

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, TH E OUTROS ELEMENTOS TRAÇO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA ESTUDO DAS ROCHAS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ

Leila S. Marques¹, Ana Maria G. Figueiredo²

¹Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas- USP
Rua do Matão, 1228
05508-000 São Paulo – SP
leila.marques@usp.br

² Centro do Reator de Pesquisas – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo – SP

RESUMO

Apresentam-se os resultados de uma colaboração de mais de trinta anos entre o grupo de Geotermia e Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP e o Laboratório de Análise por Ativação com

Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, para o estudo de diferentes amostras de rochas extrusivas e intrusivas da Província Magmática do Paraná (PMP), utilizando a Análise por Ativação com Nêutrons como técnica analítica. Estes estudos contribuíram muito para o conhecimento dos processos petrogenéticos envolvidos nesse importante magmatismo, e foram essenciais para o entendimento do processo de separação América do Sul- África. Esta frutífera colaboração resultou em trabalhos publicados em revistas nacionais e internacionais, e na formação de alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado.

1. INTRODUÇÃO

A ruptura de continentes está geralmente associada a expressivos processos vulcânicos que modificam a estrutura e composição química da litosfera continental. Há vários registros, muito bem documentados, desses eventos, os quais originaram grandes províncias ígneas, que são caracterizadas por: a) cobrir com lava grandes áreas (superiores a $5 \times 10^4 \text{ km}^2$); b) apresentar enorme volume de rochas extrusivas (geralmente basálticas) (acima de $1 \times 10^5 \text{ km}^3$); c) ter altas taxas de efusão, com duração de máximo 50 Ma (mais frequentemente inferiores a 5 Ma) e d) apresentar atividade de natureza intrusiva associada, que pode ser na forma de soleiras e/ou de enxames de diques máficos.

O estudo de províncias de basaltos continentais, bem como dos processos geodinâmicos que originaram essas manifestações, tem sido tema intensamente debatido na literatura nacional e internacional. Como resultado dessas investigações, foram propostos diferentes modelos para explicar a origem dessas províncias, sendo que até o presente momento não existe um consenso sobre a sequência dos processos tectônicos e sua associação à ocorrência de zonas de fraqueza na litosfera e à presença de grandes anomalias térmicas (plumas mantélicas). A participação de diferentes componentes mantélicos (litosféricos e/ou astenosféricos) no magmatismo é ainda um assunto de grande discussão na literatura recente.

Nesse contexto, a Província Magmática do Paraná (PMP) é muito importante por constituir uma das maiores manifestações de basaltos continentais do mundo. Esse magmatismo precedeu a separação continental América do Sul – África, ocorrendo na forma de intenso vulcanismo na Bacia do Paraná (volume da ordem de 700.000 km^3), associado a uma expressiva atividade ígnea de caráter intrusivo, representada por soleiras, que se situam principalmente na parte nordeste da província, e pelos enxames de diques do Arco de Ponta Grossa, de Florianópolis (Ilha de Santa Catarina e área continental adjacente), do Espinhaço Meridional (MG) e da Serra do Mar (Vale do Paraíba e região costeira dos Estados de São Paulo e

Rio de Janeiro [por exemplo, 1-7]. Embora muitos estudos tenham sido realizados na PMP, existe ainda uma grande controvérsia sobre os processos envolvidos na gênese dessas rochas.

Os Elementos Terras Raras (ETR) e outros traço incompatíveis, como U, Th, Ta e Hf, servem como importantes traçadores dos processos atuantes durante a geração e evolução dos magmas. A Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA) tem sido usada como uma ponderosa ferramenta nesses estudos, devido à sua alta exatidão e precisão na determinação desses elementos, permitindo a análise de concentrações da ordem de mg kg^{-1} a ng kg^{-1} , sem necessidade de ataque químico da amostra.

Este trabalho tem por objetivo apresentar o resultado de uma colaboração de mais de 30 anos entre o grupo de Geotermia e Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP e o Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN-CNEN/SP, utilizando a técnica de Análise por Ativação com Nêutrons para a análise de diferentes amostras de rochas extrusivas e intrusivas da PMP. Estes estudos contribuíram muito para o conhecimento dos processos petrogenéticos envolvidos nesse importante magmatismo. Esta frutífera colaboração resultou em trabalhos publicados em revistas nacionais e internacionais, e na formação de alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado.

2. METODOLOGIAS ANALÍTICAS

A metodologia de análise por ativação requer amostras pulverizadas a uma granulometria inferior a 100 mesh. O processo de moagem, que é uma etapa bastante cuidadosa para evitar processos de contaminação da amostra, foi sempre realizado na sala de preparação de amostras do Laboratório de Geofísica Nuclear do Departamento de Geofísica, utilizando um moinho de ágata mecânico e peneiras de aço inoxidável para o controle da granulometria.

