotermais (Wagner and Van den Haute, 1992). A principal influência do *annealing* no cálculo de idade por traços de fissão se dá na redução gradual da densidade de traços, que pode chegar a zero no caso de *annealing* total, onde a idade será zero pois todos os traços foram apagados (Green et al., 1986).

A temperatura de retenção de traços na apatita, segundo (Gleadow and Brooks, 1979) é de $100\pm 20^{\circ}\text{C}$, enquanto que para zircões este valor é de $200\pm 510^{\circ}\text{C}$, assim demonstrando como a PAZ terá temperaturas e consequentes profundidades variadas para cada mineral.

Fatores controladores do processo de *annealing*

Existem diversos processos que podem ocasionar o *annealing*. (GREEN et al., 1986) pontua os três parâmetros a seguir como os principais agentes sobre o processo:

- a) Tempo
- b) Temperatura
- c) Composição mineral e estrutura cristalina

O **tempo** é considerado importante no processo de *annealing* em duas situações específicas. Quando o sistema é fechado e não ocorre reaquecimento, ocorre o processo de *seasoning*, que é uma forma de *annealing* mais sutil. (Donelick et al., 1990) demonstra que os traços podem ser reduzidos em 10-15% ou 1.5-2.5 μm em escala de milhões de anos em temperatura ambiente. Sendo assim, o tempo é importante, pois por mais que o sistema já esteja fechado e assim permaneça, os átomos que foram deslocados pelos fragmentos de fissão continuam a se rearranjar lentamente e de forma contínua no tempo.

Sendo assim, existe uma relação direta com redução do tamanho dos traços e tempo disponível para tal, a idade. Quanto mais velha for a amostra, mais tempo esta esteve em condições disponíveis para o rearranjo dos átomos. Outra situação na qual o tempo é importante é no processo de *annealing* gerado por outros fatores, como reaquecimento. Se a amostra for submetida a condições superiores à temperatura de fechamento, é necessário que a amostra permaneça nesta condição por um período mínimo, caso contrário o processo de *annealing* não terá tempo suficiente para ser iniciado. No caso de experimentos de *annealing*, existe uma vasta gama de condições aplicadas, e aqui se ressalta que é possível gerar *annealing* em uma escala de tempo mais breve, porém condições como temperatura devem ser bem controladas e designadas para este processo específico.

Associada ao parâmetro tempo, a **temperatura** influencia amplamente no processo de *annealing*. Sua importância se dá pelo fato de que ela é responsável por realocar os traços em condições de instabilidade, na PAZ (Wagner, 1972). Portanto, diz-se que o processo de *annealing* ocorre em um intervalo de temperaturas, e não em somente uma (Naeser and Faul, 1969). Uma vez que os traços sejam submetidos a altas temperaturas por um delimitado tempo, a estrutura cristalina que tinha sido “marcada” pelas trajetórias dos fragmentos de fissão, vai aos poucos sendo modificada, visto que a temperatura propicia um aumento de energia e vibração molecular. Sendo assim, quanto maior a temperatura e tempo associado, menores serão os números e comprimentos dos traços de fissão, pois mais intensa será a reestruturação cristalina (Fleischer et al., 1965).

A **composição mineral** e a **estrutura cristalina**, por sua vez, afetam diretamente na resistência que o mineral terá ao *annealing*, ou seja, a taxa de *annealing*. O elemento que exerce maior influência nesta taxa é o Cl (Green et al., 1986), onde quanto maior for a sua concentração, maior será a resistência do traço, e menor a taxa de *annealing*. Diversos autores pontuaram que outras substituições, tanto no sítio do Ca quanto do P, também exercem influência no *annealing* sendo eles Mn, Sr, Fe, ETRs, OH, CO₃ e SiO₂. O trabalho de (Barbarand et al., 2003) realizou experimentos visando encontrar tais relações entre estes componentes e o *annealing*, principalmente em fluorapatitas, onde a substituição de cátions no sítio do Ca é mais expressiva (Carlson et al., 1999; Crowley et al., 1991). Os ETRs leves, que possuem o raio iônico maior que o do Ca, são os que mais influenciam nas dimensões celulares. O Sr também apresentou influência direta ao o parâmetro celular

A (um dos lados da base da célula, perpendicular ao parâmetro – eixo C), porém SiO_2 e CO_3 não apresentaram qualquer relação. Quanto ao Fe e Mn, (Barbarand et al., 2003) pontua a necessidade de maiores estudos, visto a ausência de apatitas com quantidades expressivas destes elementos.

Outros processos também desempenham influência no *annealing*, porém em menor escala, como a pressão. A pressão sob a qual a amostra é submetida também influencia nas taxas de *annealing*, como é provado no trabalho de (Schmidt et al., 2014), onde experimentos mostraram, que em pressões superiores a 2GPa a taxa de *annealing* é drasticamente aumentada. Todavia estas condições de pressão são equivalentes às do manto terrestre e não correspondem àquelas encontradas em superfície, que é o domínio de aplicação do método dos traços de fissão.

Parâmetros cinéticos

A partir do momento em que o mineral é formado ele começa a sofrer *annealing* (Donelick et al., 1990), e a forma como este processo se dá no mineral varia de acordo com alguns parâmetros composicionais ou físicos, cujas características são utilizadas para que se possa realizar uma boa modelagem térmica. A definição destes parâmetros é de grande importância, pois eles irão indicar o grau de resistência ao *annealing* que aquele mineral específico apresenta, e por mais que existam diversos parâmetros, não é necessário que eles sejam utilizados em conjunto para que haja um bom entendimento da cinética. Quantifica-se o parâmetro escolhido a partir de vários grãos da amostra devido à possibilidade de existência de variação dos mesmos em uma mesma rocha, seja ela sedimentar ou não (Donelick et al., 2005).

O parâmetro cinético D_{par} é quantificado a partir da medida do comprimento da *etch figure*, que é formada pela intersecção da boca do traço de fissão e a superfície, quando se está paralelo ao eixo C (Donelick et al., 2005). No caso das apatitas, apresenta-se alongado e paralelo ao eixo C, e seus valores de referência são baixo D_{par} em $<1.75 \mu\text{m}$ (indica *annealing* mais rápido e que é uma Ca-Ap (Carlson et al., 1999)) e alto em $>1.75 \mu\text{m}$ (indica *annealing* mais lento (Carlson et al., 1999)). Este parâmetro não se apresenta robusto em hidroxiapatitas (costuma sempre dar valores altos), e nas demais espécies exige-se o mínimo de quatro medidas D_{par} por grão para que se calcule uma média com estatística adequada.

Já o parâmetro cinético Cl deve ser quantificado em microsonda juntamente com P e Ca e pode tanto ser apresentado em wt% quanto apfu, mas ressalta-se a necessidade de que a análise seja realizada em superfície paralela ao eixo C, devido à difusão de halógenos (Stormer 1993). São considerados altos valores em >1-2 wt% (geralmente indica *annealing* lento (Carlson et al., 1999; Barbarand et al., 2003) e baixos valores em <1-2 wt% (indica *annealing* rápido (Carlson et al., 1999). Este parâmetro não pode ser aplicado em grãos com altos teores de Mn, Fe e ETRs (Carlson et al., 1999).

Ressalta-se que não existe a necessidade de usar ambos os parâmetros no momento de se realizar uma modelagem térmica, e também que não existe equivalente direto do Dpar em valores de Cl, OH ou F, apesar de existir correlação entre estes valores e elementos, sendo positiva para Cl e OH e negativa para F (Donelick 1993, Donelick 1995, Burtner 1994).

2.1.5 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS

Montagem de grãos

A preparação do material geológico para datação por traços de fissão começa pela separação dos minerais de interesse, podendo ser apatita, zircão, esfeno, epidoto, entre outros. Na separação mineral, após desagregação da rocha utiliza-se um separador magnético isodinâmico Frantz para que se segregue o material magnético do não-magnético, sendo este último o que costuma conter apatitas. Devido à grande variedade de suscetibilidade magnética dos minerais constituintes das rochas, é necessária uma série de passos para que se consiga obter um concentrado relativamente “puro” de minerais com paramagnetismo similar ao da apatita. Neste caso a susceptibilidade magnética é muito baixa, e juntamente tem-se minerais como zircão e rutilo, com resposta magnética de 0,1A. Após esta etapa, usam-se líquidos densos para a separação mais precisa. Primeiramente, o bromofórmio (CHBr_3) de densidade $2,9\text{g/cm}^3$ separa todos os minerais pesados. Posteriormente utiliza-se o di-iodometano para separar a apatita dos demais minerais pesados.

Após a separação mineral realiza-se a catação dos grãos e montagem das pastilhas. Cerca de 200 grãos são selecionados e expostos de acordo com seu eixo C (quando possível) na porção central da pastilha e separados de modo equidistante. Dentre estes grãos, idealmente 50 serão datados, quando cumprirem com os requisitos básicos:

- Tamanho de grão entre 90 μ m e 125 μ m
- Incolores
- Sem deslocamentos, fraturas ou inclusões minerais /fluídas
- Disposição dos grãos paralelos ao seu eixo c (quando possível)

Os grãos selecionados são dispostos em fita adesiva dupla face e resinados com epoxy em um molde de cerca de 1 cm de diâmetro 3 mm de altura. Após secagem, são polidos até que os grãos tenham uma face exposta e com ausência de riscos de polimento. Sendo assim, inicia-se o processo com lixa de grana 1200 para expor os grãos, seguida de pasta de alumina $\frac{1}{2}$ μ m e pasta de diamante $\frac{1}{4}$ μ m na etapa final.

Entre a utilização de cada lixa deve-se lavar a pastilha com água e detergente para a remoção de qualquer resquício de pasta. Após polimento final da pastilha, faz-se a limpeza da mesma utilizando-se de um Becker com água e detergente, por 5 minutos no ultrassom. Após, lava-se a pastilha com água corrente e faz-se uma segunda etapa de limpeza, com água e álcool em um Becker, também por 5 minutos. Após limpeza, enxagua-se com álcool e deixa-se secar.

Revelação dos traços de fissão

A revelação dos traços de fissão através de ataque químico é uma etapa utilizada para expandir proporcionalmente os traços latentes do cristal que se deseja analisar, tornando estas estruturas de alguns nanômetros em estruturas de alguns microns (Wagner and Van den Haute, 1992). Este procedimento varia de acordo com o mineral a ser analisado, mas possui condições bem estritas para cada um deles. Sendo assim, cada fase mineral tem um conjunto de condições químicas específicas, com os parâmetros concentração do reagente, tempo e temperatura da solução utilizada, rigidamente controlados.

A revelação dos traços consiste em um procedimento destrutivo, onde ocorre a dissolução do mineral por onde o líquido reagente passa. Neste caso, o ácido penetra nos traços latentes que intersectam a superfície e os expande. O mesmo ocorre com outras estruturas que intersectam a superfície, como fraturas e deslocamentos (Wagner and Van den Haute, 1992).

No Laboratório de Termocronologia (LGI), pertencente ao CPGq, inserido no Instituto de Geociências da UFRGS, o protocolo para ataque químico de apatitas é o seguinte:

- 1- Para o ataque, coloca-se a pastilha em um Becker com solução de 5 M de HNO_3 , a 20°C (medido com termômetro em contato direto com o líquido), por 20 segundos.
- 2- Ao término deste período, coloca-se a pastilha em outro Becker com uma solução de NaOH IM para neutralização do ácido nítrico e em seguida água destilada, para que cesse a reação do ataque químico.

Contagem de traços de superfície e de traços confinados

A contagem dos traços de fissão após ataque químico deve ser realizada seguindo algumas normas que garantem a qualidade e robustez estatística do método. Sendo assim, seguem as normas básicas, descritas por Donelick et al. (2005) sobre onde deve ser feita a contagem dos traços:

- Superfície paralela ao eixo C, devido à diferença de taxas de *annealing* de acordo com a face cristalográfica. Pode ser verificada pela orientação das bocas dos traços em luz refletida;
- Ausência de inclusões minerais ou fluídas, que podem interferir caso a área seja posteriormente analisada por *laser ablation* e também por que podem gerar estrelas de fissão;
- Ausência de grandes fraturas, que também podem ser problemáticas durante a ablação e também por que os traços confinados revelados por elas não poderão ser considerados;
- Área deve estar a no mínimo $10\ \mu\text{m}$ de distância das bordas do grão, devido à zona de transição da geometria $2\ \pi$ para $4\ \pi$.

No mesmo trabalho de Donelick et al. (2005) ressalta-se que para uma datação e modelagem térmica de qualidade, deve-se ter idade de no mínimo 20 grãos por amostra, e 100 medidas de comprimentos de traços confinados.

Irradiação por ^{252}Cf

Quando se designam amostras para a datação por traços de fissão, muitos são os pré-requisitos necessários para uma datação robusta e de qualidade. Além da

determinação de idade, os estudos atuais buscam uma descrição da história térmica da amostra analisada, portanto as medidas de traços confinados se tornam essenciais. Os traços confinados, como mencionados anteriormente, não possuem intersecção com a superfície dos grãos e só podem ser revelados quando possuírem um conduto que os revele. Os condutos podem ser os traços de fissão de superfície que intersectam o traço confinado, que neste caso são chamados de TINT (*track-in-track*/ traço no traço), ou podem ser revelados pela intersecção com fraturas, chamados de TINCLE (*track-in-cleavage*/ traço em clivagem) (Figura 2).

Porém, quando se analisam amostras muito jovens, com histórias antigas com severo apagamento dos traços de fissão, ou com conteúdo de U muito baixo, tem-se uma densidade de traços de fissão muito baixa, que reduz a probabilidade de intersectar traços confinados. Para contornar esta situação e propiciar uma modelagem térmica mesmo em grãos com baixas densidades de traços, utiliza-se de folhas de ^{252}Cf para irradiar as amostras e aumentar a probabilidade de encontrar de traços confinados TINT.

O método consiste na irradiação das amostras datáveis para traços de fissão em uma câmara de ^{252}Cf (Donelick and Miller, 1991). Este elemento, que tem a característica de estar em constante fissionamento espontâneo, é colocado a alguns milímetros de distância do material de interesse e seus fragmentos de fissão penetram nos grãos de apatita, assim gerando microcavidades que atuam como condutos para o ataque químico. Sendo assim, designa-se um período específico de permanência das amostras em contato com este material em fissionamento. Posteriormente se faz um ataque químico e aqueles traços confinados que teriam baixíssimas probabilidades de serem revelados, os serão.

Conteúdo de U por LA-ICP-MS

A datação por traços de fissão é majoritariamente realizada através de duas metodologias diferentes. A mais convencional, que utiliza de reator nuclear, se baseia no fissionamento induzido do ^{235}U na amostra (seção Método Convencional). A outra metodologia, através da utilização de LA-ICP-MS, utiliza da ablação a laser do cristal para a quantificação dos teores de ^{235}U e ^{238}U .

No método por LA-ICP-MS, o conteúdo de ^{238}U é medido através da ablação da área onde os traços de fissão foram. O spot gerado pelo laser geralmente apresenta diâmetro entre 20-30 μm e profundidade de 20-25 μm dependendo do material ablaçado.

e das condições de análise, como potência do *laser*. Delimita-se a área de contagem a partir dos pré-requisitos já descritos e então ablaçiona-se o material, assim ejetando o mesmo para a atmosfera gerada dentro do equipamento de *laser ablation*. O material pulverizado é então carregado para dentro do ICP-MS com a ajuda de um gás de arraste, geralmente composto puramente por N ou He.

2.1.6 AS EQUAÇÕES DA IDADE TRAÇOS DE FISSÃO

A datação pelo método dos traços de fissão possui o mesmo embasamento que os demais métodos geocronológicos. Traça-se uma relação de abundância entre os átomos-pai e átomos-filhos presentes no cristal, juntamente com constante de decaimento. No caso dos traços de fissão, consideram-se como átomo-pai os correspondentes a ^{238}U , e os átomos-filho são os próprios traços de fissão, visto que eles possuem uma relação numérica direta com os átomos que os geraram.

Apesar de existir uma equação geral para a datação por traços de fissão, cada metodologia apresenta peculiaridades e vantagens e desvantagens. Portanto, equações foram desenvolvidas para suprir as necessidades de cada metodologia. Porém, ressalta-se que muitas são as tentativas por parte da comunidade científica em criar outras equações e protocolos que melhor se adequem ao sistema geocronológico dos traços de fissão. Exemplifica-se com a datação com filmes finos de Bigazzil et al. (1995) e datação absoluta por LA-ICP-MS de Soares et al. (2014).

Método convencional pelo detector externo

O método convencional pelo detector externo utiliza como forma de quantificação do ^{235}U um material que quando fosse irradiado juntamente com a amostra pudesse reter as informações sobre o fissionamento espontâneo, ou seja, ser “danificado” de forma similar ao grão de apatita/zircão. Sendo assim, normalmente se utiliza de uma folha de mica muscovita que apresenta teor de U baixo e bem conhecido. Esta folha é colocada sobre a pastilha que contém os grãos de apatita/zircão, que já tiveram os traços de fissão contados, e que devem ser irradiados e então este pacote é enviado para a irradiação, que consiste em um bombardeamento de nêutrons em um reator nuclear.

Assim, fissiona-se artificialmente ^{235}U (Wagner and Van den Haute, 1992) presente na amostra, gerando uma quantidade de traços proporcional ao seu conteúdo. Usa-se de um detector (neste caso muscovita) para registrar esse fissionamento, caso contrário ao

fim da irradiação não seria possível distinguir no grão quais traços eram produto do fissionamento espontâneo e quais eram do fissionamento induzido. A integração das contagens realizadas no grão de apatita pré-irradiação (^{238}U) com as contagens dos traços na muscovita pós-irradiação (^{235}U), propicia então o cálculo da idade por traços de fissão.

Método por LA-ICP-MS

No trabalho de (Hasebe et al., 2004) foi proposta a utilização da ferramenta *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry* (LA-ICP-MS) para a quantificação do conteúdo de U dos cristais de apatita, para que fosse possível sua aplicação na metodologia de datação por traços de fissão. Esta ferramenta foi proposta principalmente devido ao futuro incerto dos reatores nucleares que são utilizados para se realizar as irradiações pela metodologia convencional e também pela qualidade das irradiações, visto que não são muitos os reatores que entregam um produto adequado e bem controlado.

Sendo assim, para minimizar possíveis problemas com a extinção de reatores nucleares, calibrou-se o método utilizando o LA-ICP-MS, onde é possível fazer uma datação direta, rápida e multielementar do ponto analisado. Um furo de cerca de 25 μm é feito no cristal, e o material removido do cristal é então analisado no ICP-MS. São necessárias análises intervaladas, entre um número designado de análises de grão desconhecido e de padrões para verificação da acuracidade do sistema utilizado. Além disto, é de grande importância que a área perfurada seja muito equivalente, em localização e tamanho, à área que teve traços contados (Hasebe et al., 2004). A equivalência perfeita não é possível, mas uma aproximação é essencial.

Nesta nova metodologia novos desafios são propostos, e alguns deles possuem relação direta com a composição química do cristal analisado. É necessário que haja controle da profundidade do furo feito, porém esta profundidade não pode ser delimitada através do *software* do *laser*, e portanto é necessária a medição do mesmo através de observação por microscopia óptica, após realização da análise por LA-ICP-MS. A composição química tem correspondência direta com a estrutura cristalina do mineral, assim podendo interferir na eficiência da absorção de energia do *laser*, e conseqüente tamanho e profundidade do furo. Estudos também sugerem que as características do ataque químico e densidade de traços fósseis também influenciam na formação do furo, pois podem gerar mais zonas de fraqueza, assim facilitando o processo de ablação e possivelmente ocasionando furos mais fundos e de maior diâmetro (Hasebe et al., 2004).

As equações de idade utilizadas pelos métodos convencional com uso do detector externo, e o método por LA-ICP-MS são bem similares, visto que a segunda deriva da primeira. A fórmula original (Price and Walker, 1963) é descrita como:

Equação geral da datação por traços de fissão

$$t = 1/\lambda_{\alpha} \ln [(\lambda_{\alpha}/\lambda_f) (N_s/N_i) I \sigma \varphi + 1]$$

onde:

t = idade da amostra (anos);

λ_{α} = constante de decaimento para emissão alfa ($1.55125 \times 10^{-10} \text{ano}^{-1}$, Jaffey et al., 1971);

λ_f = constante de decaimento espontâneo de ^{238}U ($8.46 \times 10^{-17} \text{ano}^{-1}$, Spadavecchia and Hahn, 1967);

N_s = traços espontâneos por unidade de volume;

N_i = traços induzidos por unidade de volume;

I = razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na natureza (7.2527×10^{-3} , Cowan and Adler, 1976);

σ = seção específica de bombardeamento;

φ = fluência termal de nêutrons do reator utilizado na irradiação;

Devido à ausência da necessidade de uso do reator nuclear, alguns fatores presentes na prévia equação devem ser desconsiderados, e novos fatores devem ser adicionados. Abaixo segue descrita a equação de idade pelo uso de LA-ICP-MS (Hasebe et al., 2004):

Equação da datação por traços de fissão por LA-ICP-MS

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

onde:

t = idade da amostra (anos);

λ_D = constante de decaimento total de ^{238}U ($1.55125 \times 10^{-10}\text{ano}^{-1}$, Jaffey et al., 1971)

λ_f = constante de decaimento espontâneo de ^{238}U ($8.46 \times 10^{-17}\text{ano}^{-1}$, Spadavecchia and Hahn, 1967)

ρ_s = densidade de traços de fissão espontâneos na superfície (cm^{-2})

M = massa de ^{238}U

N_A = número de Avogrado

^{238}U = conteúdo ($\mu\text{g/g}$) de ^{238}U por LA-ICP-MS

d = densidade da apatita ($3,19\text{g/cm}^3$)

R_{sp} = fator de registro de traços espontâneos (7.5×10^{-5} cm, Gleadow et al., 1986)

k = constante (1, Hasebe et al., 2004)

Hasebe et al. (2004) propõe o cálculo do erro de idade em cada grão, sendo:

Equação do erro associado à datação usando LA-ICP-MS

$$t\sqrt{1/N_s^2 + \delta^2}$$

onde:

N_s = número de traços espontâneos contados

δ = Incertezas na concentração de urânio (10% = 0.1)

Dentre os componentes presentes na equação de idade, alguns se apresentam especialmente problemáticos e com uma grande margem de erro associada, portanto a propagação de erro pode ocorrer. A eficiência de registro possui um erro associado de $\pm 3\%$ pois é diretamente relacionada com a composição do mineral (Barbarand et al., 2003). A densidade da apatita, que apesar de possuir um valor consensual, possui variações de acordo com a composição e parâmetros estruturais que podem chegar a um erro de $\pm 1,5\%$ (Hasebe et al., 2004 – Barbarand unpublished). E por último e provavelmente mais

problemático, o conteúdo de ^{238}U medido através do LA-ICP-MS pode chegar a um valor de até 10% incerteza (Hasebe et al., 2004).

No presente trabalho a equação de idade e o cálculo da sua precisão são derivadas de Donelick et al. (2005), que promove alterações consideráveis em relação ao trabalho de Hasebe et al. (2004). Como paliativo aos problemas das diversas contribuições de erros na equação proposta, Donelick et al. (2005) introduz o valor de calibração zeta para o LA-ICP-MS, como segue:

Equação da datação traços de fissão por LA-ICP-MS reformulada por Donelick 2005

$$t = 1/\lambda_D \ln (1 + \lambda_D \zeta_{MS} g \rho_{s,i}/P_i)$$

onde:

t = idade da amostra (anos)

λ_D = constante de decaimento total de ^{238}U ($1.55125 \times 10^{-10}\text{ano}^{-1}$, Jaffey et al., 1971)

ζ_{MS} = fator de calibração zeta para o LA-ICP-MS

g = fator de geometria ($2\pi/4\pi = 0,5$)

ρ_s = densidade de traços de fissão espontâneos na superfície (cm^{-2})

P_i = razão $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$

Já o erro deve ser calculado seguindo:

Equação do erro associado à datação usando LA-ICP-MS por Donelick et al. (2005)

$$\sigma = [1/N_s + (\sigma_{P_i}/P_i)^2 + (\sigma_{\zeta_{MS}}/\zeta_{MS})^2]^{1/2}$$

onde:

σ = erro

N_s = número de traços espontâneos contados

σ_{P_i} = erro associado ao P_i

P_i = razão $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$

$\sigma_{\zeta MS}$ = erro associado ao fator de calibração zeta para o LA-ICP-MS

ζ_{MS} = fator de calibração zeta para o LA-ICP-MS

E a *pooled age*:

Equação para cálculo de pooled age por Donelick et al. (2005)

$$t = 1/\lambda_D \ln (1 + \lambda_D \zeta_{MS} g \sum N_{si} / \sum P_i \Omega_i)$$

onde:

t = idade da amostra (anos)

λ_D = constante de decaimento total de ^{238}U ($1.55125 \times 10^{-10} \text{ano}^{-1}$ Jaffey et al. 1971)

ζ_{MS} = fator de calibração zeta para o LA-ICP-MS

g = fator geométrico ($2\pi/4\pi = 0,5$)

N_{si} = número de traços espontâneos contados na área

P_i = razão $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$

Ω_i = área (cm^2)

Nota 1: geometria 4π representa a superfície interna do mineral que foi exposta devido ao polimento, e a geometria 2π representa a superfície não polida. Ao se considerar a superfície do grão, sabe-se que os traços ali presentes foram gerados somente pelo decaimento dos átomos presentes no cristal. Considerando uma esfera e sendo a superfície analisada em questão como a superfície equatorial desta esfera, pode-se perceber como espacialmente a influência do volume do cristal sobre os traços gerados numa superfície. Sendo assim, a geometria 4π , que corresponde a esfera inteira, é assim chamada pois os traços presentes na superfície analisada foram gerados a partir dos átomos presentes em seu entorno, em todos os sentidos possíveis (Laslett, 1984).

Nota 2: o valor P_i (razão $^{238}\text{U}/^{43}\text{Ca}$) é utilizado pois considera-se muito difícil a quantificação precisa dos valores de isótopos de U por LA-ICP-MS, e portanto a forma encontrada para contornar este problema é a partir da medida do isótopo de interesse (^{238}U) em relação a um isótopo estequiométrico. Então se mede a razão entre ambos de acordo com os

materiais de referência. Para apatita o correspondente estequiométrico é o ^{43}Ca , em zircão é o ^{29}Si . (Vermeesch et al., 2017)

Calibração zeta

A calibração zeta foi inicialmente proposta por Hurford and Green (1982) após os estudos iniciais de Fleischer and Hart (1972), onde devido à falta de consenso sobre o valor da constante de decaimento espontâneo do ^{238}U , foi-se proposta uma forma de reduzir este problema a partir de comparações de idades de padrões geológicos. Sendo assim, propôs-se a datação individual de um ou mais padrões de idade e consequente comparação destes com a amostra que se desejava descobrir a idade. Sendo assim, para cada vez que um lote de amostras fosse irradiado, eram também enviados padrões que seriam então contados juntamente com as amostras. Porém, posteriormente foi elaborada uma forma menos trabalhosa, também denominada calibração zeta, por Hurford and Green (1982). Neste caso, se fazia o mesmo procedimento de datação de padrões, porém desta vez se gerava um número referente à calibração pessoal, e este valor era então inserido nas equações finais de idade. Os valores eram pessoais pois estes poderiam variar consideravelmente devido a diversos fatores, como ataque químico usado, observação e critério de identificação de traços pessoais e também pela diferença de resposta do vidro monitor em relação a fluência de nêutrons no reator (Wagner and Van den Haute, 1992).

Com o avanço do método de datação, foi necessário readequar a calibração zeta para o LA-ICP-MS. O valor é calculado para cada sessão de ablação (sessão zeta Hasebe et al., 2004), ou seja, é diretamente dependente das condições de análise e mudanças gradativas que podem ocorrer com o plasma do ICP-MS ou com a ablação do *laser* (Vermeesch et al., 2017).

2.1.7 EVOLUÇÃO ANALÍTICA DO MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO

A datação traços de fissão por LA-ICP-MS foi inicialmente proposta por Hasebe et al. (2004) devido ao panorama pessimista quanto a continuidade da utilização de reatores nucleares para irradiação de amostras. Também se dispensa a necessidade de esperar meses para o uso de um reator, e também da espera para que o material irradiado perca sua radioatividade e se torne seguro de ser manuseado.

No caso da datação utilizando LA-ICP-MS, exime-se a necessidade de irradiação, visto que o conteúdo de ^{235}U será analisado diretamente no cristal, juntamente com o ^{238}U ,

a partir da ablação da porção em que os traços foram contados. Sendo assim, o que se obtém de variáveis no final é a quantidade de traços contados na área que foi analisada pelo *laser*, e a abundância de ^{238}U nesta mesma área. A utilização do *laser ablation* permite maior independência, precisão e agilidade na aquisição dos dados, e foi proposta por Hasebe et al. (2004).

2.1.8 MODELAGEM TÉRMICA

A modelagem térmica de uma amostra consiste no método pelo qual é possível contar a história térmica do material estudado. Este tipo de estudo é amplamente utilizado com os métodos de termocronologia e é essencial para o entendimento da evolução térmica da região amostrada. As conclusões chegadas a partir do modelamento são embasadas em previsões matemáticas que usam diversos fatores conhecidos e outros que são inferidos. Dentre os conhecidos, tem-se o conteúdo de átomos pai e filho em cada um dos grãos analisados, e sendo os inferidos eventos ou processos que muitas vezes não podem ser diretamente medidos em laboratório, como gradiente geotérmico e idades da rocha por outros métodos de mais alta temperatura. Quanto mais informações são providas em relação à amostra, seja analisando apatita, zircão ou outros minerais, mais fácil será de se gerar a história térmica da mesma, e os métodos que mais auxiliam neste processo são (U-Th-Sm)/He, $^4\text{He}/^3\text{He}$ e análise de reflectância de vitrinista. Porém, ressalta-se que a qualidade e quantidade de dados gerados por traços de fissão (que é o método que alimenta primariamente o sistema para modelagem) têm influência direta na qualidade do resultado final (Vermeesch, 2014).

A história térmica só pode ser gerada a partir de modelagens matemáticas que se baseiam em estatística, e portanto existem dois principais *softwares* que fazem estes cálculos e, por mais que possuam diferenças fundamentais, os dois baseiam-se em dois principais modelamentos, chamados de *forward modeling* (modelamento “pra frente”/“avançado”) e *inverse modeling* (modelamento inverso). *Forward modeling* é uma predição de embasamento matemático que relaciona o conteúdo de isótopos pai e filho na amostra com um ou mais processos que podem alterar o conteúdo de isótopos filho. Estes processos podem ser dependentes de tempo, temperatura e são variáveis de acordo com o material estudado. Sendo assim, o que o modelamento faz é relacionar as variáveis que são medidas em laboratório com o processo que gera perda, porém extrapolado para o tempo geológico. Desta forma o que se tem é uma previsão de como o sistema isotópico

em questão iria evoluir. Já o *inverse modeling* é a modelagem que se faz após o *forward modeling*, pois este necessita dos dados calculados pelo anterior. Ele considera o ponto final da evolução da amostra (FM) e o ponto inicial (F) do sistema previsto por algumas considerações determinadas pelo analista. Ao combinar o previsto ponto de início e previsto ponto de final, juntamente com uma série de artifícios matemáticos, é possível designar uma série de histórias térmicas para a amostra analisada (Ketcham, 2005).

Como apontado por Vermeesch (2014), existem dois *softwares* amplamente utilizados com a finalidade de gerar a história térmica, o HeFTy® (Ketcham, 2005) e QTQt® (Gallagher, 2012). Ambos apresentam a mesma etapa de *forward modeling*, porém o *inverse modeling* utilizado por cada um deles se baseia em metodologias diferentes. No caso do HeFTy, utiliza-se de uma abordagem Frequentista, que se destaca por ter a capacidade de detectar dados de baixa qualidade e impede que trajetórias fisicamente impossíveis sejam criadas, assim sendo especialmente útil para novos usuários. Já no caso do QTQt, este utiliza de uma abordagem com modelo bayesiano tridimensional de cadeias de Monte Carlo (*Markov Chain Monte Carlo*), que trabalha muito bem com as mais variadas qualidades de dados, porém necessita que o usuário seja mais experiente, caso contrário trajetórias impossíveis podem ser geradas.

Para a realização do *inverse modeling* através do *software* HeFTy (Ketcham, 2005) alguns requisitos devem ser cumpridos para que seja possível a obtenção de um dado de valor. No trabalho de Ketcham (2005) o autor especifica os principais aspectos que são essenciais para a modelagem de qualidade.

- Contagem de traços de superfície espontâneos (determinação de ^{238}U), contagem dos traços de superfície induzidos por reator (determinação de ^{235}U)/ valores de U por LA-ICP-MS, contagem de traços confinados (com ou sem ^{252}Cf), medições de Dpar/conteúdo de CI por EPMA.

