

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM DIQUES MESOZÓICOS DA SERRA DO MAR POR MEIO DE ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Caio M. Vicentini¹, Leila S. Marques¹ e Ana Maria G. Figueiredo²

¹ Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Universidade de São Paulo
Rua do Matão, 1226
05508-090 São Paulo, SP
caio.vicentini@usp.br; leila@iag.usp.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
anamaria@ipen.br

ABSTRACT

A análise de elementos traço, tais como terras raras, Th, U, Ta, Hf, Ba, Rb e Ba, é uma ferramenta muito importante para estudos petrogenéticos. No intuito de estudar tais processos em diques do Enxame Serra do Mar (litoral de São Paulo e Rio de Janeiro), pertencente à Província Magmática do Paraná (PMP), uma das províncias de basaltos continentais mais expressivas do mundo, foram realizadas análises por ativação com nêutrons nestes diques. A técnica, empregada no Centro de Reator de Pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, forneceu concentrações de elementos traço com os níveis de precisão de 10% e exatidão 9%, os quais são adequados para estudos petrogenéticos. Devido às baixas concentrações dos elementos analisados, a rotina experimental de preparação das amostras abrangeu processos bastante cuidadosos para evitar contaminação. As amostras investigadas podem ser divididas em quatro grupos: rochas básicas ($\text{SiO}_2 < 55\%$) com $\text{Ti/Y} > 500$; rochas básicas com $\text{Ti/Y} < 500$; rochas intermediárias ($55\% < \text{SiO}_2 < 63\%$); rochas ácidas ($\text{SiO}_2 > 63\%$). Diques de composição intermediária e ácida só ocorrem na Ilha de São Sebastião e na região costeira adjacente. As concentrações de elementos maiores e menores, bem como os padrões de abundância de terras raras e de outros elementos incompatíveis dessas rochas mais diferenciadas, apresentaram semelhanças significativas com os das vulcânicas Chapecó do tipo Ourinhos, sugerindo gênese similar, ou seja, incluindo também processos de contaminação crustal.

1. INTRODUÇÃO

Muito tem sido estudado acerca de grandes províncias basálticas continentais e dos processos geodinâmicos de grande escala (e.g. ruptura continental) associados a essas manifestações. Essas províncias podem ocorrer na forma de derrames basálticos ou de enxames de diques máficos e, até o momento, não há um consenso sobre a participação dos diferentes componentes mantélicos e tampouco sobre os processos tectônicos envolvidos na gênese de tais províncias. Neste contexto, destaca-se a Província Magmática do Paraná, uma das maiores províncias de basaltos continentais do mundo, desenvolvida na bacia intracratônica do Paraná. Essa importante província de idade paleozoica cobre uma área de cerca de 1.000.000 km² e estende-se também a regiões do Uruguai, Paraguai e Argentina, com um volume de magma extravasado estimado em 600.000 km³ [1].

Do ponto de vista geoquímico a PMP pode ser dividida geograficamente de acordo com o conteúdo de TiO_2 [2]. A região mais ao sul é caracterizada por apresentar rochas básicas com baixos teores de titânio (BTi; $\text{TiO}_2 \leq 2\%$), enquanto na região mais ao norte prevalecem os altos teores de titânio (ATi; $\text{TiO}_2 > 2\%$). Além dessa divisão regional, os basaltos foram subdivididos em seis grupos baseados nas concentrações de Ti e elementos traço incompatíveis (Sr, Y e Zr) denominados [3]: Urubici, Pitanga e Paranapanema, para os basaltos ATi, e Ribeira, Gramado e Esmeralda, para os BTi. Rochas vulcânicas ácidas do tipo Palmas ocorrem na parte sul e são associadas aos basaltos BTi, enquanto as ácidas do tipo Chapecó ocorrem na parte norte da PMP, em associação aos litotipos básicos ATi.

O Enxame de Diques Serra do Mar (ESM), investigado por meio de ativação neutrônica neste estudo, ocorre ao longo do litoral dos estados de São Paulo e Rio de Janeiro. Os diques são verticais a sub-verticais, possuem orientação preferencial NE-SW, alcançam comprimentos de até 15km e possuem espessura variável de 0,3 a 100m, sendo as mais comuns as inferiores a 50m [4]. Datações com $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ indicam idades predominantemente entre 133 – 130 Ma [5].

Os diques básicos com $\text{TiO}_2 > 3\%$ são predominantes e correspondem a aproximadamente 85% dos afloramentos, os quais podem ser classificados em três grupos: o primeiro e mais abundante (42% do conjunto) assemelha-se com os basaltos ATi do norte (Pitanga) da PMP; o segundo, cerca de 15%, assemelha-se com os ATi do sul (Urubici) da província; já o terceiro, representando 28%, difere dos demais. Entre suas características destacam-se $\text{Sr} > 550 \mu\text{g/g}$, $\text{Ti/Y} < 500$, conteúdos mais altos de SiO_2 , K_2O e P_2O_5 , teores mais baixos de $\text{FeO}_{\text{total}}$ e CaO , e elevadas concentrações de elementos incompatíveis, como Th ($5,3 \pm 0,2 \mu\text{g/g}$), U ($1,3 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$), Ta ($1,3 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$) e La ($56 \pm 8 \text{ ppm}$), apresentando anomalias fortemente negativas de Nb e Ta ($\text{La/Nb}_{\text{PM}} \sim 2,0$) [6, 7].