Para a irradiação, cerca de 100 mg de cada amostra pulverizada foi acondicionada em envelopes de papel alumínio comercial ou em cápsulas de polietileno. Materiais de referência geológicos internacionais certificados foram utilizados como padrão para os cálculos de concentração por meio de análises comparativas. As alíquotas, consistindo de amostras e padrões, foram submetidas à irradiação sob um fluxo da ordem de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por períodos que variaram de 16 (ativação térmica) a 24 (ativação epitérmica) horas.

As medidas da atividade gama induzida foram iniciadas cerca de cinco dias após o término da ativação, sendo que a duração de cada contagem variou

entre 50 e 200 minutos. Para a determinação dos elementos traço anteriormente citados, foi necessário efetuar pelo menos três séries de medidas, duas delas em alíquotas ativadas com nêutrons epitérmicos e uma naquelas irradiadas com nêutrons térmicos.

3. HISTÓRICO E PRINCIPAIS RESULTADOS ALCANÇADOS

Conforme mencionado, as primeiras pesquisas realizadas na PMP através da cooperação científica entre o IAG e o IPEN foram iniciadas no início da década de 1980, sendo que até então a província tinha sido muito pouco investigada. Por causa dessa parceria, no âmbito de dois projetos de mestrado [8,9], foi possível determinar as concentrações de ETR e outros elementos traço nos derrames da PMP, algo inédito naquela época, já que esse tipo de análise só era realizado no exterior. Os resultados desses trabalhos foram apresentados em vários congressos nacionais e internacionais e também publicados em dois periódicos de grande relevância na área [10,11].

Entre meados da década de 1980 e início da década de 1990, os estudos dos derrames da PMP se intensificaram, sendo que a determinação de terras raras e outros elementos incompatíveis foram fundamentais para verificar que as rochas são divididas em diferentes grupos (magmas-tipo), os quais não ocorrem de modo aleatório na província. A região norte da PMP é caracterizada pela presença de basaltos com concentrações relativamente altas de TiO_2 ($> 2\%$), P_2O_5 , terras raras leves e alguns outros elementos traço incompatíveis (Ba, Rb, U, Th, Ta e Hf). Associadas a esses basaltos ocorrem, de modo bem subordinado, rochas ácidas que são denominadas como tipo Chapecó. A região sul é dominada por basaltos e andesitos basálticos com teores relativamente baixos de TiO_2 ($> 2\%$), P_2O_5 e elementos traço incompatíveis (incluindo terras raras leves), os quais são associados em campo a rochas ácidas denominadas do tipo Palmas. Essa provincialidade geoquímica foi atribuída a grandes heterogeneidades no manto litosférico subcontinental.

Os dados ainda mostraram que, contrariamente ao observado nos derrames da região norte, as rochas básicas, intermediárias e ácidas Palmas sofreram processos significativos de contaminação crustal, evidenciados pelas maiores concentrações de elementos fortemente incompatíveis, como terras raras leves, U, Th e Ta. Esse estudo resultou em uma tese de doutorado [12], publicação de um capítulo de livro [13] e publicação de resumos vários em anais de congressos.

Paralelamente ao estudo da PMP foram realizados trabalhos de determinação de vários elementos traço em diferentes materiais geológicos de referência, como o basalto BB-1 e granitos GB-1 e GS-N, que resultaram em várias apresentações em eventos científicos realizados no Brasil e no exterior (com publicações de resumos e resumos expandidos), como também publicações em periódicos nacionais e internacionais [14-16].

A partir da década de 1990 as pesquisas foram ampliadas, passando a abranger as rochas intrusivas da PMP, que ocorrem como soleiras nos Estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná, cujo estudo foi realizado no âmbito de duas dissertações de mestrado [17,18], com a publicação de vários resumos em anais de eventos científicos. O estudo das rochas das soleiras de São Paulo e Minas Gerais revelou grande semelhança com os derrames que também ocorrem na mesma região e que a cristalização fracionada foi o processo responsável pela variabilidade composicional observada.

Os derrames basálticos situados na borda norte-noroeste da província (SP, MG e GO), que haviam sido pouco investigados nos estudos anteriores, foram alvo de novos estudos de uma tese de doutorado [19], projetos de iniciação científica e/ou trabalhos de conclusão do curso de graduação em Geofísica [20,21] e publicações de artigos em revistas de impacto na área de Geociências [5,6]. Os resultados químicos, aliados a dados isotópicos, permitiram propor um novo modelo para a geração dos basaltos da PMP, no qual o processo de fusão ocorreu em manto afetado por metassomatismo, devido a antigos processos de subducção e fechamento de paleo-oceanos, que resultaram na amalgamação do Gondwana Ocidental.