- Populações de idades: Para a determinação de populações, primeiro é necessário realizar o teste de chi-quadrado (Green, 1981) e a confecção de um *radial plot* (Galbraith & Laslett, 1993). A combinação destes testes estatísticos permite a designação de uma ou mais populações de idade, o que é de extrema necessidade no momento de interpretação de dados, visto que estas variações podem significar áreas-fonte diferentes, processos de *annealing* diferentes e etc.

Chi-quadrado (Galbraith, 1981): O teste chi-quadrado foi desenvolvido com o intuito de ser um método estatístico que pudesse informar o quão uniformes eram os dados adquiridos pelos traços de fissão. Sendo assim, o teste basicamente informa se o conjunto de idades passou ou não no parâmetro de unicidade. Se passar, tem-se uma população de idades que pertençam à mesma população, caso contrário, têm-se duas principais possibilidades. A primeira é que se tenha mais de uma população de idades, e a segunda é que existam muitos valores considerados *outliers*. Nestes casos, deve-se explicar o porquê dos resultados.

Radial plot (Galbraith, 1990): Esta forma de apresentação de dados foi criada pois histogramas e gráficos pontuais unidimensionais não conseguiam conter todas as informações necessárias no que se tratava de apresentação de idades por traços de fissão. Sendo assim, este gráfico em coordenadas polares, possui três dimensões que conseguem reunir todas as informações básicas referentes às idades. O eixo “x” informa % *relative standard error* (erro ou desvio padrão), o “y” *standardised estimate precision* (precisão) e “z” a idade (escala circular).

- Restrições de tempo inicial e final: Duas restrições básicas são necessárias, porém mais podem ser adicionadas dependendo da complexidade do material estudado e também da geologia regional que é conhecida. A primeira restrição consiste no tempo em que a amostra iniciou o seu relógio isotópico, ou seja, o tempo em que o material estava logo acima a zona de *annealing* total. Já a segunda restrição se refere ao tempo em que a amostra foi coletada, e a temperatura associada. Comumente este tempo é o presente (ou idade na qual se sabe que o material já estava em condição superficial) e a temperatura é a ambiente.

- Restrições de tempo “extra”: Estas restrições são aquelas fornecidas pelo conhecimento prévio da história geológica da região da amostra. Exemplifica-se com a decisão de designar um tempo onde se sabe, através do estudo de outras rochas próximas, que houve um processo de reaquecimento por intrusão magmática. Este tempo é de extrema importância, pois possibilitará ao *software* gerar histórias mais precisas.

- Indicadores de temperatura: Quando se tem conhecimento geocronológico da amostra a partir de outros métodos/minerais, estes dados podem ser adicionados de forma a possibilitar um estabelecimento mais preciso de algumas informações. Por exemplo, idades de U-Pb e (U-Th-Sm)/He auxiliam muito no estabelecimento das temperaturas mais

altas e mais baixas as quais a amostra foi submetida. Quanto à vitrineta, provê informações preciosas quanto ao pico de reaquecimento da amostra, informação que comumente é desconhecida.

Destaca-se também a chamada “complexidade permitida” (Ketcham, 2003), onde basicamente postula-se que só se devem adicionar mais detalhes temporais quando se tem conhecimento certo de que a história térmica da região foi complexa. Ou seja, busca-se uma história complexa quando se sabe, por outros meios, que a mesma foi assim. Caso contrário, a simplicidade é objetivo. No caso do HeFTy[®], existem 3 escalas de complexidade que podem ser adicionadas à trajetória t-T para história térmica, sendo eles: Complexidade episódica, que permite mudanças abruptas de resfriamento ou aquecimento. Ex: falhamento, magmatismo, mudanças de fluxo de fluídos; Complexidade gradual, que permite mudanças graduais, geralmente de grande duração. Ex: soterramento lento, *erosional_unroofing*.

Quando se realiza a modelagem térmica de uma amostra, muitas são as trajetórias de t-T que podem ser geradas a partir dos dados fornecidos, como mencionado anteriormente. Apesar da grande complexidade referente às interpretações destes perfis, existem algumas relações que podem ser traçadas baseando em um conhecimento prévio do tipo de rocha, ocorrência e geologia regional. No trabalho de Wagner (1981), onde esta faceta do método ainda estava em desenvolvimento, o autor demonstra como algumas rochas e eventos específicos podem ser identificados nas trajetórias térmicas.

No caso das rochas vulcânicas, devido ao resfriamento muito rápido dos cristais (quando comparando-se com a escala de tempo geológica), sabe-se que muito comumente a idade por traços de fissão será equivalente a idade de cristalização do mineral, e tal idade pode ser verificada através de outros métodos geocronológicos ou termocronológicos.

No caso de rochas plutônicas ou em processo de soerguimento, tem-se um resfriamento lento e constante, e a idade por traços de fissão será muito mais jovem do que a idade de cristalização do corpo. Nesse tipo de ocorrência também se espera que os traços sejam mais curtos, visto que passarão um tempo considerável na PAZ.

Rochas metamórficas ou qualquer tipo de rocha que tenha passado por processos de reaquecimento irão apresentar trajetória complexa, com mistura de idades, diferenças

de comprimentos de traços e etc. Os processos que são comumente associados são metamorfismo, reaquecimento por intrusões ou hidrotermalismo, subsidência. Todos esses processos agem como condutores de apagamento, visto que realocam a rocha em situações de mais alta temperatura e conseqüente processo de *annealing*.

Sendo assim, o que se pode observar é que o *software* permite uma ampla gama de *inputs*, todos esses de grande importância. Amostras que apresentam poucas informações referentes a estudos prévios ainda assim podem ser modeladas, porém alguns parâmetros não serão tão exatos. Ressalta-se que o *software* tem como objetivo a designação de uma trajetória que é realista e que contenha todos os dados já conhecidos, caso contrário, nenhuma trajetória é gerada. Seu embasamento matemático-estatístico permite que a variedade de informações coletadas a partir dos traços de fissão seja devidamente analisada e considerada, de uma forma que antigamente não era possível, visto a complexidade dos processos térmicos nos quais uma amostra é sujeita.

Traços de fissão em carbonatitos

Segundo Wagner (1981), a datação por traços de fissão pode representar a idade de cristalização de rochas vulcânicas ou de intrusões rasas. No caso dos trabalhos já realizados em carbonatitos, foram utilizados outros métodos de datação para verificar o significado da idade dada pelos traços de fissão, visto que carbonatitos podem ou não ter tido uma rápida ascensão até a superfície.

Alguns trabalhos de datação por traços de fissão em carbonatitos tiveram conclusões muito variadas, o que demonstra bem a variedade de interpretações que estes dados podem fornecer, dependendo do contexto geológico. No caso dos carbonatitos de Loe-Shilman (Paquistão), localizados entre metassedimentos e encaixados em falhas, não apresentam sinais de metamorfismo ou deformação, e apresentam idades convencionais por traços de fissão em apatita de $30 \pm 1,5$ Ma, interpretada como idade de cristalização. Esta idade foi corroborada por datações de K-Ar, Ar-Ar, Pb-Pb de outros corpos, carbonatíticos ou não, associados ao Loe-Shilman (Khattak et al., 2008). Já no trabalho de Wu et al. (2017), sobre os carbonatitos Neoproterozoicos do Cráton do Norte da China (China), a datação por traços de fissão por LA-ICP-MS foi realizada em apatitas de veios pegmatíticos que são geneticamente relacionados aos carbonatitos. Ao invés de usarem grãos de apatita, foram utilizados fragmentos, visto que este mineral ocorre em grandes dimensões (até 4 cm). Poucos foram os parâmetros inseridos no *software* HeFTy, visto a

ausência de mais informações geocronológicas das rochas associadas. Mesmo assim, foi possível verificar que não houve processo de reaquecimento da rocha.

No Brasil, nenhuma rocha carbonatítica foi estudada quanto à termocronologia de baixa temperatura. Porém, devido a ligação genética entre suítes alcalinas e carbonatitos, vale mencionar alguns dos estudos realizados em rochas alcalinas da porção sudeste e sul do Brasil. Os estudos de corpos alcalinos que foram datados por traços de fissão na região sudeste foram Amaral (1997) e Soares et al. (2015). No primeiro trabalho, rochas do Complexo Carbonatítico Catalão II, Cráton São Francisco, Complexo Jacupiranga e Complexo Tapira foram datadas. Devido à proximidade com a Bacia do Paraná, e possível correlação da mesma com as rochas do presente estudo, as idades de todos os complexos citados, exceto do Cráton São Francisco, são de grande interesse. Os complexos Catalão II e Tapira foram alvo de baixo grau metamórfico, enquanto Jacupiranga foi de alto grau gerado pelo episódio termo-tectônico Brasileiro (Amaral, 1997). Quanto às idades, o trabalho mais recente por datação por traços de fissão por LA-ICP-MS (Soares et al., 2015) demonstra para Catalão $82,6 \pm 5,3$ Ma, Tapira $88,9 \pm 7,4$ Ma e Jacupiranga $94,9 \pm 8,0$ Ma.

2.2 APATITAS

2.2.1 GRUPO DAS APATITAS

Definição cristaloquímica do grupo

O Grupo das apatitas consiste em um agrupamento de dezenas de minerais que apresentam composição química muito variada entre si, porém sempre seguindo a fórmula geral $M_{10}(ZO_4)_6X_2$. O trabalho de (Pan et al., 2002) detalha todas as trocas iônicas já identificadas que podem ser realizadas em cada um dos sítios cristalinos dos minerais do grupo, ressaltando que a valência dos componentes trocados nem sempre é a mesma. Com intuito de exemplificar a complexidade química deste grupo, a seguir estão listados alguns dos elementos que podem ocorrer em cada um dos sítios, com suas respectivas valências.

O sítio M, comumente é composto por íons de Ca^{2+} , porém uma grande quantidade de cátions divalentes como Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} e monovalente como Na^+ , trivalente como Er^{3+} e tetravalentes como Th^{4+} e U^{4+} podem ocupar este espaço. Já o sítio descrito como ZO_4 costuma ser preenchido pelo íon PO_4^{3-} , porém também pode ser preenchido por

grupos de ânions tetraédricos como AsO_4^{3-} , SO_4^{3-} , BO_4^{5-} , VO_4^{3-} . Por último, o sítio de ânion X comumente é preenchido por F^- , Cl^- e OH^- , porém ânions monovalentes como Br^- , I^- , O_2^- e divalentes como O_2^- , CO_3^{2-} , S_2^{2-} também podem ocorrer nesta posição. Os trabalhos de Deer et al. (1969), Roeder et al. (1987) e Young (1969) também pontuam a possibilidade de entrada de Fe^{2+} e principalmente Ce no sítio M e entrada de Si e C no sítio Z, além dos demais supracitados.

Apesar da grande complexidade química deste grupo, o presente trabalho trata somente das apatitas que apresentam a composição geral $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ (Deer et al., 1969). São consideradas fosfatos de cálcio e apresentam quantidades variadas de F, OH e Cl, que por sua vez podem se substituir de forma contínua (Chang et al. 1998). Este mineral apresenta estrutura hexagonal, marcada principalmente pela ligação entre as colunas de Ca-O e as de PO_4 (Figura 4). Portanto, seu hábito quando bem formada é de um prisma alongado com bipirâmides nas extremidades. A apatita é um mineral de relativa fragilidade física, portanto comumente se fragmenta quando sofre pressão das mais diversas magnitudes e apresenta densidade entre 3,15-3,20g/cm³. Quanto à sua coloração, varia de acordo com os elementos que se encontram em menor abundância, principalmente Mn e Fe. Apesar da presença de outros elementos em menores quantidades, sendo os mais comuns Sr e ETRs, no presente trabalho todas as apatitas serão classificadas como fluorapatita [FAp], hidroxiapatita [HAp] ou cloroapatita [CAp]. Mas ressalta-se que, como declarado por Chang et al. (1998), a fluorapatita é a mais comum, correspondendo a mais de 90% das ocorrências, portanto é usualmente considerada um sinônimo de apatita. Desta forma, esclarece-se aqui que o termo apatita será utilizado para referir-se a este membro específico do grupo.

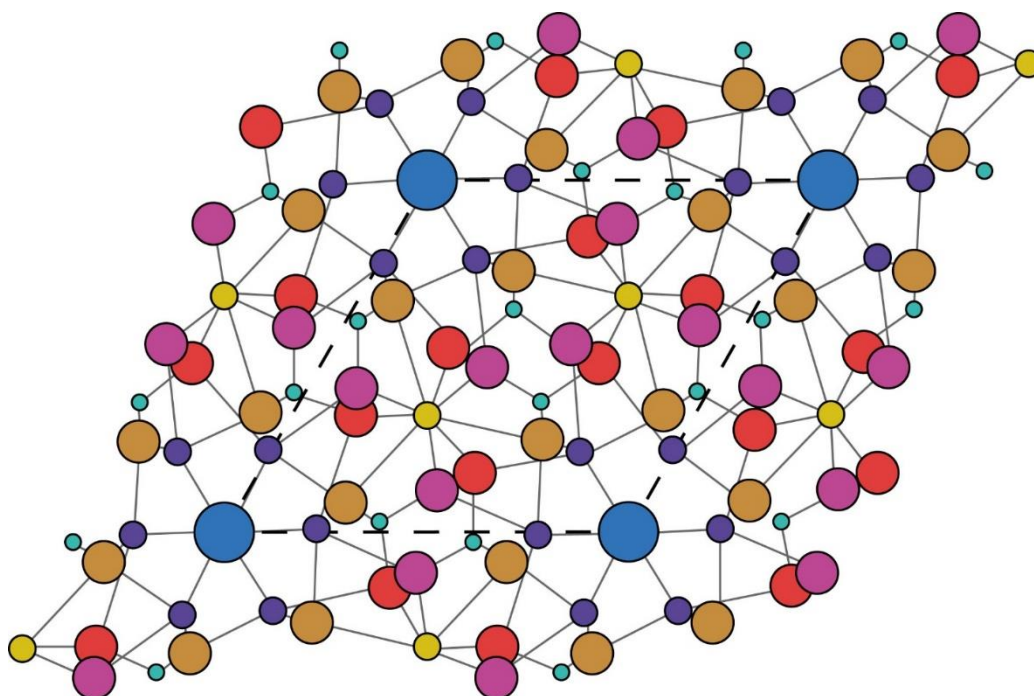


Figura 4 : Esquema da estrutura de uma fluorapatita. Azul claro: fósforo; Amarelo e Roxo: cálcio; Azul: flúor (modificado de Hughes and Rakovan, 2002).

Quanto ao conteúdo de U em apatitas, que permite a utilização deste mineral como um termocronômetro, costuma apresentar abundâncias entre 1 e 200 ppm de U. Isso ocorre devido à alta carga e pequeno raio iônico do U, que o torna incompatível com grande variedade de minerais silicáticos formadores de rocha. Sendo assim, este elemento costuma se alojar em minerais acessórios como apatita e zircão (Donelick et al., 2005).

Ocorrências em rochas ígneas e metamórficas

Quanto à sua ocorrência, a apatita é considerada o fosfato mais comum do mundo (Hughes et al., 2002), e pode ser encontrada em todos os tipos de rochas em sua forma primária e/ou secundária, ou em agregados como produto de atividade biogênica (dentes, ossos, conodontes) ou precipitados em rochas sedimentares. Como descrito em McConnell (1973), apatitas podem ocorrer em toda a variedade composicional de rochas ígneas, geralmente como mineral acessório, e pode chegar a até 5% do volume da rocha, porém comumente sua abundância varia entre 0,1 – 1,0%. Quanto ao seu hábito, pode apresentar dimensões quase equivalentes ou muito diferentes entre si, como acicular de até 1 mm em seu maior eixo (Piccoli et al., 2002), e suas dimensões refletem diretamente sua condição de cristalização. Segundo Hoche et al. (2001), grãos com formato acicular

indicam um ambiente de formação com supersaturação dos elementos formadores, enquanto os grãos de dimensões similares foram formados em ambientes onde a difusão controla o crescimento. Também se pode traçar relação com a velocidade de cristalização, como comprovado no trabalho de Capdevila et al. (1967), onde apatitas localizadas em porções centrais de um corpo granítico apresentavam-se equidimensionais, enquanto as apatitas das regiões de borda apresentavam-se aciculares. Isto se dá pelo fato de que o resfriamento ocorreu de forma muito mais rápida nas bordas do corpo do que na sua região central.

2.2.2 APATITAS DE CARBONATITOS

A apatita é um mineral que comumente ocorre como uma das frações acessórias mais proeminentes em rochas carbonatíticas. Visto essa ocorrência, são crescentes os números de trabalhos que tem como enfoque este assunto. Isto se dá pela constatação de que o estudo desta espécie mineral pode prover informações relacionadas ao fracionamento magmático, interação com fluídos e outros. Dentre estes trabalhos, cita-se (Chakhmouradian et al., 2017) que descreve aspectos composicionais e também de significância sobre quais informações as apatitas podem fornecer sobre os sistemas ígneos.

Cristalização em carbonatitos

Uma das razões pelas quais carbonatitos podem conter quantidades significativas de apatitas, deriva do fato de que *melts* carbonáticos produzidos pelo *melting* de baixo grau de peridotitos enriquecidos em dolomita, podem incorporar até 24 wt% de P₂O₅ (Chakhmouradian et al., 2017) e de que a solubilidade de apatitas no *melt* é independente da concentração de álcalis e tende a aumentar com a temperatura (Baker and Wyllie, 1992).

A cristalização mais expressiva das apatitas em líquidos carbonatíticos costuma ocorrer nos primeiros estágios, porém processos como recristalização (Chakhmouradian et al., 2016) e retrabalhamento metassomático (Chakhmouradian and Zaitsev, 2012), que são processos relativamente tardios, tem a capacidade de alterar a abundância de grãos, assim como seu formato e a sua química. O ponto de saturação que o *melt* precisa alcançar para que a apatita comece a ser cristalizada relaciona-se com a quantidade de calcita e dolomita já cristalizadas, que por sua vez não precisam ser em quantidades muito

abundantes (Chakhmouradian et al., 2017). Desta forma, como apontado por Kapustin (1971), durante o processo de cristalização do carbonatito, os fosfatos cristalizam em todos os estágios, e isso inclui as apatitas, que muitas vezes podem ter suas gerações distinguidas a partir de parâmetros físicos, tais como hábito e tamanho. Quanto à localização dos grãos no corpo, diz-se que geralmente as maiores proporções de apatita ocorrem nas zonas de contato devido ao intenso processo de apatização. Também se aponta que em rochas ricas em apatitas e com estrutura em mosaico, quando afetadas por intensa dolomitização, tendem a redistribuir as apatitas e gradualmente dissolvê-las, tendo como produto final uma rocha totalmente ausente em apatitas (Kapustin, 1971).

Quanto à forma de ocorrência dos carbonatitos, podem ser de geometria circular/oval e são chamados de tipo central, ou de geometria alongada e encaixadas/subconcordantes são do tipo linear (Kravchenko, 1988). Este último tipo é característico de ocorrência sintectônica (Levin, 1978).

Características físicas

Quanto às características que distinguem apatitas carbonatíticas das de demais sistemas ígneos, estas podem estar relacionadas ao formato dos grãos, relação com demais minerais da rocha e química mineral. Quando se trata de apatitas de rochas plutônicas, comumente se espera que o hábito seja euédrico, prismático e com bipirâmides preservadas (Drinkwater et al., 1990; Warner et al., 1998). No caso de carbonatitos intrusivos o hábito prismático se mantém, porém as extremidades do grão são “abaoladas” e por conta disso descreve-se este formato como sendo de “*pill-like*” (Chakhmouradian et al., 2017).

Características químicas

Dentre os desafios que envolvem o estudo de apatitas de carbonatitos, tem-se principalmente o que se refere às deficiências em análises elementares, ou seja, análises que não permitem um fechamento dos teores analisados de forma correta, o que ocasiona cálculo errôneo de fórmulas minerais. Este tipo de quantificação elementar é comumente realizada em microsonda eletrônica (EPMA), porém devido às limitações do método, como impossibilidade de definição dos íons hidroxila, algumas análises possuem um “fechamento” baixo, e portanto a identificação dos componentes que não podem ser analisados por este equipamento só é possível através da utilização de outros métodos

analíticos, como espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman (Raman). Também se aponta que devido ao processo de difusão de halógenos, a quantificação direta de F e Cl por EPMA pode ser comprometida (Stormer, 1993). Além disso, por vezes tem-se H na composição mineral, assim como $(\text{CO}_3)^{2-}$, ambos impossíveis de serem quantificados por EPMA. Sendo assim, em alguns casos não é possível calcular com exatidão a fórmula mineral de apatitas somente a partir de dados de EPMA (Chakhmouradian et al., 2017).

Usualmente as apatitas de carbonatitos são fluorapatitas com baixos valores de Cl, ou então hidroxiapatitas com valores altos de F e trocas iônicas no sítio do Ca por Na, Sr e ETRs, e trocas no sítio do P por Si, S e V (Chakhmouradian et al., 2017). Alguns padrões de comportamento foram identificados no trabalho de (Chakhmouradian et al., 2017), e através de análises por espectroscopia de raios X de dispersão por comprimento de onda (WDS) foi possível perceber que os principais cátions substituintes em apatitas carbonatíticas são Sr, ETRs, Na, Si e S, cada um com peculiaridades referentes à grandeza da substituição, assim como valores máximos e também qual tipo de carbonatito associado. Análises por LA-ICP-MS também fornecem padrões de comportamento químico de apatitas carbonatíticas.

Dentre as diversas trocas catiônicas que podem ocorrer com as apatitas, presta-se especial atenção àquelas que envolvem ETRs, visto sua importância no entendimento da evolução química do magma ao qual se relaciona. Apesar dos carbonatitos apresentarem um grande espectro composicional, os ETRs são muito compatíveis com as apatitas destes sistemas. Índícios mostram que existe aumento proporcional de ETRs juntamente com a quantidade normativa de dolomita no (Chakhmouradian et al., 2017).

Ressalta-se que estes elementos também são compatíveis com uma grande gama de minerais que podem co-precipitar com as apatitas, e neste caso gerar um redirecionamento da evolução química das apatitas, visto que estarão sendo extraídos elementos que iriam de modo completo para a estrutura deste mineral. Quando apatitas de uma mesma rocha apresentam valores de ETRs muito variados, que por sua vez demonstram mobilidade reduzida quando o número atômico é mais baixo (Kusebauch et al., 2015), pode-se relacionar esta variação à co-precipitação de minerais com afinidade aos ETRs. Neste caso, o que ocorre naturalmente é a formação de apatitas enriquecidas em ETRs, seguidas da formação de outros minerais também enriquecidos nestes

elementos após instauração do sistema em apatita. Posteriormente pode ocorrer a cristalização de novas apatitas (ou de bordas de crescimento), com novas condições para assimilação de ETRs em um sistema que foi “re-saturado” em apatita (Chakhmouradian et al., 2017). Este processo de re-saturação pode ocorrer diversas vezes, assim gerando diversas gerações ou zonações com composições variadas (Buhn et al., 2001). Alguns minerais são co-precipitados mais facilmente, como a calcita, dolomita, anfibólios, zircão, pirocloro, titanita, *columbite*, *monticellite* e *andradite* (Chakhmouradian et al., 2017).

O tipo de zonação presente nas apatitas também pode fornecer informações sobre a evolução do magma e sequência de cristalização dos seus componentes. O trabalho de (Chakhmouradian et al., 2017) descreve quatro principais tipos de zonações e seus possíveis significados. Dentre os padrões tem-se grãos com núcleo diferenciado irregular, o que sugere processo de abrasão ou reabsorção do cristal durante o transporte do mesmo no magma, que ocorreu durante um hiato de crescimento, provavelmente causado pela instauração momentânea do sistema. Outros padrões envolvem a geração de microcavidades nas bordas, enriquecidas em elementos de número atômico baixo, sugerindo reação com fluídos que percolaram os limites e fraturas dos cristais. Também pode ocorrer o lixiviamento de cátions e enriquecimento em F devido à saída de OH e Cl, indicando ação hidrotermal.

O padrão de zonação das apatitas provê informações quanto à sua história de formação e processos posteriores. Sendo assim, têm-se as apatitas ígneas que comumente apresentam enriquecimento gradual em ETRs do centro do cristal até as bordas, e também enriquecimento nas zonas intermediárias dos grãos e baixos valores nas bordas. Já quando se tratam de apatitas primárias que interagiram com fluídos hidrotermais, tem-se o enriquecimento em Sr e perda de ETRs, Si, S e Sr ao longo das bordas e fraturas. O coeficiente de partição do Sr com os carbonatitos diferencia-se de acordo com o conteúdo de Mg no magma, e conseqüente abundância de dolomita (Reguir et al., 2016).

2.3 CARBONATITOS

As rochas carbonatíticas consistem em um subgrupo das rochas alcalinas, são relativamente raras e são alvo de crescente interesse científico. Os carbonatitos são por definição rochas ígneas que ocorrem como intrusões relativamente pequenas, geralmente

em ambiente intraplaca, e que apresentam valor superior a 50% de carbonato modal (ou seja, 50% em volume de minerais carbonáticos) (Wernick, 2004). Dentre os três minerais mais comuns deste grupo, a calcita, dolomita e ankerita, somente os dois primeiros compõem majoritariamente a mineralogia das rochas carbonatíticas. Além destes minerais, comumente tem-se biotita, magnetita, anfibólios, clinopiroxênios, apatita (Winter, 2009). Mais raramente tem-se pirocloro, perovskita e silicatos cálcicos, todos comumente enriquecidos em ETRs, principalmente entre lutécio e lantânio (Hornig-Kjarsgaard, 1998). Alguns minerais ricos em ETRs, como *ancylite*, *bastnasite*, *britholite*, *parisite* e monazita também ocorrem, mas são ou volumetricamente inexpressivos, ou são produto de processos pós-magmáticos da evolução química de minerais primários ricos em ETRs e Sr, como apatita ou calcita (Andersen, 1984; Lottermoser, 1988; 1990).

A nomenclatura atribuída ao grupo dos carbonatitos não é extensa e alguns tipos destacam-se devido à abundância de ocorrências quando comparados com os demais do grupo. Devido ao aumento do interesse nos carbonatitos, uma transição de nomenclatura está em vigor. Sendo assim, têm-se atualmente duas formas de nomear a mesma rocha, sendo que a única diferença entre elas consiste em qual é mais usual e qual não é, pois ambas trazem no nome as mesmas informações essenciais, como mineral carbonático mais abundante e textura. Para os carbonatitos que possuem calcita como mineral dominante, tem-se o nome geral de calcita-carbonatito (menos difundido), *sövito* para a variação de granulometria mais grossa e *alvikito* para o de granulometria mais fina. Já os carbonatitos com domínio de dolomita, tem-se o nome geral dolomita-carbonatito (menos difundido), *rauhagito* para a alternativa de granulometria grossa e *beforsito* para o de granulometria fina. Ressalta-se que a diferença entre o carbonatito calcítico e dolomítico consiste na variação de razão entre Mg e Ca. Também existe o ferrocronatito, que apresenta grande abundância de óxidos, ankerita e siderita, e natrocarbonatito/carbonatito alcalino, que contém maiores proporções de Na-K-Ca (Winter, 2009).

Os corpos carbonatíticos podem ocorrer tanto em forma extrusiva quanto intrusiva, sendo este último o tipo mais comum. A geometria do corpo costuma ser em diques planares ou cones, e muito comumente a ocorrência se dá como um enxame de diques que cortam o complexo intrusivo ao qual é relacionado. O percolamento dos líquidos carbonatíticos através de fraturas é ocasionado justamente pelo início de processo de cristalização, que assim libera vapor e conseqüentemente aumenta a pressão do sistema

e auxilia no processo de faturamento da rocha encaixante. A cristalização também libera voláteis que propiciam o metassomatismo da rocha encaixante em diversas escalas (ver seção Fenitos). Estudos apontam que os *melts* carbonatíticos são comumente formados a partir do *melting* parcial de peridotitos enriquecidos em carbonatos, e que estes *melts* só ascendem à superfície após o *emplacement* dos corpos alcalinos associados. Sendo assim, consideram-se três principais modos de geração de *melts* carbonatíticos: a partir do *melting* parcial de lherzolito-hidro-carbonatado; cristalização fracionada e/ou; imiscibilidade de líquidos (Winter, 2009).

Quanto à química de elementos traços nos carbonatitos, (Hornig-Kjarsgaard, 1998) descreve amostras de diversas localidades do mundo e de diferentes composições, visando um estudo detalhado de conteúdo de ETRs. É pontuado que o enriquecimento do carbonatito em ETRs é diretamente controlado pela cristalização fracionada de carbonatos (quantidade modal 30-99%) com moderadas abundâncias de 270-3900 ppm, e por apatitas (quantidade modal 0-34%) com altas abundâncias de 1700 – 34000 ppm.

2.4 FENITOS

Fenito é uma rocha gerada a partir do processo de fenitização, que consiste em uma alteração metassomática com adição de álcalis e remoção de sílica do sistema, que comumente ocorre ao redor de intrusões carbonatíticas ou complexos alcalinos (Elliott et al., 2018) (Figura 5). Este processo se dá pela reação entre os diversos pulsos de fluídos ricos em álcalis provenientes do magma e as rochas que são encaixantes das intrusões que geraram estes líquidos (Le Bas, 2008; Morogan, 1994). A composição dos fluídos e da fenitização gerada é extremamente variável e muitos estudos ainda são necessários para obtenção de um melhor entendimento destas ocorrências. No presente momento, sabe-se que a composição do fenito dependerá do seu protólito (rocha encaixante do corpo carbonatítico), permeabilidade do sistema, estruturas associadas, composição do fluído, temperatura do fluído e pressão do fluído (Dawson et al. 1964, Heirich et al. 1966, Le Bas et al. 1987, Platt et al. 1996).

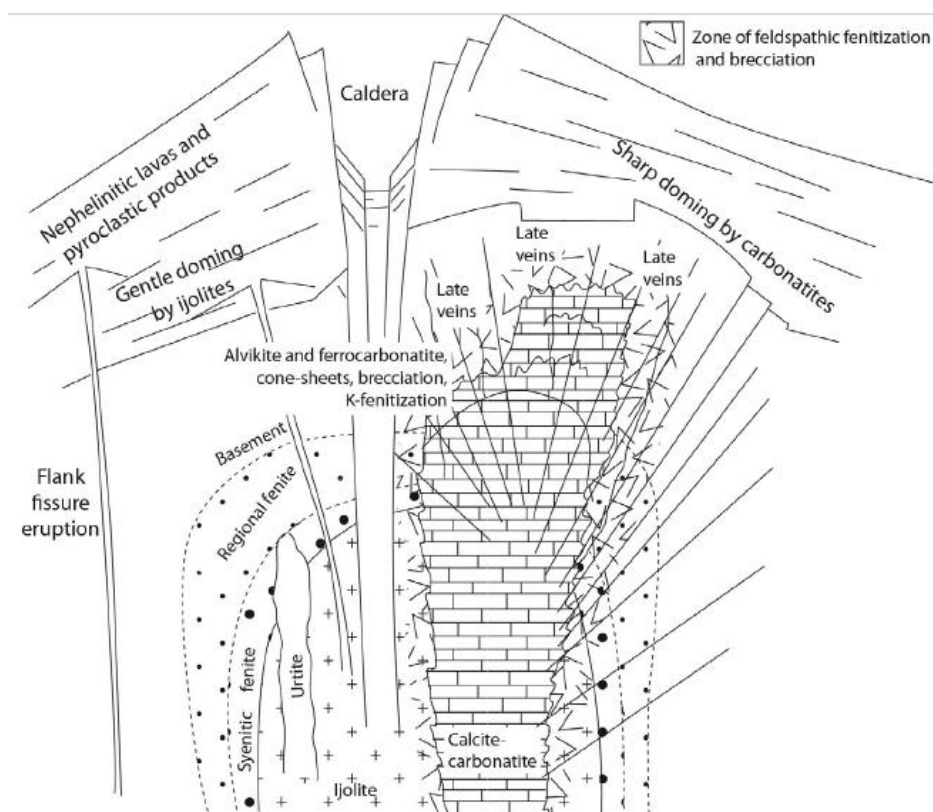


Figura 5: Esquema de formação de fenitos a partir de fluidos carbonatíficos (retirado de Elliott et al., 2018)

Quanto às dimensões da auréola de fenitização, podem variar entre alguns centímetros até diversos quilômetros, e alguns dos principais fatores que influenciam na propagação deste processo são a permeabilidade e reatividade do fluido e da rocha encaixante. Tais fatores relacionam-se diretamente à composição da rocha, sendo que quanto maior for o conteúdo de álcalis, maior será o conteúdo de voláteis. Este conteúdo irá ultimamente influenciar no quanto de pressão poderá ser acumulada, e consequentemente na probabilidade de causar brechamento das rochas associadas por meio de faturamento hidráulico (Elliott et al., 2018). Quanto à reatividade das rochas encaixantes, estudos apontam que quanto maior for o gradiente químico entre a rocha e o fluido (composto por álcalis e voláteis), mais intenso será o processo de alteração. Portanto, rochas como granito, gnaisse granítico e metassedimentos são consideradas reativas, enquanto calcários e mármore são considerados pouco reativos (Elliott et al., 2018).

