
Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados geoquímicos, incluindo elementos maiores, menores e traços, de 51 amostras selecionadas, incluindo derrames e soleiras, além de um dique, do norte do Estado de São Paulo e sul de Minas Gerais. Entretanto, uma vez que neste trabalho foi dada particular ênfase à determinação de elementos-traço, utilizando a técnica de ativação com nêutrons, foi essencial verificar a qualidade dos dados obtidos, verificando-se os seus níveis de precisão e de exatidão. Para tanto, foram efetuadas determinações em réplicas do material de referência JB-1 (basalto certificado internacionalmente), o qual foi analisado como se fosse uma amostra.

4.1 Análise do material de referência JB-1

A validação do método empregado foi efetuada no material de referência JB-1, tomando-se como referência os padrões geológicos, internacionalmente certificados, GS-N (granito) e BE-N (basalto). Para os cálculos foram utilizados os valores de concentração propostos por Govindaraju (1994).

Os níveis de precisão e exatidão do método, conforme as condições experimentais adotadas, foram determinados através da análise de sete réplicas desse padrão geológico. Os dados obtidos (Tabela 4.1) mostram que o método adotado apresenta elevada reprodutibilidade, com valores de precisão inferiores a 12%, e possui também bons níveis de exatidão, visto que os erros relativos são inferiores a 10% para todos os elementos químicos analisados, exceto para Tb e Cs, cujos erros relativos são de 11% e 13%, respectivamente, conforme mostrado na Figura 4.1. Considerando-se incertezas analíticas de 2σ , todas as concentrações determinadas são estatisticamente iguais àquelas recomendadas por Govindaraju (1994).

Com o objetivo de melhor visualizar as diferenças entre os valores de concentração dos elementos terras raras (ETR) obtidos neste trabalho e os valores da literatura foi feito um diagrama normalizado pelos condritos (Figura 4.2), no qual se observa a grande concordância dos resultados.

O erro relativo obtido para cada elemento analisado, no material de referência JB-1, foi adotado como sendo o erro associado às concentrações determinadas nas amostras investigadas.

Tabela 4.1 – Concentrações de elementos terras raras e outros elementos-traço no material geológico JB-1 e comparação com as recomendadas na literatura

Elementos	Concentração (µg/g)		EP [■] (%)
	Govindaraju (1994)	Determinada [♦]	
La	37,9	38,4 ± 3,0	0,6
Ce	66,7	65,4 ± 7,4	3,6
Nd	26,7	28,3 ± 4,7	5,5
Sm	5,07	5,3 ± 0,7	2,4
Eu	1,5	1,6 ± 0,2	8,0
Tb	0,84	0,7 ± 0,1	11,0
Yb	2,16	2,1 ± 0,2	2,5
Lu	0,31	0,30 ± 0,02	3,1
Ta	2,7	2,8 ± 0,4	5,8
Th	9,2	9,1 ± 0,3	2,3
U	1,7	1,6 ± 0,1	4,2
Hf	3,4	3,5 ± 0,2	4,1
Ba	490	515,6 ± 46,8	4,6
Rb	41,2	39 ± 3	6,1
Cs	1,19	1,4 ± 0,1	13,3
Co	38,7	36,3 ± 1,2	4,9
Sc	27,5	25 ± 3	9,2

♦ Concentrações determinadas acompanhadas pelos desvios padrões.

■ EP é o erro percentual em relação ao valor apresentado na literatura.

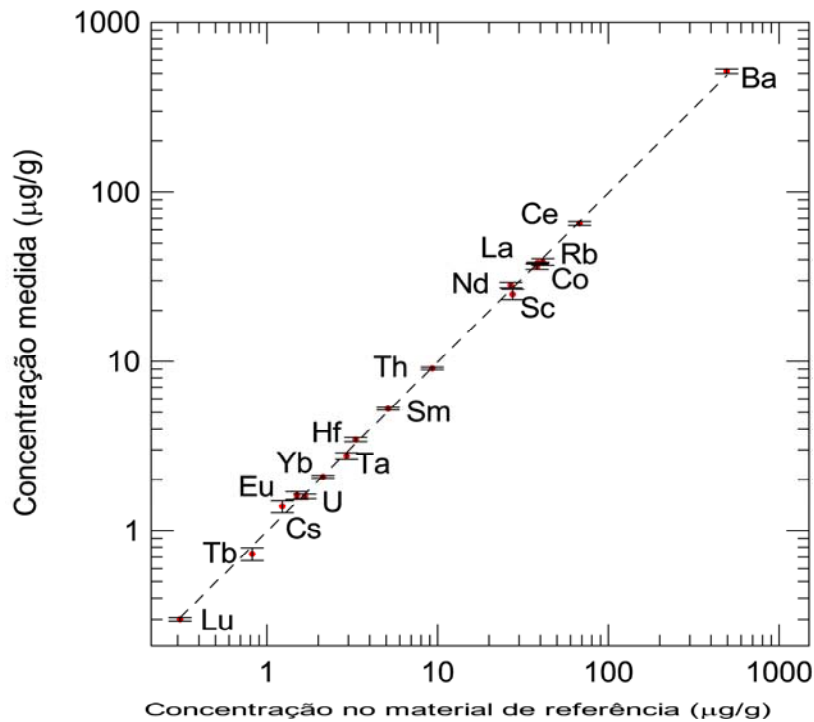


Figura 4.1 – Valores obtidos para o material geológico de referência JB-1 em relação aos valores certificados. Concentrações determinadas utilizando-se os materiais de referência GS-N e BE-N. Os erros referem-se à incerteza de 1 σ

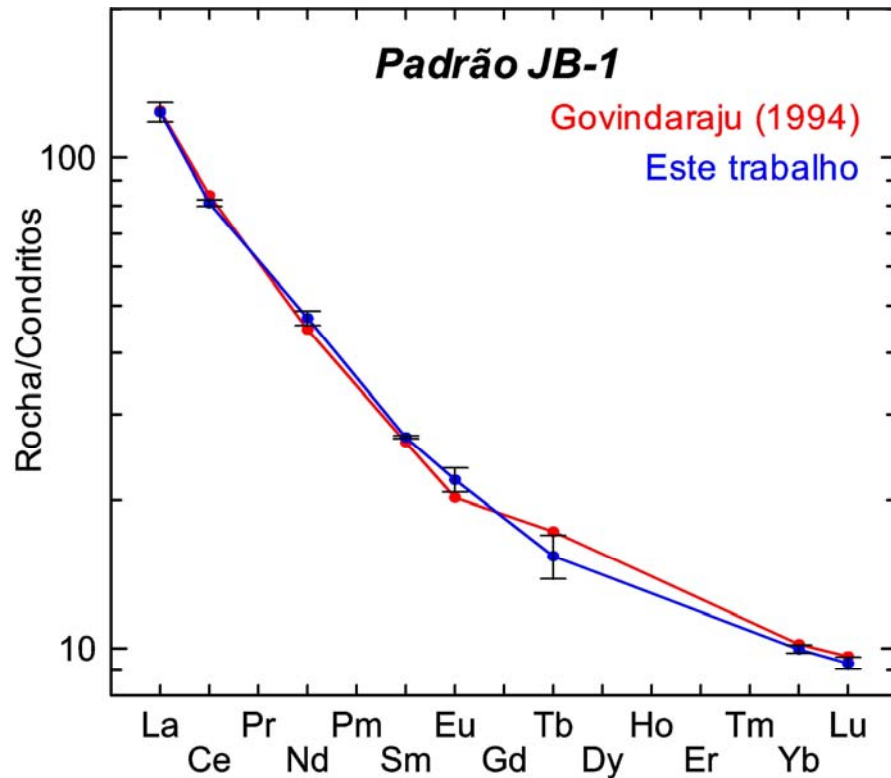


Figura 4.2 – Padrão de distribuição dos ETR normalizado em relação aos condritos (Boynton, 1984) do material geológico de referência JB-1 e comparação com valores de Govindaraju (1994)

4.2 Classificação e nomenclatura das amostras

A nomenclatura das rochas selecionadas foi obtida por meio de suas composições químicas, seguindo o esquema proposto por De La Roche et al., (1980), modificado para o campo dos basaltos por Bellieni et al. (1981), o qual encontra-se representado na Figura 4.3. O diagrama TAS, de sílica versus álcalis [SiO_2 vs. $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$], proposto pela Subcomissão de Sistemática de Rochas Ígneas (Zanettin, 1984 e Le Bas et al., 1986), foi utilizado para a classificação das amostras (Figura 4.4).

Para minimizar possíveis interferências na nomenclatura, os óxidos de elementos maiores e menores foram normalizados a 100%, eliminando-se o valor de

perda ao fogo (LOI). Ressalta-se ainda que as amostras que apresentaram LOI > 2% não foram selecionadas para a análise por ativação com nêutrons, devido à possibilidade de alteração, que poderia mascarar as características geoquímicas originais.