Ainda com relação às rochas intrusivas, foram realizadas análises em rochas dos enxames de diques de Florianópolis, da Serra do Mar, cujos resultados constituíram uma tese de livre docência [4]. Análises adicionais em rochas desses dois enxames, como também naquele do Espinhaço Meridional, envolveram três alunos de graduação em projetos de iniciação científica, resultando em um trabalho de conclusão de curso [22], uma dissertação de mestrado [23], e vários resumos e resumos científicos em eventos científicos. Atualmente, uma mestranda está investigando os diques de baixo TiO₂, raros no Enxame da Serra do Mar, com ocorrência na região de Nova Friburgo (RJ).

Os resultados das análises de mais de sessenta amostras do Enxame de Florianópolis foram publicados recentemente em periódico internacional importante na área de Geociências [7] e mostraram que a grande maioria das rochas são básicas e apresentam altas concentrações de titânio (TiO₂ > 3%), com características semelhantes aos derrames do tipo Urubici. As determinações de terras

raras e outros elementos traço incompatíveis foram essenciais para mostrar, que diferentemente dos derrames, uma grande parte dos diques sofreu intenso processo de contaminação com as rochas encaixantes da crosta continental. Além disso, os dados mostram que o manto que originou essas rochas sofreu metassomatismo com componentes carbonatíticos, o que também havia sido verificado para os diques do Espinhaço Meridional.

4. CONCLUSÕES

A cooperação entre o IAG e o IPEN promoveu grande avanço no conhecimento científico da Província Magmática do Paraná, fundamental para entender como foi o processo de separação América do Sul – África, importante na exploração dos recursos minerais das bacias marginais da região sul e sudeste do Brasil.

Embora a PMP tenha sido o alvo principal dessa colaboração, cabe destacar que rochas formadas em outros ambientes geológicos foram também analisadas em projetos iniciação científica e de conclusão de curso [24]. Publicações de resumos expandidos em anais de eventos científicos e em periódicos internacionais foram também efetuadas [por exemplo, 25-28].

Além dos grandes avanços científicos proporcionados por esta longa parceria, a capacitação de recursos humanos em nível de graduação, mestrado e doutorado, em uma área ainda carente de profissionais, constitui um grande legado para a sociedade brasileira.

AGRADECIMENTOS

Fapesp, CNPq e Capes, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ALMEIDA, F. F. M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozoico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 16, n. 4, p. 325-349, 1986.
2. PICCIRILLO, E. M.; MELFI, A. J. *The mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), 1988. 600 p.

3. PEATE, D.W. The Paraná-Etendeka province. *In*: MAHONEY, J. J.; COFFIN, M. (eds.). *Large igneous provinces: continental, oceanic, and planetary food volcanism*. Washington, DC: American Geophysical Union, 1997 (Geophysical Monograph Series, v. 100, p. 217-245). Disponível em: <https://doi.org/10.1029/GM100p0217>.
4. Marques, L. S. *Geoquímica dos diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná*. 2001. 86 p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2001.
5. ROCHA-JÚNIOR, E.V.; PUCHTEL, I. S.; MARQUES, L.S. *et al.* Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters*, v. 337-338, p. 164-173, 2012.
6. ROCHA-JÚNIOR, E.V.; MARQUES, L. S.; BABINSKI, M. *et al.* Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná continental flood basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, v.46, p. 9-25, 2013.
7. Marques, L. S.; DE MIN, A.; ROCHA-JÚNIOR, E.V. *et al.* Elemental and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of the Florianópolis dyke swarm (Paraná Magmatic Province): crustal contamination and mantle source constraints. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v. 355, p. 149-164, 2018.
8. MARQUES, L. S. *Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná*. 1983. 172 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1983.
9. SOUSA, M. A. *Distribuição de elementos traços no perfil Guatá-Bom Jardim da Serra, Formação Serra Geral*. 1983. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1983.
10. ATALLA, L. T.; MANTOVANI, M. S. M.; MARQUES, L. S.; SOUSA, M. A. Determinação de Terras Raras e outros elementos traços em rochas através de análise por ativação neutrônica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 57, n. 1, p.19-33, 1985.
11. MANTOVANI, M. S.; MARQUES, L. S.; SOUSA, M. A. *et al.* Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Parana Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). *Journal of Petrology*, v. 26, n. 1, p.187-209, 1985.