O estudo de Brogger et al. (1921) na ocorrência de Fen (Noruega), foi o primeiro trabalho a caracterizar o processo de fenitização. Lá foi descrito o quanto a composição

química dos fenitos poderia ser variável, e qual poderia ser o grau de fenitização da rocha, baseado em indícios dados pela mineralogia da rocha alterada. Exemplifica-se com uma rocha encaixante que possuía quartzo, feldspato alcalino, oligoclásio, biotita e hornblenda. A fenitização incipiente apresentava formação de aegerina, anfibólio alcalino, quartzo e feldspato alcalino. A moderada apresentava aegerina, arfvedsonita, menos quartzo e feldspato pertítico. A intensa apresentava aegerina, albita e quartzo. Sendo assim, pode-se ver claramente a introdução de álcalis e voláteis no sistema, evidenciados pela presença de minerais com maiores teores de Na, K e C, e remoção de sílica, demonstrado pela redução drástica da proporção de quartzo. Segundo (Elliott et al., 2018), as principais características do fluido fenitizante consistem em: aquoso, baixo CO₂, CO₂/H₂O variável, rico em Cl⁻/HCO₃⁻, geralmente enriquecido em álcalis, halógenos, CaO, MgO, FeO, por vezes Sr, Ba, Nb, ETRs, e sempre deficiente em SiO₂ e Al₂O₃ no seu primórdio. Conforme o processo evolui, a sílica retirada da rocha e incorporada ao fluido vai sendo cada vez mais concentrada, e o último estágio da fenitização será então marcado pelo processo de silicificação (geralmente em veios) da rocha alterada pelo fluido (Vartiainen and Wooley 1976; Le Bas, 2008).

Apesar de o fluido geralmente ser proveniente de uma única intrusão, tem-se conhecimento de que muitas são as interações que permitem que o fluido evolua de acordo com o espaço e tempo que percorre. Desta forma, conforme o fluido reage e precipita, um novo fluido fenitizador é gerado, e sua reação com outras rochas irá gerar outro fluido levemente diferente e assim se segue o ciclo até que o sistema seja encerrado (Elliott et al., 2018). Porém, até o presente momento não existe consenso sobre a história exata desses fluidos, o que se sabe é que existem composições diferenciadas que poderiam tanto ser explicadas pela evolução de um único fluido, quanto pela ação de diversos fluidos gerados individualmente a partir de um mesmo magma.

Vários estudos foram realizados em diversas ocorrências de fenitos para se determinar o intervalo de temperaturas no qual o processo de alteração ocorre. O trabalho experimental de Zraiskii et al. (1989) define o limite inferior em 500 ± 30°C (referente à zona de estabilidade da paragênese aegerina-augita-microclínio-pertita), e o superior é marcado por um intervalo entre 650 – 800°C (referente à zona de estabilidade da riebeckita e arfvedsonita) por Kovalenko et al. (1977). Quanto à duração deste processo, somente o trabalho de (Skelton et al., 2007) no fenito Alnö (Suécia) trata do assunto, determinando

uma duração entre 102 – 104 anos, baseado na difusibilidade do fluido de $10^{-7}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ em 600°C . Para contrastar com tal informação, outro estudo realizado em temporalidade de reações metamórficas de (Wood and Walther, 1983) diz que a reação de desidratação de um cristal de 2mm é completa em 70 anos. Sendo assim, evidencia-se a falta de estudos nesta área, assim como a enorme discrepância de magnitude de valores, mesmo que os estudos não tenham sido realizados no mesmo tipo de processo e nem possuam os mesmos parâmetros.

3. MATERIAL DE ESTUDO

3.1 GEOLOGIA REGIONAL

O estado do Rio Grande do Sul pode ser subdividido em três principais denominações geológicas. Na porção correspondente ao Escudo Sul-Riograndense, na região central do estado, existe uma variedade de terrenos compondo o cinturão Dom Feliciano e também o cráton Rio de La Plata; tem-se também a porção coberta pelo vulcanismo Serra Geral, caracterizado principalmente por basaltos, que compreende toda a metade norte do estado e; coberturas Fanerozóicas e planície costeira a leste. Dentre estas subdivisões, a única que será do escopo deste trabalho é o Escudo Sul-Riograndense, devido à localização das ocorrências carbonatíticas estudadas.

3.1.1 ESCUDO SUL-RIOGRANDENSE

O escudo é considerado parte da Província Mantiqueira (Silva et al., 2005), que consiste em um sistema de orógenos gerado durante o ciclo orogênico Brasileiro-Pan-Africano no Neoproterozoico e que tem grande extensão, se estendendo do Uruguai até o estado da Bahia (Almeida, 1973). A Província é dividida em três cinturões orogênicos, sendo eles Araçuaí, Ribeira e Dom Feliciano (Silva et al., 2005). Dentre estes três somente o último é de interesse deste trabalho, visto o cunho regional que se apresenta.

O escudo pode ser subdividido em quatro domínios geotectônicos, sendo eles o Batólito de Pelotas e os Terrenos São Gabriel, Taquarembó e Tijucas, todos separados entre si por grandes estruturas de cisalhamento e parcialmente cobertos pela Bacia do Camaquã (Chemale, 2000; Philip et al., 2016) . Ressalta-se que as unidades aqui estudadas fazem parte dos Terrenos São Gabriel e Taquarembó, portanto, os demais domínios não serão descritos.

3.1.2 CINTURÃO DOM FELICIANO

O Cinturão Dom Feliciano é subdividido em três “janelas estruturais” que são chamadas de setor de Santa Catarina, setor do Rio Grande do Sul e setor do Uruguai. O setor do Rio Grande do Sul, foco deste trabalho, é delimitado tanto por áreas cratônicas, como é o caso o Terreno Luis Alves ao norte, assim como coberturas sedimentares da Bacia do Paraná ao oeste, estuário ao sul e costa do Oceano Atlântico ao leste (Hueck et al., 2018). O Cinturão Dom Feliciano é composto pelos Terrenos Taquarembó, Tijucas e São Gabriel, todos separados entre si por zonas de cisalhamento, e também pelo Batólito de Pelotas (Chemale, 2000, Phillip et al., 2016).

O Terreno São Gabriel é composto por três principais unidades rochosas, sendo elas relacionadas ao prisma acrescionário de Palma, à associações de arcos magmáticos e às associações vulcânicas, sedimentares e plutônicas do Seival. Sendo assim, se designa neste terreno uma associação ofiolítica e três arcos magmáticos Neoproterozoicos. Todas estas unidades sendo controladas pelas zonas de cisalhamento que atuam na região. Estas são à sul a Zona de Cisalhamento de Ibaré e à oeste, Zona de Cisalhamento de Caçapava do Sul. Os demais limites deste terreno são delimitados por rochas Fanerozoicas da Bacia do Paraná (Phillip et al., 2016).

O Terreno Taquarembó por sua vez é alvo de controvérsia. Pois, visto a sua idade destoante dos demais Terrenos do Cinturão Dom Feliciano, é caracterizado como sendo um fragmento do Cráton Rio de La Plata. É formado por assembléias Paleoproterozoicas de ortognaisses e suítes Neoproterozoicas de granitóides cálcio-alcalinos e alcalinos (Pertille et al., 2015; Phillip et al., 2016).

Este cinturão, como descrito anteriormente, possui relação com a Província Mantiqueira e sofreu eventos de intensa deformação entre 650 e 620 Ma (Fernandes et al., 1992). Datações por U-Pb e Pb-Pb forneceram uma série de informações relacionadas a evolução deste cinturão, que por sua vez foi sujeitado a três eventos orogênicos, sendo eles: Passinho de 890-860 Ma, São Gabriel de 770-680 Ma e Dom Feliciano de 650-540 Ma (Chemale, 2000; Saalman et al., 2010; Phillip et al., 2014). Quanto aos produtos destes eventos, tem-se segundo Phillip et al. (2016): entre 890-860 Ma acreção crustal seguida de magmatismo juvenil; entre 770-680 Ma formação de arco magmático e

acresção; entre 650-620 Ma metamorfismo decorrente de evento colisional; entre 650-550 Ma fase magmática e geração de fusão crustal (Koester et al., 2001) e; entre 570-560 Ma metamorfismo decorrente de zonas de cisalhamento.

3.2 CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL

No sul do Brasil foram descritos, em diferentes níveis de detalhe, quatro ocorrências carbonatíticas, sendo três delas alvo deste trabalho: Picada dos Tocos, Passo Feio e Três Estradas. A localização destes corpos pode ser visualizada na Figura 6, na qual observa-se que as ocorrências Picada dos Tocos e Passo Feio apresentam-se muito próximas umas às outras, e também ao Granito Caçapava, nas proximidades da cidade de Caçapava do Sul. Quanto ao carbonatito Três Estradas, ocorre nas proximidades da cidade de Lavras do Sul. Todos os corpos ocorrem em regiões muito próximas às zonas de cisalhamento.

3.2.1 CARBONATITOS DE CAÇAPAVA

Os carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio foram identificados e detalhados de forma estrutural, textural e composicional por Cerva-Alves et al., 2017, como descrito a seguir. Ambos são localizados à leste da cidade de Caçapava do Sul e adjacentes ao Granito Caçapava, ocorrendo muito próximos à zona de cisalhamento de Caçapava. Também se ressalta que estes corpos intrudem rochas Pré-Cambrianas do Complexo Passo Feio, porém ocorrem encaixadas e orientadas segundo a xistosidade das rochas hospedeiras metamorfas. Tanto a localização quanto a forma de intrusão indicam grande controle tectônico e permeabilidade das encaixantes no que diz respeito ao *emplacement* dos corpos carbonatíticos.

As ocorrências Passo Feio e Picada dos Tocos foram alvo de milonitização, metassomatismo e hidrotermalismo, como pode ser visualizado pela presença de *stockworks* e veios de composição variada (calcita, clorita, hematita, calcopirita, pirita e quartzo). Tais veios localizam-se nas proximidades de falhas NW, e sua ascensão pode ter ocorrido por conta de fraturamentos associados à percolação de fluídos carbonatíticos. A presença de lentes máficas também é característica dos carbonatitos da região, tendo como composição matriz composta por calcita, magnetita, ilmenita, rutilo, apatita e pirita, e demais em menor quantidade biotita, actinolita, hornblenda, cummingtonita e diopsídio

(Cerva-Alves et al., 2017).

Carbonatito Picada dos Tocos

O carbonatito Picada dos Tocos consiste em um corpo tabular (identificado através de furos de sondagem) com exposição limitada de afloramentos. Sua intrusão é concordante com a xistosidade das rochas encaixantes, que refletem um padrão regional (Rocha et al., 2013), porém também se apresenta deformada e dobrada de modo similar à encaixantes, o que permite o questionamento referente ao número de eventos metamórficos e deformacionais que ali se instauraram (Cerva-Alves et al., 2017).

Segundo Cerva-Alves et al. (2017) esta ocorrência é composta por dois pulsos magmáticos carbonatíticos, sendo o primeiro deles correspondente a um alvikito de tonalidade rosada, e o segundo a um beforsito esbranquiçado. A mineralogia dos dois é muito similar, sendo compostos majoritariamente por calcita e dolomita, e como acessórios em variadas proporções apatita, ilmenita, rutilo, zircão, badeleíta, barita, torita, minerais de ETRs (monazita, pirocloro, bastanita e alanita), pirita, calcopirita, clorita, hematita, quartzo e biotita. A única diferença entre o alvikito e o beforsito é que o segundo possui como carbonato majoritário (80% volume) dolomita, enquanto que o primeiro é calcita. Bandas máficas milimétricas a centimétricas também foram identificadas.

Quanto às relações com as rochas encaixantes, que podem ser graduais ou abruptas, tem-se descrito por Cerva-Alves et al. (2017) uma série de ocorrências como: presença de xenólitos provavelmente provenientes do Grupo Bom Jardim ou Complexo Passo Feio brechamento e hidrotermalização em contato com rochas da Bacia do Camaquã e; fenitização e carbonatação da matriz do biotita anfibolito. Também foi identificada ao longo do perfil de sondagem uma série de variações de grau de alteração, tamanho de grão e grau de recristalização do carbonatito.

A rocha encaixante consiste em um biotita anfibolito que apresenta sinais de milonitização (processo dúctil), assim como brechamento e fragmentação (processo rúptil). Algumas das fraturas foram preenchidas por minerais como biotita, calcita e clorita, assim indicando possível faturamento hidráulico.

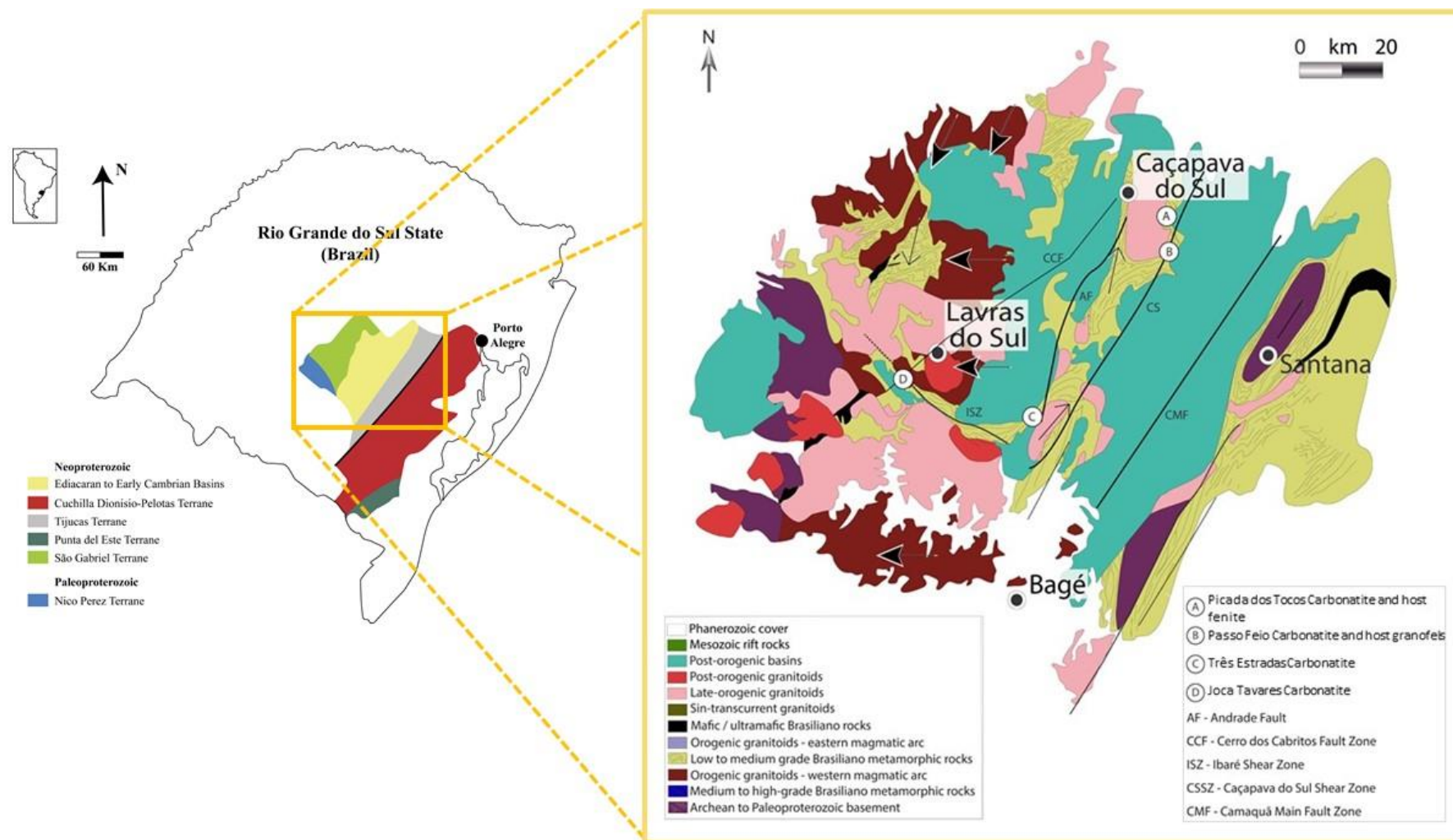


Fig. 6 A) Mapa geológico da região sul do Brasil, evidenciando setores tectônicos do Cinturão Dom Feliciano (modificado de Ramos et al., 2017). B) Mapa detalhado com litologias da área de estudo e zonas de cisalhamento. Marcado com círculos brancos estão os afloramentos dos carbonatitos: A) Carbonatito Picada dos Tocos e encaixante fenite; B) Carbonatito Passo Feio e encaixante granofels; C) Carbonatito Joca Tavares e; D) Carbonatito Três Estradas. A ocorrência Joca Tavares não foi estudada no presente trabalho. As setas indicam movimentações tectônicas pretéritas na região (modificado de Masquelin et al., 2012).

Carbonatito Passo Feio

No trabalho de Cerva-Alves et al. (2017) a ocorrência do carbonatito Passo Feio foi identificada em afloramento e devido à ausência de furo de sondagem, não pode ter sua geometria descrita com muita precisão. Quanto à sua classificação, é considerado um alvikito com bandamento magmático e sua mineralogia é composta por calcita, apatita, ilmenita, magnetita e tremolita (que comumente ocorre como níveis concentrados). Também foram identificados bandamentos máficos com a presença de biotita, anfibólio, diopsídio ou calcita, magnetita, ilmenita, rutilo, apatita, pirita e calcopirita.

Quanto às rochas associadas, foi possível verificar no trabalho de Cerva-Alves et al. (2017) que a principal litologia é um granada titanita hornblendagranofel com fenitização sódica. Esta rocha pode ser considerada homogênea, porém com zonas de textura porfírica com megacristais centimétricos de titanita.

3.2.2 CARBONATITO TRÊS ESTRADAS

A ocorrência carbonatítica Três Estradas faz parte do Terreno Taquarembó e associa-se às rochas do Complexo Granulítico Santa Maria Chico (CGSMC), também apresentando sinais de metamorfismo, tal como foliação, como descrito por Toniolo (2011 e 2013). Sua localização se dá muito próxima ao Lineamento de Ibaré, expressão superficial de uma zona de cisalhamento transcorrente de 60 km extensão (Laux et al., 2017) e sucessivamente reativada (Luzardo et al., 1990; Fernandes et al., 1992; Ruppel et al., 2010) ao longo de sua existência. Tal estrutura geotectônica delimita o contato entre os Terrenos Taquarembó e São Gabriel. Próximo à região também ocorre a falha Cerro dos Cabritos, sendo sua possível influência na geração dos carbonatitos ainda desconhecida.

O corpo carbonatítico ocorre intercalado com anfibolitos do Complexo Granulítico Santa Maria Chico e fenitos, e em superfície apresenta-se em forma alongada e direcionada a NE-SW. Também se pode verificar através da observação da disposição da foliação do corpo em profundidade que ele compõe uma dobra sinclinal. Sendo assim, é possível verificar duas regiões de ocorrência do corpo, cada um referente a um flanco da dobra (Anzolin 2018). A interpretação quanto à relação entre o evento deformacional do CGSMC e ao evento que gerou a foliação do carbonatito foi teorizada por Senhorinho (2012). No mencionado trabalho tem-se o modelo sin-deformacional, que diz que a

deformação do carbonatito ocorreu juntamente com a do CGSMC, e tem-se o modelo pós-deformacional, em que se teoriza que a foliação do carbonatito foi gerada após o metamorfismo que ocorreu na região, a partir de processos relacionados à zona de cisalhamento que ocorre nas proximidades, a chamada Falha Cerro dos Cabritos.

De acordo com Anzolin (2018), o carbonatito Três Estradas é composto majoritariamente por dolomita, sendo sua proporção relativa à calcita calculada de forma indireta através de integração de área do plano de difração 104 por difratometria de raios X, chegando à estimativa de que calcita compõe menos de 5% da rocha. Também foram identificadas apatita (8%), minerais opacos (5%) sendo eles magnetita e hematita, e minerais acessórios (2%) sendo eles tremolita, talco, titanita e zircão. A forma de ocorrência destes minerais se dá principalmente na forma de bandas, sendo as bandas carbonáticas intercaladas com as bandas compostas por opacos, apatita e tremolita. Ressalta-se também a presença de altos teores de ETRs e P (Grazia et al., 2011). Quanto às apatitas, que possuem tamanho inferior a 0,5mm, apresentam comumente fraturas preenchidas por carbonatos.

Também foi ressaltada a similaridade do carbonatito Três Estradas com o berforsito presente no carbonatito Picada dos Tocos descrito por Cerva-Alves et al. (2017), sendo o principal fator divergente a maior concentração de MgO e P₂O₅ e baixa ou absente concentração de Na e K no carbonatito Três Estradas (Anzolin, 2018).

3.3 TERMOCRONOLOGIA EM ROCHAS DO RIO GRANDE DO SUL ASSOCIADAS

Alguns trabalhos termocronológicos foram realizados em rochas que podem, ou não, estar associadas às ocorrências carbonatíticas do Rio Grande do Sul. Quando se tratam das ocorrências Passo Feio e Picada dos Tocos, que são localizadas nas proximidades do Complexo Granítico de Caçapava do Sul (Bitencourt, 1983), tem-se a necessidade de melhor compreender a evolução de tal Complexo, visto sua extensão e possível interferência no *emplacement* e até mesmo geração dos carbonatitos supracitados. Primeiramente, Nardi (1989) atestou que este complexo granítico teve seu *emplacement* junto a uma zona de cisalhamento em 550 Ma (Sartori et al., 1985; Leite et al., 1995), no fim do ciclo Brasileiro/Pan-Africano. Quando se trata da datação por traços de fissão, Borba et al. (2002) dataram 6 amostras deste Complexo. Em seu trabalho foi possível verificar dois *trends* de idades, cada qual relacionado a um dos blocos do granito

Caçapava. As três rochas datadas no bloco norte tinham idades centrais de 274.8 ± 14.1 Ma, 293.5 ± 13.9 Ma e 73.7 ± 4.5 Ma. Já o bloco sul apresentou idades centrais entre 245.5 ± 12.3 Ma e 252.1 ± 12.9 Ma dentre as 5 rochas datadas. Tais idades corroboram fatos mencionados por Nardi (1989), em que o bloco sul corresponde a uma porção mais profunda da intrusão, e Hartmann et al. (1998), que diz que ocorreu um soerguimento diferencial devido à diferença de protólitos, o que explicaria muito bem a diferença de 40 Ma entre as idades dos blocos. A conclusão do trabalho de Borba et al. (2002) é de que houve um processo de resfriamento lento juntamente com processo de soerguimento e denudação da região de Caçapava do Sul durante o Paleozoico Tardio, o que pode vir a ser visualizado em outras rochas da região.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi embasado em três principais eixos metodológicos: caracterização das apatitas através de análise por microscopia ótica, microscopia eletrônica por varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS) e microsonda eletrônica (EMPA); datação por métodos de termocronologia de baixa temperatura em apatita por traços de fissão (AFT) e; modelagem térmica através do *software* HeFTy[®], para a interpretação dos dados AFT.

Dentre as ocorrências de carbonatitos previamente citadas, os carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio foram datados juntamente com suas rochas encaixantes, e o carbonatito Três Estradas foi datado singularmente. As apatitas destas rochas foram estudadas paralelamente para que se pudesse ter um controle sobre a química mineral e também sobre possíveis interferências nas datações devido às características composicionais das apatitas.

4.1 AMOSTRAGEM

Cinco amostras foram utilizadas para a realização deste trabalho, sendo as amostras do Carbonatito Passo Feio (PF) e Três Estradas (TED) coletados em furo de sondagem, e as demais de afloramentos. Tendo em vista o fato de que se desejava realizar a modelagem térmica das amostras, foi decidido que cada ocorrência de carbonatito seria coletada juntamente com sua encaixante, quando possível. Sendo assim, tem-se os pares Carbonatito Passo Feio (PF) e encaixante granofels (HB), Carbonatito Picada dos Tocos (PT) e encaixante alterada fenito (FEN) e Carbonatito Três Estradas (TED) sem sua

encaixante.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS APATITAS

Microscopia Eletrônica por Varredura: Utilizado para melhor registrar as texturas observadas, hábito e demais características dos grãos de apatita presentes que foram posteriormente datados. O equipamento utilizado foi um Jeol JSM-6610LV e pertence ao LGI- CPGq-IGEO-UFRGS.

Espectrometria por Energia Dispersiva: Utilizado com o objetivo de semi-quantificar quimicamente possíveis zonações composicionais das apatitas. O equipamento utilizado foi um EDS Bruker Nano X Flash Detector 5030 que pertence ao LGI- CPGq-IGEO-UFRGS.

Microssonda Eletrônica: Utilizada para caracterizar a composição das apatitas designadas para datação, visto a necessidade do conhecimento de valores como F e Cl para o método por traços de fissão e para caracterização dos ETRs. O equipamento usado foi a microssonda eletrônica CamecaSXFive, com condições de análise de 15kV, 10nA e diâmetro de 10µm. O equipamento faz parte do Laboratório de Microssonda Eletrônica do CPGq-IGEO-UFRGS.

4.3 PROTOCOLO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO

Foram datadas cinco rochas pela metodologia dos traços de fissão por LA-ICP-MS. Dois pares carbonatito-encaixante, sendo eles o carbonatito Passo Feio (PF) juntamente com sua encaixante hornblendito (HB) e o carbonatito Picada dos Tocos (PT) com sua encaixante fenito (FEN). O carbonatito Três Estradas (TED) foi datado sem a sua encaixante, visto a ausência da mesma em afloramento e indisponibilidade no furo de sondagem.

Montagem: Pastilhas foram confeccionadas com cerca de 200 grãos de apatita, alinhados, de cada uma das ocorrências. A resina utilizada foi epóxi e o polimento foi efetuado com o auxílio de lixas de grana 1200 e pastas diamantadas nas granulometrias 1µm e ¼µm, respectivamente. Duplicatas das pastilhas das amostras PF, HB, PT e FEN foram confeccionados para serem irradiadas por ²⁵²Cf. Neste caso, usou-se do modo de despejo para se colocar os grãos na pastilha e o mesmo protocolo de polimento foi aplicado.

Irradiação e ataque químico: Posteriormente ao polimento das pastilhas alinhadas, e à irradiação por ^{252}Cf da montagem para contagem de traços confinados, foi realizado o ataque químico que segue o protocolo de Ketcham et al. (2007). Sendo assim, para cada pastilha os traços de fissão foram revelados com ácido HCO_3 de concentração 5M, por 20 segundos, a 20°C . Utilizou-se da base NaOH de concentração 1M para cessar o ataque. A fluência da irradiação resultou entre 10^5 - 10^6 traços/ cm^2 .

Contagem de traços: A etapa de contagem de traços de fissão foi realizada em magnificação de 1000x, em luz refletida e transmitida, em um microscópio Zeiss Axio Imager Z2m, com câmera Zeiss Axio CamICc 3, que compõem o sistema totalmente automatizado Austoscan[®]. O *software* utilizado para aquisição de imagens dos grãos foi o TrackWorks64 (v.2.23.0) e o utilizado para contagem dos traços e medição de comprimentos foi o FastTracks64 (v.2.23.0). Ao fim de cada análise foi gerado um conjunto de imagens que permitem a observação de diversos níveis de foco dos traços, o que possibilita a reanálise do material sem a necessidade de utilizar o microscópio novamente. Este equipamento é pertencente ao Laboratório de Termocronologia associado ao LGI-CPGq-IGEO-UFRGS.

Teor de urânio para datação traços de fissão por LA-ICP-MS: Como a metodologia usada para a datação foi com LA-ICP-MS, a ablação foi realizada para determinação de teores de U em cada um dos grãos analisados. A análise foi realizada em um *laser* NewWave 213 nm Q-switched DPSS, com duração de ablação de 27 segundos, com diâmetro do *spot* de 30 μm e com energia de 2.28 mJ. A quantificação elementar foi em um ICP-MS Agilent7800 de quadrupolo pertencente ao laboratório da ChronusCamp Research Análises Termocronológicas Ltda, em Itapira, São Paulo.

4.4 MODELAGEM TÉRMICA POR HeFTy[®]

A modelagem térmica foi realizada a partir do *software* HeFTy[®] (Ketcham, 2005) v1.9.3. e os parâmetros geológicos considerados para cada amostra, de acordo com a bibliografia e de acordo com as ideias da autora, serão apresentados nas discussões deste trabalho. Porém, de forma a registrar e possibilitar a total clareza da forma com que a modelagem foi conduzida, segue na Tabela 1 os parâmetros básicos utilizados em todas as amostras.

Tabela 1. Parâmetros básicos utilizados na modelagem térmica no *software* HeFTy® v1.9.3.

Annealing model	Ketcham et al., 2007
<i>C-axis projection</i>	Ketcham et al., 2007, 5.0M
<i>Model c-axis projected lengths?</i>	Yes
<i>Used Cf irradiation?</i>	Yes
<i>Kinetic parameter</i>	Cl (wt%)
<i>Calibration mode</i>	KCH 2015
<i>GOF method</i>	<i>Kuiper's Statistic</i>
<i>Zeta mode</i>	LA-ICPMS Uppm
<i>Zeta</i>	1040
<i>Uncertainty mode</i>	1 SE

Para a realização da modelagem, uma série de parâmetros devem ser inseridos no *software*, dentre eles número de traços contados, conteúdo de urânio medido por LA-ICP-MS, valor de zeta para o ICP-MS, comprimentos dos traços confinados, parâmetro cinético (neste caso, teor de cloro) e os parâmetros de tempo-temperatura da amostra.

5. RESULTADOS

Os resultados do presente trabalho são subdivididos em duas linhas, sendo a primeira referente à caracterização das apatitas utilizadas, e a segunda à datação pelo método dos traços de fissão.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS APATITAS

De forma a complementar as análises por traços de fissão, uma caracterização básica envolvendo imageamento por microscopia ótica e de varredura, e análises químicas por microsonda, foram realizadas. Cada grupo de apatitas de cada amostra será descrito a seguir, porém é de extrema importância ressaltar algumas características que são

comuns à todas as amostras. O hábito dos grãos, quando não fragmentados, sempre se apresentava relativamente prismático, caracterizando-se como “*pill-like*”, que é um hábito muito comum em apatitas de carbonatitos. Também vale ressaltar que todas as apatitas apresentavam algum grau de presença de deslocamentos. Algumas com maior densidade e variedade de formas e tamanhos, outras mais escassas, mas ainda assim presentes. Na Tabela 2. tem-se um sumário das principais características das apatitas de cada amostra.

Tabela 2. Alguns parâmetros de aparência das apatitas, como forma, tamanho e conteúdo de cloro e flúor (análise por EMPA em wt%). Breve descrição de características distintivas também presente.

Amostra	Coordenada UTM	Hábito	Tamanho	Feições distintivas
PF	30°38'45.60" S 53°25'35.04"W	“ <i>Pill-like</i> ”	120- 400µm	Deslocações pequenas e alinhadas; fraturas
PT	30°31'58.80" S 53°23'57.74"W	“ <i>Pill-like</i> ”	80-140µm	Algumas deslocações; inclusões fluidas e minerais
TED	30°54'35" S	Fragmentado	70-120µm	Deslocações abundantes; inclusões fluidas e minerais
HB	30°39'22.04" S 53°25'54.64"W	Fragmentado	100- 400µm	Abundantes e variadas deslocações; inclusões fluidas e minerais
FEN	30°31'53.62" S 53°23'54.26"W	Prismático fragmentado	70-120µm	Abundantes e variadas deslocações

Análises por microsonda eletrônica também foram realizadas com a finalidade de quantificar a composição das apatitas. Na Tabela 3 é possível verificar diferenças bem marcantes nos teores de flúor das apatitas dos carbonatitos Passo Feio e Picada dos Tocos. No que diz respeito às apatitas das rochas encaixantes, já era de se esperar uma diferença de comportamento, visto sua gênese diferenciada. É importante ressaltar que o número de grãos analisados por microsonda podem ser considerados ótimos visto a baixíssima variação elementar entre grãos de uma mesma amostra. As apatitas do Carbonatito Três Estradas não foram analisadas por microsonda no presente trabalho visto a caracterização química detalhada já realizada por Anzolin (2018).

Quanto à caracterização relativa à forma de ocorrência das apatitas e suas características físicas distintivas, foi possível verificar através de microscopia (óptica e de

varredura) que muitos eram os fatores em comum entre as amostras.

As apatitas do Carbonatito Passo Feio sempre ocorrem de forma prismática, porém com bipirâmides não muito bem formadas. Elas se apresentam “abaoladas”, o que de fato é uma característica distintiva de apatitas de carbonatitos (Chakmouradian et al., 2017), sendo o termo utilizado para este hábito “pill-like” (similar á pílula) (Fig. 7B). Esta mesma amostra possui apatitas com bimodalidade de tamanho, o que pode vir a indicar forma de cristalização ou reristalização. Deslocações também são presentes e ocorrem de forma relativamente escassa (Fig. 7A,C). Quando se tratam das apatitas da rocha encaixante granofels (HB), é possível verificar a abundância de fraturas, inclusões minerais e fluidas, e deslocações heterogeneamente distribuídas e de formatos e tamanhos variados (Fig. 7D,E,I). também é possível verificar que os grãos costumam apresentar uma camada de óxido de ferro recobrando-os, e por vezes, mesmo após o polimento, ainda é possível verificar resquícios (Fig. 7K).