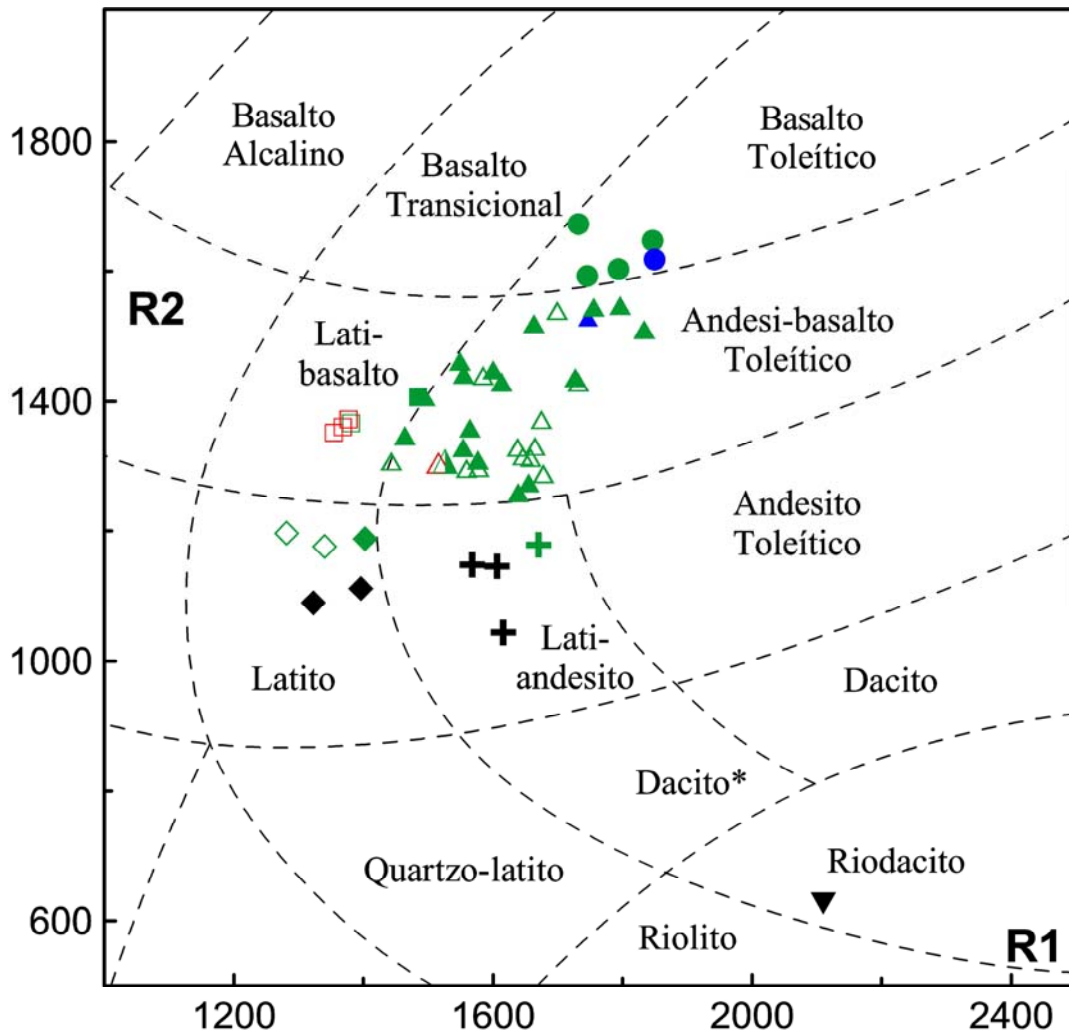


Figura 4.3 – Nomenclatura das rochas de derrames (símbolos abertos) e soleiras (símbolos cheios) do norte e nordeste da PMP (De La Roche et al., 1980). Legenda: cores = verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$), vermelho (ATI-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$), azul (ITI-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$); símbolos: círculos = basaltos toleíticos, triângulos = andesi-basaltos toleíticos, quadrados = lati-basaltos, cruzes = lati-andesito, losangos = latitos e triângulo invertido = riodacito

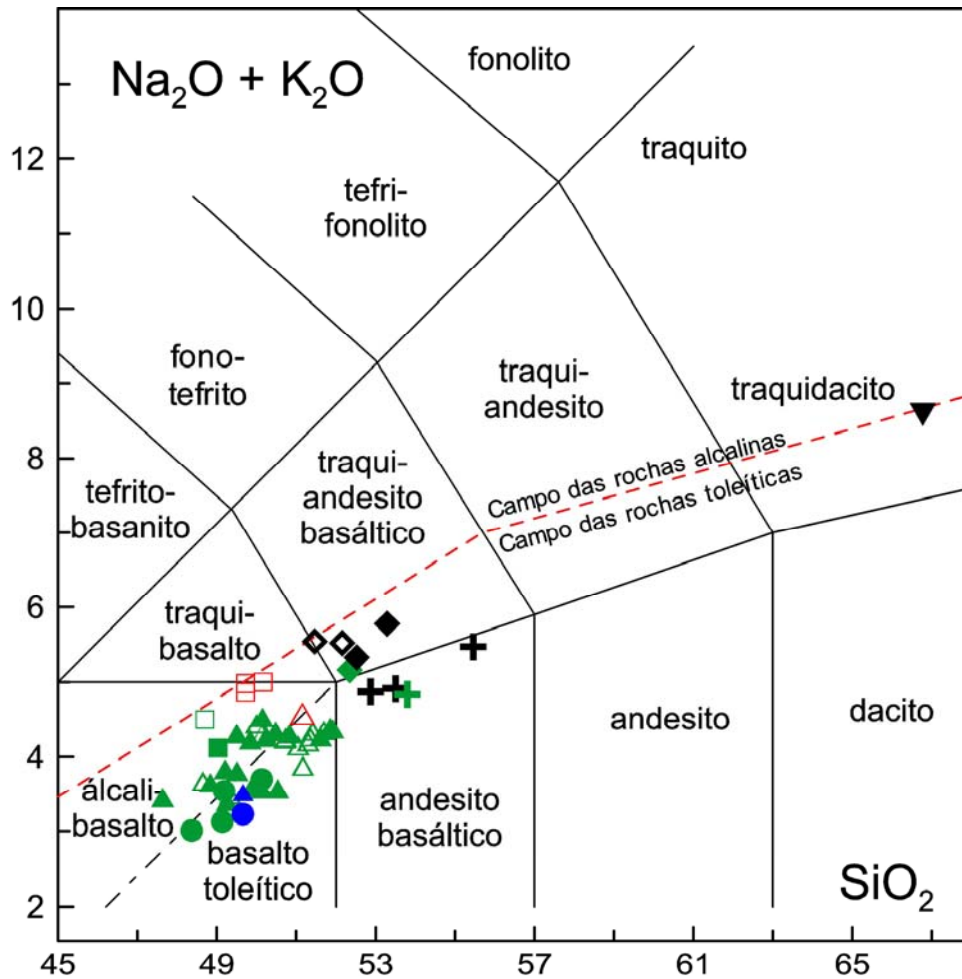


Figura 4.4 – Classificação e nomenclatura das rochas de derrames e soleiras do norte e nordeste da PMP segundo o diagrama TAS (Le Bas et al., 1986 e Zanettin, 1984). A linha pontilhada vermelha separa os campos das rochas alcalinas e toleíticas (Irvine & Baragar, 1971). Cores: verde (ATi-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATi-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$); azul (ITi-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$). Os símbolos são os mesmos da Figura 4.3. Valores em %

Embora o diagrama TAS seja recomendado pela IUGS, foi empregado o diagrama R1-R2 [$\mathbf{R1} = 4 \cdot \text{Si} - 11 \cdot (\text{Na} + \text{K}) - 2 \cdot (\text{Fe} + \text{Ti})$; $\mathbf{R2} = \text{Al} + 2 \cdot \text{Mg} + 6 \cdot \text{Ca}$], pois este utiliza a grande maioria dos óxidos de elementos maiores na definição dos vários campos. Conforme esta proposta, as rochas investigadas (Figura 4.3) são representadas por basaltos toleíticos, andesi-basaltos toleíticos e lati-basaltos, enquanto as mais evoluídas são representadas por latitos e lati-andesitos, além de um riodacito (amostra LM-9). O comportamento anômalo desta amostra, que inclusive possui LOI ligeiramente superior a 2%, é devido à ocorrência de um

processo de contaminação com as rochas encaixantes (siltitos), conforme evidenciado nos trabalhos de campo.

De maneira geral, as composições químicas das rochas investigadas mostram a predominância de andesi-basaltos toleíticos (cerca de 60%), lati-basaltos, basaltos toleíticos e latitos (cerca de 10% cada um), e subordinadamente lati-andesitos (cerca de 8%) e riodacito (aproximadamente 2%). As composições químicas das soleiras analisadas evidenciam a predominância de andesi-basaltos toleíticos (cerca de 56%), ocorrendo subordinadamente basaltos toleíticos (cerca de 16%), lati-andesitos (aproximadamente 13%) e latitos, lati-basaltos e riodacitos, totalizando 15%. No que se refere aos derrames, observa-se que as composições são representadas por andesi-basaltos toleíticos (aproximadamente 68%), lati-basaltos (aproximadamente 21%) e cerca de 11% para os latitos.

Com o objetivo de identificar possíveis diferenças geoquímicas entre amostras de soleiras e derrames, foi necessário discriminá-las nos diagramas confeccionados. Além disso, as rochas básicas ($\text{SiO}_2 < 55\%$ e/ou $\text{MgO} > 3\%$) foram agrupadas de acordo com os magmas-tipo (Figura 4.5), conforme os limites propostos por Peate et al. (1992). Portanto, as amostras investigadas foram divididas em 4 conjuntos: a) básicas ITi-P ($2\% < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 \mu\text{g/g} < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$, $12,5\% < \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t}) < 17,0\%$ e $\text{Ti/Y} > 350$, 2 amostras); b) básicas ATi-P ($\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 350 \mu\text{g/g}$, $12,5\% < \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t}) < 18,0\%$ e $\text{Ti/Y} > 350$, 39 amostras); c) básicas ATi-U ($\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t}) < 14,5\%$ e $\text{Ti/Y} > 500$, 4 amostras) e d) rochas diferenciadas ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$, 6 amostras). Análises químicas de amostras representativas de cada um destes grupos encontram-se na Tabela 4.2.

Nota-se na Figura 4.5a, que existem três amostras (KS-565, KS-566 e KS-616) que possuem concentrações de Sr > 550 $\mu\text{g/g}$ e foram classificadas como pertencentes às rochas do tipo ATi-P. Estas amostras possuem razões de elementos-traço, incluindo os ETR, distintas do tipo de rochas ATi-U e coincidentes com as do tipo ATi-P, sendo por isso classificadas como tal. Além disso, como as concentrações de Cr, Ni, Sr, Zr, Y e Nb, determinados pela técnica de fluorescência de raios – X, possuem erros relativos de até 10%, os resultados verdadeiros devem oscilar nesses intervalos, fazendo com que as amostras situadas no limite entre os campos ATi-P e ATi-U possam cair tanto no campo ATi-P quanto no campo ATi-U.

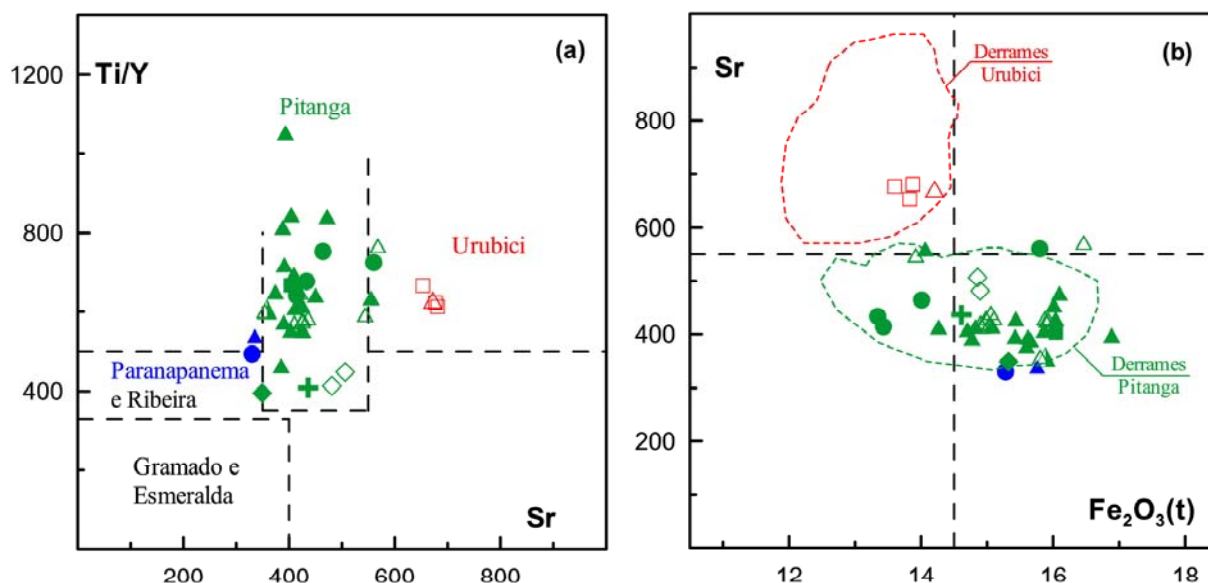


Figura 4.5 – Diagramas discriminatórios dos tipos de magmas dos derrames da PMP. (a) Sr ($\mu\text{g/g}$) vs. Ti/Y e (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$ (%) vs. Sr ($\mu\text{g/g}$). Cores: verde (ATi-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATi-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$); azul (ITi-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta (rochas diferenciadas, com $\text{SiO}_2 > 55\%$ e $\text{MgO} < 3\%$); campo pontilhado verde = derrames Pitanga; e campo pontilhado vermelho = derrames Urubici. Os símbolos são os mesmos da Figura 4.3

Nota-se que as amostras ATi-U, pertencentes ao magma-tipo Urubici, geralmente são representadas por lati-basaltos (Figura 4.3), com exceção da amostra KS-614, que cai no campo dos andesi-basaltos toleíticos.