12. MARQUES, L. S. *Caracterização geoquímica das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná: implicações petrogenéticas*. 1988. 175 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto Astronômico e Geofísico (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1988. 175p.
13. MARQUES, L. S.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M. B. A. Geoquímica analítica dos Elementos Terras Raras: aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. *In: FORMOSO, M. L. L.; NARDY, L. V. S.; HARTMANN, L. A. (eds.). Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. Rio de Janeiro: CPRM/DNPM: Sociedade Brasileira de Geoquímica (SBGq), 1989. p. 15-20.
14. FIGUEIREDO, A. M. G.; SAIKI, M.; MARQUES, L. S. Determination of rare earth elements, U and Th in the standard rock GS-N by Neutron Activation Analysis. *Inorganica Chimica Acta*, v. 140, n. 2, p. 285-287, 1987.
15. Figueiredo, A. M. G.; MARQUES, L. S. Determination of rare earths and other trace elements in the Brazilian Geological Standards BB-1 and GB-1 by neutron activation analysis. *Geochimica Brasiliensis*, n. 3, n. 1, p. 1-8, 1989.
16. Vasconcellos, M. B. A.; Figueiredo, A. M. G.; MARQUES, L. S.; SAIKI, M.; ARMELIN, M. J. A. Neutron activation analysis applied to the study of the composition of Brazilian geological samples. *Geochimica Brasileira*, v. 4, n. 2, p. 125-137, 1990.
17. ROCHA-JÚNIOR, E. V. *Comportamento de terras raras e outros elementos-traço em soleiras e derrames da região norte-nordeste da Província Magmática do Paraná*. 2006. 95 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006. DOI: 10.11606/D.14.2006.tde-15092006-142033.
18. GALDINO, L. *CALFRAC: programa que quantifica o processo de cristalização fracionada e sua aplicação ao estudo de soleiras da Bacia do Paraná (Estado do Paraná)*. 2010. 105 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/D.14.2010.tde-03012011-135433.
19. ROCHA-JÚNIOR, E.V. *Sistemática isotópica de Os-Nd-Pb-Sr e geoquímica de elementos traço litófilos e siderófilos de basaltos da Província Magmática do Paraná*. 2010. 153 p. Tese (Doutorado em Geofísica e Tectônica Global) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010. DOI: 10.11606/T.14.2011.tde-02022011-203512.

20. DINIZ, L. D. *Determinação de elementos-traço em derrames basálticos do norte da Província Magmática do Paraná: aplicação da técnica de ativação neutrônica*. 2006. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
21. GABIOLI, L. J. *Determinação de terras raras e outros elementos-traço em derrames basálticos e corpos intrusivos da Província Magmática do Paraná: contribuição para o conhecimento da gênese dessas rochas* 2006. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
22. VICENTINI, C. M. *Caracterização geoquímica dos diques subalcalinos mesozoicos da Serra do Mar*. 2013. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013.
23. VICENTINI, C. M. *Caracterização geoquímica e isotópica (Sr-Nd-Pb) dos litotipos subalcalinos diferenciados do Enxame da Serra do Mar*. 2016. 94 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/D.14.2019.tde-05062018-110939.
24. SILVA, H. S. B. *Determinação de terras raras e outros elementos-traço em rochas dos Grupos Bauru e Caiuá da Bacia do Paraná: aplicação do método de ativação com nêutrons*. Trabalho de conclusão do curso (Bacharelado em Geofísica) – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.
25. MELFI, A. J.; FIGUEIREDO, A. M. G.; KRONBERG, B. I.; DOHERTY, W. D.; MARQUES, L. S. REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the Paraná Basin, Brazil. In: GEOCHEMISTRY OF THE EARTH'S SURFACE AND OF MINERAL FORMATION II INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2-8 jul. 1990, Aix-en-Provence/France. *Abstracts [...]*, 1990. *Chemical Geology*, v. 84, n. 1-4, p. 375-376, 1990.
26. BRITO, C. M.; MELFI, A. J.; BELLINI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; MARQUES, L. S. *et al.* Unmetamorphosed Late Proterozoic mafic dykes of Salvador (Bahia State, Brazil): geochemistry, petrology and Sr-Nd isotopes. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MAFIC DYKES, 1991. *Extended Abstracts [...]*, 1991. p. 71-75.

27. BRITO, C. M.; BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; FIGUEIREDO, A. M. G.; MARQUES, L. S. *et al.* Diques máficos não-metamorfisados proterozoicos da região de Salvador-BA: geoquímica, petrologia e isótopos de Sr-Nd *In: II SIMPÓSIO SOBRE O CRATON DO SÃO FRANCISCO: EVOLUÇÃO TECTÔNICA E METALOGENÉTICA*, 22-31 ago. 1993, Salvador–Bahia. *Anais [...]*, Bahia: Sociedade Brasileira de Geologia, Núcleo Bahia; Sergipe: Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 1993. p. 119-123.
28. BELLIENI, G.; PETRINI, R.; PICCIRILLO, E. M. *et al.* Petrogenesis and tectonic significance of the Late Proterozoic unmetamorphosed mafic dyke swarms from the Salvador area (NE Brazil). *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, v. 173, n. 3, p. 327-350, 1998.