

# DETERMINAÇÃO DE TERRAS RARAS, U, TH E OUTROS ELEMENTOS TRAÇOS EM DIQUES MESOZÓICOS DO ESPINHAÇO MERIDIONAL (MG): APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Josiane L. Diniz<sup>1(a)</sup>, Leila S. Marques<sup>1(b)</sup> e Ana Maria G. Figueiredo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Geofísica - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas  
Universidade de São Paulo  
Rua do Matão, 1226,  
Cidade Universitária – Butantã  
05508-900 São Paulo, SP  
josiluzia@yahoo.com.br <sup>(a)</sup>; leila@iag.usp.br <sup>(b)</sup>

<sup>2</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN)  
Centro do Reator de Pesquisa (CRPq)  
Av. Lineu Prestes, 2242  
Cidade Universitária – Butantã  
São Paulo, SP  
grafigue@curiango.ipen.br

## RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados da determinação das concentrações de terras raras e outros elementos traços em diques mesozóicos do Enxame do Espinhaço Meridional, localizado no Estado de Minas Gerais, os quais estão relacionados com a grande atividade ígnea intrusiva e extrusiva que originou a Província Magmática do Paraná. Os diques investigados são quimicamente classificados como basaltos toleíticos e apresentam forte enriquecimento de elementos terras raras leves em relação aos pesados, com  $(La/Lu)_N$  variando entre 7,3 e 13,0, e possuem tanto anomalias positivas como negativas de európio ( $Eu/Eu^*$  entre 0,86 e 1,26). Os padrões de abundância de elementos incompatíveis mostram um enriquecimento acentuado daqueles fortemente incompatíveis (Rb, Ba, Th e U) em relação àqueles que possuem maior grau de compatibilidade (Tb, Y e Yb), que entram com maior facilidade no retículo cristalino dos minerais envolvidos na gênese dessas rochas. Os padrões de elementos incompatíveis e de elementos terras raras mostram que os diques apresentam certa variabilidade composicional, podendo ser reconhecidos dois grupos, sendo um deles caracterizado por possuir concentrações acentuadamente maiores de Rb, Ba, Th, U, K, Ta, Nb, La, Ce e Sr. Todos os diques analisados possuem alto teor de titânio ( $TiO_2 > 3\%$ ) e apresentam características geoquímicas muito semelhantes às dos derrames com alto titânio que ocorrem somente na região sul (latitude maior do que  $26^\circ S$ ) da província, sugerindo grandes heterogeneidades no manto litosférico subcontinental que originou essas rochas.

## 1. INTRODUÇÃO

A Província Magmática do Paraná constitui uma das maiores manifestações de basaltos continentais do mundo. Este magmatismo precedeu a separação continental América do Sul - África, ocorrendo na forma de intenso vulcanismo na Bacia do Paraná, associado a uma expressiva atividade ígnea de caráter intrusivo, representada por soleiras e enxames de diques [1, 2, 3]. Embora muitos estudos tenham sido realizados nessa província não há ainda

consenso sobre a seqüência dos processos tectônicos envolvidos, como também sobre a participação de diferentes componentes mantélicos.

Este trabalho tem como principal objetivo determinar as concentrações de terras raras, U, Th e outros elementos traços incompatíveis (Ta, Hf, Ba, Rb e Cs), em diques mesozóicos da Província Magmática do Paraná que ocorrem no Espinhaço Meridional (MG). Uma vez que esses elementos são excelentes indicadores dos processos físico-químicos que atuaram na evolução magmática, servindo também para investigar a natureza das fontes que por fusão parcial geram os magmas, os dados auxiliarão na obtenção de informações acerca da origem desses diques e também na melhor compreensão da gênese da província. Para a determinação desses elementos, está sendo empregada a técnica de ativação com nêutrons térmicos e epitérmicos, seguida de espectrometria gama de alta resolução.

## **2. CONTEXTO GEOLÓGICO**

Na região do Espinhaço Meridional existem várias estruturas do Proterozóico Inferior e Superior, as quais foram metamorfasadas durante a Orogênese Brasileira. Porém, existem manifestações mais recentes de magmatismo na região, particularmente, a intrusão de um enxame de diques máficos no Mesozóico (Enxame do Espinhaço Meridional). Estes corpos intrusivos possuem espessuras que variam de 5 a 10 m e têm direção preferencial N-NW, ocorrendo subordinadamente direções NW-N e E-W.

Os diques são de composição básica, apresentando como mineralogia essencial plagioclásios, piroxênios e/ou olivina e óxidos de Fe-Ti. Em algumas rochas, estruturas vesiculares microscópicas são encontradas, decorrentes de bolhas de gases do magma, e eventualmente preenchidas com quartzo e/ou feldspato [4].