Tabela 4.2 – Análises químicas de elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) de amostras representativas do norte e nordeste da Província Magmática do Paraná

Grupos	ATi-P		ATi-U		ITi-P		Diferenciadas		
	KS-628 ^d	KS-655 ^s	KS-617 ^d	KS-618 ^d	KS-660 ^s	KS-671 ^s	KS-636 ^s	KS-641 ^s	LM-9 ^s
Amostras									
Latitude	21°02'	21°51'	19°59'	20°06'	21°44'	23°00'	21°01'	20°55'	22°12'
Longitude	47°35'	47°18'	47°28'	47°28'	47°25'	47°25'	47°11'	47°00'	47°25'
SiO ₂	50,04	49,30	49,8	49,5	49,51	49,43	54,35	52,79	64,21
TiO ₂	3,84	3,01	4,1	4,1	2,57	2,46	2,44	3,28	0,57
Al ₂ O ₃	12,49	13,27	14,02	13,83	13,29	12,93	12,43	12,41	13,08
Fe ₂ O ₃ (t)	15,72	15,01	13,85	13,82	15,71	15,21	13,94	14,72	5,08
MnO	0,21	0,17	0,10	0,12	0,19	0,24	0,23	0,22	0,06
MgO	3,68	5,65	4,72	4,63	5,48	5,72	2,27	2,73	2,81
CaO	7,92	9,04	7,89	8,09	9,22	10,03	6,23	7,03	1,93
Na ₂ O	2,63	2,47	2,84	2,85	2,37	2,13	3,08	2,86	1,46
K ₂ O	1,51	1,28	2,15	2,0	1,10	1,08	2,29	1,99	6,79
P ₂ O ₅	0,62	0,38	0,67	0,67	0,26	0,32	0,76	0,65	0,16
LOI	0,47	0,52	0,65	0,72	0,42	0,44	1,08	0,77	2,41
Soma	99,13	100,1	100,79	100,33	100,12	99,99	99,1	99,45	98,56
La ⁽¹⁾	41,2	27,0	42,8	44,6	22,6	24,2	55,4	52,6	36,3
Ce ⁽¹⁾	89	59	94	104	46	nd	126	107	80
Nd ⁽¹⁾	39	38	51	55	22	25	70	53	33
Sm ⁽¹⁾	10,2	7,3	11,9	8,6	3,9	6,0	6,5	12,9	7,7
Eu ⁽¹⁾	3,1	2,4	3,5	3,5	1,8	2,2	4,1	3,8	1,2
Tb ⁽¹⁾	1,5	1,1	1,6	1,5	1,1	1,1	2,3	2,0	1,0
Yb ⁽¹⁾	4,0	2,9	3,0	3,0	3,5	2,7	4,7	4,4	2,8
Lu ⁽¹⁾	0,50	0,37	0,40	0,37	0,34	0,41	0,62	0,61	0,38
Ba ⁽¹⁾	524	377	557	692	331	347	708	615	813
Rb ⁽¹⁾	33	17	38	39	21	27	62	51	210
Sr ⁽²⁾	423	411	653	681	335	330	413	412	288
Zr ⁽²⁾	300	186	296	307	157	147	397	341	143
Y ⁽²⁾	38	30	37	40	29	30	53	48	30
Ta ⁽¹⁾	2,0	1,5	1,9	2,0	1,0	1,1	2,0	2,4	1,2
Th ⁽¹⁾	3,6	2,4	4,7	5,3	2,2	2,6	4,8	5,6	14,7
U ⁽¹⁾	0,70	0,6	1,4	1,4	0,6	0,4	1,3	1,3	5,5
Hf ⁽¹⁾	7,1	5,1	6,5	7,1	3,3	3,4	9,8	9,4	3,9
Cs ⁽¹⁾	0,25	0,46	1,02	1,05	0,15	0,39	nd	0,51	8,7
Sc ⁽¹⁾	31	32	23	26	33	37	18	26	11
Co ⁽¹⁾	36	43	37	40	44	42	22	27	14
Cr ⁽²⁾	136	177	106	91	149	184	66	75	147
Ni ⁽²⁾	32	81	66	67	71	62	9	12	37

^d Derrames.⁽¹⁾ Análise por ativação neutrônica.^s Soleiras.⁽²⁾ Fluorescência de raios – X.

A natureza toleítica (ou sub-alcalina) das rochas investigadas pode ser constatada no diagrama TAS (Figura 4.4), onde se observa que todas as amostras se situam no campo das rochas toleíticas, com conteúdos de sílica variando entre 47,6% e 55,4% e de álcalis entre 3,0% e 5,8% (exceto a amostra LM-9 com álcalis = 8,6%). Nota-se que as rochas toleíticas ITi-P, pertencentes ao magma-tipo Paranapanema, são caracterizadas por apresentarem conteúdos de álcalis mais

baixos que as ATi-P (magma-tipo Pitanga), que por sua vez também possuem menos álcalis que as do tipo ATi-U.

4.3 Características geoquímicas

4.3.1 Elementos maiores, menores e traços

Os elementos maiores e menores (Figura 4.6) mostram significativa variabilidade composicional, com teores de MgO que variam entre 2,3% e 6,4% e conteúdos de SiO₂ entre 47,6% e 55,4%, sendo que a amostra LM-9 possui conteúdo de SiO₂ = 66,8% (valores normalizados excluindo-se a perda ao fogo). As análises químicas mostram que a grande maioria das rochas possui conteúdo de TiO₂ acima de 3%, correspondendo a aproximadamente 95% dos litotipos básicos analisados. Foram encontradas poucas rochas com conteúdos de TiO₂ entre 2% e 3%, perfazendo aproximadamente 20% das ocorrências. A amostra LM-9 (riodacito) possui conteúdo de TiO₂ = 0,60.

De modo geral, observa-se que à medida que o grau de evolução aumenta, isto é, com a diminuição de MgO, há um aumento nas concentrações de SiO₂, Na₂O, K₂O e P₂O₅, e uma diminuição no conteúdo de CaO e Al₂O₃ (Figura 4.6). Os óxidos de TiO₂ e de Fe₂O₃(t) apresentam um aumento em seu conteúdo, seguido de decréscimo (inflexão) com a diferenciação. O comportamento apresentado pelos elementos maiores e menores é compatível com um processo de evolução por cristalização fracionada envolvendo plagioclásios, clinopiroxênios e titanomagnetita. Entretanto, nota-se certa dispersão na maior parte dos diagramas, indicando também a presença de magmas parentais levemente distintos.

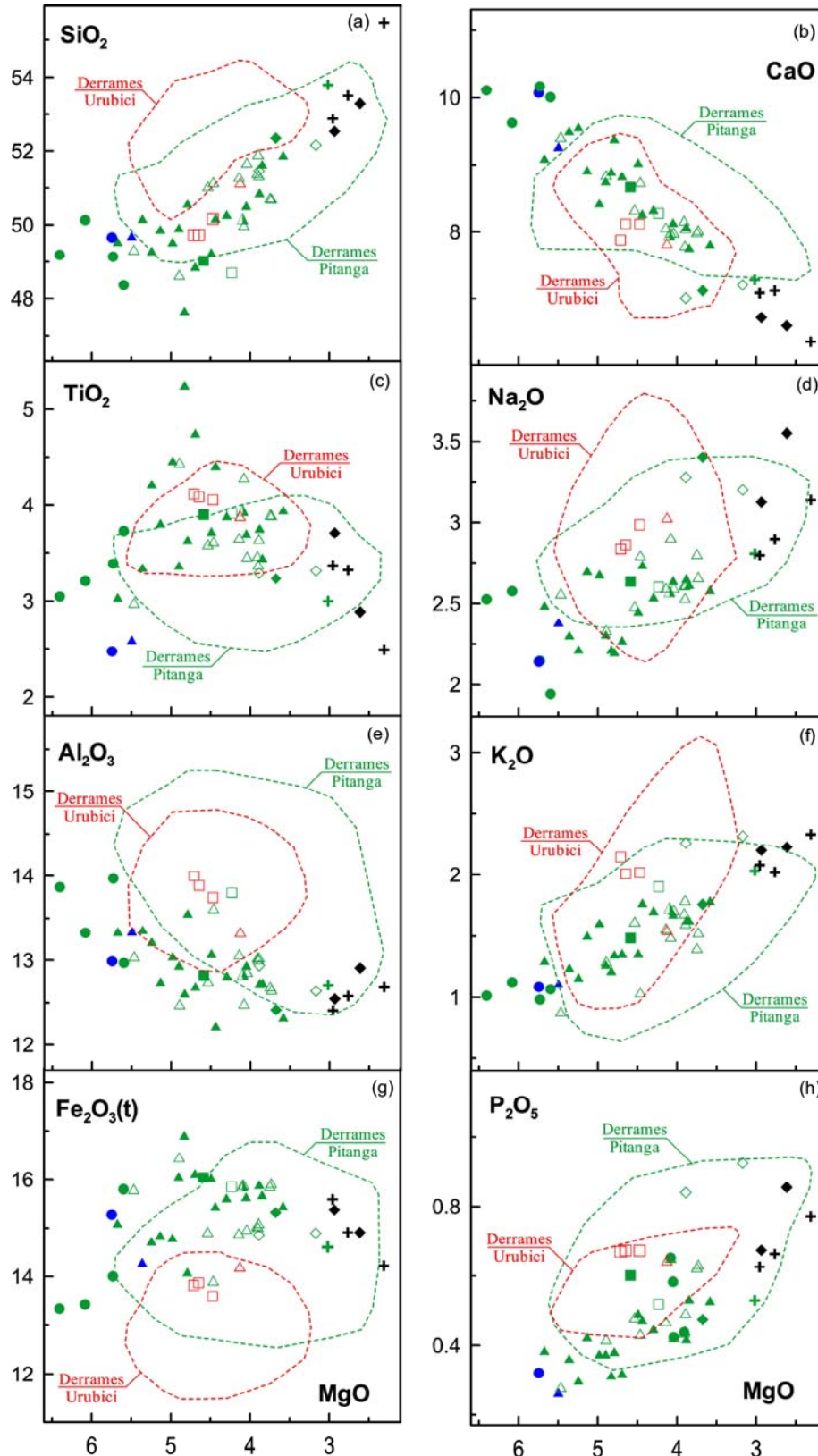


Figura 4.6 – Diagramas de variação (a) SiO_2 , (b) CaO , (c) TiO_2 , (d) Na_2O , (e) Al_2O_3 , (f) K_2O , (g) $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$ e (h) P_2O_5 , em função de MgO das rochas do norte e nordeste da PMP (concentrações em %). Cores: verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATi-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$); azul (ITi-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$); campo pontilhado verde = derrames Pitanga; e campo pontilhado vermelho = derrames Urubici. Os símbolos são os mesmos da Figura 4.3

Nota-se que as rochas ATi-U (Figura 4.6) são caracterizadas por apresentarem um intervalo mais restrito de MgO (4,1% – 4,7%), destacando-se por possuírem maiores concentrações de Al_2O_3 , Na_2O , K_2O e P_2O_5 e menores concentrações de CaO e $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{t})$ que as rochas ATi-P e ITi-P. Pode-se notar que as amostras mais evoluídas, com MgO < 3%, seguem a linha de tendência observada para elementos maiores e menores das rochas ATi-P. Cabe destacar também que o grupo ATi-P distribui-se aleatoriamente por toda a área investigada, enquanto as rochas ATi-U ocorrem apenas nas proximidades dos municípios de Rifaina e Buritizal, localizados no norte do estado de São Paulo.