As apatitas do Carbonatito Picada dos Tocos (PT) apresentam o mesmo hábito “*pill-like*” que a anterior ocorrência apresenta, porém, alguns grãos apresentam-se com o prisma muito mais curto, chegando a um hábito ovalado (Fig. 7J), totalmente decorrente do processo de cristalização do magma. Já a sua encaixante fenito (FEN) apresenta grãos com abundantes deslocações, inclusões minerais até mesmo estrela de fissão (Fig. 7F) decorrente da distribuição heterogênea de U no grão.

Já as apatitas do Carbonatito três Estradas (TED), consideradas no trabalho de Anzolin (2018) como fase primária, apresentam formato ovalado quando analisadas em lâmina delgada. Após sepração mineral, os grãos montados e observados em microscopia óptica se mostraram comumnte fraturados, com deslocações e com abundantes inclusões fluidas que podem se apresentar alinhadas ou não (Fig. 7G,H).

Tabela 3. Média dos resultados obtidos em análises químicas por microsonda eletrônica, em wt%. n, número de pontos analisados.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	F	Cl	OH	Total	O=F,C I	Total
PF (n=16)	0,25	0,01	0,02	0,01	0,1	0,59	54,6	0,17	0	0,02	0,48	0,16	41,21	0,17	2,04	0,04	0,75	100,5 5	0,87	99,69
PT (n=9)	0,07	0	0,01	0,01	0,01	0,73	55,34	0,09	0	0,01	0,22	0,08	41,97	0,06	3,77	0,04	0,04	2,3	1,6	100,8 6
FEN (n=15)	0,22	0	0,02	0,03	0,01	0,46	56,5	0,3	0	0,01	0,16	0,06	39	0,08	3,01	0,08	0,52	99,72	1,29	98,8
HB (n=14)	0,37	0,02	0,01	0,01	0,01	1	56,57	0,06	0	0,03	0,21	0,06	38,6	0,21	2,1	0,05	1,35	100,3 8	0,89	99,49
TED (n=40)	0,035	0	0,025	0,01	0,01	1,32	53,97	0,14	0	-	0,27	0,07	42,59	-	3,08	0,06	0,25	101,8 4	1,31	100,5 3

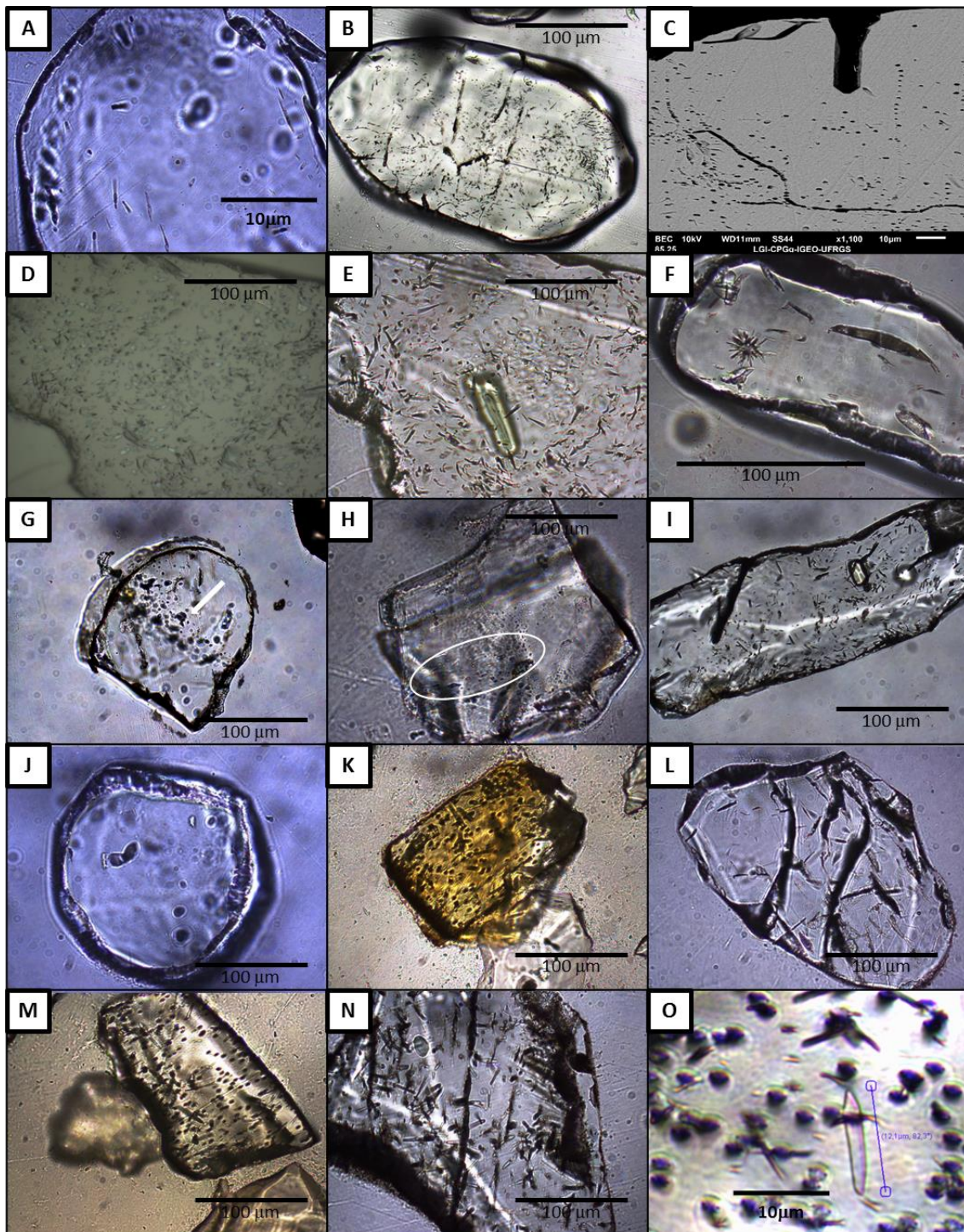


Figure 7. Imagens ilustrando as principais características das apatitas das rochas estudadas. A) acristal de apatite com deslocações alinhadas na borda. Nota-se a pequena quantidade de traços de fissão de curto comprimento; B) grão de hábito “pill-like” com grande quantidade de deslocações; C) imagem de MEV evidenciando deslocações alinhadas; D) deslocações em luz refletida e E) mesmo grão com deslocações em luz transmitida, com presença de inclusão mineral; F) grão de apatita com estrela de fissão; G) inclusões fluidas distribuídas aleatoriamente, em evidência com seta branca e H) inclusões fluidas alinhadas, dentro da marcação branca; I) inclusões minerais e diversos defeitos; J) típico grão arredondado; K) grão com fina camada de óxido de ferro; L) grão fraturado; M) aparência de grão de apatita após irradiação por donte de ^{252}Cf , apresentando traços confinados; N) traços confinados interseccionando outros traços (TINT) e fraturas (TINCLE) e; O) típico traço confinado medido nos grãos de apatita após irradiação por ^{252}Cf , com tamanho

5.2 TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITA

A datação por traços de fissão em apatita em carbonatitos apresenta-se complexa por uma série de razões que envolvem principalmente a história de cristalização do grão, tendo em vista os possíveis ciclos de recristalização que podem ocorrer durante a cristalização do líquido magmático. Desta forma, a principal dificuldade pode se dar pela zonação dos cristais, assim inviabilizando a datação.

No caso das amostras deste estudo, a problemática relacionada a zonação foi sanada com o imageamento por catodoluminescência, que demonstrou homogeneidade quando aos elementos que responde ao método em apatita, os ETRs. Também, ao se observar os grãos de apatita após o ataque químico foi possível verificar homogeneidade na distribuição de traços, outro indicativo de homogeneidade composicional a respeito de urânio.

A problemática relacionada a datação das amostras deste estudo se deram por razões de características físicas, e não químicas. Exemplifica-se com algumas amostras com baixa densidade de traços ou traços de tamanho extremamente reduzidos devido ao processo de *annealing*. A ocorrência de deslocamentos em diversas intensidades, tamanhos e formas também contribuiu na complexidade da datação. Quanto à presença de inclusões minerais ou fluidas, tem interferência especialmente no momento em que o grão é ablacionado, podendo contribuir com teores de urânio excedentes ao do grão.

Porém, de modo geral o maior problema encontrado foi o baixo teor de urânio das amostras de carbonatito, assim como a baixa densidade de traços. Quando observados os traços contados para a datação, e os traços confinados, comumente podia verificar-se que os seus comprimentos eram bem variados e por vezes muito pequenos. Tal característica corrobora muito bem a teoria de que os carbonatitos são de fato muito antigos e que sofreram severos processos de *annealing* ao longo do tempo.

Apesar das pastilhas montadas conterem cerca de 200 grãos cada uma (Fig. 8A), o número alvo de grãos para datação, que neste estudo era 30, nem sempre foi alcançado. Isto se dá pelo fato de que boa parte destes grãos não apresentavam qualidade razoavelmente boa para serem utilizados para datação. Desta forma, ressalta-se que os grãos datados deveriam cumprir uma série de requisitos para que fossem elegíveis para a datação e que, mesmo assim, não foi possível evitar por completo grãos com algum tipo

de defeito. Grãos com poucas deslocações, ou zonas de grãos com poucas deslocações foram escolhidas (Fig. 8B), e a zona de ablação desejada sempre foi realizada em porções mais centrais do grão (Fig. 8C), evitando a borda e possível análise da resina. A irradiação por ^{252}Cf foi realizada em quatro amostras (devido à impossibilidade de envio da última) para possibilitar uma contagem robusta e com estatística adequada de traços confinados (Fig. 7M,N,O e Fig. 8D). Um resumo ilustrado das características das apatitas escolhidas para a datação por traços de fissão é mostrado na Figura 8.

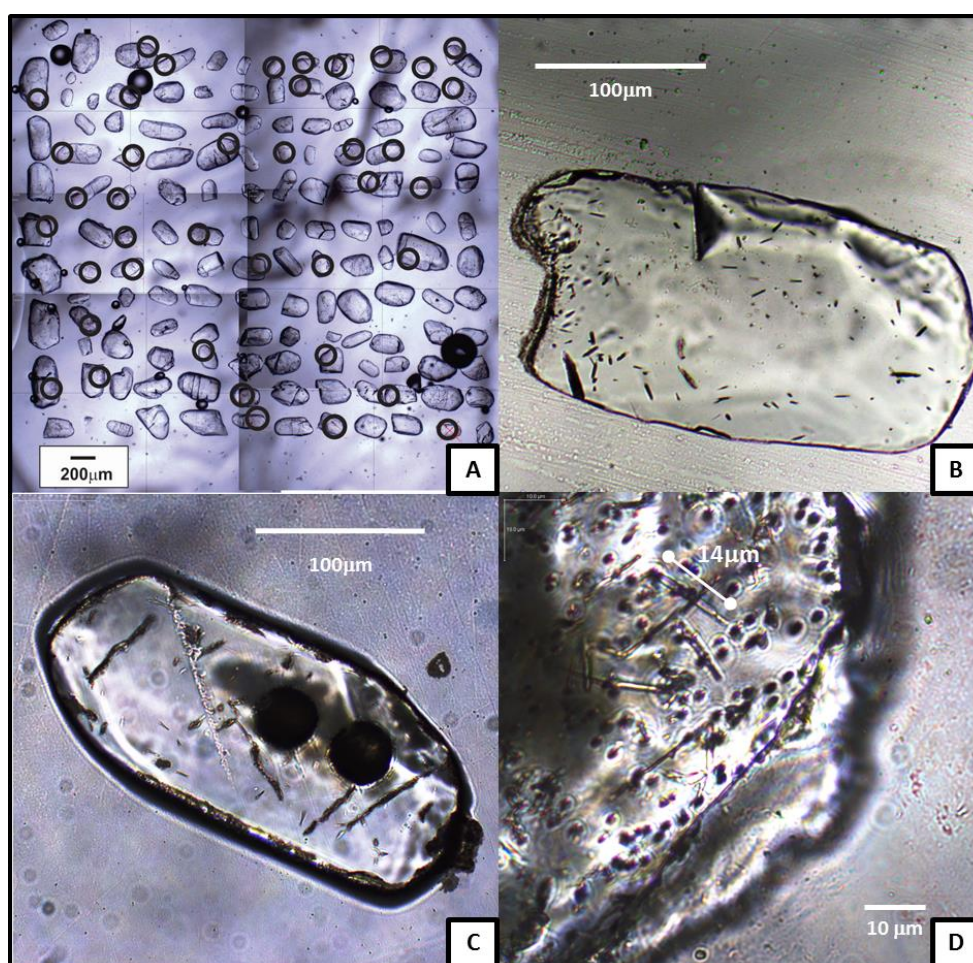


Figura 8. Esquema ilustrando os diferentes passos da aquisição de dados para a datação por traços de fissão por LA-ICP-MS. A) montagem com grãos alinhados de apatita, sendo os círculos pretos alguns dos grãos datados; B) típico grão escolhido para datação, com face paralela ao eixo-C, sem expressivos defeitos, muitas deslocações ou inclusões minerais e/ou fluidas; C) cristal de apatita com áreas de ablação; D) cristal de apatita após irradiação por fonte de ^{252}Cf , com traços confinados do tipo TINT e TINCLE.

A datação por traços de fissão foi realizada em todas as amostras e uma síntese dos resultados é mostrada na Tabela 4.

O Carbonatito Passo Feio (PF) apresentou idade de 307 ± 42 Ma e comprimento médio de traços de $12.10 \pm 1.44 \mu\text{m}$, com densidade de traços de 2.89×10^5 tracks/cm². A sua encaixante granofels (HB) teve idade de $65 +13.1/-10.9$ Ma (GOF 0.96), comprimento médio de traços de $11.82 \pm 1.76 \mu\text{m}$, e densidade de 5.69×10^5 traços/cm². É notável a grande diferença entre as idades e a inversão das mesmas, visto que era esperado que o carbonatito apresentasse idade mais jovem do que a de sua rocha encaixante. O Carbonatito Picada dos Tocos (PT) apresentou idade de 338 ± 92 Ma e comprimento médio de traços de $10.99 \pm 1.10 \mu\text{m}$, com densidade de traços de 0.24×10^5 tracks/cm². O fenito (FEN), rocha encaixante, apresentou idade de traços de fissão de 236 ± 38 Ma, comprimento médio de traços de $11.56 \pm 1.59 \mu\text{m}$ e densidade de traços de 4.06×10^5 traços/cm². O Carbonatito Três Estradas (TED) apresentou idade de 134 ± 16 Ma e comprimento médio de traços de $11.85 \pm 1.32 \mu\text{m}$ e densidade de traços de 5.49×10^5 traços/cm².

Tabela 4. Dados traços de fissão em apatita nas amostras estudadas

Amostra	Litologia	n	Ns	RhoS×10 E+05	U (µg/g)	Conteúdo Cl %	Idade Central (Ma)	Idade min/ max (Ma)	MTL (µm)	S.D. (µm)	Irradiação ²⁵² Cf	Traços Confinados
PF	carbonatito	31	63	2,89E+05	0,94	0,04	307	265/347	12.25	1.50	yes	111
HB	granofel (encaixante)	37	167	5,69E+05	9,00	0,05	65	54.1/78.1	11.82	1.76	yes	140
PT	carbonatito	13	14	2,44E+06	0,56	0,04	338	246/430	10.99	1.10	yes	56
FEN	fenito (encaixante)	14	44	4,06E+05	1,75	0,08	236	198/274	11.56	1.59	yes	35
TED	carbonatito	25	82	5,49E+05	4,16	0,06	134	118/150	11.85	1.32	no	11

As idades foram calculadas usando o software HeFTy. n, número de grãos datados; Ns, número de traços de fissão espontâneos contados na amostra; RhoS, densidade de traços de fissão espontâneos na amostra; Zeta (mMS), valor de zeta utilizado no LA-ICP-MS; U, conteúdo de urânio; P(χ^2), teste chi-quadrado: valores superiores a 5% são considerados representantes de uma população; conteúdo Cl, conteúdo de cloro; idade min/max, idades mínima e máxima da amostra; MTL \pm er, média do comprimento dos traços com erro; S.D., desvio padrão da média dos comprimentos dos traços; irradiação por Cf, submetido à irradiação; Traços confinados, número de traços confinados na amostra.

6. DISCUSSÕES

6.1 MODELAGEM TÉRMICA

É importante mencionar que a datação por traços de fissão em carbonatitos possibilitou o estudo de uma história térmica quase tão pretérita quanto a história do carbonatito em si, devido ao longo e monótono período pelo qual as rochas estudadas passaram. Os eventos de reaquecimento, que teriam a habilidade de apagar a história antiga das rochas, não foram longos ou intensos o suficiente para que o apagamento de fato ocorresse.

A datação por traços de fissão em apatita pode prover informações muito acertativas quanto à eventos que ocorreram entre 120-60°C, pois este é o intervalo de temperatura da Zona de Apagamento Parcial (ZAP) dos traços. Portanto, quando modelando as amostras, a história que é contada acima e abaixo destas temperaturas é diretamente relacionada à propostas matemáticas dadas pelo *software* HeFTy. Nesta situação o analista de dados que está trabalhando com as amostras deve combinar resultados estatísticos com o que se é conhecido, ou acreditado, da história geológica da amostra.

A modelagem neste trabalho foi realizada com 1000 trajetórias boas (*good paths*) (com exceção do Carbonatito Picada dos Tocos), sendo os parâmetros considerados como do tipo “gradual”. O gráfico de tempo-temperatura apresenta em tonalidade bege a zona considerada de trajetórias aceitáveis (*acceptable paths*), marrom a zona de trajetórias boas. A linha pontilhada corresponde à trajetória média (*weighted mean path*), e a preta o modelo que melhor se adequa (*best-fit model*), que foi a utilizada para interpretação.

Cada amostra foi analisada com parâmetros de tempo-temperatura baseados em estudos prévios da região e ideias sustentadas pelos autores. Parâmetros muito similares foram aplicados entre os carbonatitos, e entre as rochas encaixantes, com a menor divergência possível. Uma tabela resumida com estes parâmetros é mostrada na Tabela 4. As razões por trás da escolha de cada um dos eventos atribuídos encontra-se apresentado logo mais.

Tabela 5. Resumo dos parâmetros usados na modelagem de cada amostra no *software* HeFTy.

Amostra	Evento	Parâmetros
Carbonatito Passo Feio (PF), Carbonatito Picada dos Tocos (PT) e Carbonatito Três Estradas (TED)	• Orogenia Brasileira II/Intrusão	650-550 Ma/200-120°C
	Granito Caçapava	550-300 Ma/80-40°C
	• Ambiente pós- <i>emplacement</i>	170-130 Ma/120-60°C
	• Abertura do Oceano Atlântico Sul	100-10 Ma/100-20°C
Fenito (FEN) e Granofels (HB)	• Orogenia Andina	800-700 Ma/140-60°C
	• Ambiente pré- <i>emplacement</i>	650-550 Ma/200-80°C
	Granito Caçapava	170-130 Ma/120-40°C
	• Abertura do Oceano Atlântico Sul	100-10 Ma/100-60/20°C
	• Orogenia Andina	

A modelagem térmica realizada no *software* HeFTy para todas as amostras encontra-se na Figura 9. É observado que para todas as amostras, exceto o Carbonatito Picada dos Tocos, os valores de GOF relativos à idade e comprimento dos traços confinados variaram entre 0.70 e 1.00. Na próxima sessão estão presentes tanto as modelagens térmicas quanto as discussões relativas à cada uma delas. Uma discussão detalhada foi realizada para a ocorrência Passo Feio, embasada em uma série de informações provenientes de estudos prévios em diversos contextos geológicos relacionados. Para os outros carbonatitos, os argumentos apresentados para o Passo Feio também podem ser atribuídos aos outros.

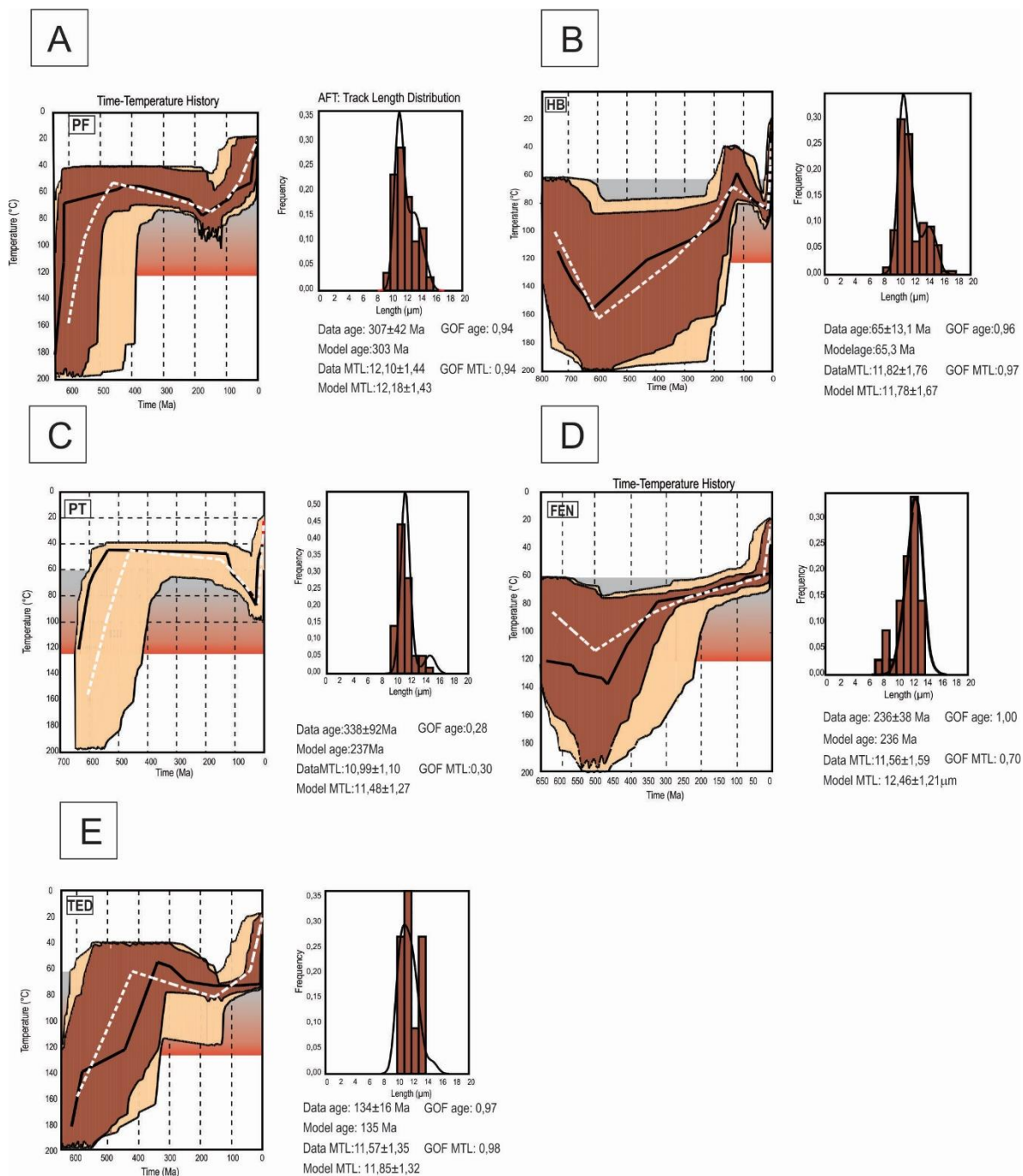


Figura 9. Gráfico de modelagem térmica e histograma de comprimento de traços confinados para cada uma das rochas estudadas, realizado no HeFTy. A) Carbonatito Passo Feio; B) Granofels; C) Carbonatito Picada dos Tocos; D) Fenito; E) Carbonatito Três Estradas.

6.1.1 CARBONATITO PASSO FEIO E ENCAIXANTE GRANOFELS

O Carbonatito Passo Feio (PF) apresenta um resfriamento rápido que pode ser visualizado em torno de 650-620 Ma (Fig.9A). Baseado no que se sabe sobre a região na qual os carbonatitos ocorrem, pode ser dito que a Orogenia Brasileira-Pan-Africana, que formou a Província Mantiqueira devido a uma série

de eventos colisionais, também teve um maior função gerando zonas de cisalhamento e de falhamentos que são de escala crustal e que agiram como um conduto para o *emplacement* dos carbonatitos (como as Zonas de Cisalhamento Caçapava do Sul e Ibaré; CPRM 2010)(Fig.5). A orogenia é subdividida em três principais ciclos, o Brasiliano I entre 900-700 Ma, no qual o Cinturão São Gabriel foi gerado entre 750-700 Ma; o Brasiliano II entre 670-530 Ma, no qual o Cinturão Dom Feliciano foi gerado entre 650-600 Ma; e Brasiliano III entre 580-490 Ma (Hasui, 2010). Portanto, o *emplacement* do carbonatito ocorreu durante um período relativamente ativo onde o Escudo Sul-Riograndense era submetido a vários tipos de estresse e processos magmáticos que poderiam ocasionar enfraquecimento de zonas previamente frágeis e consequente intrusão de corpos carbonatíticos. A ocorrência Passo Feio foi datada por U-Pb em SHRIMP e resultou em uma idade de 603 ± 1 Ma (Cerva-Alves et al., 2017).

Tendo os prévios fatos em vista, é possível verificar na modelagem térmica que a inclinação da reta que é interpretada como trajetória de *emplacement* apresenta-se quase vertical, o que nos leva a concluir que este processo foi muito rápido, bem como se é esperado para rochas carbonatíticas que tem sua intrusão relacionada à zonas de fraturas. É importante ressaltar que algumas curvas podem ser mais ou menos inclinadas do que é mostrado no gráfico, devido à erros associados ao método matemático do *software*.

Tanto o Carbonatito Passo Feio quanto o Picada dos Toco apresentam foliação e mergulho concordante com a foliação regional, e acredita-se que esta se dá pelo *emplacement* do Granito Caçapava em 562 Ma (Bitencourt, 1983) a seus plugs subsidiários, enquanto o carbonatito não havia sido totalmente cristalizado, durante um evento deformacional transcorrente (Remus et al., 2000). É discutido se a foliação foi ou não gerada devido à intrusão do carbonatito juntamente com o granito, sendo assim considerado sin-tectônico. A idade antiga dada por Cerva-Alves et al. (2017) é confiável o suficiente pois as evidências de que os zircões datados não foram herdados das rochas encaixantes ainda é mais robusta do que a de que foram herdados, visto que não existem rochas em porções mais profundas ou adjacentes que pudessem ter essa idade.

Ainda sobre as teorias relativas à fase deformacional/metamórfica relativas à intrusão dos Carbonatitos de Caçapava, o estudo de Morales et al.

(2019) sobre geoquímica de isótopos de C e O do Carbonatito Passo Feio apresenta resultados que podem ser interpretados de duas formas. Baseado nas análises das amostras os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -4.14 e -3.89‰, e $\delta^{18}\text{O}$ entre 10.01 e 11.32‰. A interpretação de Morales et al. (2019) era de que o Carbonatito Passo Feio era considerado do tipo primário e que não passou por processos metamórficos (devido a posição dos dados plotados nas bordas do diagrama de Demény et al., 2006), e porque nenhuma evidência deformacional ou metamórfica foi encontrada nas análises de lâminas delgadas.

Quando analisando os dados provenientes de Cerva-Alves et al. (2017) sobre o mesmo carbonatito, mas em diferente afloramento, é visível que existe uma grande diferença em interpretações, devido à variação de características encontradas em cada um deles. Cerva-Alves et al. (2017) claramente encontra feições petrográficas que indicam metamorfismo e processo deformacionais, como a presença de tremolita, níveis de bandamento de minerais máficos e milonitização. Ressalta-se também que eventos metamórficos e deformacionais não são homogêneos, desta forma diferentes afloramentos podem apresentar diferentes graus dos mesmos. Também, as apatitas estudadas neste trabalho apresentam deslocamentos, que é um claro indício de processo deformacional. É importante mencionar que a tremolita é comumente considerada um mineral metamórfico, e que quando ocorre em rochas não metamorfizadas, é relacionada à alteração magmática de piroxênios. Portanto, devido ao fato de carbonatitos não apresentarem quantidades expressivas de piroxênios, esta ideia não é sustentada o suficiente neste trabalho.

De qualquer modo, se a deformação e possível metamorfismo de contato ocorreu ou não, o que se sabe é que toda a região do Escudo passou por processos de metamorfismo regional causado pela colisão continental entre 750 e 570 Ma, sendo especialmente visualizado no Complexo Passo Feio por feições como *thrusts* e *naps*, que também indicam espessamento crustal e dobramentos tangenciais, todos ocorrendo em cerca de 500°C (Remus et al., 2000).

Na modelagem térmica do Carbonatito Passo Feio, uma longa fase de exumação muito lenta entre 450-430 Ma, provavelmente relacionada ao fim do colapso orogênico/equilíbrio isostáticos que sabe-se que ocorreu ao longo de todo o Escudo Sul-Riograndense (Remus et al., 2000), ocorre após a intrusão do carbonatito. De 400-210 Ma foi possível verificar uma mudança de

comportamento, onde um lento reaquecimento associado à subsidência ocorreu associado à movimentos de falhas.

Um pico de reaquecimento é observado em 180 Ma e é relacionado ao reaquecimento crustal ocasionado pelo início do processo de abertura do Oceano Atlântico Sul, logo antes da ocorrência Serra Geral. Os primeiros indícios de um processo de rifteamento ocorreram em cerca de 200 Ma na região ao sul da América do Sul, de acordo com Uliana e Biddle (1988). Dois principais eventos de rifteamento foram observados no continente Sul-Americano, sendo o primeiro entre o Platô das Malvinas e a Bacia de Pelotas entre 160-225 Ma (Schobbenhaus et al., 1984; Conceição et al., 1988). O segundo evento foi entre o Platô de São Paulo e a Bacia de Sergipe/Alagoas, entre 115-160 Ma (Mizusaki et al., 1998). Portanto, é possível verificar que o estado do Rio Grande do Sul pode ter sido tectonicamente ativo principalmente durante o primeiro evento. Na Bacia do Paraná é possível verificar rochas vulcânicas ocorrendo entre 120-140 Ma, e as suas influências nas rochas do Escudo Sul-Riograndense geralmente podem ser visualizadas.

Após este evento, um processo de resfriamento moderado ocorre, podendo ser diretamente relacionado ao movimento de blocos and subsidência. Algumas mudanças abruptas no comportamento de resfriamento são presentes em 90, 70 e 20 Ma, que podem estar diretamente relacionadas ao movimento de falhas causado pela Orogenia Andina, mas devido a posição da curva no eixo de temperatura, não pode-se dar certeza para tal relação. A influência da Orogenia pode ser verificada em todo o continente Sul-Americano quando se analisando o *World Stress Map*, que mostra que o continente está em processo constante processo deformacional, especialmente forças horizontais compressionais, que podem gerar falhas em *thrust*. Também menciona-se um trend preferencial de falhas em nordeste-noroeste na região sudeste do continente (Cobbold et al., 2007). Quando se tratam das idades, a fase Peruviana é considerada de idade Santoniana (em torno de 90 Ma; Mégard, 1984), a Incaica é de médio a -tardi Eoceno (entre 50-34 Ma; Noble et al., 1974; 1979) e Quechua (entre 20-6 Ma, combinando todas as três fases Quechua; Mégard et al., 1984), em que todas relativamente concordam com a modelagem da amostra do Carbonatito Passo Feio.

Quando se trata da modelagem da rocha encaixante granofels (HB), é

claro que a história é consideravelmente diferente do carbonatito associado (Fig. 9B). Pressupõe-se pelos autores que a rocha encaixante encontrava-se em temperatura relativamente mais fria do que a do carbonatito intrudindo. Portanto, na modelagem é possível verificar um evento de reaquecimento abrupto entre 750-610 Ma, que pode estar relacionado ao metamorfismo regional observado no Complexo Passo Feio, entre 750-570 Ma (Remus et al., 2000), ou à reativação de falhas e zonas de cisalhamento geradas durante a Orogenia Brasileira, assim como outros processos tectônicos que podem ter gerado forte movimentação de blocos na região. Portanto, é possível ver que apesar de não haver reaquecimento em 600 Ma, como era esperado devido ao *emplacement* do carbonatito, outros processos ali ocorreram. O fato de que apesar desta rocha ser a encaixante, ela provavelmente não estava perto o suficiente do corpo carbonatítico para ser influenciada termicamente pelo mesmo.