Motivado pelos poucos estudos realizados, ênfase foi dada às rochas intermediárias e ácidas do ESM [8], nas quais foram realizadas medidas de ativação com nêutrons. Todas as amostras analisadas possuíam apenas determinações das concentrações de elementos maiores e menores, realizadas pelo método de fluorescência de raios X. Dessa maneira, com esses dados geoquímicos adicionais, pretende-se contribuir para um melhor conhecimento da gênese dessas rochas e sua relação com os litotipos básicos do mesmo enxame, bem como com as rochas vulcânicas identificadas na PMP.

2. METODOLOGIA

Como mencionado, o método empregado para investigar os diques foi a análise por ativação com nêutrons, o qual apresenta precisão e exatidão adequadas para a determinação de elementos traço em amostras geológicas.

2.1. Princípio do Método

A ativação neutrônica é uma técnica não destrutiva que está baseada na conversão de átomos estáveis em núcleos radioativos através de irradiação com nêutrons, sendo possível medir a emissão de radiação gama dos núcleos excitados. Essa técnica permite determinar a concentração de vários elementos independentemente da forma química em que se encontram

na amostra. Neste processo, pode ocorrer colisão e/ou captura de nêutrons pelos núcleos, gerando um excesso de energia que será aliviado através da emissão de partículas e/ou radiação gama, levando-o de volta à estabilidade. Na maioria dos casos, o núcleo decai emitindo uma partícula beta juntamente com raios gama. Cada radioisótopo formado emite radiação gama característica, sendo possível determiná-lo qualitativamente e quantitativamente.

Podem ser identificados três tipos de nêutrons: térmicos, ou de baixa energia (energias de 0 a 0,026 eV); epitérmicos, ou de energia intermediária (energias de 0,027 a 1000 eV); e de fissão, ou de alta energia (energias superiores a 1keV). Para realizar o presente estudo, foram utilizados os nêutrons térmicos e epitérmicos. Este último grupo foi empregado para determinação específica do U, uma vez que os nêutrons térmicos são absorvidos por elementos como K que, uma vez ativos, mascaram a atividade do ^{239}Np (radioisótopo utilizado na determinação do urânio). Para isso basta utilizar um absorvedor de nêutrons de baixa energia, ou seja, um material que possua alta seção de choque. Neste caso foi usado o cádmio.

Os elementos determinados neste estudo foram: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Rb, Ta, Ba, Hf, Cs, Sc e Co. A tabela 1 mostra as características principais dos radioisótopos que foram usados para determiná-los.

Tabela 1: Elementos analisados e características principais de seus radioisótopos.

Elemento	Radioisótopo medido	Meia-vida	Energia (keV)	Tempo de decaimento para contagem (d)
Ba	^{131}Ba	11,5 d	496,3	15-20
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145,4	15-20
Co	^{60}Co	5,24 a	1332,2	15-20
Cs	^{134}Cs	2,7 a	795,8	15-20
Eu	^{152}Eu	12,2 a	1407,5	15-20
Hf	^{181}Hf	44,6 d	482,2	15-20
La	^{140}La	47,27 h	328,6	5
Lu	^{177}Lu	6,75 d	1595,4	5
Nd	^{147}Nd	11,1 d	208,4	5
Rb	^{86}Rb	18,66 d	531,0	15-20
Sc	^{46}Sc	83,9 d	1076,6	15-20
Sm	^{153}Sm	47,1 h	889,4	5
Ta	^{182}Ta	115,1 d	103,2	15-20
Tb	^{160}Tb	73 d	1188,8	15-20
Th	^{233}Pa	27 d	1221,6	15-20
U	^{239}Np	2,35 d	311,8	5
Yb	^{175}Yb	101 h	277,5	5
	^{169}Yb	30,6 d	396,1	15-20
			197,8	

2.2. Materiais de Referência

Tratando-se de uma técnica comparativa, para o cálculo das concentrações de cada elemento de interesse nas amostras é necessário introduzir materiais de referência com valores bem determinados nos mesmos. Esses materiais geológicos são certificados por análises em diferentes laboratórios em todo o mundo, e, fazendo a correção adequada para o tempo de decaimento entre a contagem de cada amostra e do material de referência, é possível calcular as concentrações utilizando a seguinte relação:

$$C_a^i = \frac{A_a^i \cdot M_p \cdot C_p^i \cdot e^{\lambda t}}{A_p^i \cdot M_a} \quad (1)$$

onde, C_a^i é a concentração do elemento i na amostra; A_a^i é a atividade do radioisótopo considerado na amostra no tempo $t=t$; A_p^i é a atividade do radioisótopo considerado no material de referência no tempo $t=0$; M_a e M_p são as massas, respectivamente da amostra e do material de referência; C_p^i é a concentração do elemento i no material de referência; t é o tempo decorrido entre a contagem da amostra e do material de referência e λ a constante de decaimento do radioisótopo formado.