Os diagramas de variação de elementos-traço fortemente incompatíveis, como terras raras leves, Ba, U, Th, Ta e Hf, mostram enriquecimentos significativos à medida que o grau de evolução aumenta (Figuras 4.7 e 4.8) e, considerando-se o mesmo grau de evolução, as rochas do grupo ATi-U tendem a apresentar maiores concentrações desses elementos. Por outro lado, observa-se um decréscimo no conteúdo de Sc com a diferenciação, sendo que as rochas ATi-P possuem concentrações levemente maiores nas concentrações de Sc e Yb, para o mesmo conteúdo de MgO.

Embora a amostra LM-9 (contaminada por siltitos) não tenha sido representada nos diagramas das Figuras 4.7 e 4.8, é importante mencionar seu forte enriquecimento em elementos fortemente incompatíveis, tais como Ba, Rb, Th, U e Cs, e empobrecimento em elementos traços compatíveis, tais como Sc e Co, que são características comuns quando há processos de contaminação crustal (Tabela 4.2).

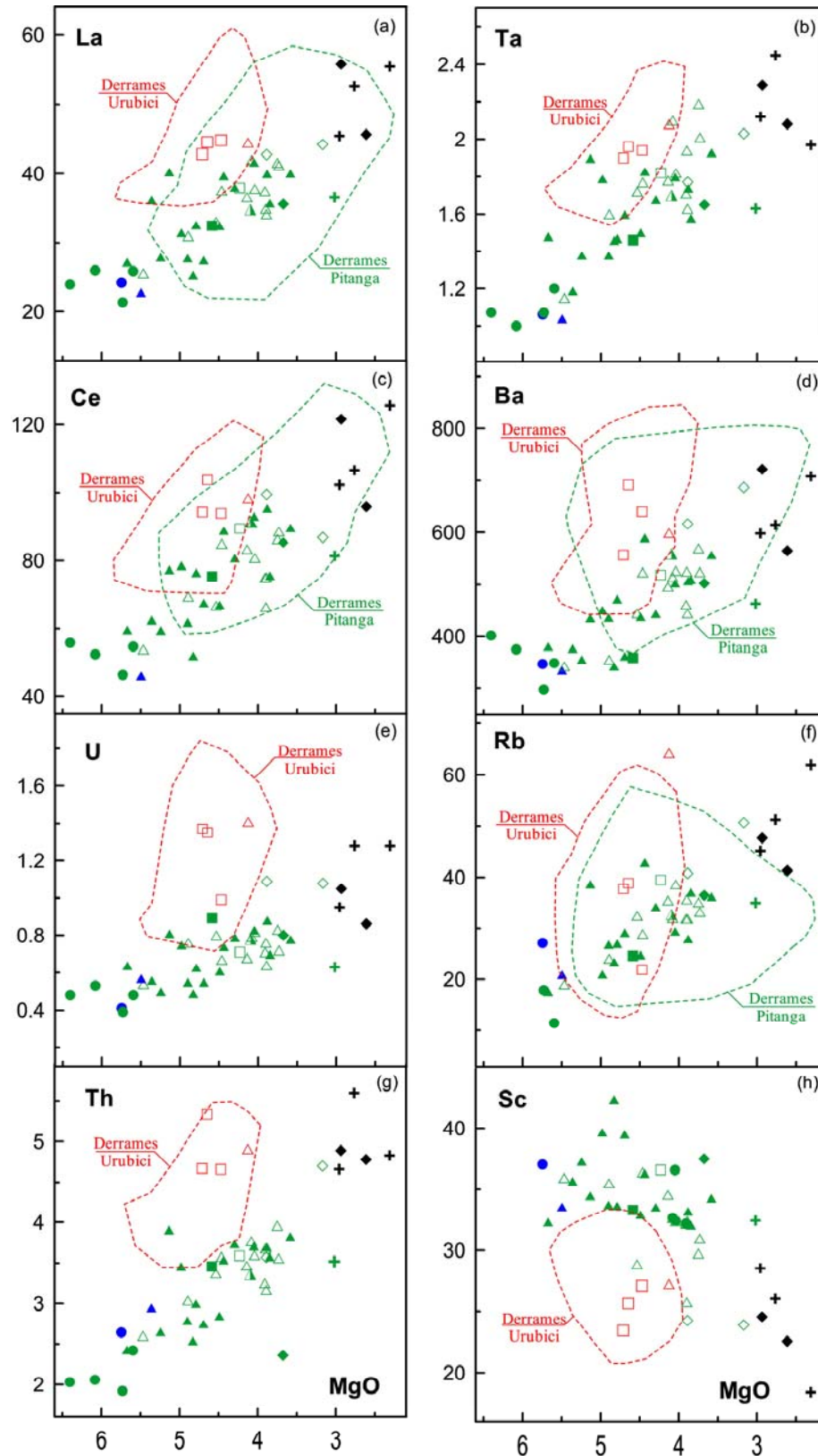


Figura 4.7 – Diagramas de variação (a) La, (b) Ta, (c) Ce, (d) Ba, (e) U, (f) Rb, (g) Th e (h) Sc ($\mu\text{g/g}$), em função de MgO (%) das rochas do norte e nordeste da PMP. Cores: verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATI-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$); azul (ITI-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$); campo pontilhado verde = derrames Pitanga; e campo pontilhado vermelho = derrames Urubici. Os símbolos são os mesmos da Figura 4.3

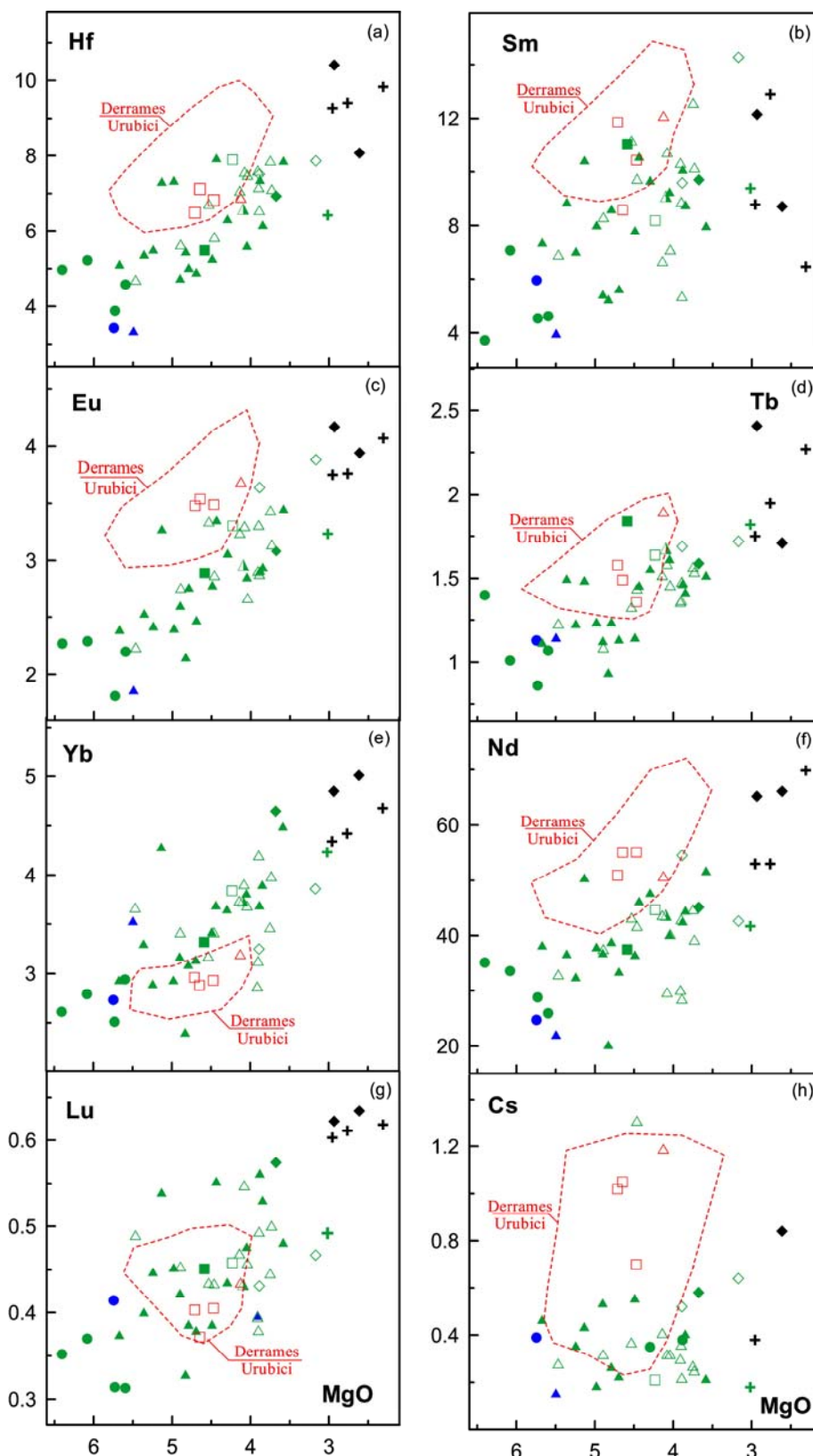


Figura 4.8 – Diagramas de variação (a) Hf, (b) Sm, (c) Eu, (d) Tb, (e) Yb, (f) Nd, (g) Lu e (h) Cs ($\mu\text{g/g}$), em função de MgO (%) das rochas do norte e nordeste da PMP. Cores: verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATI-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$); azul (ITI-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$) e preta ($\text{SiO}_2 > 55\%$ e/ou $\text{MgO} < 3\%$); campo pontilhado vermelho = derrames Urubici. Os símbolos são os mesmos da Figura 4.3

As diferenças composicionais observadas entre os três grupos de rochas encontradas no norte e nordeste da PMP são também claramente evidenciadas nos padrões de abundância de ETR, normalizados em relação aos condritos (Boynton, 1984; Figuras 4.9 e 4.10), mostrando um enriquecimento significativo dos ETR leves em relação aos pesados em todas as amostras analisadas, com razões $(La/Lu)_n$ que variam entre 5,4 e 12,4. Nas rochas básicas do grupo ATi-P estas razões situam-se entre 5,4 e 10,3 (média = 8 ± 1), enquanto as do grupo ATi-U possuem fracionamento mais acentuado, com razões $(La/Lu)_n$ entre 11,0 e 12,4 (média = $11,6 \pm 0,7$), $(La/Sm)_n$ entre 2,3 e 3,3 (média = $2,7 \pm 0,5$) e $(Tb/Lu)_n$ entre 2,3 e 2,7 (média = $2,6 \pm 0,2$). Por outro lado, nas duas rochas do grupo ITi-P as referidas razões são de 6,1 e 6,8.