Deve-se mencionar que existem duas outras possíveis causas para esta ausência de reaquecimento. A outra é que devido ao fato deste evento ter ocorrido em temperaturas mais altas que as da ZAP, não se pode dizer com certeza que a idade é exatamente a mostrada. O que é notável é que o resfriamento foi moderado, e que em torno de 450 Ma a rocha entrou novamente na ZAP, talvez devido ao fim do colapso orogênico que foi notado na modelagem da ocorrência Passo Feio. Entre 180-130 Ma ocorreu uma rápida exumação, com pico na idade da ocorrência do Serra Geral como mencionado previamente. Isto pode ter ocorrido devido ao movimento de blocos causado pela atividade tectônica na região. O evento final de 130-10 Ma mostra um reaquecimento abrupto que também é correlacionado aos movimentos de blocos devido à Orogenia Andina, muito relacionado à história do Carbonatito Passo Feio.

6.1.2 CARBONATITO PICADA DOS TOCOS E ENCAIXANTE FENITO

A modelagem térmica do Carbonatito Picada dos Tocos (PT) não apresentou trajetórias boas, somente aceitáveis (11126), portanto, o gráfico é mostrado somente em cor bege (Fig.9C). Pode-se verificar uma rápida exumação entre 640-540 Ma, que é explicado pelo *emplacement* devido e ao longo de uma zona de falha relacionada à Zona de Cisalhamento de Caçapava. Após a intrusão, o carbonatito permaneceu em relativa constância de

temperatura até 130 Ma, onde um reaquecimento abrupto ocorreu até 110 Ma, diretamente relacionado à abertura do Oceano Atlântico Sul, como a ocorrência de enxames de diques de diabásio por toda a região. Após, o reaquecimento continuou, porém em uma taxa mais lenta até 30 Ma, que pode ser relacionada à movimentação de blocos gerada pela Orogenia Andina previamente mencionada. Após, uma rápida exumação ocorreu, também relacionada à mudança de movimento de blocos causada pela Orogenia Andina.

A rocha encaixante fenito (FEN), que é uma versão alterada da rocha encaixante do Complexo Passo Feio, apresenta um processo de reaquecimento entre 800-550 Ma, relacionado aos processos orogênicos que geraram as zonas de cisalhamento e ocasionaram o *emplacement* dos carbonatitos (Fig. 9D). O Granito Caçapava que intruiu em 562 Ma também pode ser influenciado neste processo de reaquecimento, devido ao contato de metamorfismo. Ao redor de 520 Ma a rocha entrou na ZAP, e até 390 Ma uma exumação moderada ocorreu. De 390 Ma até alguns milhões de anos a rocha passou por um lento resfriamento, relacionado à compensação isostática. O estágio final de resfriamento, que aparece de modo muito abrupto, foi provavelmente devido à Orogenia Andina, mas provavelmente não na taxa que aparece.

6.1.3 CARBONATITO TRÊS ESTRADAS

A modelagem térmica do Carbonatito Três Estradas (TED) apresenta-se diferente dos demais carbonatitos estudados (Fig. 9E). Pressupõe-se que a idade de *emplacement* deste corpo é o mesmo, ou pelo menos muito similar, a dos demais carbonatitos da região. O trabalho de Laux et al. (2019) tentou datar este corpo, e a idade encontrada foi de 233 Ma. Sabe-se que após a Orogenia Brasileira-Pan-Africana ocorreu um longo período de estabilidade tectônica entre o Ordoviciano e Triássico no Escudo Sul-Riograndense (Almeida et al., 2000). Somente no início do Mesozoico as zonas de cisalhamento pré-existentes foram reativadas devido a um soerguimento da Plataforma (Zalan, 2004; Carneiro et al., 2012), sendo a abertura do Oceano Atlântico Sul o evento que teve maior influência no tectonismo da região, durante Jurássico e Cretáceo (Nurnberg and Muller, 1991; Oriolo et al., 2018). É importante mencionar que, como dito anteriormente, o Escudo Sul-Riograndense passou por uma longa fase de pouca atividade tectônica, assim não apresentando sinais de uma boa

condição para a intrusão de um corpo como o Carbonatito Três Estradas na dada idade de 233 Ma.

Neste trabalho é sugerido que este carbonatito tem idade de cristalização similar à dos Carbonatitos de Caçapava, especialmente por que sabe-se que a Zona de Cisalhamento de Ibaré foi formada durante a Orogenia Brasileira, assim como os outros carbonatitos deste trabalho. Tendo em vista que as ocorrências estão localizadas relativamente perto umas das outras quando considerando-se a extensão de uma fonte magmática, também acredita-se que todos os carbonatitos deste trabalho provém de uma única fonte. O Carbonatito Três Estradas apresenta a mesma problemática relacionada à foliação (Silva 2019) dos carbonatitos anteriores, e neste trabalho esta é interpretada como sendo devido ao *emplacement* durante um período deformacional na região. Quando trata-se da presença de tremolita, acredita-se que ela é formada devido ao mesmo metamorfismo regional que gerou os dos Carbonatitos de Caçapava.

É possível verificar na modelagem térmica um resfriamento rápido entre 600-450 Ma, quando o carbonatito entra na ZAP. Também menciona-se que o final do colapso orogênico ocorreu em 450 Ma, assim gerando um relaxamento térmico em toda a região do Escudo Sul-Riograndense e portanto causando um re-equilíbrio isostático na região, ocasionando processos de exumação (Remus et al., 2000).

A partir de 450 Ma o resfriamento permanece bem abrupto, com o corpo chegando a níveis rasos em 350 Ma. Este resfriamento é menos pronunciado em comparação com o dos outros carbonatito, e não exatamente como o esperado. Porém, ainda assim considera-se como uma rápida exumação, que pode ser interpretada como um processo intrusivo que não foi tão efetivo ao chegar em sub-superfície como pensava-se. Existe também a possibilidade de que a viscosidade do fluido tenha influenciado na taxa de movimento do magma. Após 350 Ma a rocha passou por um processo de subsidência até 250 Ma, onde a partir dali permaneceu completamente estável até alguns milhões de anos, quando provavelmente chegou à níveis superficiais devido à movimentação de blocos relacionada a Orogenia Andina.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste trabalho é possível concluir que:

- 1- A datação por traços de fissão e modelagem térmica dos carbonatitos forneceu informações muito importantes sobre *emplacement* destas rochas, como o modo e idade das mesmas em níveis rasos da crosta.
- 2- As rochas encaixantes apresentaram história térmica diferente das de seus carbonatitos adjacentes, e isso se dá pelo movimento de blocos na região.
- 3- A abertura do Oceano Atlântico Sul nem sempre pode ser visualizado na modelagem, por vezes se apresenta como processo de reaquecimento devido às intrusões de diabásio, por vezes como processo de resfriamento devido à reativação de falhas e movimentação de bloco, e as vezes como evento que prenúncia o evento de abertura.
- 4- A Orogenia Andina pode ser verificada em diferentes níveis, mas sempre como movimentação de bloco causando rápida exumação. Ainda existe dúvida quanto se o resfriamento abrupto foi de fato causado pela orogenia ou se é um problema relacionado ao *software* HeFTy (problema mencionado por usuários na Conferência de Termocronologia em 2018).
- 5- De modo geral, todos os carbonatitos permaneceram um longo período em ambiente sub-superficial, com pouca variação de temperatura. Isto corrobora a ideia de que o Escudo Sul-Riograndense permaneceu tectonicamente calmo do Cambriano ao Jurássico.
- 6- A modelagem térmica do Carbonatito Três Estradas corrobora a ideia de que esta ocorrência é tão antiga quanto os Carbonatitos de Caçapava, e que os mesmos processos de deformação e metamorfismo ocorreram.
- 7- É importante ressaltar que os três carbonatitos datados neste estudo estão encaixados em zonas de cisalhamento ou estruturas diretamente relacionadas, como falhas de primeira e segunda ordem. Como se sabe, zonas de cisalhamento e falhas são feições que são relativamente sensíveis às movimentações tectônicas. Isto é por que elas são a expressão do movimento em si, já que é o local onde o estresse é liberado. Portanto, se existiram grandes eventos que são sabidos de terem afetado o continente Sul-Americano como um todo, é provavelmente notado na forma de reativação de falhas, assim como menores deformações em escala de grão. O estudo de Cognè et al. (2012) na margem nordeste brasileira concluiu que estruturas tectônicas foram reativadas devido a um estresse compressional que estende-se por toda a placa, originado pela Orogenia

Andina, e um processo similar pode ser replicado em outras regiões do Brasil, assim como devido a outras grandes orogenias.

8. REFERÊNCIAS

Almeida, F.F. M. de. 1972. Tectono-magmatic activation of the South American Platform and associated mineralizations. In: International Geological Congress, 24, 1972, Montreal, Canada. Anais ... Montreal, Section 3, p.339-346.

Almeida, F.F.M., De Brito Neves, B.B. & Dal Ré Carneiro, C. 2000. The origin and evolution of the South American platform. *Earth-Science Reviews*, 50, 77–111.

Andersen, t., 1984. Secondary processes in carbonatites - petrology of rodberg (hematite-calcite-dolomite carbonatite) in the fen central complex, telemark (south-norway). *Lithos* 17, 227-245.

Angélica, R.S. & Costa, M.L. 1993. Geochemistry of rare-earth elements in surfacelateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Pará, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 47, 165-182.

Antonini, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E. 2003. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for a enriched mantle origin. *Mineralogical Magazine*, 67 (5), 1039-1057.

Anzolin, H. 2018. Multigerações de apatitas no Carbonatito Três Estradas, Sul do Brasil: Significado físico-químico e implicações para a qualidade do minério fosfático. M.Sc. Thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PortoAlegre, Brasil, 123 p.

Anzolin, H., Dani, N., Remus, M., Ribeiro, R., Nunes, A., Ruppel, K., 2019. Apatite multi-generations in the Tres Estradas Carbonatite, Southern Brazil: physical and chemistry meaning and implications to phosphate ore quality. *Brazilian Journal of Geology* 49.

Baker, m., wyllie, p., 1992. High-pressure apatite solubility in carbonate-rich liquids - implications for mantle metasomatism. *Geochimica et cosmochimica acta* 56, 3409-3422.

Barbarand, j., carter, a., wood, i., hurford, t., 2003. Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite. *Chemical geology* 198, 107-137.

Beurlen, K. & Martins, E.A. 1956. O Escudo Sul-Rio-Grandense: Conceito Geológico e paleogeográfico. *Boletim do Museu Nacional, Rio de Janeiro*, 23, 1-25.

Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti, P. & Gomes, C.B. (Eds). Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 707-755.

Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, Petrologia e Estrutura dos Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS. Unpublished M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PortoAlegre, Brasil, 161 p.

Borba, A. W., Vignol-Lelarge, M. L. M., Mizusaki, A. M.P. 2002. Uplift and denudation of the Caçapava do Sul granitoids (southern Brazil) during Late Paleozoic and Mesozoic: constraints from apatite fission-track data. *Journal of South American Earth Sciences* 15, 683-692

Buhn, b., wall, f., le bas, m., 2001. Rare-earth element systematics of carbonatitic fluorapatites, and their significance for carbonatite magma evolution. *Contributions to mineralogy and petrology* 141, 572-591.

Carlson, w., donelick, r., ketcham, r., 1999. Variability of apatite fission-track annealing kinetics: i. Experimental results. *American mineralogist* 84, 1213-1223.

Carneiro, C.D.R., de Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Zalán, P.V. & Teixeira, J.B.G. 2012. Estágios evolutivos do Brasil no Fanerozoico. In: Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., de Almeida, F.F.M. & Bartorelli, A. (eds) *Geologia do Brasil*. Beca, São Paulo, 131–137.

Carvalho, P.F. 1932. Reconhecimento geológico do Rio Grande do Sul. *Inst. Geol. Min. Brás.*, Rio de Janeiro, Boletim 66,1-72.

Cerva-Alves, T., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Lana, C. 2020. Integrated ophiolite and arc evolution, southern Brasiliano Orogen. *Precambrian research*, 341

Cerva-Alves, T., Remus, M., Dani, N., Basei, M., 2017. Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Cacapava do Sul alvikite and beforosite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews*, 88, 352-369.

Chakhmouradian, A., Reguir, E., Couslan, C., Yang, P., 2016. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace-element variations. *Mineralogy and Petrology*, 110, 361-377.

Chakhmouradian, A., Reguir, E., Zaitsev, A., Coueslan, C., Xu, C., Kynicky, J., Mumin, A., Yang, P., 2017. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*, 274, 188-213.

Chakhmouradian, A., Zaitsev, A., 2012. Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* 8, 347-353.

Chang, L.L.Y., Howie, R.A., Zussman, J., 1998. Rock-Forming Minerals, Vol 5b: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides, 2nd edition. The Geological Society, London, pp.383.

Chemale Jr. 2000. A Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds), Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, UFRGS, p. 13-52.

Cobbold, P. R., Rossello, E. A., Roperch, P., Arriagada, C., Gímez, L. A., Lima, C. 2008. Distribution, timing, and causes of Andean deformation across South America.

Cogné, N., Gallagher, K., Cobbold, P. R., Riccomini, C., Gautheron, C. 2012; post-breakup tectonics in southeast Brazil from thermochronological data and combined inverse-forward thermal history modeling. *J. geophys. Res.*, 117, B11413

Conceição. J.C.J.; Zalan. P.Y. & Wolff. S. 1988. Mecanismo de evolução e cronologia do rife sul-atlantico. *Boletim de Geociencias da Petrobras*, 2 (214), 255-265.

Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 193-204.

Craton. *J South Am Earth Sci*, (Manuscript submitted for publication).

Crowley, k., cameron, m., schaefer, r., 1991. Experimental studies of annealing of etched fission tracks in fluorapatite. *Geochimica et cosmochimica acta* 55, 1449-1465.

Dartyge, e., duraud, j., langevin, y., maurette, m., 1981. New model of nuclear-particle tracks in dielectric minerals. *Physical review b* 23, 5213-5229.

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. 1969: An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longmans, Green & Co. Ltd.

Demény, A., Sitnikova, M.A., Karchevsky, P.I., 2006. Stable C and O isotope composition of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions. *Mineral. Soc. Ser.* 10.

Donelick RA, Miller DS (1991) Enhanced TINT fission track densities in low spontaneous track density apatites using ²⁵²Cf-derived fission fragment tracks: a model and experimental observations. *Nuclear Tracks Radiation Measurements* 18,301-307

Donelick RA, O'Sullivan PB, Ketcham RA (2005) Apatite fission-track analysis. In: Reiners P, Ehlers T (eds) Low-temperature thermochronology. *Rev Min Geochem* 58:49–94

Donelick, r., miller, d., 1991. Enhanced tint fission-track densities in low spontaneous track density apatites using cf-252-derived fission fragment tracks - a model and experimental-observations. *Nuclear tracks and radiation measurements* 18, 301-307.

Donelick, r., o'sullivan, p., ketcham, r., 2005. Apatite fission-track analysis. Low-temperature thermochronology: techniques, interpretations, and applications 58, 49-94.

Donelick, r., roden, m., mooers, j., carpenter, b., miller, d., 1990. Etchable length reduction of induced fission tracks in apatite at room-temperature (approximately 23-degrees-c) - crystallographic orientation effects and initial mean lengths. Nuclear tracks and radiation measurements 17, 261-265.

D'Orazio M., Innocenti, F., Tonarini, S., Doglioni, C. 2007. Carbonatites in a subduction system: The Pleistocene alvikites from Mt. Vulture (southern Italy). Lithos, 98, 313-334.

Drinkwater, J., Czamanske, G., Ford, A., 1990. Apatite of the Dufek Intrusion – Distribution, paragenesis and chemistry. Canadian Mineralogist 28, 835-854.

Drinkwater, j., czamanske, g., ford, a., 1990. Apatite of the dufek intrusion - distribution, paragenesis, and chemistry. Canadian mineralogist 28, 835-854.

Elliott, h., wall, f., chakhmouradian, a., siegfried, p., dahlgren, s., weatherly, s., finch, a., marks, m., dowman, e., deady, e., 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: a review. Ore geology reviews 93, 38-59.

Fernandes L. A. D., Tommasi A, Porcher C. C. 1992 Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt: a reappraisal. J S Am Earth Sci 5:77–96

Fernandes, L. A. D., Menegat, R., Costa, A. F. U., Koester, E., Porcher, C. C., Tommasi, A., Kraemer, G., Ramgrab, G. E., Camozzato, E. 1995. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-Rio-Grandense: Parte I – Uma contribuição a partir do registro geológico. Revista Brasileira de Geociências 25, 351-374.

Fernandes, L.A.D.; Tommasi, A.; Porcher, C.C. 1990. Esboço estrutural de parte do Batólito Pelotas-região de Quitéria-Capivarita. Acta Geológica Leopoldênsia, 30:117-138.

Fleischer, r., 1975. Advances in fission-track dating. World archaeology 7, 136-150.

Fleischer, r., price, p., 1964. Glass dating by fission fragment tracks. Journal of geophysical research 69, 331-&.

Fleischer, r., price, p., walker, r., 1965. Neutron flux measurement by fission tracks in solids. Nuclear science and engineering 22, 153-+.

Gleadow, a., belton, d., kohn, b., brown, r., kohn, m., rakovan, j., hughes, j., 2002. Fission track dating of phosphate minerals and the thermochronology of apatite. Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance 48, 579-630.

Gleadow, a., brooks, c., 1979. Fission-track dating, thermal histories and tectonics of igneous intrusions in east greenland. Contributions to mineralogy and petrology 71, 45-60.

Gomes, C.B., Ruberti, E. & Morbidelli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: A Review. *Journal of South American Earth Science*, 3 (1), 51-63.

Green, p., duddy, i., gleadow, a., megarty, k., loving, j., 1986. Constraints on thermal evolution of sedimentary basins from apatite fission-track analysis. *Aapg bulletin-american association of petroleum geologists* 70, 596-596.

Hartmann L. A., Leite J. A. D., da Silva L. C., Remus M. V. D., McNaughton N. J., Groves D. I., Fletcher, I., 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. *Aust J Earth Sci* 47, 829–844

Hartmann, L. A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil – Geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico granulites. *Gondwana Research, Japan, International Association for Gondwana research*, 17th December 1997, 1(3/4):331-341

Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Santos, J. O. S., McNaughton, N. J. 2011. Time frame of 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel Orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research, Japan, International Association for Gondwana Research*, June 2011, 19:84-99.

Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A., Hurford, A., 2004. Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology* 207, 135-145.

Hasui, Y. 2010. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. *Geociências*, 29:141-169

Hornig-kjarsgaard, i., 1998. Rare earth elements in sovitic carbonatites and their mineral phases. *Journal of petrology* 39, 2105-2121.

Hughes, j., rakovan, j., kohn, m., 2002. The crystal structure of apatite, $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$. *Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance* 48, 1-12.

Isacks, B. L. 1988. Uplift of the central Andean plateau and bending of the bolivian orocline. *JGR Solid Earth*, 93, 3211-3231

Jonckheere, r., wagner, g., 2000. On the occurrence of anomalous fission tracks in apatite and titanite. *American mineralogist* 85, 1744-1753.

Kapustin, Y. L. 1980. *Mineralogy of Carbonatites*. Washington: Amerind, 259 p.

Ketcham R. A. 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Rev MineralGeochem* 58, 275-314

Ketcham, R., Reiners, P., Ehlers, T., 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Low-Temperature Thermochronology: Techniques, Interpretations, and Applications* 58, 275-314.

Kogarko, L., Veselovsky, R., 2019. Geodynamic Regimes of Carbonatite Formation According to the Paleo-Reconstruction Method. *Doklady Earth Sciences* 484, 25-27.

Kusebauch, c., john, t., whitehouse, m., engvik, a., 2015. Apatite as probe for the halogen composition of metamorphic fluids (bamble sector, se norway). *Contributions to mineralogy and petrology* 170.

Lal, d., 1969. Recent advances in study of fossil tracks in meteorites due to heavy nuclei of cosmic radiation. *Space science reviews* 9, 623-&.

Lapin, A.V., Iwanüch, W., Ploshko, V.V.V. 1999. Carbonatitos Lineares de Cinturões Móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (4), 483-490.

Laux, J. H., Toniolo, J. A., Sander, A., Pinto, G. R., Parisi, G. N., Senhorinho, E. M. 2019, Seria 233 MA a idade do Carbonatito Três Estradas - Rio Grande do Sul? In: Simpósio Brasileiro de Metalogenia, 4., 2019, Gramado, RS. Anais [...]. Gramado, RS: UFRGS; ADIMB, 2019. p. 36.

Le bas, m., 2008. Fenites associated with carbonatites. *Canadian mineralogist* 46, 915-932.

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. *Int. Geol. Rev.* 40, 688–705.

Lemos, V.P., Costa, M.L., 1987. Partição dos Terras Raras nos Lateritos Fosfáticos deMaicuru - PA. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1, 1987, PortoAlegre. Anais... Porto Alegre, SBGq, v.1, p. 83-102.

Lopes, C.G., Pimentel, M.M., Philipp, R.P., Gruber, L, Armstrong, R., Junges, S., 2015.

Lottermoser, b., 1988. A carbonatitic diatreme from umberatana, south-australia. *Journal of the geological society* 145, 505-513.

Lottermoser, b., 1990. Rare-earth element mineralization within the mt-weld carbonatite laterite, western-australia. *Lithos* 24, 151-167.

Malusa, M. & Fitzgerald, P. G. 2019. *Fission-Track Thermochronology and its Application to Geology*. Springer.

Masquelin, H., Fernandes, L.A.D., Lenz, C., Porcher, C.C., McNaughton, N.J., 2012. The Cerro Olivo complex: a pre-collisional neoproterozoic magmatic arc in eastern Uruguay. *Int. Geol. Rev.* 54, 1161–1183.

Mégard, F. 1984. The Andean orogenic period and its major structures in central and northern Peru. *Journal of the Geological Society*, 141: 893-900

Mégard, F., Noble, D. C., McKee, E. H., Bellon, H. 1984. Multiple pulses of Neogene compressive deformation in the Ayacucho intermontane basin, Andes of central Peru. *Geological Society of America Bulletin* 95, 1108-1117.

Mizusaki, A. M. P., Thimaz Filho, A., Cesero, P. D., 1998. Ages of the magmatism and the opening of the south Atlantic Ocean. *Pesquisas* 25 (2), 47-57.

Morales, B. A. A., Almeida, D. D. P. M., Koester, E., Rocha, A. M. R, Dorneles, N. T., Rosa, M. B., Martins, A. A. 2019. Mineralogy, whole-rock geochemistry and C, O isotopes from PassoFeio Carbonatite, Sul-Riograndense Shield, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*

Morogan, v., 1994. Ijolite versus carbonatite as sources of fenitization. *Terra nova* 6, 166-176.

Naeser, c., faul, h., 1969. Fission track annealing in apatite and sphene. *Journal of geophysical research* 74, 705-&.

Noble, D. C., Farrar, E., Cobbing, E. J. 1979. The Nazca Group of south-central Peru: age, source, and regional volcanic and tectonic significance. *Earth and Planetary science letters* 45, 80-86.

Noble, D.C., McKee, E.H., Farrar, E., Peterson, U., 1974. Episodic Cenozoic volcanism and tectonism in the Andes of Peru. *Earth and Planetary Science Letters* 21,213–220

Nürnberg, D. & Müller, R.D. 1991. The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present. *Tectonophysics*, 191, 27–53,

Oriolo, S., Hueck, M., Oyhantçabal, P., Goscombe, B., Wemmer, K. & Siegesmund, S. 2018. Shear zones in Brasiliano–Pan-African belts and their role in the amalgamation and break-up of southwest Gondwana. In: Siegesmund, S., Basei, M.A.S., Oyhantçabal, P. & Oriolo, S. (eds) *Geology of Southwest Gondwana*. Springer, Cham, 593–613.

Oyhantçabal, P., Oriolo, S., Philipp, R. P., Wemmer, K., Siegesmund, S. 2018. The Nico Pérez Terrane of Uruguay and southeastern Brazil. *Regional Geology Reviews*.

Paim, P.S.G., Chemale, F. & Wildner, W. 2014. Estágios evolutivos da Bacia do Camaquã (RS). *Ciência e Natura*, 36, 1–11.

Pan, y., fleet, m., kohn, m., rakovan, j., hughes, j., 2002. Compositions of the apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. *Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance* 48, 13-49.

Pertille, J., Hartmann, L. A., Santos, J. O. S., McNaughton, N. J., Armstrong, R. 2017. Reconstructing the Cryogenian-Ediacaran evolution of the Porongos fold and thrust Belt, southern Brasiliano Orogen, based on zircon U-Pb-Hf-O isotopes. *Int. Geol. Rev.* 59:1532-1560

Philipp R. P., Quintela O, Bruckmann M. P., Lana C. C. (2017) U–Pb and Lu–Hf zircon geochronology and geochemistry of the qzo-feldspatic(meta-arenites) gneisses and

metagranites of the Santa Maria Chico Granulitic Complex, Dom Pedrito (RS, Brazil) and its tectonic significance and implications on the evolution of the Rio de la Plata

Philipp RP, Formoso MLL, Dossin I, Chemale F Jr, Campos RS (2010) Estruturas primárias e tectônicas do Anortosito Capivarita, Pântano Grande, RS: significado e implicações para o entendimento da evolução petrológica. *Revista Brasileira de Geociências* 40(1):99–110

Philipp, R.P., Pimentel, M.M. & Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (suppl 1), 83-104.

Piccoli, p., Candela, p., Kohn, m., Rakovan, j., Hughes, j., 2002. Apatite in igneous systems. *Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance* 48, 255-292.

Price, p., Walker, r., 1963. Fossil tracks of charged particles in mica and age of minerals. *Journal of geophysical research* 68, 4847-&.

Ramos, R. C., Koester, E., & Porcher, C. C. (2017). Chemistry of chromites from Arroio Grande Ophiolite (Dom Feliciano Belt, Brazil) and their possible connection with the Nama Group (Namibia). *Journal of South American Earth Sciences*, 80, 192–206.

Reiners, p., Brandon, m., 2006. Using thermochronology to understand orogenic erosion. *Annual review of earth and planetary sciences* 34, 419-466.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Groves, D.I. Reischl, J.L. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*, 3 (2), 155-174.

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. *J. S. Am. Earth Sci.* 12, 349–366.

Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M., Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM*, p. 127-232.

Rocha, A.M.R., Dorneles, N.T., Gindri, M.D., Vargas, F.M., Cerva-Alves, T., Benetti, F.A., 2013. Descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio e o potencial para fosfato e ETRs, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. In: *Brazilian Symposium of Metalogy*, 3, The New Brazilian Mineral Deposits, 3, 2013, Gramado. *Boletim de Resumos, Gramado, SBG*.

Roeder, p., MacArthur, d., Ma, x., Palmer, g., Mariano, a., 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American mineralogist* 72, 801-811.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Läufer, A. 2011. Multiple accretions at the eastern margin of the Rio de la Plata Craton: the prolonged Brasiliano Orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355-378.

Schmidt, j., Ielarge, m., Conceicao, r., Balzaretto, n., 2014. Experimental evidence regarding the pressure dependence of fission track annealing in apatite. *Earth and planetary science letters* 390, 1-7.

Schobcnhaus, C.; Campos. D.A.; Derzc, G.R., Asmus. H.E.1984. *Geologia do Brasil: texto explicativo do mapa geológico do Brazil e da area adjacente incluindo depositos minerais, escala 1:2.500.000. Brasília. OF. MME/ DNPM, 501 p.*

Seiberling, I., Griffith, J., Tombrello, T., 1980. A thermalized ion explosion model for high-energy sputtering and track registration. *Radiation effects and defects in solids* 52, 201-209.

Senhorinho, E. M. 2012. Controle estrutural dos carbonatitos no Rio Grande do Sul: Análise de produtos de sensoriamento remoto e aerogeofísicos. Trabalho de Conclusão de curso.

Silk, e., Barnes, r., 1959. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philosophical magazine* 4, 970-972.

Silva, F. D. 2019. Caracterização química e mineralógica do Carbonatito três Estradas e concentrados do processo de beneficiamento com vistas às implicações ambientais de sua exploração como minério de fosfato. Trabalho de Conclusão de Curso.

Skelton, a., Hode Vuorinen, j., Arghe, f., Fallick, a., 2007. Fluid-rock interaction at a carbonatite-gneiss contact, Alno, Sweden. *Contributions to mineralogy and petrology* 154, 75-90.

Toniolo, J. A.; Parisi, G. N.; Grazia, C. A. & Reischl, J. L. 2010. Prospecção de fosfato na Área de Três Estradas, Lavras do Sul, RS. In: *Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral*, 4, Ouro Preto. Anais... Ouro Preto, ADIMB. UFRGS 1987. Mapeamento Geológico: Projeto Ibaré Norte. Trabalho de Conclusão de Curso, Porto Alegre. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UNISINOS 1982. Mapeamento Geológico da Região de Ibaré-RS. Trabalho de Conclusão de Curso, São Leopoldo

Toniolo, J.A.; Remus, M.V.D.; Parisi, G.N.; Dani, N. 2013. Dois eventos carbonatíticos temporalmente distintos no RS: tipos linear e central. VIII Simpósio Sulbrasileiro de Geologia, FIERGS, 21-24 de julho de 2013. Porto Alegre, RS, Resumos.

Uliana, M.A. & Biddle, K.T. 1988. Mesozoic-Cenozoic paleogeographic and geodynamic evolution of southern South America. *Revista Brasileira de Geociências* 8(2), 172-190.

Vedana, L. A., Philipp, R. P., Basei, M. A. S. 2018. Tonian to early Cryogenian synorogenic basin of the São Gabriel Terrane, Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil. *Int. Geol. Rev* 60,109-133.

Wagner, G., 1972. Geological interpretation of fission track ages. *Transactions of the American Nuclear Society* 15, 117-&.

Wagner, G., 1981. Fission-track ages and their geological interpretation. *Nuclear tracks and radiation measurements* 5, 15-25.

Wagner, G., 1988. Apatite fission-track geochrono-thermometer to 60-degrees-c - projected length studies. *Chemical geology* 72, 145-153.

Wagner, G., Gleadow, A., Fitzgerald, P., 1989. The significance of the partial annealing zone in apatite fission-track analysis - projected track length measurements and uplift chronology of the Transantarctic Mountains. *Chemical geology* 79, 295-305.

Wagner, G., Storzer, D., 1972. Fission track length reductions in minerals and thermal history of rocks. *Transactions of the American Nuclear Society* 15, 127

Wagner, G. & Van den Haute, P. 1992. *Fission Track dating*. Kluwer Academic Publishers

Warner, S., Martin, R., Abdel-Rahman, A., Doig, R., 1998. Apatite as a monitor of fractionation, degassing, and metamorphism in the Sudbury Igneous Complex, Ontario. *Canadian Mineralogist* 36, 981-999.

Wernick, E. 2004. *Rochas magmáticas: Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica*. Editora UNESP, p. 655, 1987.

Winter, J. D. 2009. *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Prentice Hall, United States of America, ed. 2, 766p.

Wood, B., Walther, J., 1983. Rates of hydrothermal reactions. *Science* 222, 413-415.

Woolley, A. R. and Kempe, D. R. C. 1989. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In: Bell, K. (Ed.) *Carbonatites: genesis and evolution*. Unwin Hyman Ltd. London p.1-14.

Zalán, P.V. 2004. Evolução Fanerozóica das bacias sedimentares Brasileiras. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R. & de Brito Neves, B.B. (eds) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, São Paulo, 595-612.

CARTA DE SUBMISSÃO PARA A REVISTA

Acknowledgement of receipt of your submitted article

1 mensagem

Lithos <eesserver@eesmail.elsevier.com>
Responder a: Lithos <lithos-ee@elsevier.com>
Para: tais.fontes1@gmail.com

28 de fevereiro de 2020 11:43

*** Automated email sent by the system ***

Re: Apatite fission-track dating of carbonatites: a study case on occurrences in southernmost Brazil.
by Tais Fontes Pinto, Master; Márcia B Gomes; Maria Lidia Vignol-Lelarge; Tiara Cerva-Alves; Luciano Cardone; Cleber Soares; Marcus Remus; Norberto Dani
Regular Article

Dear Mrs. Pinto,

Your submission entitled "Apatite fission-track dating of carbonatites: a study case on occurrences in southernmost Brazil." (Regular Article) has been received by Lithos.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

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

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Journal management
Lithos

ARTIGO:

Apatite fission-track dating of carbonatites: a study case on occurrences in southernmost Brazil.

1. Introduction

The application of thermochronological studies such as apatite fission track dating has been widely used in a broad set of geological environments, aiming the investigation of temporal evolution of deformational processes, as well as cooling and reheating history of the studied subject. Since the methodology mentioned is very sensible to low temperature events, it's especially useful when modeling processes in the upper Earth's crust (Malusà & Fitzgerald, 2019).

Carbonatites are a scarce type of rock and originate in the mantle. Records of Neoproterozoic carbonatites in South America are restricted to the Amazonas Cráton border (Maicuru Carbonatite ~589 Ma, Angelica & Costa, 1993) and to the Sul-Riograndense Shield (Caçapava Carbonatites ~603 Ma, Cerva-Alves et al., 2017). In the Rio Grande do Sul State, three carbonatite occurrences are target of this work: the Caçapava Carbonatites, including the Picada dos Tocos, Passo Feio and Três Estradas.