Os materiais geológicos de referência utilizados foram o basalto BE-N, padronizado pelo *International Working Group – Group International de Travail* (IWG-GIT) e o granito GS-N, padronizado pela *Association Nationale de La Recherche Technique* (ANRT), por se tratarem de silicatos com composições bem distintas, abrangendo as concentrações dos elementos investigados nas amostras deste estudo.

2.3. Cominuição das Amostras

Como os elementos de interesse são, em sua maioria, elementos menores e traços, e as quantidades envolvidas nas análises são da ordem de 0,1g, a preparação das amostras possui caráter fundamental para a obtenção dos dados. Assim sendo, a rotina de preparação do pó pode ser resumida como:

1. seleção e remoção, quando necessário, das capas de alteração das amostras;
2. britagem e quarteamento de uma fração representativa;
3. lavagem dos fragmentos com água comum e água deionizada;
4. secagem dos fragmentos em estufa a 60°C;
5. pulverização em moinho de ágata a uma granulometria inferior a 100 mesh;
6. homogeneização da amostra.

A seleção das amostras foi realizada a partir de um grande conjunto coletado para estudos geoquímicos e paleomagnéticos, no qual já havia determinações de elementos maiores, menores e de alguns elementos traço determinados por fluorescência de raios X [6]. Além de algumas rochas básicas, procurou-se selecionar as amostras mais diferenciadas do ESM ($\text{SiO}_2 > 55\%$), as quais foram ainda muito pouco estudadas na literatura. Cabe ressaltar que, foram também analisadas algumas das amostras diferenciadas estudadas anteriormente [8], que também só dispunham da análise por fluorescência de raios X.

2.3. Irradiação e Contagem

Após a cominuição, frações de cerca de 50g de cada amostra foram encaminhadas para o laboratório de preparação de amostras do Centro de Reator de Pesquisa (CRPq) do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CNEN/SP). Neste, foram pesados com exatidão cerca de 0,1g para serem embalados e lacrados em sacos plásticos, confeccionados manualmente. Cada amostra foi, então, envolvida com papel alumínio e cada conjunto foi submetido à irradiação no reator nuclear do IPEN IEA-R1, por um período de 8h, sob um fluxo de 3 a 5 x10¹² n/cm² s⁻¹. Os dois materiais de referência, BE-N e GS-N, foram submetidos à irradiação juntamente com as amostras.

Para a medida de atividade induzida foi utilizado um espectrômetro de raios gama Canberra (detector de Ge hiperpuro GX20190, com resolução nominal de 1,90 keV para o pico de 1332 keV do ⁶⁰Co, ligado a uma placa multicanal 8192 Canberra S-100 e eletrônica associada). O tempo de contagem variou de 1h a 2,5h de acordo com a quantidade de amostras colocadas em cada conjunto. O software de análise de espectro de raios gama utilizado foi o VISPECT, desenvolvido pelo LAN-IPEN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Acurácia da Técnica

Para determinar a acurácia da técnica empregada, analisou-se o material de referência BE-N comparando-o com o GS-N para 5 irradiações térmicas e 6 epitérmicas (determinação de U). Após calcular a média aritmética das medidas e o erro associado, foi possível compará-la com o valor certificado (Tabela 2). O erro adotado é uma composição da incerteza na detecção dos picos espectrais (estatística de contagem) e a incerteza padrão (devido à flutuação dos dados). Os resultados estão mostrados na figura 1.

Embora o número de determinações tenha sido pequeno, a técnica demonstrou alto grau de reprodutibilidade uma vez que a precisão encontrada foi da ordem de 10% (associada ao C.V.) e a exatidão da ordem de 9% (associada ao Bias), com poucas exceções. No caso do Cs pode ser observada uma discrepância em relação aos demais, fato que pode ser explicado por ele ser um elemento presente em concentrações muito baixas. Por este motivo ele não foi considerado nas análises realizadas. Pode-se notar a boa qualidade dos resultados, uma vez que os valores são estatisticamente iguais aos da literatura [9]. A tabela 2 apresenta as médias obtidas analisando o material de referência BE-N, bem como a comparação com os dados da literatura através do teste "E_n". Este teste estatístico é definido como:

$$E_n = \frac{\bar{x}_{det} - x_{cert}}{\sqrt{U_{det}^2 + U_{cert}^2}} \quad (2)$$

onde \bar{x}_{det} e U_{det} são respectivamente o valor médio determinado e o erro associado, e x_{cert} e U_{cert} são respectivamente o valor certificado e o erro associado. Para que o valor seja estatisticamente aceitável é necessário que esteja no intervalo $-1 < E_n < 1$. Como pode ser observado na tabela 2 todos os elementos analisados estão dentro do intervalo mencionado, portanto os valores são estatisticamente iguais e a metodologia está validada.

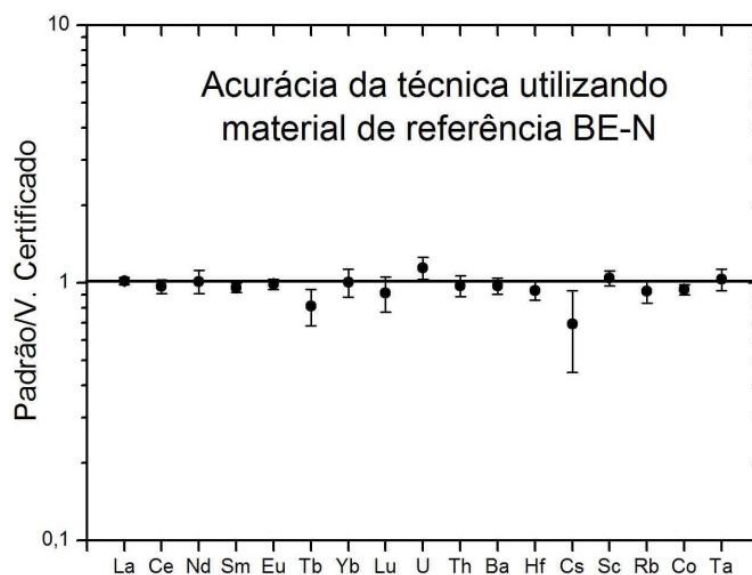


Figura 1: Valores obtidos para o material de referência BE-N normalizados em relação aos valores certificados. O erro adotado é uma composição da incerteza na detecção dos picos e a incerteza padrão.

Tabela 2: Valores obtidos na análise do material de referência BE-N.

Elemento	Valor Determinado (µg/g)	Valor Certificado (µg/g)	C.V. (%)	Bias (%)	E _n
La	83 ± 2	82,0 ± 1,5	4,9	1,6	0,30
Ce	147 ± 7	152 ± 4	6,2	3,2	-0,33
Nd	68 ± 7	67,0 ± 1,5	6,3	1,1	0,05
Sm	11,5 ± 0,4	12,2 ± 0,3	6,4	5,8	-0,93
Eu	3,56 ± 0,14	3,60 ± 0,18	5,0	1,2	-0,13
Tb	1,05 ± 0,14	1,3 ± 0,1	13,9	18,9	-0,85
Yb	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2	11,7	0,2	0,01
Lu	0,22 ± 0,3	0,24 ± 0,03	11,7	9,0	-0,31
U	2,7 ± 0,3	2,40 ± 0,18	3,9	14,2	0,59
Th	10,1 ± 0,8	10,40 ± 0,65	7,1	2,7	-0,16
Ba	995 ± 54	1025 ± 30	9,6	2,9	-0,27
Hf	5,2 ± 0,3	5,60 ± 0,16	11,1	6,7	-0,59
Cs	0,55 ± 0,17	0,8 ± 0,1	34,3	31,0	-0,68
Sc	22,9 ± 1,3	22,0 ± 1,5	6,6	4,1	0,31
Rb	43 ± 3	47 ± 2	12,8	7,5	-0,50
Co	56 ± 2	60 ± 2	6,0	6,0	-0,74
Ta	5,9 ± 0,5	5,7 ± 0,4	9,0	3,1	0,17

3.2. Comparação com Dados de Fluorescência de Raios X

Com o objetivo de comparar os valores obtidos pela técnica de ativação neutrônica foram construídos ajustes de reta com dados obtidos da fluorescência de raios X para alguns elementos (La, Ba, Ce, Nd e Rb – Figura 2). Neste gráfico é possível observar que os pontos tendem a alinhar-se em uma reta que passa pela origem, o que mostra que há concordância entre os valores apesar dos métodos diferentes. A maior dispersão é observada para os elementos Ce e Nd.

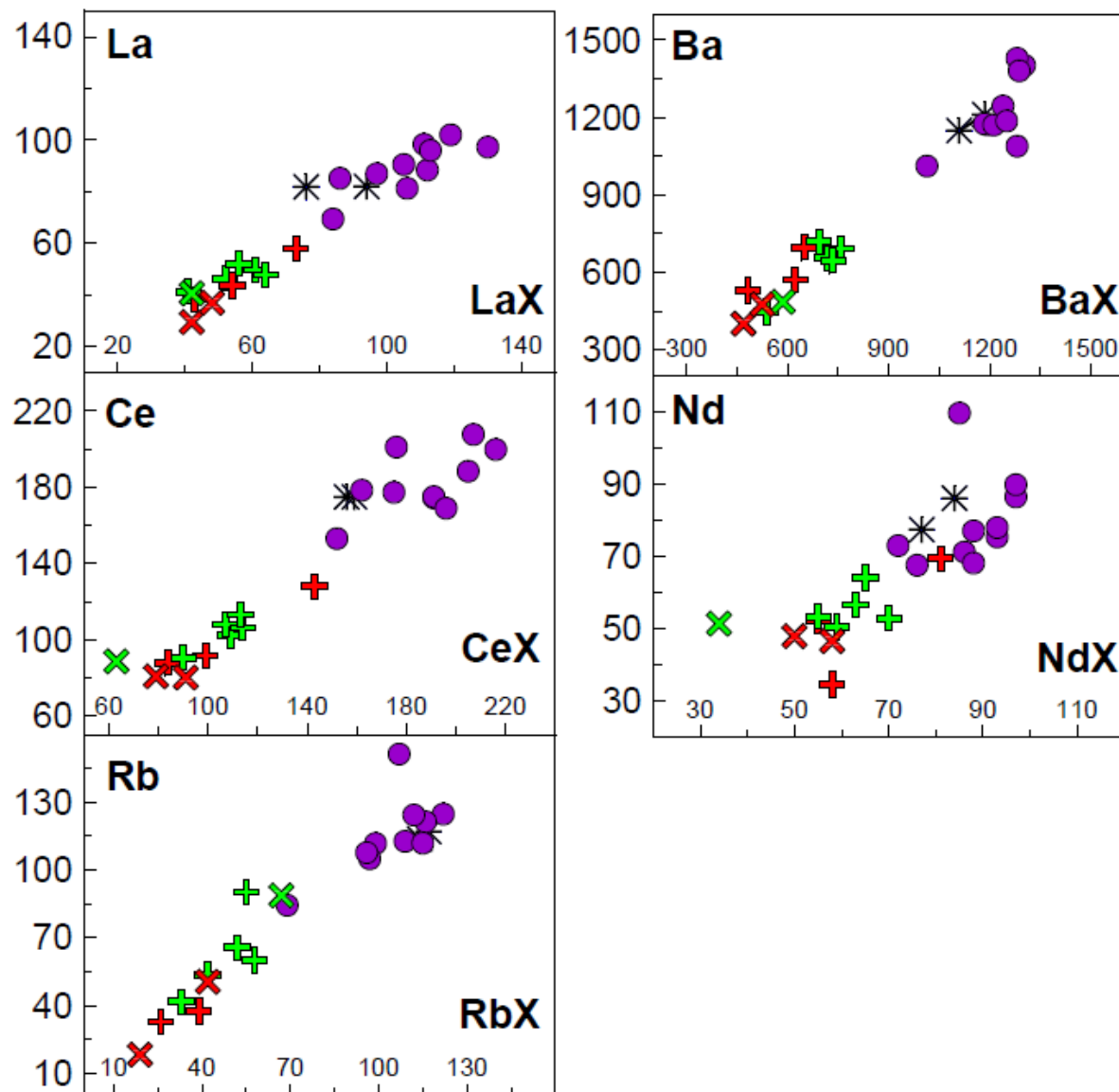


Figura 2: Comparação de valores obtidos por meio de ativação neutrônica em comparação com fluorescência de raios X. Símbolos: “X” = SiO₂ ≤ 52%; cruz = 52% < SiO₂ ≤ 55%; círculo roxo = 55% < SiO₂ ≤ 63%; estrela azul = SiO₂ > 63%. Cores: vermelho = Ti/Y > 500; verde = Ti/Y < 500. As concentrações estão em µg.

3.3. Comparação com os Derrames da PMP

Como mencionado anteriormente, o conjunto de amostras estudado pertence ao Enxame de Diques da Serra do Mar, e o objetivo da determinação dos elementos traço por meio da ativação com nêutrons é a comparação destes com os litotipos identificados na Província Magmática do Paraná. Com os dados obtidos foi possível construir diagramas multielementares, os quais têm por objetivo fornecer informações sobre as características geoquímicas da fonte mantélica, bem como de investigar os processos de diferenciação magmática. A maneira mais usual de realizar esta comparação é através da normalização por um padrão determinado, sendo os mais comuns os condritos, o manto primitivo e MORB (Mid-Ocean Ridge Basalt). Para tal, os dados foram normalizados em relação ao condrito C1, apresentado na figura 3, e ao manto primitivo, apresentado na figura 4 [10].

3.3.1. Elementos terras raras

Ao observar o diagrama de elementos terras raras (ETR), normalizados para condritos, observa-se uma leve diferença entre os dois grupos de diques básicos e também entre os diques intermediários e ácidos. Esta diferença fica mais evidente ao se comparar os valores de La/Yb normalizados, representados na figura 3 como $(La/Yb)_n$. Este índice, que está ligado ao grau de inclinação da curva, mostra a relação entre os ETR leves e pesados, e a tendência é que haja aumento dessa razão conforme a diferenciação aumenta.

As rochas mais diferenciadas tendem a apresentar este comportamento porque os ETR leves possuem maior raio iônico e são os últimos a entrar no retículo cristalino dos minerais formadores das rochas ígneas.

Além disso, fica claro que existe uma tendência à diminuição da razão Eu/Eu^* com o aumento de SiO_2 . O Eu é um elemento que pode ter valência 2+ e 3+ na natureza, sendo o Eu^{2+} um substituto do Ca no plagioclásio, um dos minerais constituintes dessas rochas. Isso significa que anomalias negativas de Eu/Eu^* denotam alto grau de fracionamento de plagioclásio, pois este incorporou Eu em sua estrutura cristalina. Isto confirma os resultados observados nos diagramas de ETR dos diferentes tipos de diques investigados.

3.3.2. Diagramas multielementares (spider)

Os diagramas multielementares confirmam a grande semelhança que o primeiro grupo de basaltos tem com os derrames Urubici, porém uma das amostras apresentou uma razão normalizada Rb/Ba (em relação ao manto primitivo) > 1 , o que difere das rochas Urubici, sendo este um forte indicativo de que houve contaminação crustal no processo de gênese dessa rocha. No caso do segundo grupo de basaltos, que não possuem equivalente efusivo na PMP, observa-se de maneira ainda mais abrangente este efeito, uma vez que apenas um dos litotipos não apresenta Rb/Ba (normalizado) > 1 . Ao comparar os teores de outros elementos muito abundantes na crosta continental, como U, Th e K, nota-se que a diferença em relação ao padrão apresentado pelos derrames Urubici é também uma forte evidência que houve contaminação crustal nesses diques. Este efeito é mascarado no caso das intermediárias e ácidas, pois elas possuem naturalmente maiores concentrações desses elementos incompatíveis, que, por possuírem grande raio iônico, entram somente nas fases minerais dos magmas mais evoluídos.

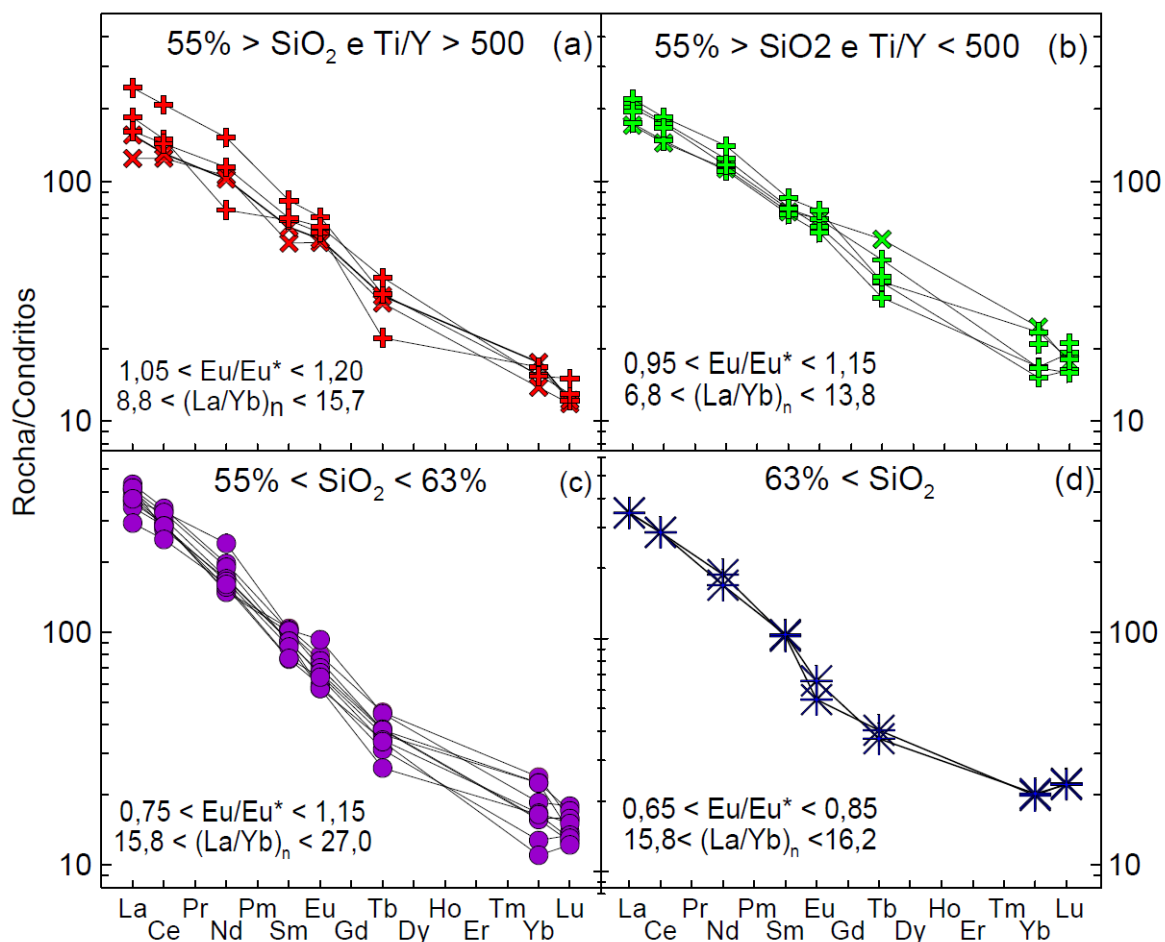


Figura 3: Diagramas de elementos terras raras normalizados em relação aos condritos [10] dos diques analisados. (a) representa as rochas básicas que apresentam semelhança com os derrames Urubici; (b) representa as rochas básicas que não apresentam equivalente vulcânico na PMP; (c) representa as rochas intermediárias; (d) representa as rochas ácidas.

No norte da Bacia do Paraná não há ocorrência de derrames com composição intermediária, portanto não há equivalentes vulcânicos para realizar a comparação. Por este motivo foram utilizadas as vulcânicas ácidas do norte da PMP, denominadas de Chapecó tipo Ourinhos, as quais sofreram contaminação crustal e são encontradas no limite entre os estados de São Paulo e Paraná. Com esta análise foi possível observar que, apesar de haver semelhanças entre elas, existe um enriquecimento de Sr, P e Ti, e um empobrecimento de U e ETR pesados nos diques.

Já ao comparar Ourinhos com o grupo dos diques ácidos é notória a forte semelhança entre os dois, sendo a única diferença o empobrecimento de ETR pesados, o que pode ser explicado pelo fracionamento de zircão, um dos minerais que pode estar presente nessas rochas, entretanto, isto ainda precisa ser melhor investigado. Tanto os diques ácidos quanto os intermediários possuem as razões Rb/Ba normalizadas com menor magnitude do que os diques básicos, mas isso não é necessariamente um indicador de menor contaminação crustal, já que a ocorrência desse processo é mais evidente quanto maior for o contraste entre as concentrações dos elementos no magma e no contaminante.

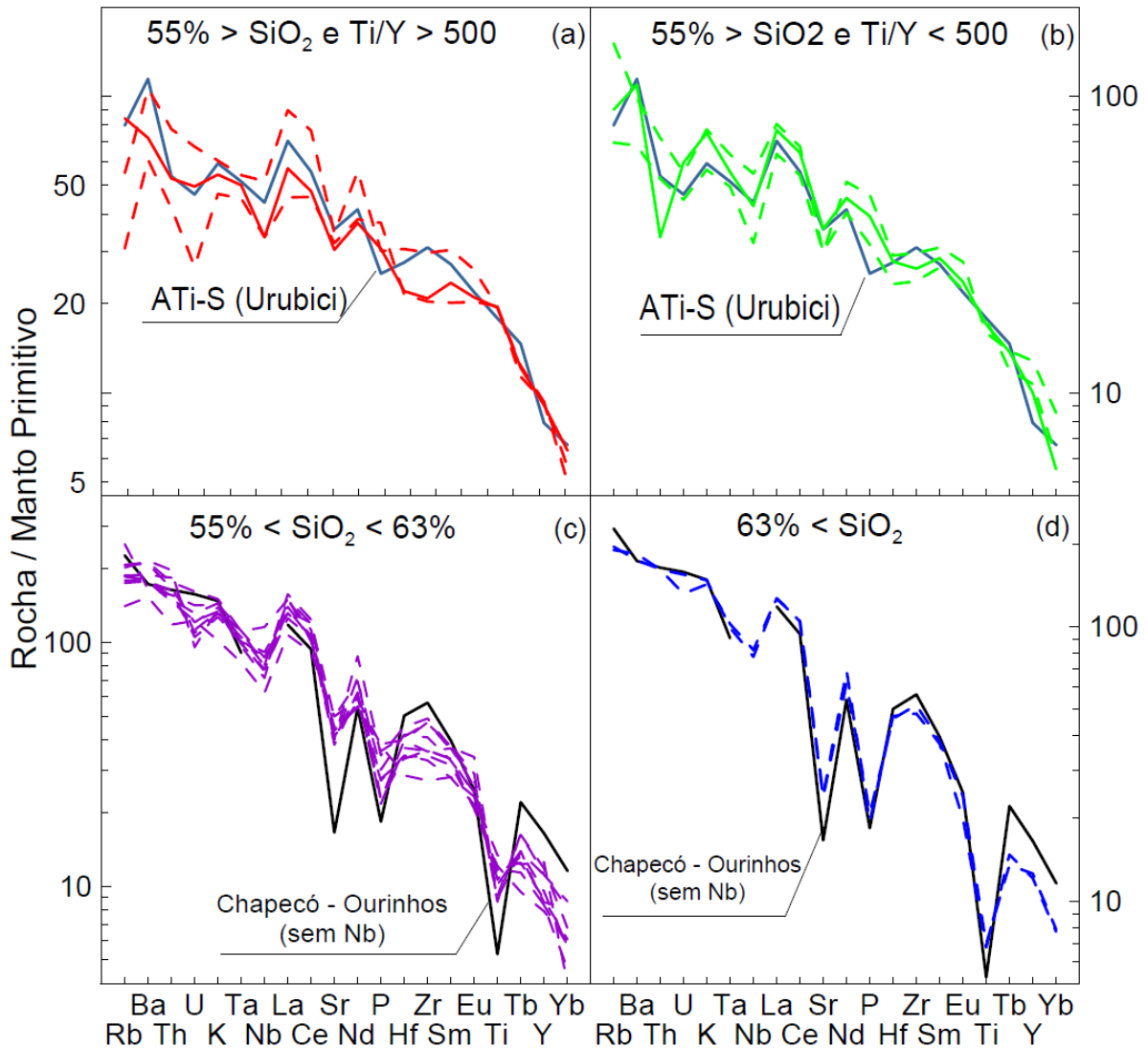


Figura 4: Diagramas multielementares normalizados em relação ao manto primitivo [10]. (a) linhas pontilhadas vermelhas correspondem às rochas representativas do grupo de diques básicos que apresentam semelhança com os derrames Urubici; linha contínua vermelha é a rocha B1109, a qual é a única que apresenta Rb/Ba normalizado > 1 ; cor azul representa os derrames Urubici; (b) linhas pontilhadas verdes são as rochas representativas do grupo de diques básicos que não apresentam equivalente vulcânico na PMP; linha contínua verde é a amostra RJ-7521, a qual é a única que apresenta Rb/Ba normalizado < 1 ; cor azul representa os derrames Urubici; (c) linhas pontilhadas roxas representam o grupo de diques intermediários; linha contínua preta corresponde às vulcânicas de ácidas Chapecó tipo Ourinhos; (d) linha pontilhada azul representa o grupo de diques ácidos; linha contínua preta representa as ácidas Chapecó tipo Ourinhos.

4. CONCLUSÕES

O método de ativação de nêutrons térmicos e epitérmicos se mostrou eficaz para determinação das concentrações de elementos menores e traços. A precisão e a exatidão

obtidas foram, respectivamente, da ordem de 10% e 9% para os elementos analisados, com poucas exceções. Os elementos determinados por esta técnica foram: La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Th, U, Rb, Ta, Ba, Hf, Cs, Sc e Co.

Todos os diques básicos investigados possuem $TiO_2 > 3\%$ e parte deles apresenta características geoquímicas semelhantes aos derrames Urubici. No grupo de diques básicos que não apresentam equivalente vulcânico na PMP, a maioria das amostras apresentou razão Rb/Ba, normalizada em relação ao manto primitivo, maior que 1, o que mostra que a gênese envolveu processos de cristalização fracionada com assimilação crustal. Além disso, comparando-se os diques intermediários e ácidos com as vulcânicas Chapecó tipo Ourinhos, notou-se o empobrecimento de ETR pesados nas intrusivas, o que poderia ser resultante de fracionamento de zircão, mas que precisa ainda ser melhor investigado.

AGRADECIMENTOS

À Regina Beck Ticianelli pelas sugestões e ajuda na preparação, irradiação e contagem das amostras. Ao CNPq/PIBIC pela bolsa concedida e à FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

1. Frank, H. T.; Gomes, M.E.B.; Formoso, M. L. L. "Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation - Paraná Basin, South." *Pesquisas em Geociências*, **36(1)**, pp. 49-57 (2009).
2. Bellieni, G.; Comin-Chiaramonti, P.; Marques, L.S.; Melfi, A.J; Piccirillo, E.M.; Nardy, A.J.R.; Roisenberg, A. "High- and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin." *N. Jh. Miner. Ahh.*, **150**, pp. 273-306 (1984).
3. Peate, D.W.; Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. "Chemical stratigraphy of the Paraná lavas, South America: classification of magma types and their spatial distribution." *Bulletin of Volcanology*, **55**, pp. 119-139 (1992).
4. Marques, L.S. & Ernesto, M. "O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná." In: "Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida". Mantesso Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.R., Brito Neves, B.B. (eds.), Beca Produções Culturais, São Paulo, pp. 245-263 (2004).
5. Turner, S.; Regelous, M.; Kelley, S.; Hawkesworth, C. & Mantovani, M. "Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology." *Earth and Planetary Science Letters*, **121**, pp. 333-348 (1994).
6. Marques, L.S. "Geoquímica de diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná." *Tese de Livre Docência*, Departamento de Geofísica, IAG-USP, pp. 86 (2001).
7. Marques, L.S.; Babinski, M. & Ruiz I.R. "Lead Isotopes of Early Cretaceous Coastal Dykes of Paraná Magmatic Province (Florianópolis Swarm): Preliminary Results." *IV South American Symposium on Isotope Geology*, Salvador, Brazil, August 24-27, Short Paper, CD-ROM. (2003).

8. Bellieni, G.; Montes-Laurar, C. R.; De Min, A.; Piccirillo, E. M.; Cavazzini, G.; Melfi A. J.; Pacca, I. G. "Early and late Cretaceous magmatism from São Sebastião Island (SE - Brazil): Geochemistry and Petrology." *Geochim. Brasil.*, **4(1)**, pp. 59-83.(1990).
9. Govindaraju, K. "Compilation of working values and sample description for 383 geostandars." *Geostand. Newsl.*, **18(special issue)**, pp. 1-158.(1994).
10. McDonough, W.F. and Sun, S.-S. "Composition of the Earth." *Chemical Geology*, **120**, pp. 223-253. doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.(1995).