Os termos diferenciados (Figura 4.9c) possuem razões $(La/Lu)_n$ situadas entre 7,5 e 9,3 (média = $8,6 \pm 0,9$). A amostra LM-9, na qual houve processo de contaminação pelos siltitos encaixantes, destaca-se por possuir $(La/Lu)_n = 9,8$.

Em todos os grupos de rochas básicas investigados não há variações muito importantes em termos de anomalias de európio, nos quais as razões Eu/Eu^* variam de levemente positivas a levemente negativas, havendo predomínio das positivas. A média das razões Eu/Eu^* são de $1,1 \pm 0,1$, $1,0 \pm 0,2$ e $1,1 \pm 0,1$ para os grupos ITi-P, ATi-P e ATi-U, respectivamente. As rochas diferenciadas geralmente apresentam anomalias de európio positivas ($0,9 < Eu/Eu^* < 1,4$, média = $1,2 \pm 0,2$), as quais se destacam fortemente da amostra LM-9, que possui uma forte anomalia negativa, com $Eu/Eu^* = 0,51$ (Figura 4.9c).

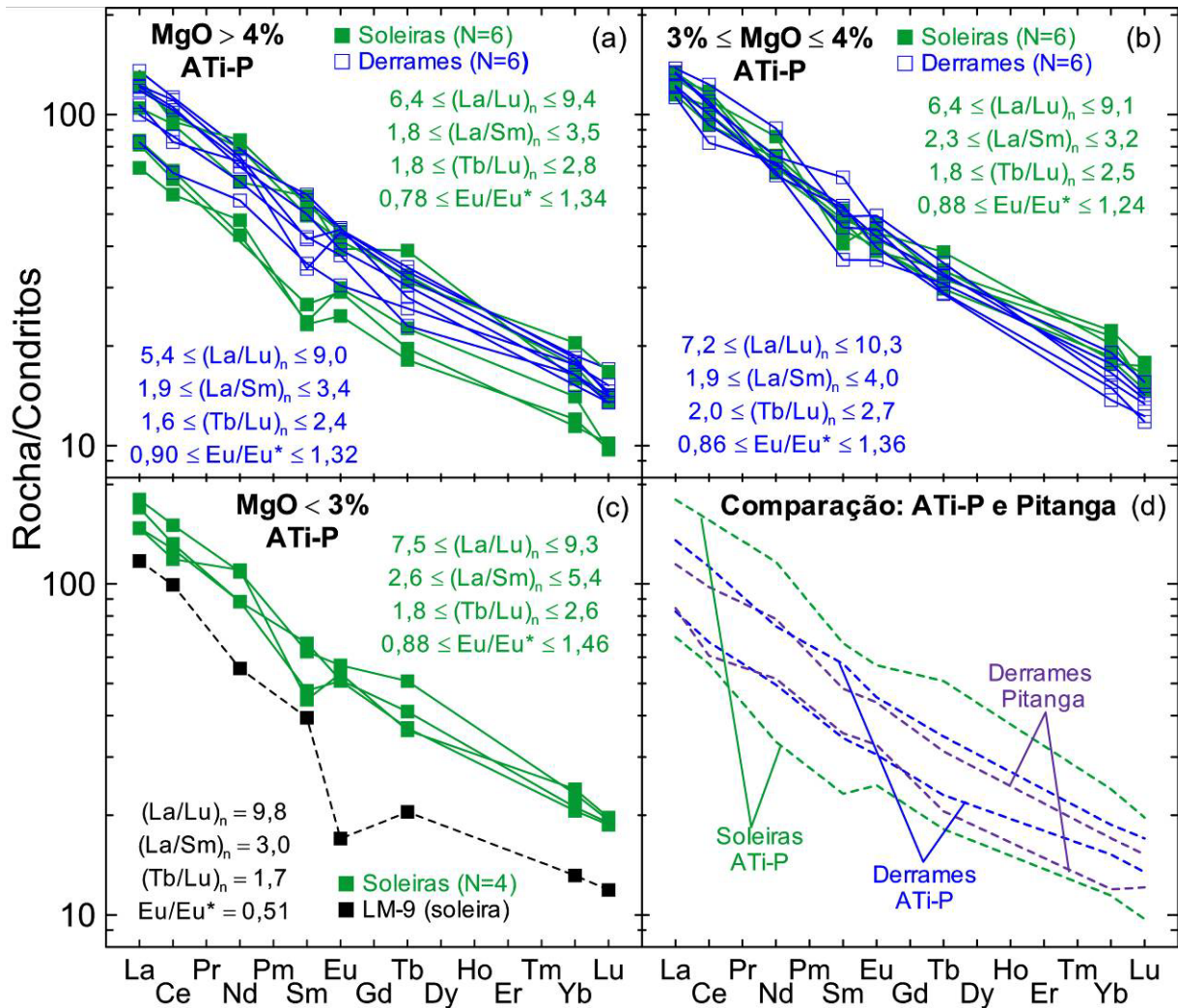


Figura 4.9 – Padrões de abundância de elementos terras raras, normalizados em relação aos meteoritos condríticos (Boynton, 1984), dos derrames e soleiras ATi-P da parte norte e nordeste da PMP. (a) derrames e soleiras com MgO > 4%; (b) derrames e soleiras com 3% ≤ MgO ≤ 4%; (c) soleiras com MgO < 3% e (d) Comparação entre os derrames ATi-P e magmas-tipo Pitanga com MgO > 4%

Observa-se, nos padrões de abundância de elementos incompatíveis, normalizados em relação ao manto primordial (Figura 4.11) de amostras representativas dos grupos ITi-P, ATi-P e ATi-U, que a rocha KS-614 (ATi-U) possui razão Rb/Ba muito mais elevada com relação às demais, sendo um indicativo de significativo processo de contaminação crustal. Por este motivo, essa amostra não foi utilizada na determinação das composições médias dos ETR das rochas ATi-U.

Com o objetivo de melhor visualizar as diferenças entre os tipos de rochas ATi-P e ATi-U investigadas nesta pesquisa, foram feitos vários diagramas com diferentes combinações de elementos incompatíveis e fortemente incompatíveis, determinados pela técnica de ativação com nêutrons, cujos resultados apresentam melhor precisão e exatidão, sendo que na Figura 4.12 encontram-se os mais significativos. Além das marcantes diferenças geoquímicas entre as rochas ATi-U e ATi-P, nota-se uma certa dispersão neste último grupo, indicando a possibilidade de evolução por cristalização fracionada a partir de magmas parentais levemente distintos.

Também foram feitas diversas combinações da razão entre elementos fortemente incompatíveis e elementos incompatíveis, em função dos elementos incompatíveis dessa mesma razão, com os diagramas mais notáveis apresentados na Figura 4.13. Nesta figura observa-se que as rochas ATi-P dispõem-se subparalelamente ao eixo das abscissas, embora com dispersão, reforçando que a cristalização fracionada teve um papel fundamental na gênese deste grupo.

4.3.2 Comparação entre derrames e soleiras

Nos diagramas da Figura 4.6 observa-se que as rochas pertencentes às soleiras apresentam conteúdos de MgO entre 2,3% a 6,4%, cuja variação é significativamente mais ampla que aquela das amostras provenientes de derrames, cujo intervalo é mais restrito, situando-se entre 3,2% e 5,5%. Além disso, nota-se que as soleiras tendem a ter padrões de ETR (Figura 4.9) ora mais enriquecidos (menores conteúdos de MgO), ora mais empobrecidos (maiores conteúdos de MgO) que os derrames. Este comportamento é indicativo da ocorrência de diferenciação *in*

situ nas soleiras, pois com o processo de resfriamento destas intrusões, pode haver segregação de magmas mais diferenciados e enriquecidos em incompatíveis, para algumas regiões da intrusão. Neste processo pode haver também a formação de zonas dentro dos corpos intrusivos contendo maior predominância de minerais máficos ficando, por conseguinte, mais empobrecida em elementos incompatíveis. A ocorrência de diferenciação *in situ* nas soleiras é corroborada pelo fato de que somente nestes corpos foram encontradas rochas com $MgO < 3\%$.

Cabe ainda destacar que as sistemáticas anomalias positivas de Eu observadas nas rochas mais evoluídas, são muito provavelmente relacionadas ao acúmulo de plagioclásio, causado por processos de fracionamento *in situ* que ocorreram nas soleiras.

Entretanto, esses processos de fracionamento magmático são bastante complexos, pois envolvem sistemas dinâmicos, que dependem da espessura dos corpos, da viscosidade dos magmas e do contraste de temperatura entre o magma e a encaixante no momento da intrusão, variando de corpo para corpo, o que requer estudos detalhados para seu completo entendimento.