Previous research on the carbonatite occurrences was done focusing on field relationships and crystallization age (Cerva-Alves et al., 2017), and on primary to weathered apatite phase characterization (Anzolin et al., 2019). However, the thermotectonic history of those rocks is still undetermined. In order to better understand the complexity that lays on the fission track dating of carbonatites, we develop apatite characterization of each sample together with the first fission track dating study of the apatites from Picada dos Tocos, Passo Feio and Três Estradas Carbonatites, and their host rocks.

To better guide this study, this paper first describes overall characteristics of the fission track dating method, followed by peculiarities of the apatites that occur in carbonatites and a brief description of those complexes.

1.1 Fission track dating of carbonatites

Fission track dating is based on the spontaneous decay of ^{238}U atoms during the history of the mineral that contains it. For each decay particles are ejected and therefore create linear structures that correspond to its trajectory, where due to its energy it creates a weak zone on the crystal that can't be erased unless the process of annealing takes place. Therefore, the measure of density of nuclear tracks in a grain is a direct measure of its previous ^{238}U content (Fleischer, 1975). To quantify the age, it's necessary to quantify how much of the father-particles are still on the grain. Therefore, ^{235}U and ^{238}U are measured through LA-ICP-MS, where an ablation hole is done in the equivalent area of where the tracks were counted, so there's a direct association between fission tracks and chemistry (Hasebe et al., 2004).

Although in other geochronological methods the age is already enough for making assumptions about the sample, in the fission track method this age must be further worked on through mathematical modeling. For that, a few other parameters must be given, since the track features are relatively sensitive and can be slowly erased due a several set of parameters, such as time and temperature (Ketcham et al., 2005).

Therefore, beyond the content of U, it's indispensable to quantify lengths of confined tracks, kinetic parameters (Dpar or CI wt%) and known geological history of the area associated (Donelick et al., 2005). With all that information in hands, it's possible to create models that provide valuable information about the cooling and reheating history of the sample. With that information it's possible to study the evolution of sedimentary basins, maturity of organic matter, reactivation of faults, time of passage of hydrothermal fluids and so on.

The main obstacle of fission track dating of carbonatites lays on the difficulty of quantifying the elemental composition of the apatite grains. That's because for the correct dating it must be known the kinetic parameters that takes place on the grains, and in this case Dpar can't be used, since it only works well for apatites that are already known as chlorapatite or fluorapatite, which is an issue when analysing those grains from carbonatites. These kinetic parameters must be known because they define the temperature limits of the Partial Annealing Zone (PAZ). Therefore, electron microprobe (EPMA) must be used for chemical characterization.

1.2 Apatite from carbonatites

Apatite is a mineral that's very common in carbonatitic rocks, especially due to the fact that this kind of rock can incorporate up to 24 wt% of P_2O_5 (Chakhmouradian et al., 2017). Its composition is based on $Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ (Deer et al., 1969), where the anions have a continuous substitution relationship (Chang et al. 1998). Also, this mineral can accommodate a wide range of elements on its structure, being the REE's the most interesting when it comes to tracing the possibility of generating ores.

In carbonatites apatite usually crystallizes in early stages, but due to variation of magma composition by saturation-insaturation cycles, it's possible to have several generations of magmatic apatites in one body (Kapustin 1971). This same process of change in the magma composition according to its evolution can lead to the development of zoning on the grains (Chakhmouradian et al., 2017). Also, apatites can be recrystallized (Chakhmouradian et al., 2016), can be a product of metasomatic reworking (Chakhmouradian and Zaitsev, 2012) and can even occur as a by-product of interperism.

When it comes to the unique characteristics that carbonatitic apatites can present, it's noticeable that it's expected that if the rock is plutonic, the grains must be euhedral, prismatic, with its bipyramids well preserved (Drinkwater et al., 1990; Warner et al., 1998). In the case of the carbonatites, the apatite grains present a pill-like shape that can sometimes indicate inner processes that occurred during magma crystallization and evolution (Chakhmouradian et al., 2017).

All that variability in genesis can be faced as a challenge to dating techniques, since there're different ages for different groups. In the case of fission track dating, the variability in chemical composition can be harder to deal with than the variability of shapes, depending on the history to which the rock was subjected. Therefore, the fact that in carbonatites apatites commonly present zoning and quite complex chemical exchange during crystallization make the fission track dating more challenging.

1.3 Carbonatite Complexes

Carbonatites are igneous rocks which have carbonates as primary and most abundant minerals. Its occurrence is related to alkaline suites, but the direct relationship between those bodies isn't always clear. The mineralogical

composition is based on at least 50% of carbonates, being calcite and dolomite the most common (Wernick 2004). Besides carbonates, there's commonly biotite, amphiboles, clinopyroxenes and apatite (Winter, 2009). Owing to the fact that carbonatites aren't very common and are relatively simple when it comes to its basic composition, its classification is also brief. If the carbonatite has calcite as main mineral and is coarse-grained it's named after sövite, and if it's fine-grained it's alvikite. If the main mineral is dolomite, then its coarse-grained variation is called rauhagite, and its fine-grained variation is beforosite. Less commonly there's the ferrocarnatite, which has as main minerals ankerite, siderite and oxides (Winter, 2009).

When it comes to the way of occurrence of carbonatites, it's intrusive and its form is commonly small and shallow-level, and its geometry depends on the mode of emplacement. Quite commonly the emplacement is related of faults and shear zones, where these major tectonic features act as conduit for the carbonatites. Besides taking advantage of pre-existing structures, the carbonatites can lead to the creation of fractures, due to the percolation and subsequent crystallization of the carbonatitic liquid. It's also mentionable that those liquids are rich in volatiles that lead up to building up of pressure and also to chemical reactions such as metasomatism of the host rocks, therefore forming fenites (Winter, 2009).

Although studies present carbonatites occurring within stable geotectonic environment, it's still under debate what is the geodynamic setting needed for its generation and emplacement (Kogarko and Veselovsky, 2019). For example, carbonatites can occur in ancient and highly stable cratons, related to continental rifts (Woolley and Kempe, 1989), or even related to subduction zones (D'Orazio et al., 2007). Overall, it's believed that for the carbonatites to be emplaced, it's needed deep lithospheric conduits that can link the source to the subsurface/surface environment, which is the exact context of this study.

2. Geologic setting

Carbonatite complexes occur in the Brazilian territory mainly along flexure and shear zones (Biondi, 2005), being most of the intrusions occurring during the Cretaceous, along the northeast-east Paraná Basin boundary (Issler et al., 1975; Silva et al., 1988; Carlson et al., 1996; Alkmin, 2004; Giovanini, 2013). Known Precambrian carbonatites include the Mutum and Maicuru Carbonatites, located

in Amazonas Craton border, Angico dos Dias Carbonatite, present in the São Francisco Craton margin (Lemos and Costa, 1987; Gomes et al., 1990; Costa et al., 1991; Angélica and Costa, 1993; Lapin et al., 1999; Antonini et al., 2003) and Caçapava Carbonatites, found in the Dom Feliciano Belt (Cerva-Alves et al., 2017).

In the southernmost Brazil, the Brasiliano Orogen (also known as Brasiliano-Pan-African Orogen) is preserved in the Sul-Riograndense Shield (Carvalho, 1932; Beurlen and Martins, 1956), as part of the Dom Feliciano belt which resulted from collision between the Rio de La Plata, Congo and Kalahari Cratons (Fernandes et al., 1995; Chemale, 2000; Hartmann et al., 2000; Saalman et al., 2011; Hueck et al., 2018).

The Dom Feliciano Belt, which is one of the belt segments that compose the Mantiqueira Orogenic System, went through three main orogenic events: crustal accretion with juvenile magmatism at 890-860 Ma; continental arc magmatism with accretion at 770-680 Ma and collisional metamorphism at 650-550 Ma with magmatism. Also, regional metamorphism associated to transcurrent shear zones was identified at 570-560 Ma (Phillip et al., 2016).

There, four main geotectonic units are recognized (Fig. 1): (1) Taquarembó block, which corresponds Archean and Paleoproterozoic rocks of the Rio de La Plata Craton partially reworked during the Brasiliano Orogeny; (2) São Gabriel Neoproterozoic juvenile terrane, (3) Tijucas Terrane, also known as Porongos fold-thrust belt (Pertille et al., 2017) and (4) Pelotas Batholith (Fernandes et al., 1990; Philipp et al., 2010). The final stage of the Brasiliano Orogeny is also represented by the Camaquã Basin, deposited between 630 and 510 Ma, in a tardi- to post-orogenic setting (Paim et al., 2014).

The São Gabriel Terrane preserve rocks which are syn- to post-orogenic granitoids, between others. Infrastructure of São Gabriel also includes plutonic rocks from Cambaí Complex (diorite, tonalite, trondhjemite, granodiorite), with crystallization age of 880 to 675 Ma (Leite et al., 1998; Hartmann et al., 2011; Saalman et al., 2011; Vedana et al., 2018; Cerva-Alves et al., 2020).

The Caçapava carbonatite occurrences are amongst rocks of the Passo Feio Complex, that has metasedimentary and orthoderived rocks (Ribeiro et al., 1966; Bitencourt, 1983; Remus et al., 2000). The Complex has two group of ages of detritic zircons: The first group vary in age from Meso to Paleoproterozoic and

the second group has Tonian ages, varying from 890 to 740Ma (Remus et al., 2000; Lopes et al., 2015).Its geological history comprises the presence of Archean zircons on its sediments, where the basin opened around 760-780 Ma by U-Pb SHRIMP zircon analysis (Remus et al., 2000) and initial deformation and metamorphism concomitant with closure of the basin at 700 Ma (Remus et al., 1999). Near the carbonatite occurrences there's also the Caçapava do Sul Granite Complex dated of 562 Ma (Remus et al., 2000), that deformed and metamorphosed the adjacent rocks, including the ones from the PassoFeio Complex (Bittencourt, 1983; Remus et al., 2000).

The Taquarembó block is in the south-west portion of the Sul-Riograndense Shield and contains the Santa Maria Chico Granulitic Complex, which is composed by a wide range of rock associations, such as: (1) mafic to ultramafic granulites; 2) sillimanite-garnet biotite paragneisses, marbles, quartz-feldspatic rocks and calc-silicate rocks and; (3) tonalitic to thondjemitic orthogneisses (Hartmann, 1998; Phillipp et al., 2016; 2017)The ages of the protholiths all range values over 2 Ga, and a summary of lithologies and its respective ages (crystallization or metamorphic) are summarized in Oyhantçabal et al.(2018). The Três Estradas Carbonatite is included in this tectonic setting.

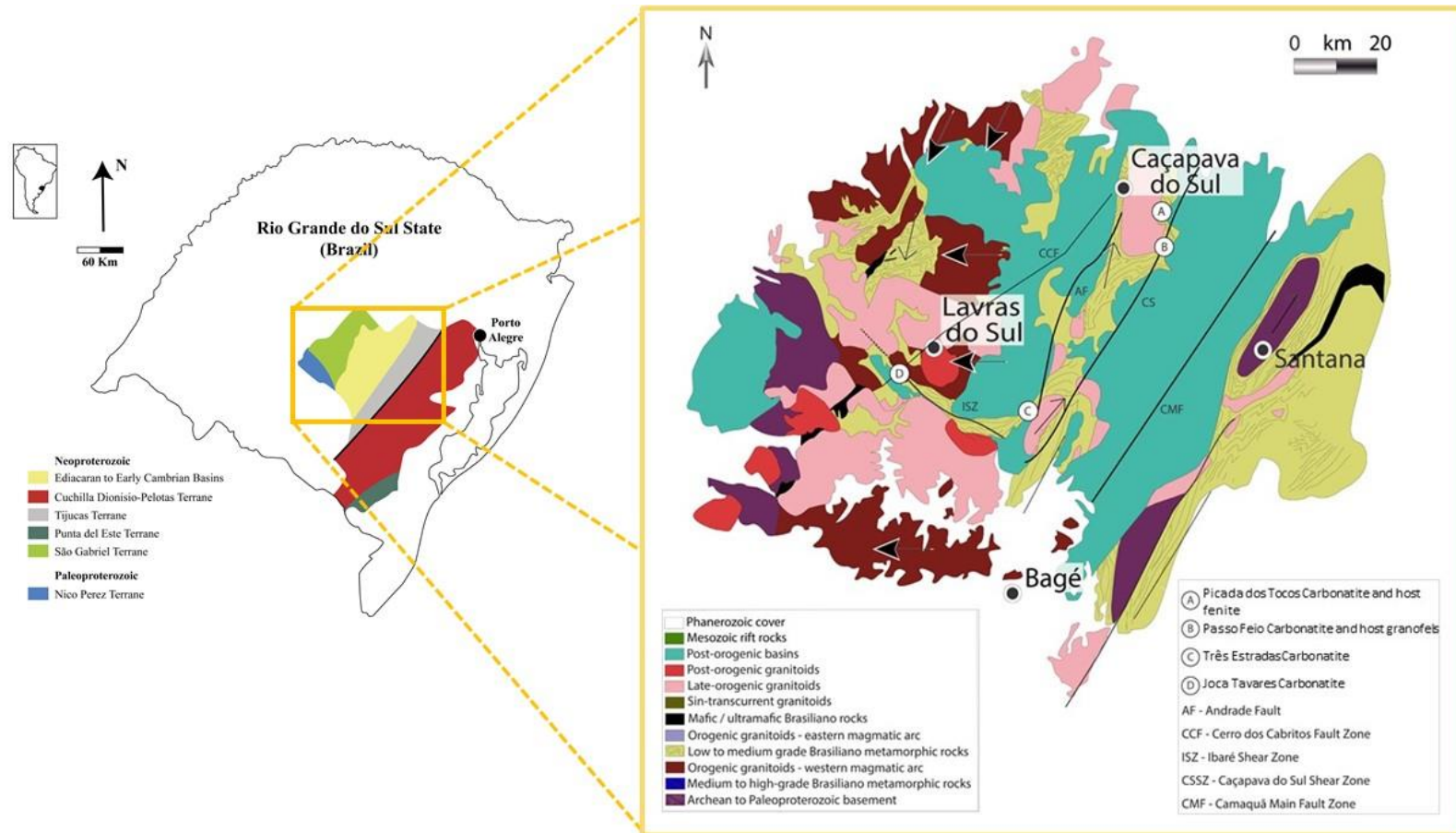


Fig. 1 A) Geological map of southern region of Brazil, evidencing major tectonic sectors of the Dom Feliciano Belt (modified from Ramos et al., 2017). B) Detailed map with lithologies of the study area and major shear zones. Marked with white dots are the carbonatites and sampled outcrops: A) Picada dos Tocós Carbonatite and host fenite; B) Passo Feio Carbonatite and host granofels; C) Joca Tavares Carbonatite and; D) Três Estradas Carbonatite. The Joca Tavares wasn't studied in this work. The arrows indicate the previous tectonic movement on the region (modified from Masquelin et al., 2012).

2.1 Caçapava Carbonatites - Picada dos Tocos and Passo Feio occurrences

The emplacement of the carbonatites is along the Caçapava Shear Zone and its secondary faults, being Picada dos Tocos at north-south trending fault and PassoFeio at northeast and northwest faults (Cerva- Alves et al., 2017). Due to the fact that this zone may be interpreted as suture zone between São Gabriel and Tijucas Terranes (Chemale Jr., 2000), there're direct indicators that this structure may be the feature that acted as a conduct for the magma to reach surface levels (Cerva-Alves et al., 2017).

The Picada dos Tocos and PassoFeioCarbonatites fields in Sul-Riograndense Shield and were discovered in 2012 (Rocha et al., 2013), being both intrusive in metasedimentary and orthoderived rocks to PassoFeio Complex (Ribeiro et al., 1966; Bittencourt, 1983; Remus et al., 2000).Contact between the carbonatites and PassoFeio Complex is concordant, paralleling bedding in the adjacent wall rocks, suggesting a sill-like emplacement (Cerva-Alves et al., 2017). Detailed geological framework and tectonic evolution hypothesis of CaçapavaCarbonatites have been described by Rocha et al. (2013), Cerva-Alves et al. (2017; 2020), Morales et al. (2019).

The Picada dos Tocos carbonatite occur in tabular shaped outcrop with dip variation between 40° and 60° to southeast. The carbonatite comprises both alvikite and beforite interspersed, with bands varying from millimeter to meter size and similar mineral assemblage (Rocha et al., 2013; Cerva-Alves et al., 2017). The carbonate is composed of medium, generally anhedral grains of calcite/dolomite (> 80 vol.%), with individual crystals up to 2 mm. Minor and accessory minerals include biotite, plagioclase, actinolite, apatite, pyrite, chalcopyrite, ilmenite, magnetite, rutile, titanite, zircon, baddeleyite, barite, thorite, REE and Nb minerals. Secondary minerals are quartz, hematite, tremolite and chlorite. The host rock is a biotite amphibolite with milonitization features and a range of alteration levels (finitization), with variation of grain size and level of recrystallization (Cerva-Alves et al., 2017), being interpreted as a fenite.

The Passo Feio carbonatite is composed only by alvikite with similar mineral assemblage described in Picada dos Tocos occurrence. The main mineralogy is calcite, apatite, ilmenite, magnetite, tremolite (in levels). There's also millimetric mafic bands which are composed by biotite, amphibole, diopside,

magnetite, ilmenite, rutile, apatite, pyrite e chalcopyrite. The host rock is a garnet-titanite-hornblende granofels with sodic fenitization. Deformation features were also identified, such as milonitization and foliation (Cerva-Alves et al., 2017). It's important to mention that apatite sometimes appeared with cracks that were then filled with calcite and monazite, and sometimes present zircon inclusions.

2.2 Três Estradas Carbonatite

The Três Estradas Carbonatite is located in a different tectonic setting from the previous occurrences, in the Taquarembó Terrane. Through geologic maps it was possible to verify that it occurs elongated to northwest-southeast, surrounded by the Santa Maria Chico Granulitic Complex rocks. Also, the carbonatite occurs quite near the Ibaré Lineament, which is a wide transcurrent shear zone (Laux 2017) that was reactivated several times over its existence (Luzardo, 1990; Fernandes et al., 1992). Near the region there's also the Cerro dos Cabritos Fault, which the influence on the emplacement of the carbonatite is still under debate. One of the emplacement models suggested by Senhorinho (2012) is supported by the idea that the carbonatite foliation was generated after the metamorphic events that occurred in the region, most probably related to the Ibaré Shear Zone. When it comes to the age of this body, Laux et al. (2019) determines U-Pb zircon age of 233 Ma, but this age is still under debate due to its huge difference with the age proposed for the Carbonatites Picada dos Tocos and Passo Feio from Cerva-Alves et al., 2017.

As well as the host rocks, the carbonatite presents deformation structures such as foliation (Toniolo et al., 2011; 2013) and along the drill hole it was possible to observe that it presented dips that when analysed in the broad picture, showed a synclinal fold. Although Anzolin (2018) also interprets the foliation as metamorphic, the study of Silva (2019) says that the ductile and brittle deformation features are due a deformational mechanism that took place together with the crystallization, and that's evidenced by the incipiently deformed mineralogy. In the same study, it's mentioned that the foliation has magmatic characteristics and that there's a very subtle difference between the deformation related to metamorphism and to crystallization under tenuous tension.

The carbonatite is considered a beforite, and is interspersed with amphibolites from the Santa Maria Chico Granulitic Complex and also fenites. The mineralogy is based on dolomite and calcite, and has accessory minerals

such as apatite, phlogopite, magnetite, hematite, tremolite, talc, titanite and zircon (Anzolin, 2018). The tremolite grains were interpreted by Silva (2019) not as metamorphic product, but due a posterior re-equilibrium of the system because of presence of Ca and Mg. Between the carbonatite itself there're layers of opaque minerals, and it's quite common to find fractured apatites filled with carbonates.

3. Materials and methods

3.1 Sampling

Five samples in total were collected in the region of occurrence of the carbonatites of this study, being Três Estradas (TED) and Passo Feio (PF) from borehole, and the rest from outcrops. Due to the interest on modeling the thermal history of samples and therefore uniting previous knowledge of the area, it's decided to collect both carbonatite and host rocks when possible. It's highlighted that the occurrence Passo Feio (PF) was collected together with its host granofels (HB), the Picada dos Tocos (PT) was collected in borehole, together with its host fenite (FEN) in surface, and that the Três Estradas (TED), due to its lack of outcrops and availability of one borehole, was not collected with its host rock.

3.2 Apatite characterization

Carbonatite apatites can present characteristics that distinguish it from grains of other lithologies, as stated by Chakmouradian et al. (2017). To better understand the apatites of this work, and also to provide more data regarding its story, the grains were analyzed by a set of techniques. The grains that were handpicked to be mounted were observed in a the Autoscan System coupled to Zeiss Axio Imager Z2m optical microscope by transmitted and reflected light, aiming to view characteristics such as dislocations, fractures, inclusions and other possible features (Figure 2). Still about imaging, SEM Jeol JSM-6610LV was used to picture features that couldn't be well observed in optical microscope.

The mounted grains were also subjected to EDS Bruker Nano X Flash Detector 5030 analysis when a chemical semi-quantitative data was needed. Apatites were analyzed by electron microprobe using a Cameca @SXfive equipment. The concentration of Na, Si, Mg, Al, P, Ca, K, Mn, Fe, V, S, Th and Sr were quantitatively determined using an energy level of 15keV, 15nA with a spot size of 5µm. To minimize the volatilization by electron beam heating, F and Cl were measured firstly and using a spot size of 25µm. The analyses of Ce and

La were measured at the end of the run and with a higher energy condition (15keV, 40nA with a spot size of 5 μ m). Wherever possible, only crystals oriented with their [0001] axis perpendicular to the beam were analyzed to minimize anion diffusion. The counts of elements lines found in apatites were calibrated using standards and measurements were converted into concentrations using ZAF correction. The OH amount was estimated by stoichiometry (number of O+F+OH+Cl=26). To wrap up the characterization process, the mounted grains were imaged by cathodoluminescence Gatan Chroma CL2 after fission track counting, aiming to identify possible color variations that could represent change in REE's content.

3.3 Apatite fission track dating and ²⁵²Cf irradiation

The apatite grains were separated using conventional magnetic, heavy-liquid and hand-picking techniques. Apatite concentrates were mounted in epoxy resin, polished and then etched in 5M HNO₃ at 20°C (temperature monitored with thermometer) for 20 seconds to reveal spontaneous fission tracks. The same conditions were applied on the mounts irradiated by ²⁵²Cf. Fission track counting was performed in the Autoscan System. All the sample preparation for microscopic analysis was done in the Thermochronology Laboratory of the LGI-CPGq of Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). For each sample 200 grains of apatite were mounted, polished and etched for track visualization. The aim was to date at least 30 grains from each sample, but due to a number of factors, such as dislocation, inclusions and fractures, in the end the optimal number couldn't be reached in all samples. Therefore, the fission track analysis was performed only in grains with good quality and with polished face parallel to C-axis, and therefore with no major mineral or fluid inclusions, fractures and heavy abundance of dislocations. The Figure 2 presents overall look of the quality of dated grains.

The protocol used for fission track dating was by LA-ICP-MS, where holes of about 30 μ m diameter and 25 μ m depth were done on the zone of the grain that was wished to be analyzed. The laser used was a NewWave 213 nm Q-switched DPSS, with ablation time of 27 seconds and 2.28 mJ energy, coupled to an ICP-MS Agilent 7800. Due to the fact that an Autoscan system was used, it was possible to count the tracks in the exact area where the hole was done. In this

case, it was possible to acquire a precise measurement of U content by LA-ICP-MS and count of tracks that were related to that area.

As previously stated, the quality of the apatites for the fission track dating was quite variable, being the lack of tracks and small densities of tracks the bigger issues faced. Since it's possible to verify in the first mounts that the appearance of confined tracks was going to be rare, it's decided to subject the samples to ^{252}Cf irradiation to enhance the statistics of confined tracks, much needed to do thermal modeling (Donelick and Miller, 1991)(Fig 2M,O). The fluence of the ^{252}Cf source resulted in 10^5 - 10^6 tracks/cm².

3.4 Thermal modeling through HeFTy®

The thermal stories of the samples dated were performed using the software HeFTy® (Ketcham, 2005) version 1.9.3, which demands the establishment of several parameters so the trajectories can be better fit. Between these parameters, the most important ones are the number of tracks counted, U measure through LA-ICP-MS (in this specific study), zeta value for the ICP-MS, confined tracks lengths, Cl content (given by EMPA analysis) and temperature-depth-age constraints already known or inferred by other geochronological information of the samples or related rocks.

4. Results

Apatite characterization

To enable the fission track dating of all the collected samples, apatites from a wide range of characteristics and qualities were analyzed. Table 1 summarizes the characteristics of the grains, most of it being analyzed under microscope. Figure 2 presents images of the unique features of some of the apatites studied.

Table 1. A few parameters of the appearance of the apatite grains are summarized, such as shape, size, distinct features.

Sample name	UTM Coordinate	Shape	Size	Distinct features
PF	30°38'45.60" S 53°25'35.04"W	"Pill-like"	120- 400µm	Deslocações pequenas e alinhadas; fraturas
PT	30°31'58.80" S 53°23'57.74"W	"Pill-like"	80-140µm	Algumas deslocações; inclusões fluidas e minerais
TED	30°54'35"S	Fragmentado	70-120µm	Deslocações abundantes; inclusões fluidas e minerais
HB	30°39'22.04" S 53°25'54.64"W	Fragmentado	100- 400µm	Abundantes e variadas deslocações; inclusões fluidas e minerais
FEN	30°31'53.62" S 53°23'54.26"W	Prismático fragmentado	70-120µm	Abundantes e variadas deslocações

PF: Passo Feio Carbonatite; PT: Picada dos Tocos Carbonatite; TED: Três Estradas Carbonatite; HB: host rock granofels; FEN: host rock fenite.

The apatites from the Passo Feio Carbonatite (PF) are all prismatic, but its prisms are not well formed, although it's possible to see remnants of it. The habit of those grains is called pill-like (Chakhmouradian et al., 2017), typical of carbonatite apatites (Fig. 2B). It also presents bimodality in size, which may lead to prospects on its crystallization and recrystallization process, and a few dislocations (Fig. 2A,C). The grains from the granofels (HB), Passo Feio Carbonatite host rock, present a lot of fractures, mineral and fluid inclusions and dislocations heterogeneously distributed on the grains (Fig. 2D, E, I). It's noticeable that this sample is the one which present the wider variety of shape and sizes of dislocations. Also, some grains presented a layer of iron coating quite thick that even after polished stayed (Fig. 2K).

The Picada dos Tocos Carbonatite (PT) have apatites which are small, usually pill-like, and sometimes occur very rounded, oval-shaped (Fig. 2J). When it comes to dislocations, it's quite uncommon but still present. The fenite (FEN), which is basically the host rock of the Picada dos Tocos Carbonatite (PT) that was subjected to the fenitization process (magmatic alteration due to high volatile fluid from the carbonatite), presented apatites that were variable in size. The grains mounted presented dislocations, inclusions and even fission stars locally (Fig. 2F), indicating heterogeneous distribution of U.

The apatites analysed in the present work from the Três Estradas

Carbonatite (TED) are the ones called “primary”, based on the paper of Anzolin (2018). The shape of the grains is rounded when analysed in thin section. When it comes to internal structures, it's possible to verify cracks (Fig. 2L), dislocations and also mineral and fluid inclusions. The fluid inclusion can be aligned or not, and are quite common (Fig. 2G,H).

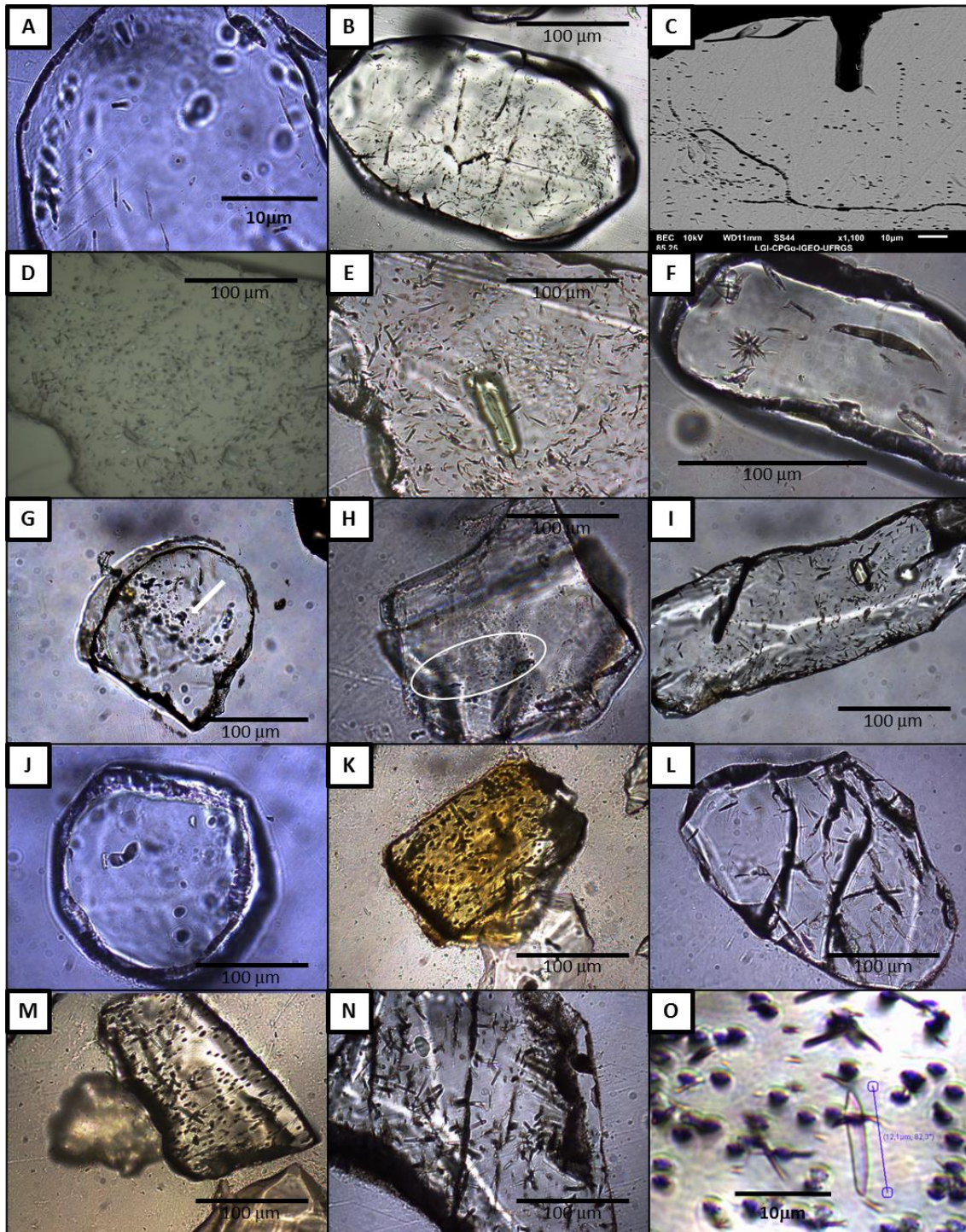


Figure 2. Images illustrating the main features and characteristics of the apatites of the rocks studied. A) apatite crystal with aligned dislocations on the edge. It's mentionable the small amount of fission tracks with small dimensions; B) a large number of dislocations all over the pill-like shaped grain; C) SEM image of

aligned dislocations; D) dislocations in reflected light and E) same grain and dislocations in transmitted light, with presence of a mineral inclusion; F) apatite grain with fission star; G) fluid inclusions randomly distributed marked with a white arrow and H) fluid inclusions aligned inside the white mark; I) mineral inclusions and several defects; J) typical rounded grain; K) grain with thin layer of iron oxide; L) fractured grain; M) apatite look after ^{252}Cf irradiation and presenting confined tracks; N) confined tracks intersecting other tracks (TINT) and fractures (TINCLE) and; O) typical confined track measured in the apatite grains after ^{252}Cf irradiation, with size in evidence.

The EMPA analysis was performed in the apatite grains of all lithologies aimed for dating, and it's possible to verify small variation of elemental content in major elements between grains of each sample, therefore indicating homogeneous populations regarding major elements (Table 2). However, when plotting the data between $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ against F it's possible to see clear subdivision between populations of each sample. The pattern of the carbonatite samples is of quite punctual, while the pattern between the host rocks is more spread (Fig. 3). It's important to mention that regarding the cathodoluminescence analysis, no zoning was identified, therefore indicating homogenous grains regarding REE's composition.