A determinação da idade dos diques pelo método K-Ar [4], associada ao fato de não haver nenhum tipo de metamorfismo destas rochas, mostram claramente que o episódio de colocação ocorreu bem posteriormente à Orogênese Brasileira, podendo representar as primeiras tentativas da fragmentação continental que resultou na separação Brasil-África.

## **3. METODOLOGIA**

A metodologia empregada neste trabalho é a de ativação neutrônica seguida de espectrometria gama de alta resolução, que permite a determinação da concentração dos elementos traços: terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb e Lu) e Ba, Rb, Ta, Th, U, Hf, Cs, Sc e Co.

As medidas por ativação neutrônica requerem material finamente pulverizado. Para isso, as amostras são britadas em almofariz de ferro, com martelo também de ferro, até atingirem um tamanho de aproximadamente 3 a 5 mm, eliminando-se as partes alteradas e serradas. A seguir os fragmentos são lavados em água destilada e, após secagem em estufa, pulverizados em moinho mecânico de ágata até passarem totalmente por uma peneira de aço inoxidável de peneira de 100 mesh (abertura de 0,149 mm). Como a medida efetuada envolve a

determinação de concentrações muito pequenas (dezenas ou frações de  $\mu\text{g/g}$ ), há a necessidade de constante descontaminação dos materiais utilizados, para que não haja nenhum elemento estranho à amostra. A utilização da ágata para a moagem das amostras é essencial para que não haja contaminação, uma vez que é composta basicamente por sílica.

Após a moagem, cada amostra deve ser homogeneizada para garantir a representatividade, pois se utiliza apenas uma pequena alíquota para a ativação (cerca de 100 mg). A homogeneização é importante, pois no processo de peneiramento pode haver fracionamento da amostra, já que os minerais com maior dureza acabam restando nas fases finais de moagem. O processo de homogeneização consiste em espalhar a amostra em uma folha de papel e levantar alternadamente as pontas por diversas vezes, repetindo-se esse procedimento por cerca de 5 a 10 minutos.

### 3.1 Ativação Neutrônica

A ativação neutrônica é uma técnica que consiste em utilizar um fluxo de nêutrons que interagem com os núcleos de elementos químicos contidos em um material, deixando-os instáveis. Para atingirem a estabilidade esses núcleos emitem partículas e/ou radiação eletromagnética. Esse método permite determinar concentrações de vários elementos, independente da forma química em que se encontram na amostra. Diferentes reações podem ocorrer dependendo da energia dos nêutrons de bombardeio e do núcleo atingido.

As reações mais comuns são:



No caso da análise por ativação com nêutrons, a reação nuclear mais utilizada é a do tipo  $(n, \gamma)$ . Cada elemento é determinado de acordo com sua energia característica da emissão gama do radioisótopo formado, sendo que alguns deles são determinados por meio de mais de um pico de energia. A energia do nêutron incidente é um fator determinante para a análise por ativação com nêutrons.

#### 3.1.1. Ativação com nêutrons epitérmicos

Esse tipo de ativação é assim chamado por ser realizada apenas com nêutrons epitérmicos ( $1 \text{ keV} > E > 0,025 \text{ keV}$ ). Para tal procedimento utiliza-se um absorvedor de nêutrons de baixa energia, ou seja, protege-se o material a ser analisado com um elemento químico que possua alta seção de choque, como, por exemplo, o cádmio.

Cada amostra é pesada em um pequeno envelope de alumínio comercial, identificada, fechada e colocada em um invólucro de alumínio em formato de cilindro, revestido internamente por uma folha de cádmio, que é encaminhado para o reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP, onde é selado para não haver a entrada de água da piscina. As amostras recebem um fluxo de nêutrons  $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , durante 24 horas. Após a irradiação, as amostras são abertas em local apropriado e o conteúdo de cada envelope de papel alumínio é

passado para uma cápsula de polietileno, sendo a massa de cada alíquota medida com precisão, em balança analítica.

São feitas duas séries de medidas da radiação gama induzida, com intervalo de uma semana entre elas, sendo que a duração das contagens é de 4000 s, determinando-se um grupo diferente de elementos em cada uma delas. Na primeira série de medidas são determinados os elementos: Sm ( $^{153}\text{Sm}$ ; 103 keV), U ( $^{239}\text{Np}$ ; 277,6 keV), Th ( $^{233}\text{Pa}$ ; 312 keV) e La ( $^{140}\text{La}$ ; 328, 487 e 1596 keV). Na segunda série são determinados os elementos Ce ( $^{141}\text{Ce}$ ; 145 keV), Th ( $^{233}\text{Pa}$ ; 312 keV), Hf ( $^{181}\text{Hf}$ ; 482 keV), Ba ( $^{131}\text{Ba}$ ; 496 keV), Cs ( $^{134}\text{Cs}$ ; 796 keV), Tb ( $^{160}\text{Tb}$ ; 879 keV), Sc ( $^{46}\text{Sc}$ ; 889 keV), Rb ( $^{86}\text{Rb}$ ; 1076 keV), Ta ( $^{182}\text{Ta}$ ; 1188 e 1221 keV) e Co ( $^{60}\text{Co}$ ; 1332 keV).