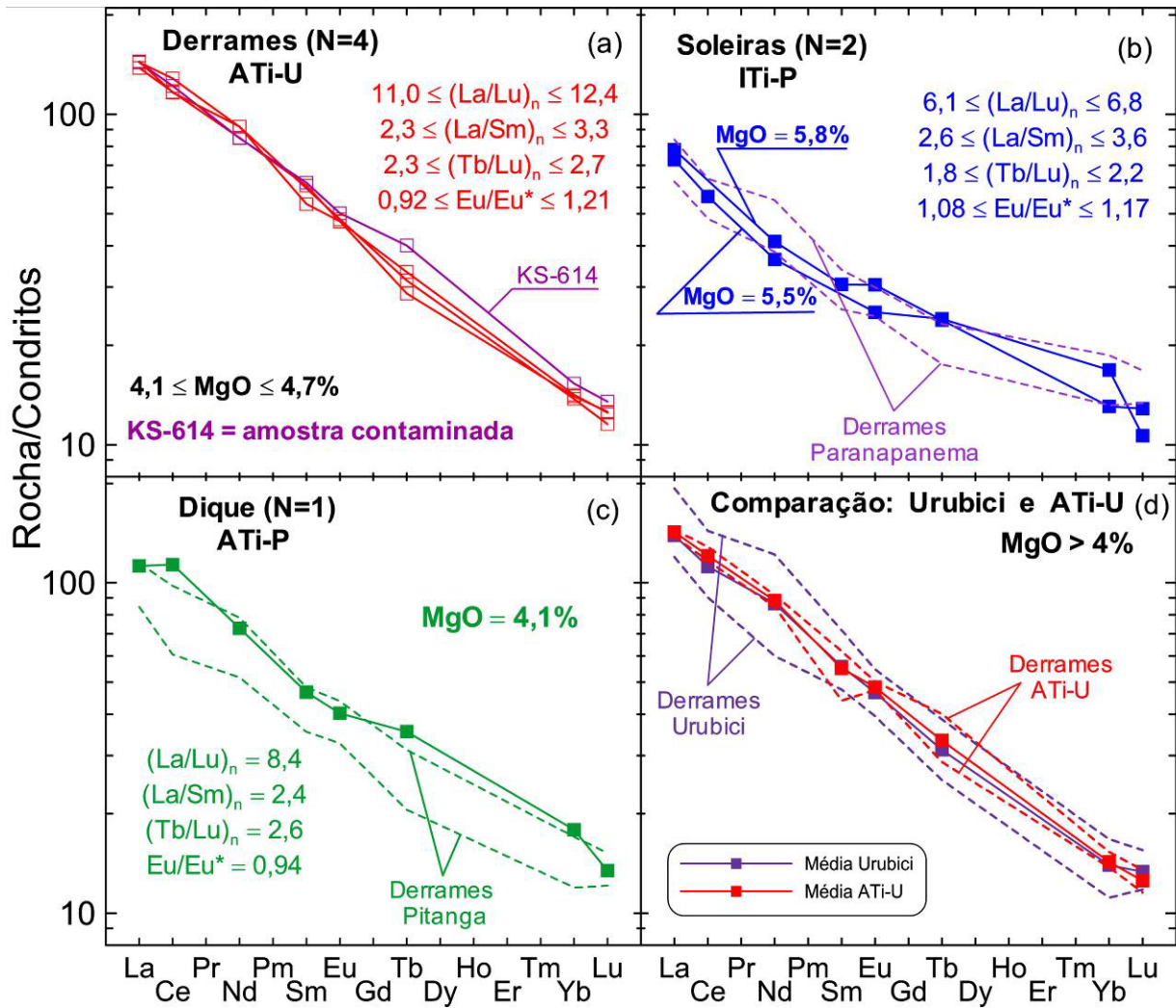


Figura 4.10 – Padrões de abundância de elementos terras raras, normalizados em relação aos meteoritos condrícticos (Boynton, 1984), das rochas intrusivas e extrusivas do norte e nordeste da PMP. (a) derrames ATi-U; (b) Comparação entre soleiras ITi-P e derrames Paranapanema; (c) Dique ATi-P e campo dos derrames Pitanga e (d) Comparação entre derrames ATi-U e Urubici

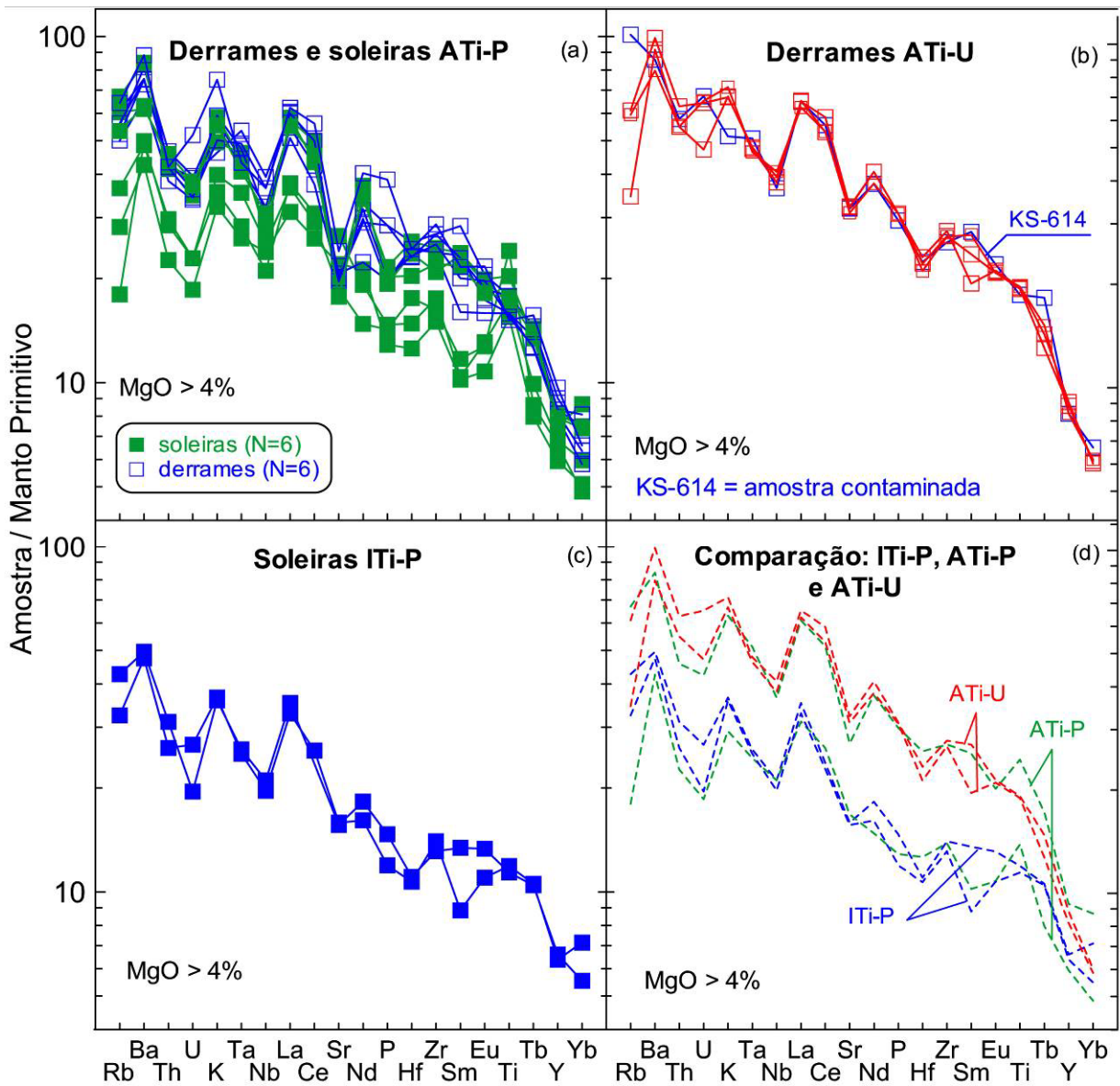


Figura 4.11 – Diagramas de elementos incompatíveis normalizados em relação ao manto primordial (Sun & McDonough, 1989) das rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U da parte norte e nordeste da PMP. (a) Derrames e soleiras ATi-P; (b) Derrames ATi-U; (c) Soleiras ITi-P e (d) Comparação entre rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U

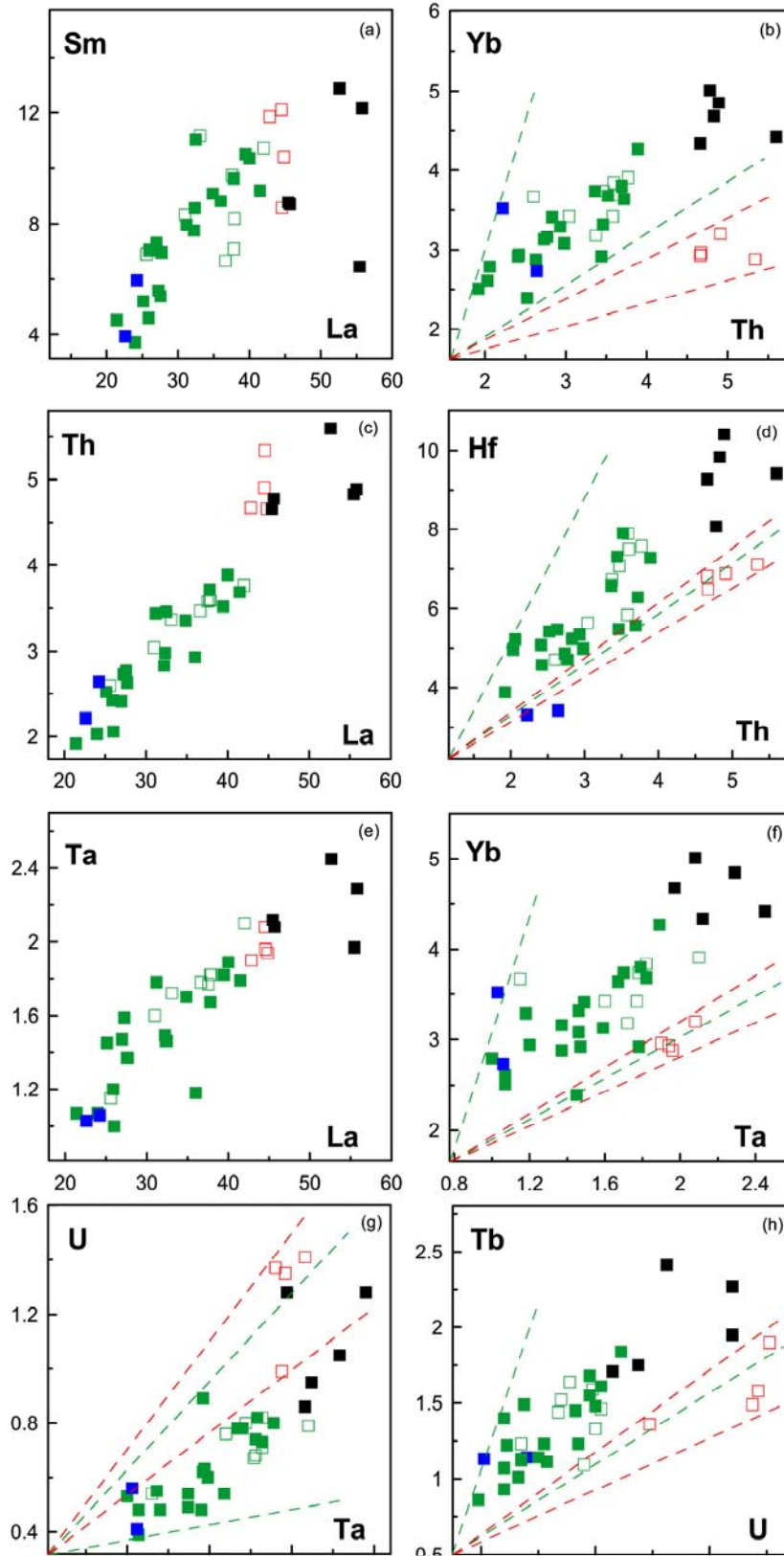


Figura 4.12 – Diagramas de elementos-traço ($\mu\text{g/g}$) por elementos-traço ($\mu\text{g/g}$) de rochas intrusivas (símbolos cheios) e extrusivas (símbolos abertos) da PMP. (a) La vs. Sm; (b) Th vs. Yb; (c) La vs. Th; (d) Th vs. Hf; (e) La vs. Ta; (f) Ta vs. Yb; (g) Ta vs. U e (h) U vs. Tb. Cores: verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATI-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$) e azul (ITi-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$). A linha pontilhada delimita os campos em ATiP e ATi-U

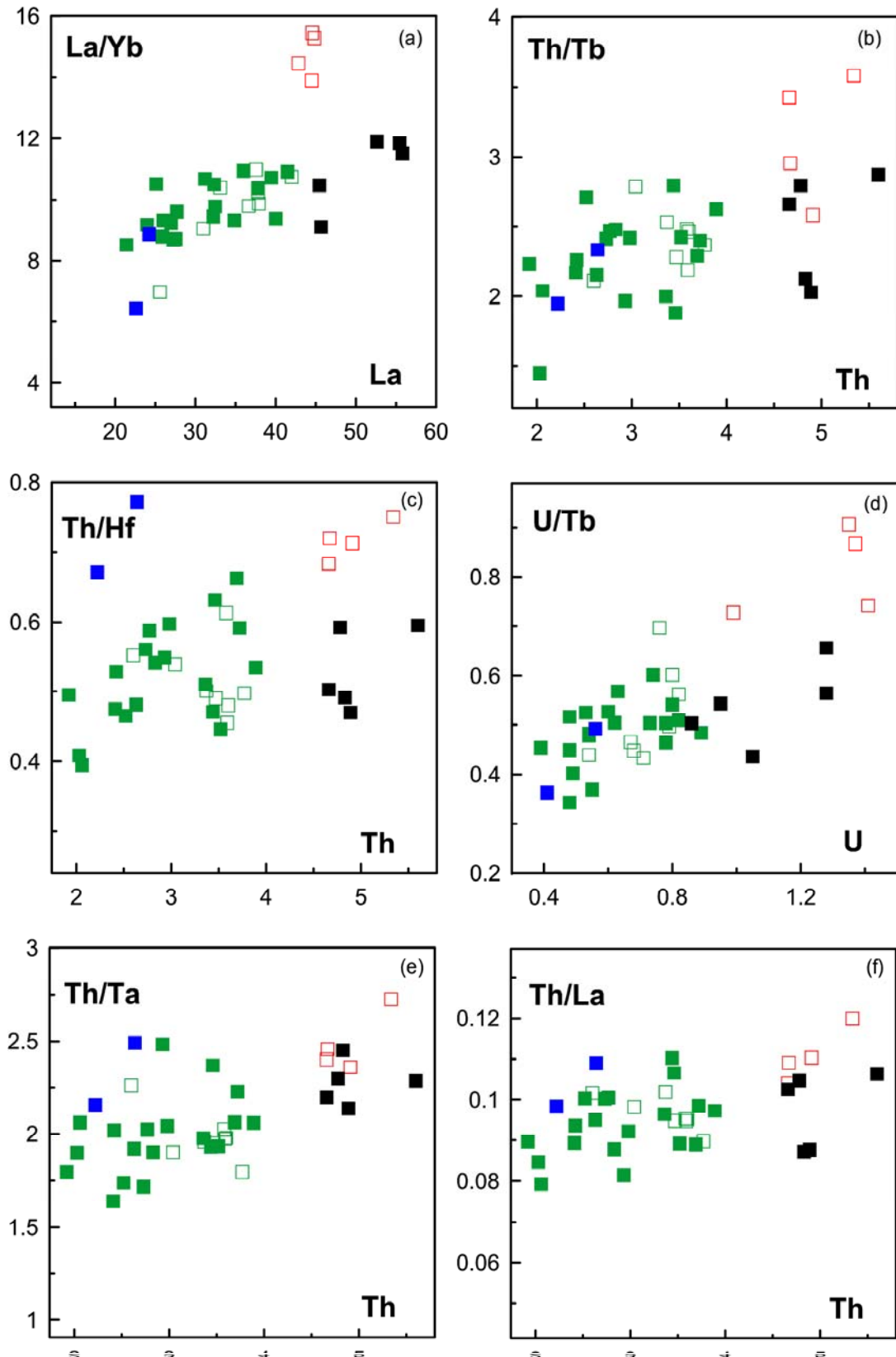


Figura 4.13 – Diagramas de variação (a) La/Yb vs. La; (b) Th/Tb vs. Tb; (c) Th/Hf vs. Th; (d) U/Tb vs. U; (e) Th/Ta vs. Th e (f) Th/La vs. Th de rochas intrusivas (símbolos cheios) e extrusivas (símbolos abertos). Cores: verde (ATI-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATI-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$) e azul (ITI-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$)

4.4 Comparação com os derrames básicos da PMP

Nos diagramas de variação das soleiras e dos derrames do norte e nordeste da PMP (Figuras 4.6, 4.7 e 4.8) encontram-se também representados os campos referentes aos magmas-tipo Urubici, que ocorrem no sul da Bacia do Paraná, e aos Pitanga, do norte da província. Os dados para confecção dos campos Pitanga e Urubici foram retirados de Mantovani et al. (1985), Piccirillo & Melfi (1988), Marques et al. (1989, 1999) e Peate et al. (1999).

Com relação aos elementos maiores e menores, nota-se, de modo geral, que os grupos ATi-P e ATi-U apresentam fortes semelhanças com os derrames Pitanga e Urubici, respectivamente. Destaca-se que as amostras ATi-P mais evoluídas ($\text{MgO} < 3\%$), pertencentes às soleiras e cuja gênese está provavelmente relacionada a processos de diferenciação *in situ*, concentram-se externamente ao campo de derrames Pitanga, mas exibindo características geoquímicas similares às demais rochas ATi-P. Verifica-se que a maioria das rochas ATi-P com $\text{MgO} > 3\%$ que estão na parte externa dos campos Pitanga são também referentes a soleiras de diabásio.

No que se refere ao conteúdo de elementos maiores, menores e traços, as amostras ATi-U tendem a se concentrar no campo delimitado pelos derrames Urubici que ocorrem no sul da PMP, destacando-se apenas por possuírem conteúdos de SiO_2 levemente inferiores aos desses derrames.

Da mesma forma que ocorre nos magmas-tipo Pitanga e Urubici, verifica-se que as rochas ATi-P e ATi-U possuem diferenças composicionais significativas, ambas destacando-se pelas maiores abundâncias de elementos-traço em relação às rochas ITi-P (que correspondem ao magma-tipo Paranapanema), com exceção do Sc, que é mais enriquecido nestas últimas.

Em comparação com os derrames da PMP (Paranapanema: $\text{La/Lu}_n = 5,7 \pm 0,8$, $\text{Eu/Eu}^* = 1,05 \pm 0,05$; Pitanga: $\text{La/Lu}_n = 7,5 \pm 0,3$, $\text{Eu/Eu}^* = 1,08 \pm 0,05$; Urubici: $\text{La/Lu}_n = 11 \pm 1$, $\text{Eu/Eu}^* = 0,98 \pm 0,06$), nota-se uma grande semelhança nas razões La/Lu_n com as das rochas básicas analisadas, conforme a discriminação geoquímica efetuada (Figura 4.9 e 4.10). Isto reforça que os grupos ITi-P, ATi-P e ATi-U correspondem aos magmas-tipo Paranapanema, Pitanga e Urubici, respectivamente. Entretanto, as razões Eu/Eu^* tendem a ser levemente maiores nas rochas ATi-U ($1,1 \pm 0,1$) que aquelas dos derrames Urubici.

É importante destacar que as concentrações de terras raras e de outros traços incompatíveis determinadas neste trabalho, corroboram os resultados obtidos por Machado (2005), revelando a presença de rochas basálticas com características similares aos derrames Urubici (típicos da região sul) no norte da PMP.

A título de comparação, na Figura 4.14 encontram-se também representados os padrões de abundância de elementos incompatíveis, normalizados em relação ao manto primordial, mostrando o forte enriquecimento de elementos com maior grau de incompatibilidade, tais como Rb, Ba, Th, U, entre outros, das rochas ATi-U com relação às ATi-P, e também destas em relação às rochas ITi-P, o que é compatível com as características dos magmas-tipo Urubici, Pitanga e Paranapanema, respectivamente. Todas as rochas investigadas apresentam também fortes anomalias negativas de Nb, Ta e Sr.

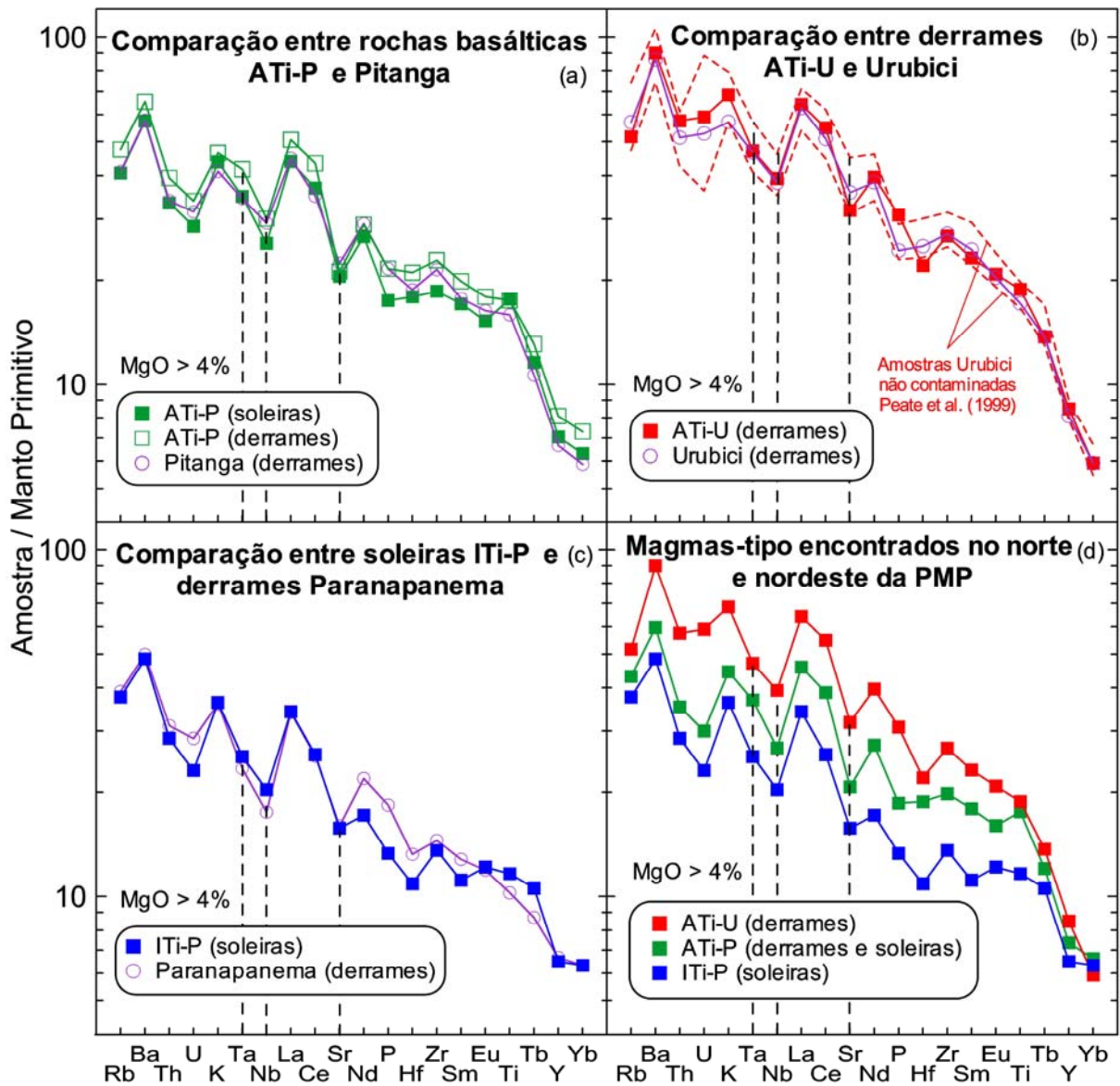


Figura 4.14 – Diagramas de elementos incompatíveis normalizados em relação ao manto primordial (Sun & McDonough, 1989) das rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U do norte e nordeste da PMP. (a) Comparação entre rochas ATi-P e Pitanga; (b) Comparação entre derrames ATi-U e Urubici; (c) Comparação entre soleiras ITi-P e derrames Paranapanema e (d) Comparação entre rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U

4.5 Fontes mantélicas

Com o objetivo de obter informações sobre quais componentes mantélicos participaram da gênese das rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U, em termos de elementos incompatíveis, foram considerados os litotipos com $\text{SiO}_2 < 55\%$ e $\text{MgO} > 4\%$, para minimizar os efeitos causados por cristalização fracionada.

De acordo com a Figura 4.15, observa-se que não há evidências do envolvimento de componentes astenosféricos na gênese das rochas investigadas, pois seus padrões de abundância de elementos incompatíveis são muito diferentes daqueles de basaltos oceânicos do tipo N-MORB, E-MORB e OIB (Tristão da Cunha), os quais exibem pronunciadas anomalias positivas de Nb e Ta, o que fora também observado em investigações anteriores referentes aos magmas-tipo Paranapanema, Pitanga e Urubici, bem como dos outros magmas-tipo da PMP (Peate, 1997; Marques et al., 1999). Cabe salientar que as rochas investigadas, exceto as amostras KS-614 e LM-9 ($\text{Rb/Ba} = 0,11$ e $0,26$, respectivamente), possuem razões Rb/Ba variando entre $0,03$ e $0,09$ (Média = $0,06 \pm 0,01$), sendo inferiores a $0,10$, que de acordo com Peate et al. (1992) correspondem a basaltos que não foram contaminados pela crosta continental, já que altas razões Rb/Ba são características de granitóides e sedimentos da crosta superior, sendo raramente observadas em rochas oriundas do manto.

Conforme salientado por Milner & Le Roex (1996), Marques et al. (1999), Peate et al. (1999) e Marques (2001), as rochas toleíticas do norte da PMP e os derrames Urubici, possuem características geoquímicas similares a amostras do DSDP localizada no sítio 525A (idades de ~ 80 Ma) da Cadeia Walvis e no sítio 516F da Cadeia Rio Grande, indicando o envolvimento do componente mantélico EMI

(Zindler & Hart, 1986). A origem desse componente mantélico enriquecido, que é caracterizado por apresentar razões isotópicas de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ relativamente baixas e de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relativamente altas, tem sido interpretada como sendo um fragmento de manto litosférico subcontinental, desmembrado no processo de ruptura, o qual foi posteriormente remobilizado nos processos de fusão parcial, relacionados à gênese dos basaltos da dorsal oceânica.

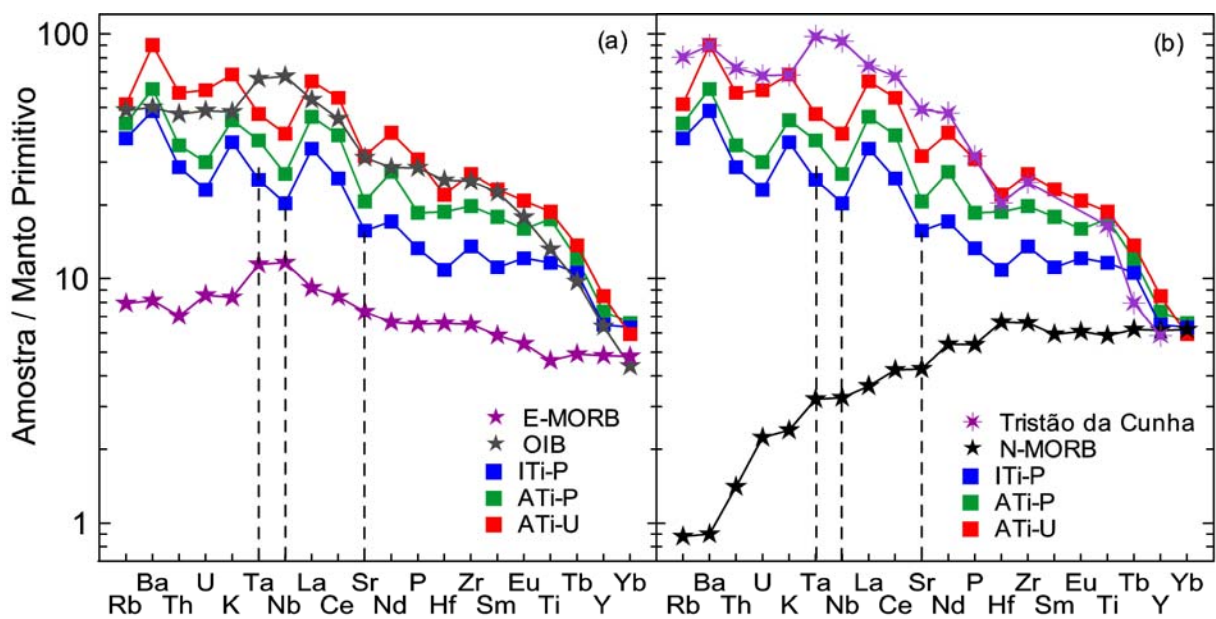


Figura 4.15 – Diagramas de elementos incompatíveis normalizados em relação ao manto primordial (Sun & McDonough, 1989) das rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U. Comparação destas rochas com: (a) componentes E-MORB e OIB (Sun & McDonough, 1989); (b) componentes N-MORB (Sun & McDonough, 1989) e de Tristão da Cunha (Weaver et al., 1987 e Le Roex et al., 1990)

O comportamento das razões dos elementos incompatíveis Zr/Nb e Zr/Y nas rochas investigadas (ITi-P, ATi-P e ATi-U) do norte e nordeste da PMP, juntamente com aquela dos basaltos N-MORB, E-MORB, OIB (Tristão da Cunha), Cadeia Walvis, incluindo o sítio 525A, e do sítio 516F da Cadeia Rio Grande, são mostradas na Figura 4.16. A partir desta figura, observa-se que essas razões descartam até mesmo um envolvimento de fontes astenosféricas na gênese dos grupos ITi-P, ATi-P e ATi-U, uma vez que tais rochas não se situam na linha de mistura dos

componentes mantélicos N-MORB e Tristão da Cunha. Cabe salientar que as rochas investigadas não apresentam semelhanças geoquímicas com o componente HIMU (Figura 4.16).

Nota-se uma forte semelhança das rochas ITi-P, ATi-P e ATi-U com basaltos da Cadeia Walvis do sítio 525A e Rio Grande do sítio 516F (Figura 4.16), indicando a participação das mesmas fontes mantélicas na gênese dessas rochas, conforme já identificado em estudos isotópicos de Sr-Nd-Pb anteriores realizados em outras amostras da PMP (e.g. Marques et al., 1999 e Peate et al., 1999).

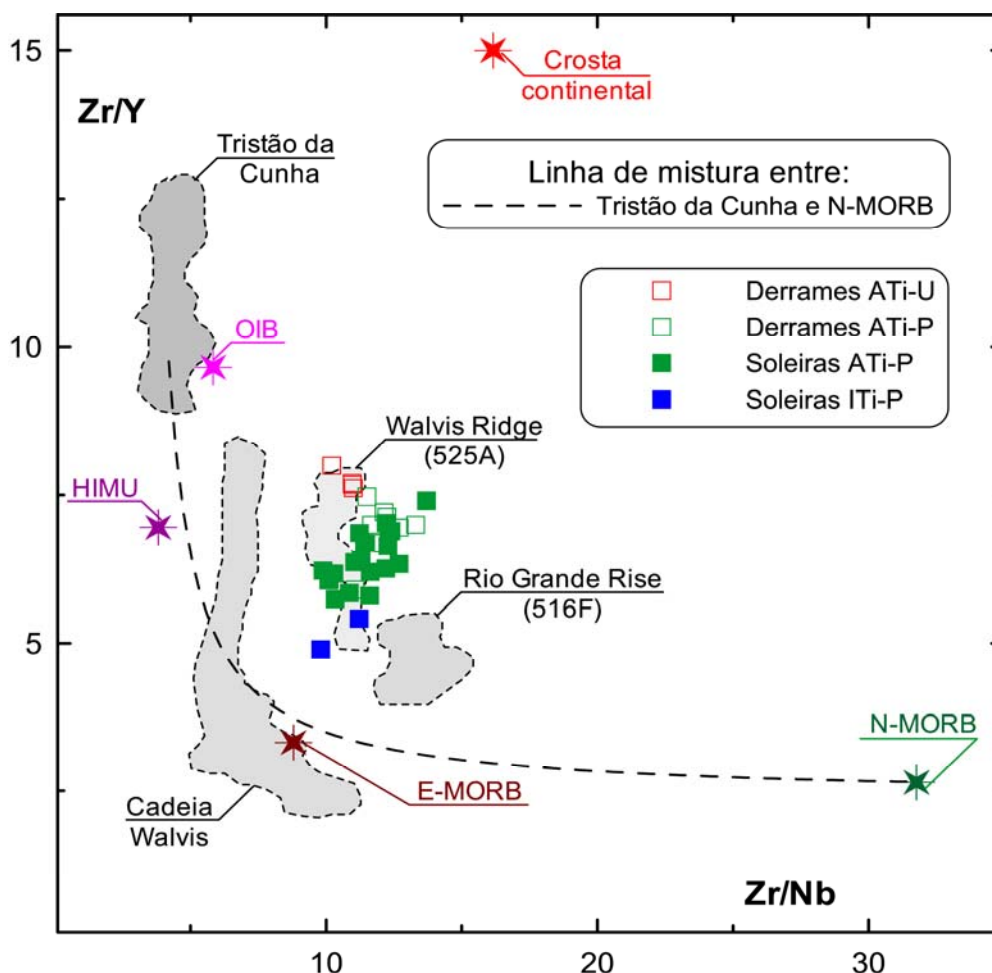


Figura 4.16 – Diagrama das razões Zr/Nb vs. Zr/Y das rochas intrusivas (símbolos cheios) e extrusivas (símbolos abertos) do norte e nordeste da PMP. Cores: verde (ATi-P; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $350 < \text{Sr} < 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$); vermelho (ATi-U; $\text{TiO}_2 > 3\%$, $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 500$) e azul (ITi-P; $2 < \text{TiO}_2 \leq 3\%$, $200 < \text{Sr} < 450 \mu\text{g/g}$ e $\text{Ti/Y} > 350$). Comparação com basaltos do tipo N-MORB, E-MORB e OIB (Sun & McDonough, 1989), rochas toleíticas e alcalinas das cadeias Walvis e Rio Grande, e rochas alcalinas de Tristão da Cunha ($\text{MgO} > 5\%$; Weaver et al., 1987; Le Roex et al., 1990; Gibson et al., 2005) e HIMU (Woodhead, 1996)