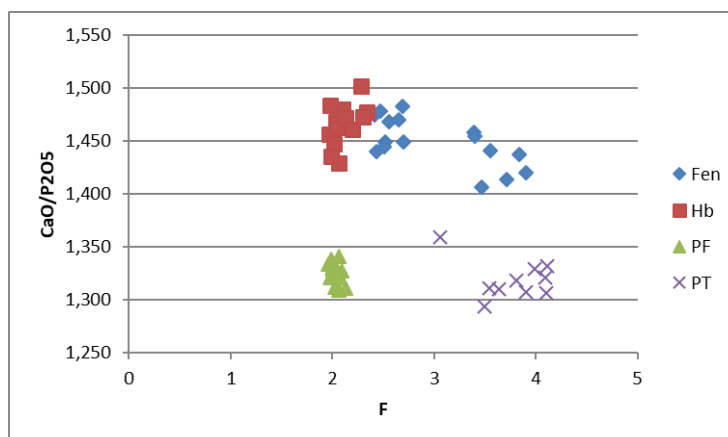


Figure 3. Plot of EMPA data evidencing chemical pattern between samples.

Table 2. Average of the results obtained by EMPA analysis of apatites from the different lithologies studied, in wt%. n, number of points analysed.

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	SrO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₂	F	Cl	OH	Total	O=F,C I	Total
PF (n=16)	0,25	0,01	0,02	0,01	0,1	0,59	54,6	0,17	0	0,02	0,48	0,16	41,21	0,17	2,04	0,04	0,75	100,5 5	0,87	99,69
PT (n=9)	0,07	0	0,01	0,01	0,01	0,73	55,34	0,09	0	0,01	0,22	0,08	41,97	0,06	3,77	0,04	0,04	2,3	1,6	100,8 6
FEN (n=15)	0,22	0	0,02	0,03	0,01	0,46	56,5	0,3	0	0,01	0,16	0,06	39	0,08	3,01	0,08	0,52	99,72	1,29	98,8
HB (n=14)	0,37	0,02	0,01	0,01	0,01	1	56,57	0,06	0	0,03	0,21	0,06	38,6	0,21	2,1	0,05	1,35	100,3 8	0,89	99,49
TED (n=40)	0,035	0	0,025	0,01	0,01	1,32	53,97	0,14	0	-	0,27	0,07	42,59	-	3,08	0,06	0,25	101,8 4	1,31	100,5 3

Apatite fission track dating

Fission track dating of all the mentioned samples was performed to enable the thermal modeling of the samples and consequent understanding of geological evolution of the region. There're three sets of samples, the Passo Feio Carbonatite with its host rock granofels, Picada dos Tocos Carbonatite with its adjacent rock fenite, and the Três Estradas Carbonatite by its own. Although apatite was a quite common phase in all the lithologies, it was still very complicated to find suitable grains for dating, especially due to extensive fractures and dislocations.

The issues regarding fission track dating of the carbonatite samples studied arise from several sorts. The observational aspects can be exemplified as extremely low density of fission tracks, dot-shaped tracks, dislocations that could be mistaken as tracks and high density of dislocations preventing the recognition of tracks. The chemical aspects that hinder the analysis arise from presence of large mineral inclusions near the ablated area, as well as fractures that could be "shattered" during ablation. A bigger problem that could be related to the precision of the age of the samples was the low content of U (Table 3), that meant a challenge for the LA-ICP-MS analysis, since sometimes the counting was very close the background value.

The fission track dating was performed in all five samples, and although a lot of the grains presented characteristics that disqualified it for dating, still quite a good number of it could be dated. Therefore, it's highlighted that each mount had about 200 grains (Fig. 3A), that the chosen ones for analysis were inclusion-free and with the less amount of dislocations as possible (Fig. 3B). The ablated zone was done in the central portions of the grain when possible (Fig. 3C) and ^{252}Cf irradiation was done so to enable confined fission track counting and good statistics (Fig. 2M,N,O and Fig. 3D). A summary of apatite characteristics for fission track dating is shown in Figure 3.

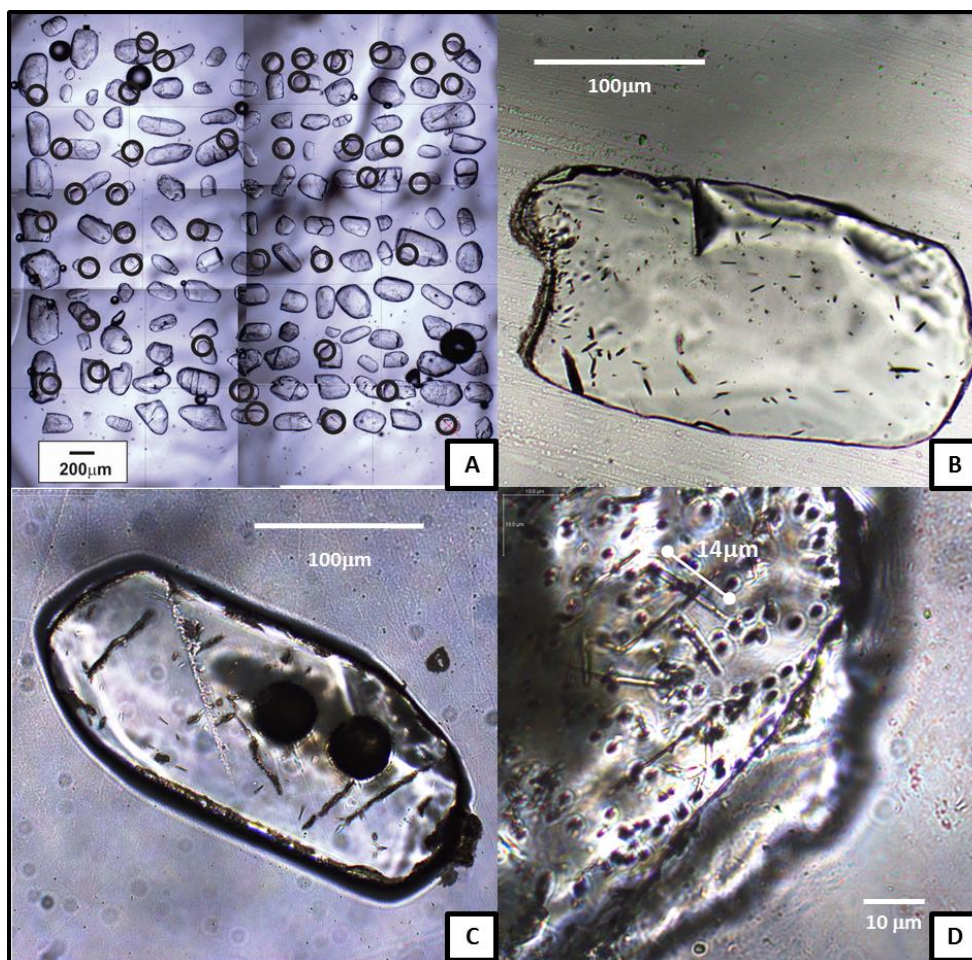


Figure 3. Scheme illustrating the different steps of apatite fission track data acquisition and overall characteristics of the apatite grains which were chosen for dating. A) mount with aligned apatite grains; the black circles indicate the dated grains; B) typical grain chosen for dating, in parallel to c-axis face, without defects, major dislocations nor mineral and/or fluid inclusions; C) apatite crystal the laser ablation holes; D) apatite crystal ^{252}Cf irradiated and with confined TINT and TINCLE tracks.

As mentioned before, dislocations were found, which was specially a problem due to its similarity to fission track after etching. Either way, each dated zone was carefully analyzed so to avoid misleading counting. Besides this physical problem, the content of U measured on the samples varied quite a lot, being the average going from 0.94 ppm up to 9.00 ppm. All the data regarding the fission track dating is shown in Table 3. Due to the common low content of U and small quantity of fission tracks, the errors related to each dating were always more than 10%. It's also mentionable that a few samples presented very small fission tracks, as well as quite short confined track. All the samples passed on the chi-squared test done in HeFTy software and the zeta value was 1040 with standard deviation of 52.

The Passo Feio Carbonatite (PF) presented apparent age of 307 ± 42 Ma

and mean track length of $12.10 \pm 1.44 \mu\text{m}$. Its host rock granofels (HB) yielded apparent age of $65 \pm 13.1 \text{ Ma}$, mean track length of $11.82 \pm 1.76 \mu\text{m}$. It's quite noticeable the expressive difference between ages, since it's believed that the carbonatite would have fission track age younger than its host rock. The Picadas Tocos Carbonatite (PT) presented apparent age of $338 \pm 92 \text{ Ma}$ and mean track length of $10.99 \pm 1.10 \mu\text{m}$. The fenite (FEN) host rock on the other hand presented fission track apparent age of $236 \pm 38 \text{ Ma}$, mean track length of $11.56 \pm 1.59 \mu\text{m}$. The Três Estradas Carbonatite (TED) presented apparent age of $134 \pm 16 \text{ Ma}$ and mean track length of $11.85 \pm 1.32 \mu\text{m}$. It's noticeable that the mean confined track length of both carbonatites and host rocks all yield similar values, which mean a quite complex geological history. It's important to mention that all carbonatites have older central ages than its host rocks.

Table 3. Apatite fission track data of the five samples studied.

Sample	Lithology	n	Ns	RhoS×10 E+05	U (µg/g)	Cl content %	Central Age (Ma)	min/ max Age (Ma)	MTL (µm)	S.D. (µm)	²⁵² Cf Irradiation	Confined tracks
PF	carbonatite	31	63	2,89E+05	0,94	0,04	307	265/347	12.25	1.50	yes	111
HB	granofel (host rock)	37	167	5,69E+05	9,00	0,05	65	54.1/78.1	11.82	1.76	yes	140
PT	carbonatite	13	14	2,44E+06	0,56	0,04	338	246/430	10.99	1.10	yes	56
FEN	fenite (host rock)	14	44	4,06E+05	1,75	0,08	236	198/274	11.56	1.59	yes	35
TED	carbonatite	25	82	5,49E+05	4,16	0,06	134	118/150	11.85	1.32	no	11

Ages were calculated through HefTy software. All samples passed on the chi-squared test, with values greater than 5% are considered to represent a simple population. n, number of grains dated; Ns, number of spontaneous fission tracks counted on the sample; RhoS, density of spontaneous fission tracks of the sample; U, uranium content; min/max age, minimum and maximum ages of the sample; MTL ± er, mean track length with standard error; S.D., standard deviation of mean track lengths, Cf Irradiation, subjected to irradiation; Confined tracks, number of confined tracks of the sample.

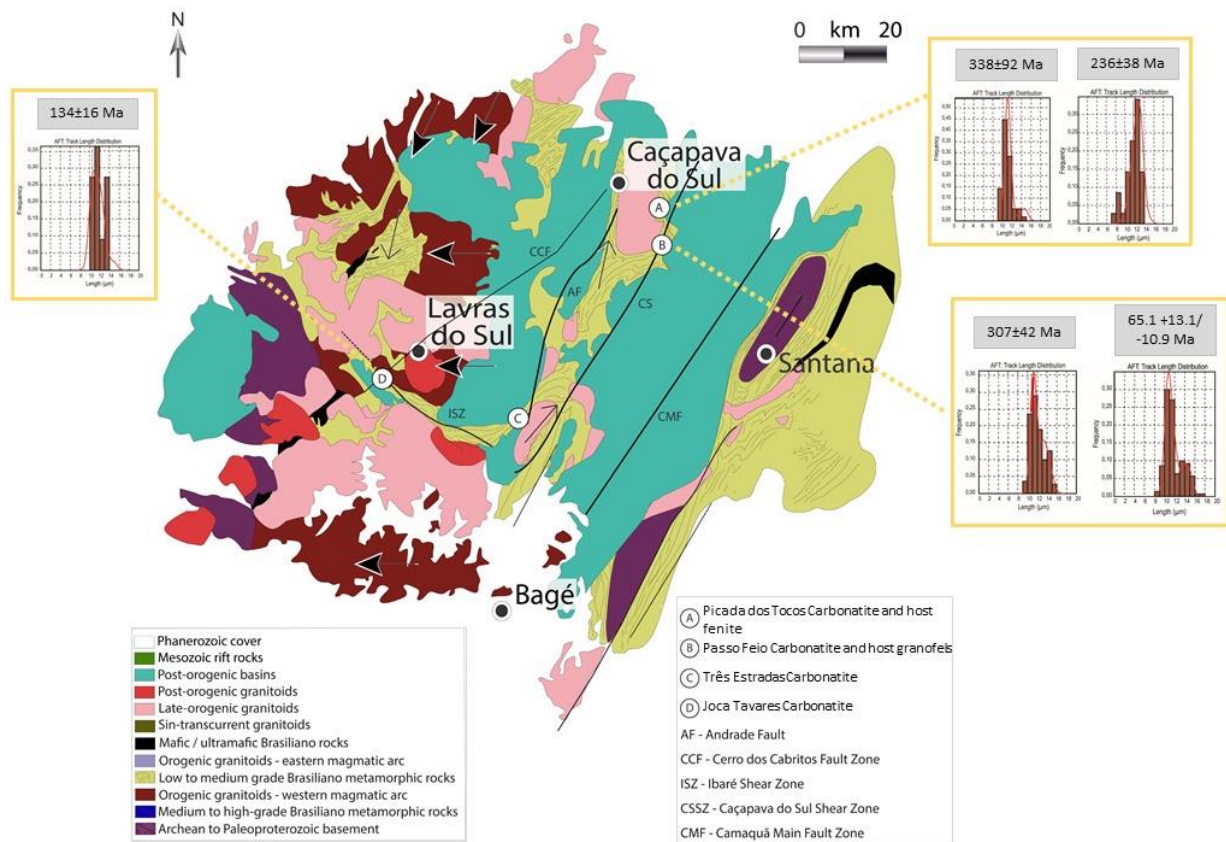


Figure 4. Map of studied occurrences and the central ages and distribution of confined track length histograms. Complementary data about this map is in Figure 1.

5. Discussions

5.1 Thermal modeling

It's important to mention that the fission track dating of the carbonatites was able to provide history almost as old as the carbonatite, due to the long monotonous period by which the rocks were subjected. Also, the reheating events, that could be able to erase the past history, weren't as long and as strong as it was necessary to erase the history.

The fission track dating on apatite can give very accurate information about events between 120-60°C, because this is the interval of the Partial Annealing Zone (PAZ) of tracks. Therefore, when modeling the samples, the history that's told above and below these temperatures are directly related to mathematical purposes that the HeFTy software presents. In this situation the data analyst should combine the statistics result together with what is known and believed of the geological history of the sample.

The modeling was done with 1000 good paths (unless the Picada dos Tocos

Carbonatite), being the constraints considered of the “gradual” type. The time-temperature history graphic presents as beige colored zone the considered acceptable paths, the brown zone good paths, the dotted line corresponds to the weighted mean path and the red line the best-fit model, which is the path used for the interpretation.

Each sample had time-temperature constraints designated based on previous studies of the areas and supported ideas by the authors. Very similar constraints were applied between carbonatites, and between host rocks, with minimum change as possible. A summary of the constraints is shown on Table 4. The reasons why choosing each of these events is presented in the furthermore.

Table 4. Summary of constraints used for sample modeling by HeFTy.

Sample	Event	Constraint box
Passo Feio Carbonatite (PF), Picada dos Tocos Carbonatite (PT) and Três Estradas Carbonatite (TED)	•Brasiliano II Orogeny/Caçapava Granite emplacement	650-550 Ma/200-120°C
	•After-emplacment setting	550-300 Ma/80-40°C
	•South Atlantic Ocean Opening	170-130 Ma/120-60°C
	•Andean Orogeny	100-10 Ma/100-20°C
Fenite (FEN) and Granofels (HB)	•Pre-emplacment setting	800-700 Ma/140-60°C
	•Brasiliano II Orogeny/Caçapava Granite emplacement	650-550 Ma/200-80°C
	•South Atlantic Ocean Opening	170-130 Ma/120-40°C
	•Andean Orogeny	100-10 Ma/100-60/20°C

The thermal modeling performed on HeFTy for all the studied samples is shown in Figure 5. It's observed for all samples, except the Picada dos Tocos Carbonatite, all the GOF values related to age and length are between 0.70 and 1.00. In the following session the thermal models as well as discussions are presented for each sample. Detailed discussion is done for the Passo Feio occurrence supported by a dense set of previous studies in diverse geological settings. For the other carbonatites, the arguments used for the Passo Feio Carbonatite can be addressed as well.

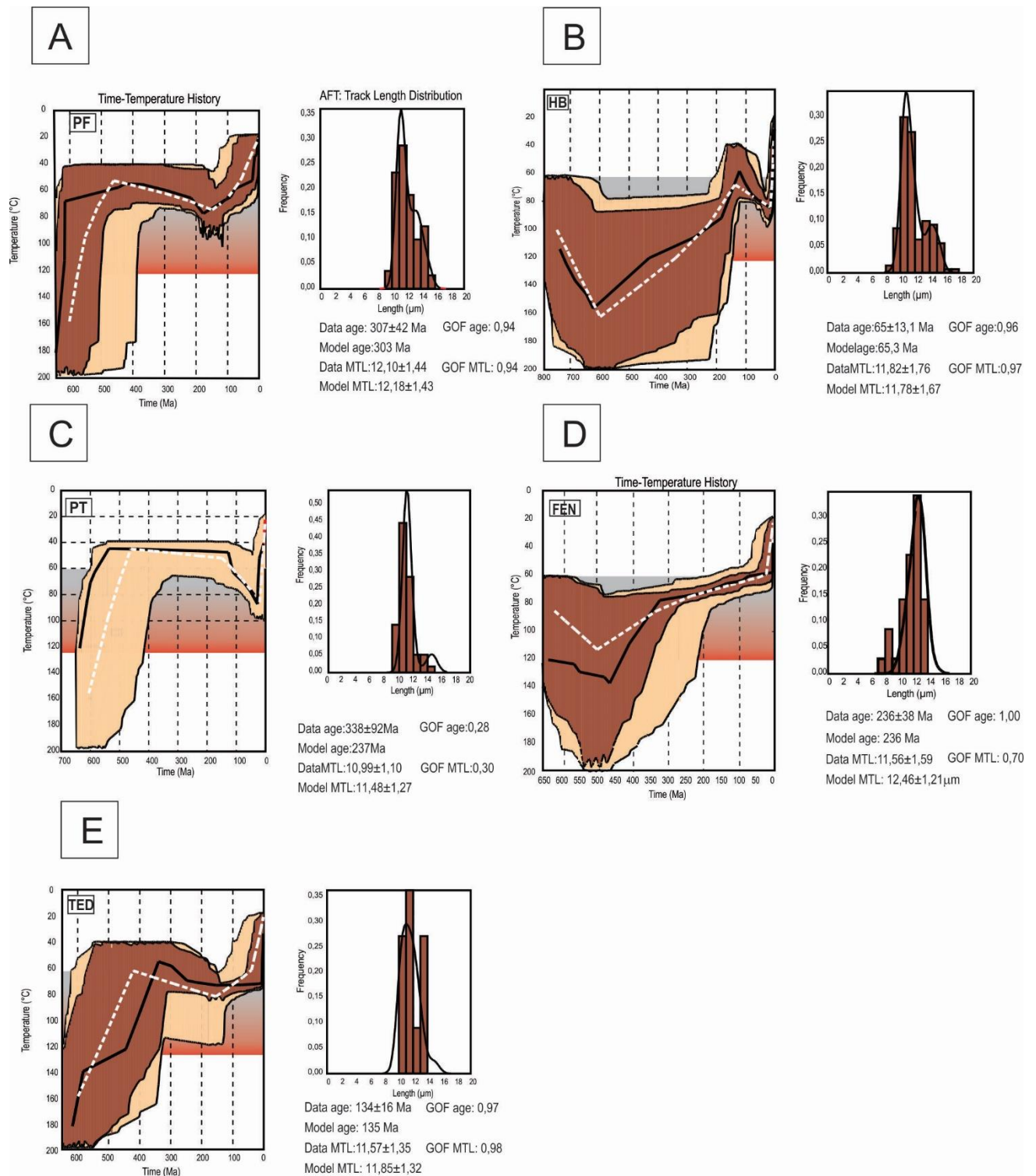


Figure 5. Thermal modeling graphic and track length histogram for each sample studied, done on HeFTy. A) Passo Feio Carbonatite; B) Granofels; C) Picada dos Tocós Carbonatite; D) Fenite; E) Três Estradas Carbonatite.

Passo Feio Carbonatite and host granofels

The Passo Feio Carbonatite (PF) presents a rapid cooling path that can be seen around 650-620 Ma (Fig. 4A). Based on what is known about the region in which the

carbonatites occur, it can be stated that the Brasiliano-Pan-African Orogeny, which formed the Mantiqueira Province due to a set of collisional events, also had a major role creating fault and shear zones that are crustal-scale and that acted as a conduit for the carbonatite emplacement (such as Caçapava do Sul and Ibaré Shear Zones; CPRM 2010)(Fig.1). The orogeny is subdivided in three main cycles, the Brasiliano I between 900-700 Ma, in which the São Gabriel Belt was generated between 750-700 Ma; the Brasiliano II between 670-530 Ma, in which the Dom Feliciano Belt was generated between 650-600 Ma; and Brasiliano III between 580-490 Ma (Hasui. 2010). Therefore, the emplacement of the carbonatite took place during a relative active period of time where the whole Sul-Riograndense Shield was being subjected to several sorts of stress and magmatic processes that could lead up to weakening of previously fragile zones and therefore entrance of igneous bodies, such as carbonatites. The Passo Feio occurrence was dated by U-Pb in SHRIMP and gave an age of 603 ± 1 Ma (Cerva-Alves et al., 2017).

Having that in mind, it's possible to verify in the modeling that the slope that is interpreted as emplacement path is presented almost vertically, which lead us to conclude that the emplacement of this body was very fast, just as it's expected for carbonatite rocks that have emplacement related to fractured zones. It's important to highlight that some curves can be more or less inclined than what is shown, due to error factors of the mathematical method.

Both the Passo Feio and Picada dos Tocos Carbonatites present foliation and dip that's concordant to regional foliation, and it's believed to be due to the emplacement of the Caçapava Granite at 562 Ma (Bitencourt, 1983) and its minor plugs, while the carbonatite wasn't yet totally crystallized, during a transcurrent deformational event (Remus et al., 2000). It's discussed if whether or not this foliation was caused because the carbonatite emplacement took place during granite emplacement, being then considered syn-tectonic. This old age given by Cerva-Alves et al. (2017) is trustworthy because the evidences that those dated zircons weren't inherited still overlaps the idea that they were, mainly due to the lack of underneath rocks that could yield that age, which are from the Passo Feio Complex, Remus et al. (2000).

Still about the theories regarding the deformational/metamorphic phase related to the emplacement of the Caçapava Carbonatites, the study of Morales et al. (2019) regarding stable C and O isotopic geochemistry of the Passo Feio Carbonatite present results that can be interpreted in two ways. Based on analysis of the samples, the $\delta^{13}\text{C}$

value ranged between -4.14 and -3.89‰, and $\delta^{18}\text{O}$ value from 10.01 to 11.32‰. The interpretation of Morales et al. (2019) was that the Passo Feio Carbonatite was a primary carbonatite that didn't underwent metamorphic processes (because the data points were extremally close to the "primary carbonatite" zone deduced by Demény et al., 2006), and because no major deformational or metamorphic evidences were found in thin section analysis of three outcrops.

When analysing the data provided by Cerva-Alves et al. (2017) about the same carbonatite, but from different outcrop, it's quite visible that there's a wide difference in interpretations, because different features were found in each of them. Cerva-Alves et al. (2017) clearly finds petrographic features that altogether indicate metamorphic and deformational processes, such as presence of tremolite, banded levels with mafic concentration and milonitization features. It's highlighted that deformational and metamorphic processes aren't homogenous, therefore different outcrops of a same lithology might present different levels of it. Also, the apatites studied in this work presented dislocation which is a clear indicator of deformational process. It's important to mention that tremolite is most known as a metamorphic mineral, and when occurs in non-metamorphosed rocks, it's related to the magmatic alteration of pyroxenes (achar ref). Therefore, due to the fact that carbonatites are known to not have major quantity of pyroxenes, this idea is not backed up enough.

Still, whether the deformation and possible contact metamorphism took place or not, what's known is that the whole region went through regional metamorphism caused by continental collision from 750 to 570 Ma, being especially visualized in the Passo Feio Complex as features like thrusts and naps, which also indicate crustal thickening and tangential folding, all occurring at about 500°C (Remus et al., 2000).

On the thermal modelling of the Passo Feio Carbonatite, a long phase of very slow exhumation up to 450-430 Ma, probably related to the end of the orogenic collapse/isostatic equilibrium known to have taken place in the whole Sul-Riograndense Shield (Remus et al., 2000) is followed after the emplacement the carbonatite. From 400-210 Ma was possible to verify a shift in behaviour, where a slow reheating process such as subsidence took place, which can be related to fault movements.

A reheating peak is observed in 180 Ma and is related to crustal reheating lead from the opening of the South Atlantic Ocean, foreshadowing the Serra Geral occurrence. The first indicators of rifting process occurred around 200 Ma in southernmost region of South

America according to Uliana and Biddle (1988). Two main rifting events were noticed in the South American continent, being the first between Malvinas Plateau and Pelotas Basin from 160-225 Ma (Schobbenhaus et al., 1984; Conceição et al., 1988). The second event was between the São Paulo Plateau and the Sergipe/Alagoas Basin, between 115-160 Ma (Mizusaki et al., 1998). Therefore, it's possible to verify that the state of Rio Grande do Sul could have been tectonically active mainly during the first event. In the Paraná Basin it's possible to verify volcanic rocks occurring between 120-140 Ma, and its influence of the Sul-Riograndense Shield rocks can usually be seen.

After this, there's a moderate cooling process that can be directly related to the movement of blocks and overall subsidence. Some abrupt shifts in cooling behaviour are present in 90, 70 and 20 Ma, which might be directly related to fault movement caused by the Andean Orogeny, but due to its temperature position, it can't be stated for sure. The influence of this Orogeny can be verified all over the whole South American continent when analyzing the World Stress Map, which shows that the continent is undergoing deformational processes, especially horizontal compressional forces, which can lead to thrust faulting. Also, there's a preferred fault trending in northeast-northwest in the southeastern corner of the continent (Cobbold et al., 2007). When it comes to the ages, the Peruvian phase is considered of Santonian age (around 90 Ma; Mégard, 1984), the Incaic is mid- to late Eocene age (around 50-34 Ma; Noble et al., 1974; 1979) and Quechua (around 20-6 Ma, combining all three Quechua phases; Mégard et al., 1984), which all quite agree with the thermal modeling of the Passo Feio Carbonatite sample.

When it comes to the modeling of the host rock granofels (HB), it's clear that the history is quite different from the emplaced carbonatite (Fig. 4B). It's supposed by the authors that the host was in relatively cooler temperature when the carbonatite intruded. Therefore, in the modeling it's possible to verify a quite abrupt reheating event between 750-610 Ma, that can be related to the regional metamorphism observed in the Passo Feio Complex, between 750-570 Ma (Remus et al., 2000), or to the reactivation of faults and shear zones generated by the Brasiliano Orogeny, as well as other tectonic processes that could lead to strong block movements on the region. Therefore, it's possible to see that although at 600 Ma no reheating took place, as expected due to carbonatite emplacement, other processes took place there. The fact that although this rock is the host, it maybe wasn't as near as necessary to be influenced by the carbonatite emplacement.

It's mentionable that there're two other causes for this lack of reheating. The other

option is that due to the fact that this event occurred at higher temperatures than the ones from the PAZ, it can't be stated for sure if the age is exactly what is shown. What is noticeable is that the cooling was moderate, and that around at 450 Ma the rock re-entered the PAZ, maybe due to the end of the orogenic collapse that was noted in the Passo Feio modeling. Between 180-130 Ma was noted a rapid exhumation, peaking on the date of the Serra Geral occurrence as mentioned previously. This can be due to the movement of blocks caused by tectonic activity in the zone, but also as some influence of the huge amount and weight added up to the surface of the lavas. The final 130-10 Ma show an abrupt reheating that is also correlated to the movement of blocks due to the Andean Orogeny, quite related to the Passo Feio Carbonatite story.

Picada dos Tocos Carbonatite and host fenite

The Picada dos Tocos Carbonatite modeling didn't present any good paths, only acceptable paths (11126), therefore, the graphic is shown only in beige (Fig. 4C). It presents a rapid exhumation between 640-540 Ma, that's explained by its emplacement due and along fault zone related to the Caçapava Shear Zone. After the emplacement, the carbonatite stayed at quite steady temperature until 130 Ma, where an abrupt reheating took place until 110 Ma, directly related to the South Atlantic Ocean opening event, such as the occurrence of swarms of diabase dikes all over the region. After, the reheating continued, but in a lower rate until 30 Ma, that can be related to block movement related to the Andean Orogeny previously mentioned. After that, a rapid exhumation took place, also related to shift of block movement caused by the Andean Orogeny.

The host rock fenite (FEN), which is an altered version of the host rock from the Passo Feio Complex, presents a reheating process between 800-550 Ma, related to the orogenic processes that lead to creation of shear zones and emplacement of carbonatites in the area already mentioned (Fig. 4D). The Caçapava Granite which intruded at 562 Ma might also be influencer of this heating process, due to contact metamorphism. Around 520 Ma the rock entered the PAZ, and until 390 Ma a moderate exhumation took place. From 390 Ma to a few million years the rock went through a slow cooling, related to isostatic compensation. The final cooling, which appears as very abrupt, was probably due to the Andean orogeny, but probably not in the ratio that appears.

Três Estradas Carbonatite

The Três Estradas Carbonatite (TED) thermal modeling presented a quite different result from the other carbonatites (Fig. 4E). It's supposed that the emplacement age of this

carbonatite is the same, or at least quite similar, to the ones from Caçapava. The work of Laux et al. (2019) attempted to date this body, and the age found was of 233 Ma. It's known that after the Brasiliano-Pan-African Orogeny there's a long period of tectonic stability in the Shield from Ordovician to Triassic time (Almeida et al., 2000). Only in the early Mesozoic those pre-existing shear zones were reactivated due to the Platform uplift (Zalan, 2004; Carneiro et al., 2012), being the South Atlantic Ocean opening the event that had a major role in the tectonism of the region, during Jurassic and Cretaceous (Nurnberg and Muller, 1991; Oriolo et al., 2018). It's important to mention that, as stated before, the Sul-Riograndense Shield went through a long phase of low tectonic activity, therefore presenting no signs of good way to emplace a body such as the Três Estradas Carbonatite in the given age.

In this work we suggest that this carbonatite has a similar crystallization age to the ones near the Caçapava do Sul Shear Zone, especially because it's known that the Ibare Shear Zone was formed during the Brasiliano Orogeny, just as the other carbonatites. Having in mind that the occurrences are located quite near to each other when considering the extension that a magmatic source can have, we also believe that all the carbonatites come from a single source. The Três Estradas Carbonatite presents a quite similar problematic related to foliation features (Silva 2019), and in this work it's interpreted as due to the body emplacement during deformational stress of the region. When it comes to the tremolite presence, it's believed to be formed due to the same regional metamorphism that formed the ones from the Caçapava Carbonatites.

It's possible to verify in the thermal modeling a quite rapid cooling from 600 Ma to 450 Ma, when the carbonatite enters the PAZ. It's mentionable that the end of the orogenic collapse occurred in 450 Ma, leading to thermal relaxation of the whole region of the Sul-Riograndense Shield and therefore it caused an isostatic re-equilibrium in the whole region, leading to exhumation processes (Remus et al., 2000).

From there the cooling remains very abrupt, reaching shallow levels at 350 Ma. This cooling is less pronounced in comparison to the other carbonatites, and is not quite as expected. But it's still considered a rapid exhumation, that can be interpreted as an emplacement process that wasn't so effective reaching surface levels and that didn't reach it as fast as thought. Also, there's a possibility that the viscosity of the fluid has a major influence in the movement ratio and therefore velocity up to the surface. After 350 Ma the rock went through a subsidence process up to 250 Ma, where from there it stood completely

stable until a few million years, where it probably reached surface due to major tectonic block movement related to the Andean orogeny.

6. Conclusions

From the results of this study it's possible to state that:

- 1- The fission track dating and thermal modeling of the carbonatites could give very important information about the emplacement of these rocks, such as mode and age of the emplacement in shallow levels of the crust.
- 2- The host rocks presented thermal history quite different from their adjacent carbonatites, and that's due to the block movements on the region.
- 3- The South Atlantic Ocean opening can't always be seen, sometimes it presents as a reheating process due to diabase intrusion, sometimes as cooling due to reactivation of faults and block movement, and sometimes a foreshadowing event to the opening.
- 4- The Andean Orogeny can be seen in different levels, but always as block movement causing rapid exhumation. There's still doubt if the abrupt cooling was caused by the orogeny or if it's something related to a software bug (issue addressed in the 2018 Thermochronology Conference).
- 5- Overall, all the carbonatites stayed a long period in sub superficial setting, with small temperature variation. This corroborates the idea that the Sul-Riograndense Shield stood from Cambrian to Jurassic tectonically calm.
- 6- The thermal modeling of the Três Estradas Carbonatite corroborates the idea that its occurrence is as old as the Caçapava Carbonatites, and that the same processes of deformation and metamorphism took place.
- 7- It's important to have in mind that the three carbonatites dated on this study were emplaced on shear zones or in structures directly related to it, like first and second order faults. As known, shears zones and faults are features that are quite sensitive to tectonic movements. That's because it's the expression of the movement itself, since it's a place where the stress gets released. Therefore, if there're major events that are known to affect the South American Continent as a whole, it's probably noted as fault reactivation, as well as minor deformation in grain-scale. The study of Cogné et al. (2012) in the Brazilian north-east margin concluded that tectonic structures were reactivated due to plate-wide compressional stress originated by the Andean

Orogeny, and a similar process can be replicated in other regions of the Brazil, as well due to other major orogenies.