### **3.1.2. Ativação com nêutrons térmicos**

A ativação com nêutrons térmicos consiste de uma irradiação realizada apenas com nêutrons de baixa energia, ou seja, lentos ( $E \cong 0,025\text{keV}$ ). Para isso, não é necessário qualquer tipo de absorvedor, porém o tempo de exposição aos nêutrons é menor do que na ativação com nêutrons epitérmicos. O procedimento empregado é o seguinte: cada amostra é pesada em um pequeno saquinho de polietileno, selada, embrulhada em papel alumínio comercial e colocada em um invólucro cilíndrico de alumínio. O invólucro é encaminhado ao reator IEA-R1 e a amostra recebe um fluxo de nêutrons  $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  durante 8 horas, e após irradiadas, as amostras são colocadas em um pequeno recipiente de metal em formato achatado e circular e presas com fita adesiva, mantendo-se a mesma geometria de contagem.

Diferentemente da ativação com nêutrons epitérmicos, na ativação com nêutrons térmicos é realizada apenas uma contagem, durante 4000 s, sendo determinados os elementos Nd ( $^{147}\text{Nd}$ ; 91 e 531 keV), Yb ( $^{169}\text{Yb}$ ; 177 e 197,8 keV -  $^{175}\text{Yb}$ ; 396 keV), Lu ( $^{177}\text{Lu}$ ; 208 keV), La ( $^{140}\text{La}$ ; 328, 487 e 1596 keV) e Eu ( $^{152}\text{Eu}$ ; 1408 keV).

## **3.2 Materiais Geológicos de Referência**

No método de ativação com nêutrons, materiais de referência são utilizados a fim de se fazer uma comparação entre as atividades gama, de cada radioisótopo de interesse, obtidas na medida da amostra e do padrão. Assim, é possível determinar a concentração de cada amostra por uma regra de três, com a correção para o tempo de decaimento entre a contagem de cada amostra e do padrão. Na preparação das alíquotas para a irradiação, as amostras devem ser intercaladas entre os padrões e todas devem estar bem juntas para que recebam aproximadamente o mesmo fluxo de nêutrons.

Os materiais de referência utilizados neste trabalho são padrões geológicos já pulverizados que possuem concentrações certificadas. Cada material de referência é escolhido de acordo com o tipo de rocha a ser estudada. Neste estudo foram utilizados o basalto BE-N (IWG-GIT), o granito GS-N (ANRT) e o basalto BCR-1 (USGS), por serem silicatos e possuírem características semelhantes às dos diabásios analisados.

## **3.3 Espectrômetro de raios gama utilizado**

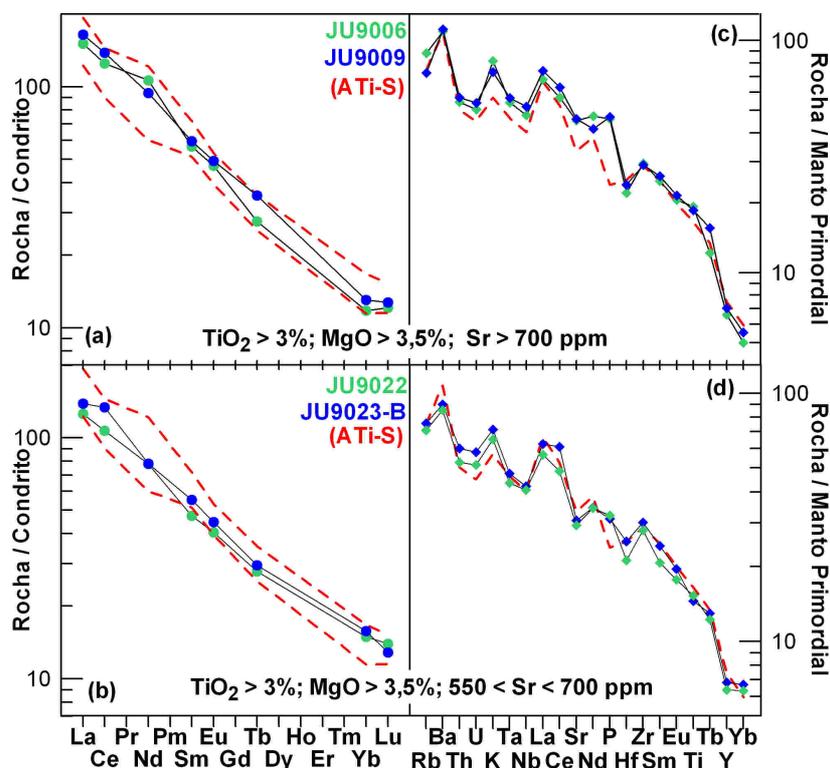
O espectrômetro de raios gama utilizado consistiu de um detector de Ge hiperpuro, que é um semicondutor com a capacidade de discriminar fótons de diferentes energias, com resolução

de 1,90 keV para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$  e eficiência relativa de 20%, ligado a um analisador multicanal e eletrônica associada. O detector está inserido dentro de uma blindagem de chumbo necessária para minimizar a radiação de fundo do ambiente. Nas contagens utiliza-se um suporte que possibilita escolher a distância entre a amostra e o detector, a fim de se atenuar efeitos secundários de detecção como soma e empilhamento, causados pelas transições gama mais intensas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Elementos terras raras

Para verificar o comportamento dos elementos terras raras nas amostras, as concentrações determinadas foram normalizadas em relação àquelas dos meteoritos condriticos, as quais representam a composição global da Terra. Os padrões de terras raras assim obtidos (Fig. 1 a, b) mostram um forte enriquecimento de terras raras leves em relação aos pesados, com razões  $(\text{La}/\text{Lu})_N$  variando de 7,3 a 13,0, e leves anomalias positivas ou negativas de Eu, cujas razões  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  situam-se entre 0,87 a 1,26. Conforme pode ser observado na Fig. 1 (a,b), nota-se que os padrões de terras raras são bastante semelhantes aos dos derrames basálticos com alto titânio (ATi-S;  $\text{TiO}_2 > 3\%$ ) que ocorrem na região sul da Província Magmática do Paraná.



**Figura 1. Padrões de abundância de elementos terras raras (a,b) e de incompatíveis (c,d), normalizados em relação aos condritos e ao manto primordial, respectivamente.**

## 4.2 Outros elementos incompatíveis

Com o objetivo de obter informações sobre o comportamento dos elementos incompatíveis nas amostras, foram efetuados diagramas das concentrações obtidas normalizadas por aquelas do manto primordial. Os padrões de abundância de elementos incompatíveis (Fig. 1 c, d) mostram um enriquecimento acentuado daqueles fortemente incompatíveis (Rb, Ba, Th e U) em relação aos que possuem maior grau de compatibilidade (Tb, Y e Yb), que entram com maior facilidade no retículo cristalino dos minerais envolvidos na gênese dessas rochas.

Tanto os padrões de elementos incompatíveis, como os de elementos terras raras mostram que os diques investigados apresentam certa variabilidade composicional, sendo reconhecidos dois grupos com diferentes concentrações de elementos traços fortemente incompatíveis. O primeiro caracterizado por possuir concentrações acentuadamente maiores de Rb, Ba, Th, U, K, Ta, Nb, La, Ce e Sr (Fig. 1 a, c) e relação ao outro (Fig. 1 b, d). De modo geral, observa-se também que os padrões de abundância de elementos incompatíveis são similares aos dos derrames ATi-S da Bacia do Paraná.

## 5. CONCLUSÕES

A forte semelhança das características geoquímicas dos diques do Espinhaço Meridional com os derrames com alto titânio do sul da Província Magmática do Paraná sugere uma maior complexidade quanto à localização de grandes heterogeneidades existentes no manto litosférico subcontinental, que por fusão parcial gerou essas rochas, pois até então os litotipos basálticos ATi-S só haviam sido identificados em áreas restritas da província e em latitudes maiores do que 26°S.

## 6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem aos Drs. Angelo de Min e Alberto Rosset, pelas análises de elementos maiores e de alguns traços determinados por fluorescência de raios X e às técnicas Regina Ticianelli e Silvia Nicolai pelo auxílio nos procedimentos analíticos relacionados à ativação neutrônica. A primeira autora agradece ao CNPq pela bolsa PIBIC.

## 7. REFERÊNCIAS

1. E. M. Piccirillo & A. J. Melfi, *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. IAG-USP, São Paulo, Brasil (1988).
2. D.W. Peate, "The Paraná-Etendeka Province", *Large Igneous Provinces*. American Geophysical Union Geophysical Monograph Series, **100**: pp. 217-245 (1997).
3. L. S. Marques & M. Ernesto, "O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná", *Geologia do continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, ed. Beca, São Paulo, Brasil (2004).
4. T.M. Dossin, I.A. Dossin, J. Charvet; M.G. Bonhomme. "K-Ar Chronology of a mesozoic dike swarm from southern Espinhaço Region (SE Brazil)". *J. South Amer. Earth Sci.*, **8**, pp.47-53 (1995).