7. References:

Almeida, F.F. M. de. 1972. Tectono-magmatic activation of the South American Platform and associated mineralizations. In: International Geological Congress, 24, 1972, Montreal, Canada. Anais ... Montreal, Section 3, p.339-346.

Almeida, F.F.M., De Brito Neves, B.B. & Dal Ré Carneiro, C. 2000. The origin and evolution of the South American platform. *Earth-Science Reviews*, 50, 77–111.

Angélica, R.S. & Costa, M.L. 1993. Geochemistry of rare-earth elements in surfacelateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Pará, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 47, 165-182.

Antonini, P., Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Riffel, B.F., Yamamoto, E. 2003. The Early Proterozoic carbonatite complex of Angico dos Dias, Bahia State, Brazil: geochemical and Sr-Nd isotopic evidence for a enriched mantle origin. *Mineralogical Magazine*, 67 (5), 1039-1057.

Anzolin, H. 2018. Multigerações de apatitas no Carbonatito Três Estradas, Sul do Brasil: Significado físico-químico e implicações para a qualidade do minério fosfático. M.Sc. Thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PortoAlegre, Brasil, 123 p.

Anzolin, H., Dani, N., Remus, M., Ribeiro, R., Nunes, A., Ruppel, K., 2019. Apatite multi-generations in the Tres Estradas Carbonatite, Southern Brazil: physical and chemistry meaning and implications to phosphate ore quality. *Brazilian Journal of Geology* 49.

Beurlen, K. & Martins, E.A. 1956. O Escudo Sul-Rio-Grandense: Conceito Geológico e paleogeográfico. *Boletim do Museu Nacional, Rio de Janeiro*, 23, 1-25.

Biondi, J.C. 2005. Brazilian mineral deposits associated with alkaline and alkaline carbonatite complexes. In: Comin-Chiaramonti, P. & Gomes, C.B. (Eds). *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo/Fapesp, p. 707-755.

Bitencourt, M.F., 1983. Geologia, Petrologia e Estrutura dos Metamorfitos da Região de Caçapava do Sul, RS. Unpublished M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, PortoAlegre, Brasil, 161 p.

Borba, A. W., Vignol-Lelarge, M. L. M., Mizusaki, A. M.P. 2002. Uplift and denudation of the Caçapava do Sul granitoids (southern Brazil) during Late Paleozoic and Mesozoic: constraints from apatite fission-track data. *Journal of South American Earth Sciences* 15, 683-692

Carneiro, C.D.R., de Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Zalán, P.V. & Teixeira, J.B.G. 2012. Estágios evolutivos do Brasil no Fanerozoico. In: Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., de Almeida, F.F.M. & Bartorelli, A. (eds) *Geologia do Brasil*. Beca, São Paulo, 131–137.

Carvalho, P.F. 1932. Reconhecimento geológico do Rio Grande do Sul. *Inst. Geol. Min. Brás., Rio de Janeiro, Boletim* 66, 1-72.

Cerva-Alves, T., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Lana, C. 2020. Integrated ophiolite and arc evolution, southern Brasiliano Orogen. *Precambrian research*, 341

Cerva-Alves, T., Remus, M., Dani, N., Basei, M., 2017. Integrated field, mineralogical and geochemical characteristics of Cacapava do Sul alvikite and beforosite intrusions: A new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. *Ore Geology Reviews*, 88, 352-369.

Chakhmouradian, A., Reguir, E., Couslan, C., Yang, P., 2016. Calcite and dolomite in intrusive carbonatites. II. Trace-element variations. *Mineralogy and Petrology*, 110, 361-377.

Chakhmouradian, A., Reguir, E., Zaitsev, A., Coueslan, C., Xu, C., Kynicky, J., Mumin, A., Yang, P., 2017. Apatite in carbonatitic rocks: Compositional variation, zoning, element partitioning and petrogenetic significance. *Lithos*, 274, 188-213.

Chakhmouradian, A., Zaitsev, A., 2012. Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks: Sources and Processes. *Elements* 8, 347-353.

Chang, L.L.Y., Howie, R.A., Zussman, J., 1998. *Rock-Forming Minerals, Vol 5b: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides*, 2nd edition. The Geological Society, London, pp.383.

Chemale Jr. 2000. A Evolução Geológica do Escudo Sul-Rio-Grandense. *In: Holz, M., De Ros, L.F. (Eds), Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, UFRGS, p. 13-52.*

Cobbold, P. R., Rossello, E. A., Roperch, P., Arriagada, C., Gímez, L. A., Lima, C. 2008. Distribution, timing, and causes of Andean deformation across South America.

Cogné, N., Gallagher, K., Cobbold, P. R., Riccomini, C., Gautheron, C. 2012; post-breakup tectonics in southeast Brazil from thermochronological data and combined inverse-forward thermal history modeling. *J. geophys. Res.*, 117, B11413

Conceição. J.C.J.; Zalan. P.Y. & Wolff. S. 1988. Mecanismo de evolução e cronologia do rife sul-atlântico. *Boletim de Geociências da Petrobras.* 2 (214), 255-265.

Costa, M.L., Fonseca, L.R., Angélica, R.S., Lemos, V.P., Lemos, R.L. 1991. Geochemical exploration of the Maicuru alkaline-ultramafic-carbonatite complex, northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 193-204.

CPRM, 2010. Projeto Aerogeofísico Escudo Do Rio Grande Do Sul.

Deer, W. A., Howie, R. A. & Zussman, J. 1969: *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longmans, Green & Co. Ltd.

Demény, A., Sitnikova, M.A., Karchevsky, P.I., 2006. Stable C and O isotope compositions of carbonatite complexes of the Kola Alkaline Province: phoscorite-carbonatite relationships and source compositions. *Mineral. Soc. Ser.* 10.

Donelick RA, Miller DS (1991) Enhanced TINT fission track densities in low spontaneous track density apatites using ²⁵²Cf-derived fission fragments tracks: a model and experimental observations. *Nuclear Tracks Radiation Measurements* 18,301-307

Donelick RA, O'Sullivan PB, Ketcham RA (2005) Apatite fission-track analysis. *In: Reiners P, Ehlers T (eds) Low-temperature thermochronology. Rev Min Geochem* 58:49–94

- D'Orazio M., Innocenti, F., Tonarini, S., Doglioni, C. 2007. Carbonatites in a subduction system: The Pleistocene alvikites from Mt. Vulture (southern Italy). *Lithos*, 98, 313-334.
- Drinkwater, J., Czamanske, G., Ford, A., 1990. Apatite of the Dufek Intrusion – Distribution, paragenesis and chemistry. *Canadian Mineralogist* 28, 835-854.
- Fernandes, L.A.D.; Tommasi, A.; Porcher, C.C. 1990. Esboço estrutural de parte do Batólito Pelotas-região de Quitéria-Capivarita. *Acta Geológica Leopoldênsia*, **30**:117-138.
- Fernandes, L. A. D., Menegat, R., Costa, A. F. U., Koester, E., Porcher, C. C., Tommasi, A., Kraemer, G., Ramgrab, G. E., Camozzato, E. 1995. Evolução tectônica do Cinturão Dom Feliciano no Escudo Sul-Rio-Grandense: Parte I – Uma contribuição a partir do registro geológico. *Revista Brasileira de Geociências* 25, 351-374.
- Fernandes L. A. D., Tommasi A, Porcher C. C. 1992 Deformation patterns in the southern Brazilian branch of the Dom Feliciano Belt: a reappraisal. *J S Am Earth Sci* 5:77–96
- Fleischer, R., 1975. Advances in fission-track dating. *World Archaeology* 7, 136-150.
- Gomes, C.B., Ruberti, E. & Morbidelli, L. 1990. Carbonatite complexes from Brazil: A Review. *Journal of South American Earth Science*, 3 (1), 51-63.
- Hasebe, N., Barbarand, J., Jarvis, K., Carter, A., Hurford, A., 2004. Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS. *Chemical Geology* 207, 135-145.
- Hasui, Y. 2010. A grande colisão pré-cambriana do sudeste brasileiro e a estruturação regional. *Geociências*, 29:141-169
- Hartmann L. A., Leite J. A. D., da Silva L. C., Remus M. V. D., McNaughton N. J., Groves D. I., Fletcher, I., 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. *Aust J Earth Sci* 47, 829–844
- Hartmann, L. A. 1998. Deepest exposed crust of Brazil – Geochemistry of Paleoproterozoic depleted Santa Maria Chico granulites. *Gondwana Research*, Japan, International Association for Gondwana research, 17th December 1997, 1(3/4):331-341
- Hartmann, L. A., Philipp, R. P., Santos, J. O. S., McNaughton, N. J. 2011. Time frame of 753-680 Ma juvenile accretion during the São Gabriel Orogeny, southern Brazilian Shield. *Gondwana Research*, Japan, International Association for Gondwana Research, June 2011, 19:84-99.
- Isacks, B. L. 1988. Uplift of the central Andean plateau and bending of the Bolivian orocline. *JGR Solid Earth*, 93, 3211-3231
- Kapustin, Y. L. 1980. *Mineralogy of Carbonatites*. Washington: Amerind, 259 p.
- Ketchum R. A. 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Rev Mineral Geochem* 58, 275-314
- Ketchum, R., Reiners, P., Ehlers, T., 2005. Forward and inverse modeling of low-temperature thermochronometry data. *Low-Temperature Thermochronology: Techniques, Interpretations, and Applications* 58, 275-314.

Kogarko, L., Veselovsky, R., 2019. Geodynamic Regimes of Carbonatite Formation According to the Paleo-Reconstruction Method. *Doklady Earth Sciences* 484, 25-27.

Lapin, A.V., Iwanüch, W., Ploshko, V.V.V. 1999. Carbonatitos Lineares de Cinturões Móveis: uma síntese. *Revista Brasileira de Geociências*, 29 (4), 483-490.

Laux, J. H., Toniolo, J. A., Sander, A., Pinto, G. R., Parisi, G. N., Senhorinho, E. M. 2019, Seria 233 MA a idade do Carbonatito Três Estradas - Rio Grande do Sul? In: Simpósio Brasileiro de Metalogenia, 4., 2019, Gramado, RS. Anais [...]. Gramado, RS: UFRGS; ADIMB, 2019. p. 36.

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. *Int. Geol. Rev.* 40, 688–705.

Mizusaki, A. M. P., Thimaz Filho, A., Cesero, P. D., 1998. Ages of the magmatism and the opening of the south Atlantic Ocean. *Pesquisas* 25 (2), 47-57.

Lemos, V.P., Costa, M.L., 1987. Partição dos Terras Raras nos Lateritos Fosfáticos de Maicuru - PA. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1, 1987, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, SBGq, v.1, p. 83-102.

Lopes, C.G., Pimentel, M.M., Philipp, R.P., Gruber, L, Armstrong, R., Junges, S., 2015. Provenance of the Passo Feio complex, Dom Feliciano Belt: Implications for the age of supracrustal rocks of São Gabriel Arc, southern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. 58, 9-17.

Malusa, M. & Fitzgerald, P. G. 2019. *Fission-Track Thermochronology and its Application to Geology*. Springer.

Masquelin, H., Fernandes, L.A.D., Lenz, C., Porcher, C.C., McNaughton, N.J., 2012. The Cerro Olivo complex: a pre-collisional neoproterozoic magmatic arc in eastern Uruguay. *Int. Geol. Rev.* 54, 1161–1183.

Mégard, F. 1984. The Andean orogenic period and its major structures in central and northern Peru. *Journal of the Geological Society*, 141: 893-900

Mégard, F., Noble, D. C., McKee, E. H., Bellon, H. 1984. Multiple pulses of Neogene compressive deformation in the Ayacucho intermontane basin, Andes of central Peru. *Geological Society of America Bulletin* 95, 1108-1117.

Morales, B. A. A., Almeida, D. D. P. M., Koester, E., Rocha, A. M. R, Dorneles, N. T., Rosa, M. B., Martins, A. A. 2019. Mineralogy, whole-rock geochemistry and C, O isotopes from Passo Feio Carbonatite, Sul-Riograndense Shield, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*

Noble, D.C., McKee, E.H., Farrar, E., Peterson, U., 1974. Episodic Cenozoic volcanism and tectonism in the Andes of Peru. *Earth and Planetary Science Letters* 21,213–220

Noble, D. C., Farrar, E., Cobbing, E. J. 1979. The Nazca Group of south-central Peru: age, source, and regional volcanic and tectonic significance. *Earth and Planetary science letters* 45, 80-86.

Nürnberg, D. & Müller, R.D. 1991. The tectonic evolution of the South Atlantic from Late Jurassic to present. *Tectonophysics*, 191, 27–53,

Oriolo, S., Hueck, M., Oyhantçabal, P., Goscombe, B., Wemmer, K. & Siegesmund, S. 2018. Shear zones in Brasiliano–Pan-African belts and their role in the amalgamation and break-up of southwest Gondwana. In: Siegesmund, S., Basei, M.A.S., Oyhantçabal, P. & Oriolo, S. (eds) *Geology of Southwest Gondwana*. Springer, Cham, 593–613.

Oyhantçabal, P., Oriolo, S., Philipp, R. P., Wemmer, K., Siegesmund, S. 2018. The Nico Pérez Terrane of Uruguay and southeastern Brazil. *Regional Geology Reviews*.

Paim, P.S.G., Chemale, F. & Wildner, W. 2014. Estágios evolutivos da Bacia do Camaquã (RS). *Ciência e Natura*, 36, 1–11.

Pertille, J., Hartmann, L. A., Santos, J. O. S., McNaughton, N. J., Armstrong, R. 2017. Reconstructing the Cryogenian-Ediacaran evolution of the Porongos fold and thrust Belt, southern Brasiliano Orogen, based on zircon U-Pb-Hf-O isotopes. *Int. Geol. Rev.* 59:1532-1560

Philipp RP, Formoso MLL, Dossin I, Chemale F Jr, Campos RS (2010) Estruturas primárias e tectônicas do Anortosito Capivarita, Pântano Grande, RS: significado e implicações para o entendimento da evolução petrológica. *Revista Brasileira de Geociências* 40(1):99–110

Philipp, R.P., Pimentel, M.M. & Chemale Jr., F. 2016. Tectonic evolution of the Dom Feliciano Belt in southern Brazil: Geological relationships and U-Pb geochronology. *Brazilian Journal of Geology*, 46 (suppl 1), 83-104.

Philipp R. P., Quintela O, Bruckmann M. P., Lana C. C. (2017) U–Pb and Lu-Hf zircon geochronology and geochemistry of the quartz-feldspathic (meta-arenites) gneisses and metagranites of the Santa Maria Chico Granulitic Complex, Dom Pedrito (RS, Brazil) and its tectonic significance and implications on the evolution of the Rio de la Plata Craton. *J South Am Earth Sci*, (Manuscript submitted for publication).

Ramos, R. C., Koester, E., & Porcher, C. C. (2017). Chemistry of chromites from Arroio Grande Ophiolite (Dom Feliciano Belt, Brazil) and their possible connection with the Nama Group (Namibia). *Journal of South American Earth Sciences*, 80, 192–206.

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. *J. S. Am. Earth Sci.* 12, 349–366.

Remus, M.V.D., Hartmann, L.A., McNaughton, M.J., Groves, D.I. Reischl, J.L. 2000. Distal Magmatic-Hydrothermal Origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) Deposits, Southern Brazil. *Gondwana Research*, 3 (2), 155-174.

Ribeiro, M., Bocchi, P.R., Figueiredo Filho, P.M., Tessari, R.I. 1966. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil. *Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM*, p. 127-232.

Rocha, A.M.R., Dorneles, N.T., Gindri, M.D., Vargas, F.M., Cerva-Alves, T., Benetti, F.A., 2013. Descoberta dos carbonatitos Picada dos Tocos e Passo Feio e o potencial para fosfato e ETRs, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul. *In: Brazilian Symposium of Metalogy*, 3, The New Brazilian Mineral Deposits, 3, 2013, Gramado. *Boletim de Resumos, Gramado, SBG*.

Saalmann, K., Gerdes, A., Lahaye, Y., Hartmann, L. A., Remus, M. V. D., Läufer, A. 2011. Multiple

accretions at the eastern margin of the Rio de la Plata Craton: the prolonged Brasiliano Orogeny in southernmost Brazil. *International Journal of Earth Sciences* 100, 355-378.

Schobbenhaus, C.; Campos, D.A.; Derzic, G.R., Asmus, H.E. 1984. *Geologia do Brasil: texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:2.500.000*. Brasília. OF. MME/ DNPM, 501 p.

Senhorinho, E. M. 2012. *Controle estrutural dos carbonatitos no Rio Grande do Sul: Análise de produtos de sensoriamento remoto e aerogeofísicos*. Trabalho de Conclusão de curso.

Silva, F. D. 2019. *Caracterização química e mineralógica do Carbonatito três Estradas e concentrados do processo de beneficiamento com vistas às implicações ambientais de sua exploração como minério de fosfato*. Trabalho de Conclusão de Curso.

Toniolo, J. A.; Parisi, G. N.; Grazia, C. A. & Reischl, J. L. 2010. *Prospecção de fosfato na Área de Três Estradas, Lavras do Sul, RS*. In: *Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral, 4, Ouro Preto. Anais... Ouro Preto, ADIMB. UFRGS 1987. Mapeamento Geológico: Projeto Ibaré Norte. Trabalho de Conclusão de Curso, Porto Alegre. Graduação em Geologia. Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UNISINOS 1982. Mapeamento Geológico da Região de Ibaré-RS. Trabalho de Conclusão de Curso, São Leopoldo*

Toniolo, J.A.; Remus, M.V.D.; Parisi, G.N.; Dani, N. 2013. *Dois eventos carbonatíticos temporalmente distintos no RS: tipos linear e central*. VIII Simpósio Sulbrasileiro de Geologia, FIERGS, 21-24 de julho de 2013. Porto Alegre, RS, Resumos.

Uliana, M.A. & Biddle, K.T. 1988. *Mesozoic-Cenozoic paleogeographic and geodynamic evolution of southern South America*. *Revista Brasileira de Geociências* 8(2), 172-190.

Vedana, L. A., Philipp, R. P., Basei, M. A. S. 2018. *Tonian to early Cryogenian synorogenic basin of the São Gabriel Terrane, Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil*. *Int. Geol. Rev* 60,109-133.

Warner, S., Martin, R., Abdel-Rahman, A., Doig, R., 1998. *Apatite as a monitor of fractionation, degassing, and metamorphism in the Sudbury Igneous Complex, Ontario*. *Canadian Mineralogist* 36, 981-999.

Wernick E. 2004. *Rochas magmáticas: Conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica*. Editora UNESP, p. 655, 1987.

Winter, J. D. 2009. *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Prentice Hall, United States of America, ed. 2, 766p.

Woolley, a. R. and Kempe, D. R. C. 1989. *Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution*. In: Bell, K. (Ed.) *Carbonatites: genesis and evolution*. Unwin Hyman Ltd. London p.1-14.

Zalán, P.V. 2004. *Evolução Fanerozóica das bacias sedimentares Brasileiras*. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R. & de Brito Neves, B.B.(eds) *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca, São Paulo, 595–612.

CARTA DE SUBMISSÃO

ANEXO I

Título da Dissertação/Tese:

“APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITAS NOS CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL”

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: **Taís Fontes Pinto**

Orientador: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes

Examinadora: Dr. Wagner Massayuki Nakasuga

Data: 03/03/2020

Conceito: B

PARECER:

Inicialmente, gostaria de parabenizar a aluna Taís Fontes Pinto pela dissertação intitulada “APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA POR TRAÇOS DE FISSÃO NOS CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL”. Ela explicou com clareza a razão pela qual escolheu carbonatitos e a termocronologia por traços de fissão para esse estudo.

Visando reparar a escassez de dados geocronológicos, utilizando a termocronologia por traços de fissão em apatita, a aluna acrescentou informações importantes ao Escudo Sul-RioGrandense.

Através de cinco rochas, sendo dois pares carbonatito-encaixante e uma apenas o carbonatito, foram obtidas idades de traços de fissão via LA-ICP-MS, caracterização química das apatitas datadas e histórias térmicas. Um esforço adicional foi feito quando não foram encontrados muitos traços confinados, e então a aluna utilizou ^{252}Cf para aumentar a quantidade deles. E por fim, utilizou o software HeFTy para as modelagens de histórias térmicas.

Como resultado do trabalho experimental acima, a aluna obteve 7 conclusões sobre a região estudada, dessa forma, contribuiu para minimizar um “gap” de conhecimento do Escudo Sul-RioGrandense.

A modelagem das histórias térmicas nos intervalos entre os dados de traços de fissão (obtidas nesse projeto) e os dados de U-Pb (coletada na literatura para serem utilizadas como parâmetros da modelagem) não ficou muito clara. Os dados de traços de fissão fornecem excelentes histórias térmicas partindo de sua idade para “os dias de hoje”, informações além disso acabam não sendo muito confiáveis, pois existem poucos ou nenhum traço para serem analisados. E os dados do método U-Pb, em geral, são idades de cristalização do mineral, sendo assim, não fornecem muitas informações térmicas, apenas a temperatura de fechamento. Juntamente com este parecer, estou enviando sugestões para aprimorar esta parte da dissertação e mais alguns pequenos detalhes que observei ao longo do texto.

No geral, a aluna apresentou um bom conhecimento da área de estudo e uma sólida linha de raciocínio que, juntamente com todo o trabalho experimental, a conduziu a conclusões importantes em seu trabalho. Desta forma, a minha decisão é de que a aluna Taís Fontes Pinto está aprovada.

Assinatura:

Data: 03/03/2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I

Área de Concentração: Geodimica

Orientador: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscasto Gomes

Examinador: Dr. Wagner Massayuki Nakasuga

Data: 03/03/2020

Conceito: B

PARCELER:

inicialmente, gostaria de parabenizar a aluna Tais Fontes Pinto pela dissertação intitulada "APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA POR TRACOS DE FISSÃO NOS CARBONATOS DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL". Ela explicou com clareza a razão pela qual escolheu carbonatos e a termocronologia por traços de fissão para esse estudo.

Visando reparar a escassez de dados geocronológicos, utilizando a termocronologia por traços de fissão em apatita, a aluna acrescentou informações importantes ao Estado Sul-Riograndense.

através de cinco rochas, sendo dois pares carbonato-encaxetado e uma apenas o carbonato, foram obtidas idades de traços de fissão via LA-ICP-MS, caracterização química das apatitas datadas e histórias térmicas. Um esforço adicional foi feito quando não foram encontrados muitos traços contados, e então a aluna utilizou ^{235}Ct para aumentar a quantidade de traços. E por fim, utilizou o software HeFTy para as modelagens de histórias térmicas.

Como resultado do trabalho experimental acima, a aluna obteve 7 conclusões sobre a região estudada, dessa forma, contribuiu para minimizar um "gap" de conhecimento do Estado Sul-Riograndense.

A modelagem das histórias térmicas nos intervalos entre os dados de traços de fissão (obtidos nesse projeto) e os dados de U-Pb (coletada na literatura para serem utilizadas como parâmetros de modelagem) não ficou muito clara. Os dados de traços de fissão fornecem excelentes histórias térmicas partindo de sua idade para "os dias de hoje", informações além disso acabam não sendo muito confiáveis, pois existem poucos ou nenhum traço para serem analisados. E os dados do método U-Pb, em geral, são idades de cristalização do mineral, sendo assim, não fornecem muitas informações térmicas, apenas a temperatura de fechamento. Juntamente com este parecer, estou enviando sugestões para aprimorar esta parte da dissertação e mais alguns pequenos detalhes que observei ao longo do texto.

No geral, a aluna apresentou um bom conhecimento da área de estudo e uma sólida linha de raciocínio que, juntamente com todo o trabalho experimental, a conduziu a conclusões importantes em seu trabalho. Desta forma, a minha decisão é de que a aluna Tais Fontes Pinto está aprovada.

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
“APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITAS NOS CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autor: Taís Fontes Pinto
Orientadora: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Examinador: Prof. Dr. Mauricio Parra
Data: 05/08/2020
Conceito: C (Regular)
PARECER:
<p>O trabalho teve por objetivo reconstruir a história térmica de carbonatitos expostos no Cinturão Dom Feliciano, no Escudo Sul Riograndense. A estratégia usada foi analisar pelo método de traços de fissão em apatita 5 amostras, sendo 3 amostras de corpos carbonatíticos e 2 amostras das rochas encaixantes de dois destes corpos.</p>
<p>Considero que o objetivo do trabalho foi pouco específico e o número de análises baixo para um trabalho de mestrado. Conhecer a evolução geológico-tectônica de uma área é importante, mas o problema precisaria estar enquadrado em alguma hipótese específica identificada a partir de conhecer o estado da arte do problema geológico. Estranhei uma justificativa mais específica. Dito isto, os dados são de boa qualidade a mestranda demonstra ter adquirido uma preparação ótima nos fundamentos teóricos e as práticas laboratoriais da técnica.</p>
<p>O texto da dissertação apresenta uma estrutura densa, por vezes parecendo mais uma monografia sobre carbonatitos e não uma dissertação de pesquisa. Só ao redor da página 70 são apresentados os primeiros resultados. Muitas das seções precedentes do texto, ou bem discorrem sobre aspectos não diretamente ligados à pesquisa, como as seções 2.2 e 2.3, sobre fundamentos teóricos das apatitas e dos carbonatitos que não são usados para interpretar os resultados pesquisa, ou são repetitivas (como a apresentação do protocolo de <i>etching</i>). Pelo contrário, aspectos fundamentais para o entendimento dos dados, como um melhor mapa geológico e uma seção mais detalhada explicando o estado do conhecimento sobre a evolução térmica da região de estudo, com ilustrações e mapas apresentando idades publicadas. Esta introdução, mesmo usando dados de amostras diferentes a carbonatitos, seria uma base para aprimorar as interpretações dos resultados obtidos neste trabalho.</p>
<p>O trabalho apresenta poucos dados, mas de boa qualidade, incluindo idades obtidas a partir da análise de um número expressivo de grãos e muitos comprimentos. Já outros dados, como os de MEV e EDS não são apresentados em gráficos e seu uso nas interpretações é limitado.</p>

Na minha opinião, o principal aspecto discutível da dissertação é a estratégia de modelagem e as interpretações. Considero três aspectos importantes neste quesito:

1. O método de termocronologia por TFA, sendo de “baixa temperatura”, resolve histórias térmicas de processos que acontecem entre ~60-120°C, ou seja, entre ~2-5 km de profundidade. Porém, no trabalho abundam interpretações que ligam episódios de aquecimento observados nos modelos com metamorfismo ou episódios de esfriamento com a colocação (*emplacement*) dos plutões. Estes processos ocorrem a temperaturas muito maiores que as pertinentes ao método TFA, e por tanto não são susceptíveis de serem analisados com este método

2. A estratégia de modelagem é válida mas não é a ótima, ou pelo menos outras (modelos livres, sem caixas) teriam que ter sido exploradas. Um modelo térmico apresenta soluções de curvas tempo-temperatura baseado em (1) os dados (neste caso, idades TFA e comprimento de traços), e (2) restrições (*constraints*) geológicas inseridas pelo modelador. Tanto uns quanto os outros são importantes. Nos gráficos não são apresentadas estas *constraints* geológicas (as caixas inseridas no HeFTy), a pesar de serem mencionados no texto. A filosofia da modelagem deve ser perguntar aos dados qual é a história térmica da região. Um modelo é informativo quando os dados fornecem a resposta. Nos modelos apresentados na dissertação, as constraints fornecem as respostas, as *constraints* limitam as boas soluções. Assim, os dados são sub-utilizados. A filosofia usada foi fornecer ao modelo as principais informações da história térmica, extraídas da evolução conhecida, e perguntar aos dados se eles concordam com a história fornecida. É uma estratégia, porém, na minha opinião, não a melhor. Os dados não são usados para descobrir eventos novos, e sim para testar se eles se encaixam nos eventos já conhecidos e discutidos por outros autores

3. As interpretações de eventos Cenozoicos, sejam de aquecimento ou esfriamento, como relacionados a fases da Orogenia Andina a partir de eventos estudados no Perú, 25-20° Lat ao norte, são especulativas e pouco robustas. Ficou em falta uma leitura mais atualizada dos eventos principais da Orogenia Andina, e em lugares mais próximos (Argentina, Serras Pampeanas).

Finalmente, o texto apresenta inúmeros erros de digitação e escritura que não são o esperado para um texto de dissertação em um programa líder na Pós-graduação em Geociências no Brasil.

Em resumo, a mestranda demonstra uma ótima preparação nos fundamentos da termocronologia e nos aspectos teóricos do método TFA e conseguiu um bom conjunto de dados com potencial para constituir um avanço no conhecimento geológico da região. Porém, as interpretações precisam ser aprimoradas pois os dados estão sub-utilizados. As relações entre as histórias térmicas obtidas e a evolução geológica do escudo Uruguaio-Rio Sulgrandense precisam ser exploradas com mais detalhe, e se perguntar como estes dados TFA fornecem informação realmente novedosa num contexto regional que vá além dos corpos de carbonatitos. Ou então, como estes dados permitiriam guiar a procura de minérios de carbonatitos, como é sugerido na introdução. Envio anexo com este parecer uma cópia do PDF com anotações.

Assinatura:



Data:01/05/20

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

ANEXO I
Título da Dissertação/Tese:
“APLICAÇÃO DA TERMOCRONOLOGIA TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITAS NOS CARBONATITOS DO RIO GRANDE DO SUL-BRASIL”
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: Taís Fontes Pinto
Orientador: Profa. Dra. Márcia Elisa Boscato Gomes
Examinadora: Profa. Dra. Carla Cristine Porcher
Data: 23/03/2020
Conceito: A
PARECER:
<p><u>A dissertação apresentada por Taís Fontes Pinto apresenta um estudo baseado em traço de fissão em apatitas aplicado a três carbonatitos do oeste do Escudo Sul-rio-grandense (ESRG), nos Terrenos São Gabriel e Taquarembó. O trabalho, realizado em carbonatitos com petrologia já detalhada, concentra-se no estudo das apatitas em si, caracterizando-as petrograficamente, quimicamente e termocronologicamente. O método de datação por Traço de Fissão em apatita foi realizado utilizando LA-ICPMS para determinação das concentrações de U, ao invés do método tradicional, de irradiação.</u></p> <p><u>O corpo da dissertação está estruturado em três partes. A primeira apresenta revisão de conceitos teórico do método e contexto geológico dos carbonatitos bastante detalhado, na qual a autora mostra domínio do tema desenvolvido. A segunda parte apresenta o desenvolvimento do estudo em si, tanto dos métodos aplicados quanto dos resultados, discussão e conclusão. De modo geral está com clareza e objetividade, embora apresente alguns erros de digitação, ortografia e concordância. A terceira parte traz o artigo submetido à Lithos (A1) conforme normas do PPGGEO. De modo geral, o artigo é a tradução para o inglês do texto apresentado na segunda parte. O inglês está algo precário e certamente será demandada uma melhoria da escrita em inglês. Entretanto, creio que se trata de uma proposta de publicação relevante, com dados interessantes e importantes para o entendimento da história térmica e de exumação dos carbonatitos, suas encaixantes e do setor oeste do ESRG. Um resultado importante apresentado é a corroboração de que essas rochas tem uma evolução de termocronológica que remonta ao final da Orogenia Brasileira, incluindo o Carbonatito Três Estradas, considerado por alguns autores como sendo de idade triássica. As idades determinadas pela modelagem termal mostram a movimentação desse setor até 20 Ma. A autora propõe ligar essas idades eventos relacionados a evolução do continente sul-americano após a formação do Gondwana Ocidental. Nesse ponto, senti falta de uma figura de síntese das idades dos eventos, colocando todos carbonatitos e sentido de movimento dos mesmos. Essa é uma figura que certamente traria outro apelo ao artigo.</u></p>

Por fim, apesar saber ser instrução do PPGGEO, gostaria de manifestar que acho essa repetição observada entre a 2ª e a 3ª partes desnecessária. Os resultados e discussão em geral poderiam ter sido apresentados diretamente no artigo, mantendo no corpo da dissertação apenas uma síntese disso, ou informações complementares. De certa forma, torna cansativo e desnecessário para quem está avaliando ler o mesmo conteúdo duas vezes. Creio que o PPGGEO poderia rever as instruções nesse sentido.

Assinatura:



Data: 23/03/2020

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: