

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

**GEOQUÍMICA DE *SILLS* BASÁLTICOS DA FORMAÇÃO
SERRA GERAL, SUL DO BRASIL, COM BASE EM
ROCHA TOTAL E MICRO-ANÁLISE DE MINERAIS**

LEONARDO CARDOSO RENNER

ORIENTADOR – Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Lauren da Cunha Duarte – PPGDesign, Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. Dr. Pedro Luiz Juchem – DEMIPE-IGeo, Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. Dr. Wilson Wildner – CPRM-SUREG-PA

**Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para a obtenção do
Título de Doutor em Ciências.**

Porto Alegre – 2010

Renner, Leonardo Cardoso

Geoquímica de *sills* basálticos da Formação Serra Geral, sul do Brasil, com base em rocha total e micro-análise de minerais / Leonardo Cardoso Renner. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2010. 226 f. : il.

Tese (doutorado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2010.

Orientação: Prof. Dr. Léo Afraneo Hartmann

1. Geoquímica. 2. Formação Serra Geral. 3. Sills. 4. Coeficiente de partição. I. Título.

Catálogo na Publicação

Biblioteca Geociências - UFRGS
Luciane Scoto da Silva CRB 10/1833

AGRADECIMENTOS

A elaboração desta tese contou com o apoio financeiro dos projetos PRONEX-FAPERGS/CNPq, CAPES-DAAD (Brasil/UFRGS - Alemanha/Universität Stuttgart) de Minerais Estratégicos do Sul do Brasil.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos no Brasil. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - projeto PROBAL (CAPES/DAAD) pela bolsa de estudos na Alemanha.

À CPRM (Serviço Geológico do Brasil) pelas amostras coletadas.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, o Programa de Pós Graduação em Geociências do Instituto de Geociências e o orientador Léo Afraneo Hartmann pela oportunidade de realizar um estudo de pós-graduação de excelente qualidade.

Aos professores Hans-Joachim Massonne e Thomas Theye pelo apoio científico e estrutural do Institut für Mineralogie und Kristallchemie Universität Stuttgart e os técnicos: Christiane Seipelt, Anita Czambor e Moritz Schmelz.

Aos amigos e colegas profissionais: Wilson Wildner, Evandro Lima, Vitor Pereira, Gênova Pulz pelas discussões e orientações e em especial para Ruy Philipp, Pedro Juchem e Marcos Remus pela companhia na Alemanha. Aos colegas de projeto e de sala Lauren Duarte, Viter Pinto, Cristina Bertoni e aos demais bolsistas. Ao parceiro de campo e de viagem Leonardo Manara.

Aos motoristas e funcionários do Instituto de Geociências.

À minha esposa, Gabriela, que esteve sempre ao meu lado em todas as etapas do doutorado (Brasil/Alemanha/Brasil): te amo muito!

À minha mãe, Rejane, meu pai, José Carlos, e meus irmãos, Giuliano e Márcio, pelo apoio e amor incondicional.

À Camila Almeida pela ajuda na tradução dos artigos. Aos amigos Toshinao, Eri, Roberto, Everton.

RESUMO

O grande magmatismo intracontinental ocorrido a 133 Ma na Bacia do Paraná foi desenvolvido por um sistema fissural no qual a interação da Pluma Tristão da Cunha na base da litosfera (com ou sem contaminação crustal) gerou derrames, diques e *sills* no Brasil, nos Estados do RS, SC, PR, SP, MT, MS e GO, e em parte do Paraguai, Argentina e Uruguai. Na Formação Serra Geral, representativa deste intenso magmatismo, foram coletadas amostras de *sills* (RS, PR, SP e GO) cristalizados entre os sedimentos Paleozóicos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná.

Já haviam sido realizados diversos estudos geoquímicos a partir da década de 80 com objetivo de identificar as variações químicas de diques, derrames e *sills* da Formação Serra Geral. No entanto, a utilização de novas técnicas analíticas (EPMA e LA-ICP-MS), utilizadas no presente estudo, proporcionaram o entendimento das variações químicas de forma pontual em minerais ígneos.

A geoquímica dos *sills* estudados caracteriza-os como sub-alcalinos toleíticos continentais que variam de basaltos a andesitos basáltico. Assim, podendo ser divididos em dois grupos químicos: *sills* do Rio Grande do Sul (baixo $\text{TiO}_2 < 2 \text{ wt.}\%$, com concentrações inferiores de P_2O_5 , Nb, Sr, Zr, Zn, Y e Pb e concentrações superiores de Rb, Th, U, e Cs) e *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás (alto $\text{TiO}_2 > 2 \text{ wt.}\%$, de geoquímica oposta).

Petrograficamente, os *sills* do RS possuem granulação mais fina, ocorrência restrita de cobre nativo e distribuição modal elevada para plagioclásios cálcicos, quando comparados ao *sills* do PR, SP e GO.

A determinação geoquímica por micro-análise em plagioclásios e clinopiroxênios demonstra que as variações químicas identificadas em rocha total são relatadas as modificações químicas ocorridas nestes minerais. Variações do coeficiente de partição (K_D) de elementos traços compatíveis em diversas zonas de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio possuem correlação na substituição dos elementos Ca, Na, Al, Fe e Mg nos sistemas $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ e $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaFeSi}_2\text{O}_6\text{-Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, respectivamente. Coeficientes de partição de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio agora são determinados em diferentes porções de núcleo, intermédio e borda aprimorando o conhecimento da variação do K_D até então determinado como um único valor apenas para o cristal.

Palavras-chave: Geoquímica, Formação Serra Geral, *sills*, coeficientes de partição, plagioclásio, clinopiroxênio, LA-ICP-MS e EPMA.

ABSTRACT

The large intracontinental magmatism occurred at 133 Ma in the Paraná Basin was developed by a fissure system in which the interaction of Tristan da Cunha plume at the base of the lithosphere (with or without crustal contamination) caused lava flows, dikes and sills in the RS, SC, PR, SP, MT, MS and GO and part of Paraguay, Argentina and Uruguay. In the Serra Geral Formation, representative of intense magmatism, sills crystallized samples were collected (RS, PR, SP and GO) between the Paleozoic pre-volcanic sediments of Paraná basin.

Several geochemical studies have been carried out since the 80's in order to identify the chemical variations of dikes, sills and lava flows of the Serra Geral Formation. However, the use of new analytical techniques (EPMA and LA-ICP-MS) provided the study of chemical variations in a timely manner in igneous minerals.

The geochemistry of the sills studied characterized them as sub-alkaline continental tholeiitic basalts ranging from the basalt to basaltic andesites. Divided into two chemical groups: sills of Rio Grande do Sul (low $\text{TiO}_2 < 2$ wt.%, With lower concentrations of P_2O_5 , Nb, Sr, Zr, Zn, Y and Pb and higher concentrations of Rb, Th, U, and Cs) and sills of Parana, Sao Paulo and Goiás (high $\text{TiO}_2 > 2$ wt.%, geochemical opposite).

Petrographically the sills of the RS have finer grain, restricted occurrence of native copper and modal higher to calcic plagioclase, compared to the sills of the PR, SP and GO.

Geochemical determination by micro-analysis in plagioclases and clinopyroxenes show that the chemical variations identified in whole rock we describe the chemical changes occurring in these minerals. Variations of the partition coefficient (K_D) of compatible trace elements in various parts of crystals of plagioclase and clinopyroxene were correlated in the replacement of Ca, Na, Al, Fe and Mg systems $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, respectively. Partition coefficients of crystals of plagioclase and clinopyroxene are now determined in different portions of core, intermediate and rim enhance knowledge of the variation of K_D previously determined as a single value only to the crystal.

Keywords: Geochemistry, Serra Geral Formation, sills, partition coefficients, plagioclase, clinopyroxene, LA-ICP-MS and EPMA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mapa geológico da Bacia do Paraná e a distribuição dos <i>sills</i> amostrados.	13
Figura 2	Mapa geológico da região central do Estado do Rio Grande do Sul, mostrando a localização dos dois <i>sills</i> estudados nesta região.	14
Figura 3	Mapa geológico da região oeste do Estado do Rio Grande do Sul, mostrando a localização dos <i>sills</i> estudados nesta região.	15
Figura 4	Modelo hipotético da geração de vulcanismo do tipo <i>LIPs</i> .	19
Figura 5	Ocorrência dos <i>LIPs</i> no globo.	20
Figura 6	Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná.	25
Figura 7	Fotografia de afloramentos de <i>sills</i> no Estado do Rio Grande do Sul.	26
Figura 8	Microscópio petrográfico polarizador.	27
Figura 9	Fotomicroscopia das principais texturas e paragêneses dos <i>sills</i> da região oeste do Estado do Rio Grande do Sul.	29
Figura 10	Fotomicroscopia de amostras de <i>sills</i> da região central do Estado do Rio Grande do Sul.	30
Figura 11	Fotomicroscopia das amostras de <i>sills</i> do Estado do Paraná.	31
Figura 12	Fotomicroscopia das amostras de <i>sills</i> do Estado de São Paulo.	32
Figura 13	Fotomicroscopia das amostras de <i>sills</i> do Estado de Goiás.	32
Figura 14	Diagrama TAS.	33
Figura 15	Diagrama AFM.	38
Figura 16	Diagrama binário Sr ppm versus TiO ₂ wt.%.	39
Figura 17	Diagramas tipo Harker.	40
Figura 18	Diagramas binários óxidos e elementos traços versus MgO#.	41
Figura 19	Diagramas binários diversos.	42
Figura 20	<i>Spidergram</i> de elementos traços e ETR normalizado para o condrito.	43
Figura 21	Diagrama ternário de discriminação tectonomagmático.	43
Figura 22	Diagrama ternário de classificação de plagioclásios.	46
Figura 23	Diagrama binário da média das análises de óxidos versus An.	46
Figura 24	Imagens de <i>backscattering</i> (BSE) de minerais de plagioclásio e clinopiroxênio.	49
Figura 25	Diagrama [Ca, Mg, Fe (Fe + Mn) em mol%] de classificação de clinopiroxênios.	51
Figura 26	Diagrama binário mostrando a distribuição da média das análises entre TiO ₂ e Al ₂ O ₃ wt.% versus os teores de Fs, En e Wo.	52
Figura 27	Imagem de BSE dos clinopiroxênios estudados e pontos de EPMA.	56
Figura 28	Imagem de BSE de exsoluções de magnetitas e ilmenitas com os respectivos pontos analisados por EPMA.	59
Figura 29	Média dos coeficientes de partição (K_D) de elementos traços e ETR para a) plagioclásio, b) augita, c) pigeonita para os <i>sills</i> estudados.	72
Figura 30	Coefficiente de partição para os elementos: a) Sr, b) Eu, c) Ba e d) Pb versus An % microanálises em plagioclásio (EPMA).	75
Figura 31	Coefficiente de partição calculado para: a) Sc, b) Cr, c) Ni, d) Co, e) V, f) Zn, g) Pb e h) Lu versus En % microanálises de clinopiroxênios (EPMA).	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Características das principais províncias basálticas continentais	20
Tabela 2	Composição química de rocha total dos <i>sills</i> estudados mostrando a concentração de elementos maiores e elementos traços.	36
Tabela 3	Concentração de ETR e traços representativo dos <i>sills</i> basálticos e andesito basáltico.	34
Tabela 4	Média dos elementos maiores de cristais de plagioclásio EPMA.	44
Tabela 5	Análise de elementos maiores em cristais de plagioclásio por EPMA (wt.%) em porções de centro, intermédio e borda.	47
Tabela 6	Média dos elementos maiores de cristais de clinopiroxênio EPMA.	50
Tabela 7	Análise de elementos maiores em (wt.%) por EPMA em minerais de clinopiroxênio em porções de núcleo, intermédio e borda.	53
Tabela 8	Média das análises de óxidos em magnetitas em exsoluções de magnetitas e ilmenitas.	57
Tabela 9	Média das análises de óxidos em ilmenitas em exsoluções de magnetitas e ilmenitas.	58
Tabela 10	Média das análises de apatita em wt.%.	60
Tabela 11	Coefficiente de partição de plagioclásios e clinopiroxênios em rochas basálticas e andesito basálticas compiladas por Rollinson (1993).	63
Tabela 12	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em <i>sills</i> do Rio Grande do Sul.	65
Tabela 13	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em <i>sills</i> de São Paulo.	66
Tabela 14	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em <i>sills</i> do Paraná.	68
Tabela 15	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em <i>sills</i> de Goiás.	70
Tabela 16	Elementos compatíveis por zonas dos cristais de plagioclásio dos <i>sills</i> estudados.	71
Tabela 17	Média dos coeficientes de partição (K_D) para os cristais de plagioclásio nos <i>sills</i> estudados da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil.	73
Tabela 18	Elementos compatíveis por zonas dos cristais de augita dos <i>sills</i> estudados.	76
Tabela 19	Elementos compatíveis por zonas dos cristais de pigeonita dos <i>sills</i> estudados.	77
Tabela 20	Média dos coeficientes de partição para os cristais de clinopiroxênio dos <i>sills</i> da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná Basin, Brasil.	78
Tabela 21	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em <i>sills</i> do Rio Grande do Sul.	79
Tabela 22	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em <i>sills</i> de São Paulo.	80
Tabela 23	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em <i>sills</i> do Paraná.	82
Tabela 24	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em <i>sills</i> de Goiás.	84
Tabela 25	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo e intermédio em cristais de pigeonita em <i>sills</i> do Rio Grande do Sul e Paraná.	85
Tabela 26	Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo e intermédio em cristais de pigeonita em <i>sills</i> do Paraná e Goiás.	86

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

A Província magmática do Paraná assim como outras demonstrações de grandes magmatismos ocorridos na Terra são alvos para inúmeros estudos geológicos. A comparação geoquímica de *sills* da Formação Serra Geral em diversos Estados do Brasil e o entendimento da distribuição de elementos maiores e traços são os temas desta tese.

Esta tese estrutura-se em 7 capítulos e 3 anexos. Iniciando, o **Capítulo 1** apresenta a localização dos *sills* amostrados, objetivos e a metodologia aplicada.

O **Capítulo 2** aborda o Estado da arte e o contexto geológico da Formação Serra Geral, com enfoque nos *sills* e seus diferentes tipos químicos encontrados nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás.

O **Capítulo 3** mostra a petrografia e geoquímica de elementos maiores e traços destes *sills*, bem como o emprego de técnicas de micro-análises no entendimento do fracionamento mineral em *sills*.

No **Capítulo 4**, o artigo **Geochemistry of cretaceous basaltic sills along the southeastern and northern borders of the Paraná basin, Brazil**. Abordando as diferenças químicas dos *sills* do Rio Grande do Sul com os *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás. Artigo submetido à **Revista Pesquisas em Geociências**.

O **Capítulo 5** mostra a potencialidade de técnicas de microanálises como ferramenta na determinação dos diferentes valores de coeficientes de partição (K_D) em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio e clinopiroxênio em *sills* básicos e intermediários; sendo o tema do artigo intitulado **Coeficientes de partição de elementos traços em clinopiroxênio e plagioclásio de *sills* basálticos da Formação Serra Geral, Brasil**, submetido à **Revista Pesquisas em Geociências**.

No **Capítulo 6**, o artigo **Petrologic implications of Nernst coefficient in plagioclase and clinopyroxene of basaltic sills in Serra Geral Formation, Paraná basin, Brazil: a micro-analytical approach in partition coefficients and trace element zonation** que mostra a distribuição do K_D em diversas porções de minerais de plagioclásio e clinopiroxênio e a comparação da variação química com o K_D de diversos elementos traços e ETR nos diversos *sills* estudados. Artigo submetido à **Revista Brasileira de Geociências**.

No **Capítulo 7** traz a discussão e as conclusões finais sobre a distribuição de elementos maiores, traços e ETR em análise de rocha total e a variação destes mesmos

elementos e seus respectivos coeficientes de partição em microanálises de minerais de plagioclásio e clinopiroxênio em diferentes *sills* da Formação Serra Geral.

As **listas de figuras e tabelas** estão numeradas por ordem de ocorrência e contemplam os capítulos 1, 2 e 3. As referências bibliográficas dos artigos estão organizadas na parte final de cada um, contemplando os capítulos 4, 5 e 6 e as **referências** bibliográficas utilizadas nos capítulos 1, 2 e 3 que integram o corpo da tese estão em ordem alfabética no final da tese.

SUMÁRIO

Resumo	4
Abstract	5
Lista de figuras	6
Lista de tabelas	7
Estrutura e organização da tese	8
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	12
1.1 - Generalidades	12
1.2 - Localização dos sills amostrados	12
1.3 - Objetivos	15
1.4 - Metodologia utilizada	16
<i>1.4.1 - Levantamento bibliográfico</i>	16
<i>1.4.2 - Etapas de campo</i>	16
<i>1.4.3 - Geoquímica de rocha total</i>	16
<i>1.4.4 - Petrografia</i>	17
<i>1.4.5 - Análise por microsonda eletrônica (EPMA)</i>	17
<i>1.4.6 - Análise por ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)</i>	18
<i>1.4.7 - Tratamento dos dados</i>	18
CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE E CONTEXTO GEOLÓGICO	19
2.1 – Estado da arte	19
<i>2.1.1 – Grandes Províncias Ígneas – LIPs (Large Igneous Provinces)</i>	19
<i>2.2.2 - Sill</i>	21
2.2 - Geologia Regional	22
2.3 - Geologia Local	24
CAPÍTULO 3 - PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE MACRO E MICROANÁLISE	27
3.1 - Petrografia	27
<i>3.1.1 - Petrografia dos sills da região oeste do Rio Grande do Sul</i>	28
<i>3.1.2 - Petrografia dos sills da região central do Rio Grande do Sul</i>	29
<i>3.1.3 - Petrografia dos sills do Paraná</i>	30
<i>3.1.4 - Petrografia dos sills de São Paulo</i>	31
<i>3.1.4 - Petrografia dos sills de Goiás</i>	32
3.2 - Geoquímica de rocha total	33
3.3 - Geoquímica de minerais (EPMA)	44
<i>3.3.1 - Plagioclásios</i>	44
<i>3.3.2 - Clinopiroxênios</i>	50
<i>3.3.3 – Magnetitas e ilmenitas</i>	57
<i>3.3.4 - Apatitas</i>	59
3.4 - Geoquímica de minerais LA-ICP-MS	61
<i>3.4.1 - Plagioclásios</i>	64
<i>3.4.2 - Clinopiroxênios</i>	75
CAPÍTULO 4 - Geochemistry of cretaceous basaltic sills along the	89

southeastern and northern borders of the Paraná basin, Brazil.

CAPÍTULO 5 - *Coefficientes de partição de elementos traços em clinopiroxênio e plagioclásio de sills basálticos da Formação Serra Geral, Brasil.* 121

CAPÍTULO 6 - *Petrologic implications of Nernst coefficient in plagioclase and clinopyroxene of basaltic sills in Serra Geral Formation, Paraná basin, Brazil: a micro-analytical approach in partition coefficients and trace element zonation.* 146

CAPÍTULO 7 - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 193

REFERÊNCIAS 196

ANEXO I 200

ANEXO II 204

ANEXO III 213

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 - Generalidades

De acordo com a teoria adotada, com a separação tectônica do Gondwana, ocorrida no Jurássico-Cretáceo, foi desenvolvida umas das maiores ocorrências de atividade vulcânica intracontinental da Terra. Esta intensa atividade vulcânica é resposta do aquecimento da litosfera por interação da Pluma Tristão da Cunha que fundiu material na base da litosfera servindo apenas como aporte térmico para que as rochas fossem fundidas.

Porém, existem outras hipóteses as quais sugerem que o grande vulcanismo da Formação Serra Geral na Bacia do Paraná não possui interação direta com a Pluma Tristão da Cunha e estudos mais recentes sobre paleomagnetismo sugerem que o intenso magmatismo não possui nenhuma relação com a Pluma Tristão da Cunha. Estes aspectos geológicos serão abordados no capítulo a seguir.

O fato é que a separação do Gondwana gerou intenso magmatismo intracontinental de afinidade toleítica representada por rochas máficas a félsicas distribuídas na parte sul e central do Brasil e parte do Uruguai, Argentina e Paraguai.

Nesta tese, foram selecionados 37 *sills* aflorantes nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás. Foram realizadas análises de rocha total, química mineral e petrografia com o objetivo de identificar as diferenças químicas, petrográficas e correlações de elementos maiores com elementos traços. Mostrar também as variações do coeficiente de partição de elementos traços e ETR nas diversas fases de fracionamento (borda, zona intermediária e centro) em cristais de plagioclásio e clinopiroxênio de *sills* de composição básica e intermediária.

1.2 - Localização dos *sills* amostrados

Trabalhos de campo realizados pelo Serviço Geológico do Brasil (CPRM) culminaram na coleta de amostras de *sills* pertencentes à Formação Serra Geral abrangendo os Estados de Goiás, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul (Fig. 1). Estes

sills foram coletados em sedimentos pré-vulcânicos de diversas formações geológicas. O segundo grupo de *sills* foi coletado pelo autor em campanhas realizadas na porção oeste do Estado do Rio Grande do Sul (Fig. 2) e no centro do Estado (Fig. 3) complementando o acervo de *sills* para este estudo. Nestas regiões os *sills* coletados estavam situados estratigraficamente em sedimentos pré-vulcânicos (Fig. 2 e 3). A figura 1 mostra o mapa geológico da Bacia do Paraná modificado de Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Nardy *et al.* (2002) e Machado (2003) e a localização dos respectivos *sills* estudados.

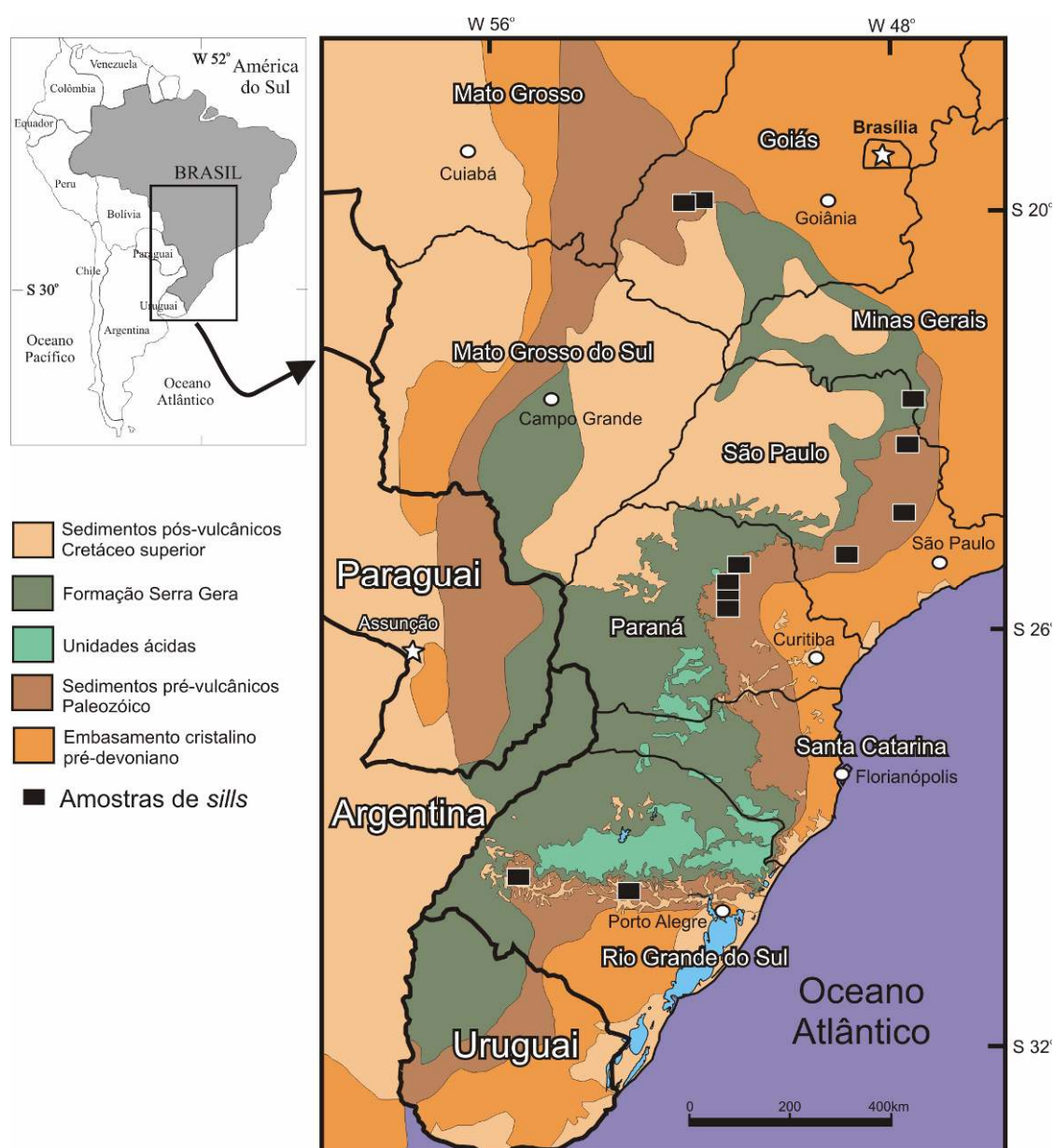


Figura 1 - Mapa geológico mostrando a Bacia do Paraná e a distribuição dos *sills* amostrados nos Estados de Goiás, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul modificado de Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Nardy *et al.* (2002) e Machado (2003).

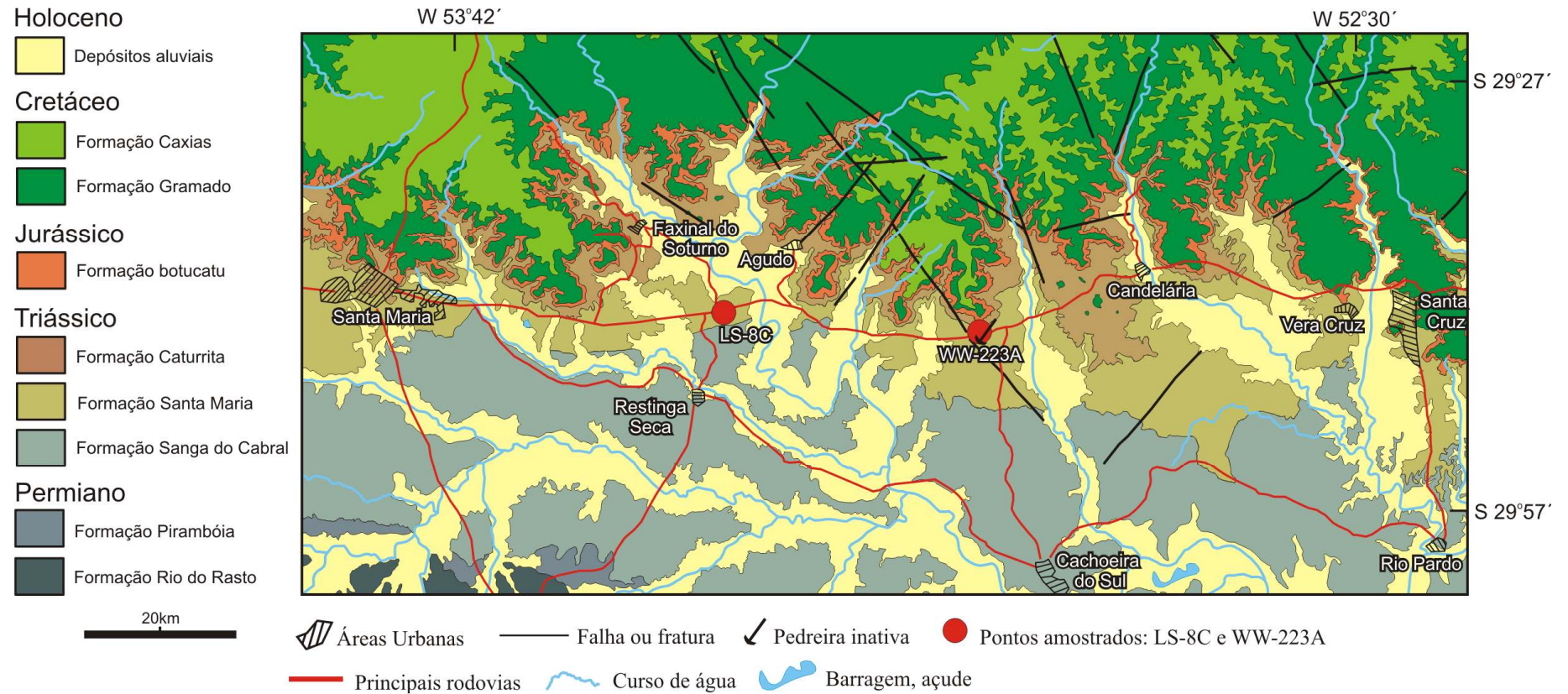


Figura 2 - Mapa geológico da região central do Estado do Rio Grande do Sul, mostrando a localização dos dois *sills* estudados nesta região. Modificado de Wildner *et al.* (2008).

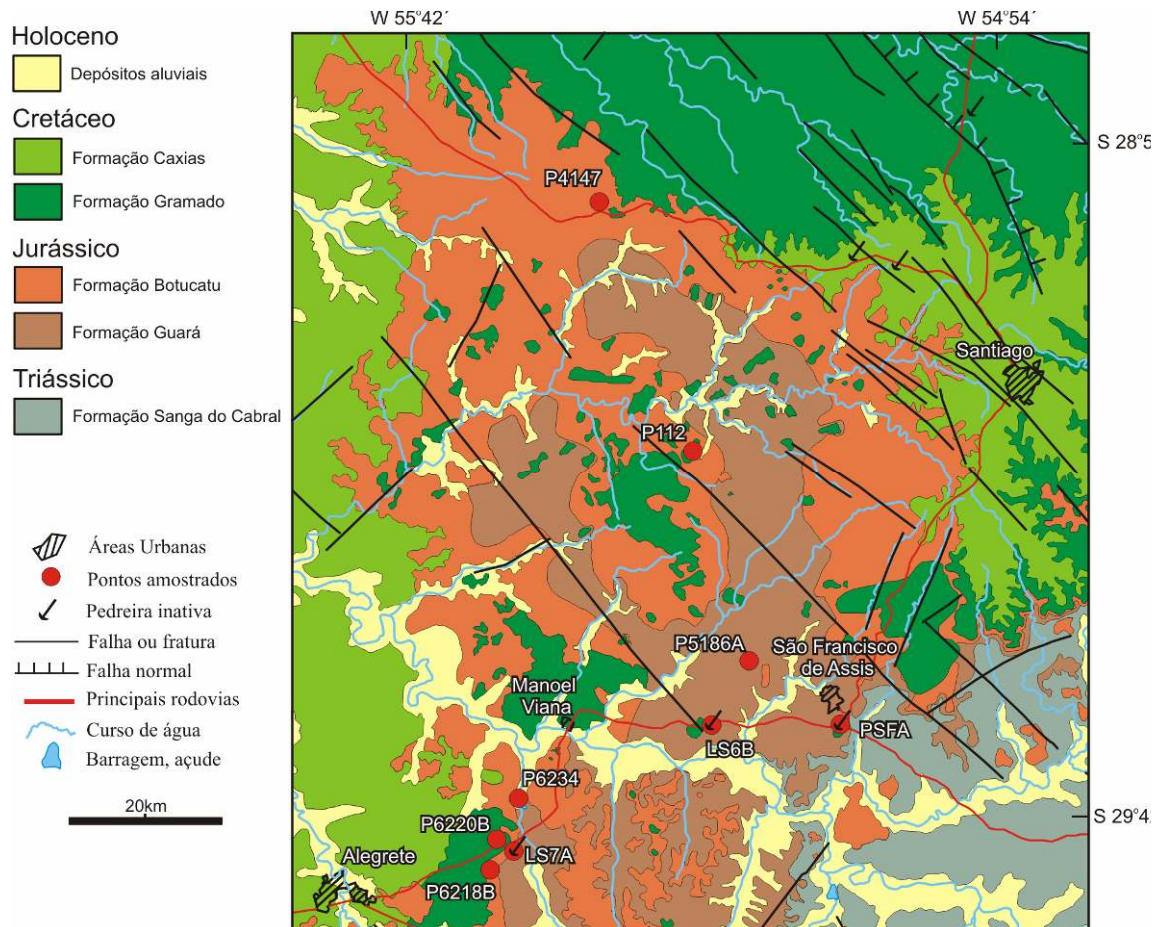


Figura 3 - Mapa geológico da região oeste do Estado do Rio Grande do Sul, mostrando a localização dos *sills* estudados nesta região. Amostras de *sills* em pontos vermelhos. Modificado de Wildner *et al.* (2008).

1.3 - Objetivos

Os objetivos propostos para esta tese são:

1. Caracterização geoquímica dos *sills* de diversas porções da Formação Serra Geral;
2. Comparação geoquímica e variação da distribuição de elementos maiores e traços;
3. Discussão sobre os modelos propostos para a variação química dos diversos *sills* básicos e intermediários;
4. Determinação do coeficiente de partição para diversas zonas minerais;
5. Determinação dos fatores que controlam a distribuição e variação dos K_D com as características de cada *sill*.

1.4 - Metodologia utilizada

Os objetivos propostos foram alcançados mediante um sistemático e criterioso levantamento de dados baseado em métodos e técnicas específicas de pesquisa geológica. As diferentes técnicas geológicas são descritas abaixo.

1.4.1 - Levantamento bibliográfico

Este estudo iniciou com uma revisão bibliográfica sobre o contexto geoquímico, petrográfico e geotectônico da Bacia do Paraná e o magmatismo da Formação Serra Geral, em especial, a ocorrência de *sills* básicos e intermediários. Estes materiais proporcionaram a obtenção de informações, que serviram de base para o desenvolvimento das etapas subsequentes.

1.4.2 - Etapas de campo

As etapas de campo contemplam duas regiões do Estado do RS, a região oeste que abrangeu os municípios de Alegrete, Manoel Viana, São Francisco de Assis e Santiago (Fig. 2) e a região central compreendendo os municípios de Faxinal do Soturno, Agudo, Restinga Seca e Candelária (Fig. 3). Para o mapa base foi utilizado o mapa geológico do Rio Grande do Sul elaborado pela CPRM (Wildner *et al.* 2008).

No desenvolvimento da tese também foram realizadas diversas saídas de campo nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná com o objetivo de estudar as ocorrências de derrames e possíveis *sills* aflorantes nas cidades de Frederico Westphalen, Ametista do Sul, Santana do Livramento, Quaraí, Chapecó, Londrina e Foz do Iguaçu.

1.4.3 - Geoquímica de rocha total

As 37 amostras de *sills* selecionadas foram encaminhadas para o laboratório *Acme Analytical Laboratories LTD.*, no Canadá, para a determinação dos elementos maiores (grupo 4A em ICP-ES), traços e ETR (grupo 4B em ICP-MS), 0,200 gramas de amostra em tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e metaborato de lítio (LiBO_2) para abaixar o ponto de fusão e reduzir o efeito de matrizes. Elementos como o Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl e Se (grupo 1DX) foram analisados por ICP-MS em 0.50 gramas de amostra e diluídas em 3 ml de proporção 2-2-2 de ácido clorídrico (HCl) + ácido nítrico (HNO_3) + água destilada (H_2O) aquecida a 95 °C por 1 hora e diluída em 10 ml para análise.

1.4.4 - Petrografia

O microscópio petrográfico utilizado foi o modelo Zeiss com câmera de captura Axioplan/Jenoptik ProgRes C10 do *Institut für Mineralogie und Kristallchemie Universität Stuttgart* na Alemanha. As lâminas delgadas das amostras selecionadas foram confeccionadas no próprio instituto, totalizando 49 lâminas delgadas para 37 amostras. A utilização de luz transmitida e refletida e a captura das imagens proporcionaram a identificação das paragêneses minerais, zonações, inclusões, fraturas e alterações que conduziram a seleção dos melhores grãos para detalhamento na microsonda eletrônica e LA-ICP-MS.

1.4.5 - Análise por Microsonda eletrônica (EPMA)

O equipamento de Microsonda eletrônica utilizado para a obtenção de dados qualitativos e quantitativos foi uma CAMECA SX-100 equipada com 5 espectrômetros WDS de alta resolução e 1 espectrômetro EDS, situado no *Institut für Mineralogie und Kristallchemie Universität Stuttgart*, na Alemanha. As lâminas delgadas foram revestidas com película de carbono para que o feixe de elétrons fosse condutivo na superfície das amostras. As condições analíticas para a análise de silicatos e vidro inclui diâmetro de feixe de elétrons em 1 μm , corrente *Faraday* em 15 nA com aceleração de voltagem em 15 kV. Espectrômetros SP1 – TAP (Al e Si), SP2 – LLIF (Fe, Ni e V), SP3 – LPET (Ti, Cr e Mn), SP4 – TAP (Na e Mg) e SP5 – PET (K e Ca) e os padrões foram: Oliv_J19 para Si; Cordierita para Al; Fe_2O_3 para Fe; NiO para Ni; V para V; Rutilo para Ti; Cr_2O_3 for Cr; Rodocrosita para Mn; Albita para Na; Oliv_J19 para Mg; Ortoclásio para K e Diopsídeo para Ca. Tempo de contagem de pico para todos estes elementos em 20 s, exceto Na com 10 s e contagem de *background* em 20 s para Al, Si e Fe, 10 s para Ni, V, Ti, Cr, Mn, Mg, K e Ca e 5 s para Na em cada lado do *background*.

As análises qualitativas englobam a determinação de mais de 400 imagens de elétrons retroespalhados (BSE) mostrando as diferentes texturas dos minerais analisados e o seu contexto com a paragênese. Elaboração de mapas de distribuição de raios X característico dos elementos (K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti e Al) em minerais de clinopiroxênio, minerais opacos, plagioclásio e matriz.

1.4.6 - Análise por ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS)

No total de 37 amostras de *sills* foram selecionadas 12 amostras para determinação dos elementos Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U e ETR em lâmina delgada por ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS), no *Institut für Mineralogie Universität Würzburg*, na Alemanha. O equipamento usado para a ablação a laser é o modelo New Wave (Merchantek) 266 LUV, 266 nm, com diâmetro da cratera em 50 µm, taxa de repetição 10 Hz, energia do laser $0,87^{-1} \cdot 10$ mJ, densidade do laser 44-53 J/cm². Tempo de análise em 18 s com medição instrumental de *background* do gás em 22 s para cada análise. O laser está conectado a um espectrômetro de massa com analisador quadrupolo Agilent 7500i, potência de plasma 1250 W, fluxo de gás transportador (Ar) 1,3 L/min, fluxo de gás do plasma (Ar) 14,9 L/min e fluxo de gás auxiliar (Ar) 0,9 L/min.

A calibração externa foi realizada com padrão NIST 612, 50 ppm de vidro-padrão, valores modificados por Pearce *et al.* 1997. Foram usados outros padrões NIST 614 e NIST 612 (outra pastilha) para acuracidade e reprodutibilidade das amostras. Para padrões internos foram utilizadas medidas das concentrações de SiO₂ wt.% por microsonda eletrônica. Os resultados foram calculados pelo programa GLITTER 3.0[®].

Os minerais selecionados para análise destes elementos foram dois grãos de clinopiroxênio e dois grãos de plagioclásio para cada amostra.

1.4.7 - Tratamento dos dados

Os dados obtidos neste estudo foram compilados e tratados com o auxílio dos programas *Microsoft Office 2003*[®], *Corel DRAW 12*[®], *Minpet 2.0*[®], *MapSource 3.02*[®], *Google Earth 5.0*[®] e *GPS TrackMaker 13.5*[®].

CAPÍTULO 2 – ESTADO DA ARTE E CONTEXTO

GEOLÓGICO

2.1 – Estado da arte

2.1.1 – Grandes Províncias Ígneas – LIPs (*Large Igneous Provinces*)

Definido por Coffin & Eldholm (1994) como um emplaçamento crustal maciço predominantemente máfico (rico em Mg e Fe) de rochas extrusivas e intrusivas. As grandes províncias ígneas são geradas pela ascensão de uma pluma mantélica oriunda da camada D'', situada entre 200 e 250 km acima do núcleo externo da Terra (Fig 4). São caracterizadas pela geração de grandes volumes de magmas máficos e ultra-máficos em erupções curtas, com fases em 1 Ma. Podendo preceder por soerguimento local. Ocorrem como derrames continentais, margem vulcânica passiva, platôs oceânicos, cadeias submarinas, montes submarinos e bacias oceânicas.

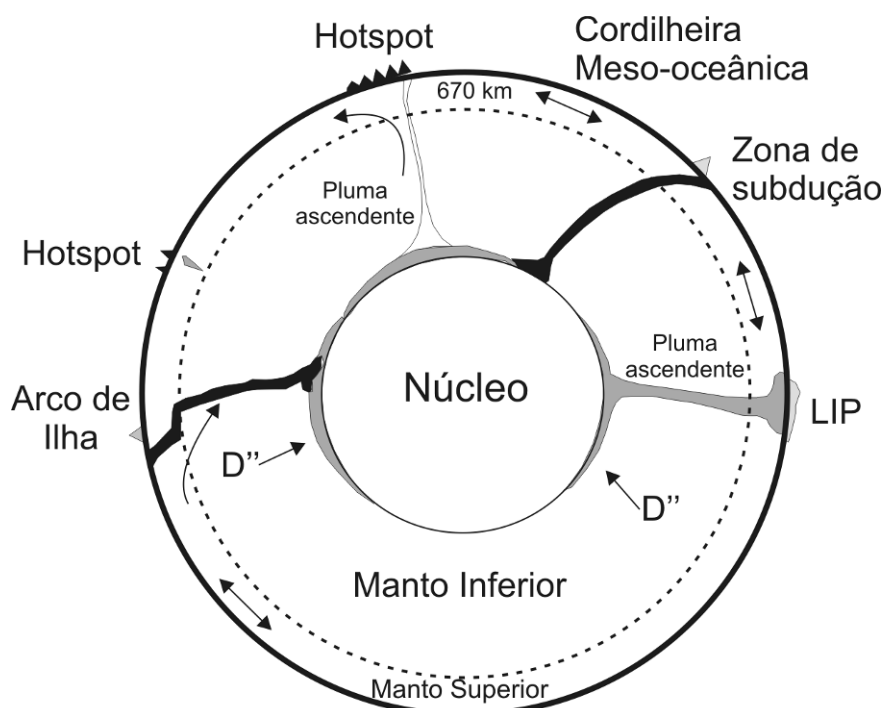


Figura 4- Modelo hipotético da geração de vulcanismo do tipo *LIPs* da camada D'', modificado de Sigurdsson *et al.* (1999).

A ocorrência diversificada dos *LIPs* demonstra que nem sempre são associados a zonas de extensão. A estimativa original de atividades vulcânica é imprecisa devido aos processos de erosão, rifteamento e outros processos tectônicos posteriores. A tabela 1 mostra as características de alguns dos principais *LIPs* continentais e a figura 5 mostra a distribuição dos principais *LIPs* na Terra.

Tabela 1 - Características das principais províncias basálticas continentais.

	Idade (Ma)	Área (km ²)	Volume atual (km ³)	Volume original (km ³)	Espessura max (m)	Pluma
Columbia River	16	1.6 x 10 ⁵	1.8 x 10 ⁵	1.8 x 10 ⁵	> 1500	Yellowstone
Deccan	66	5 x 10 ⁵	5.2 x 10 ⁵	1-2 x 10 ⁶	> 2000	Reunion
Paraná	132	1.2 x 10 ⁶	8 x 10 ⁵	1.5 x 10 ⁶	1800	Tristão da Cunha
Karoo	183	3 x 10 ⁶	não definido	1-2 x 10 ⁶	9000	Bouvet
Trapes Siberianos	248	3.4 x 10 ⁵	3.4 x 10 ⁵	> 2 x 10 ⁶	3500	Jan Mayen

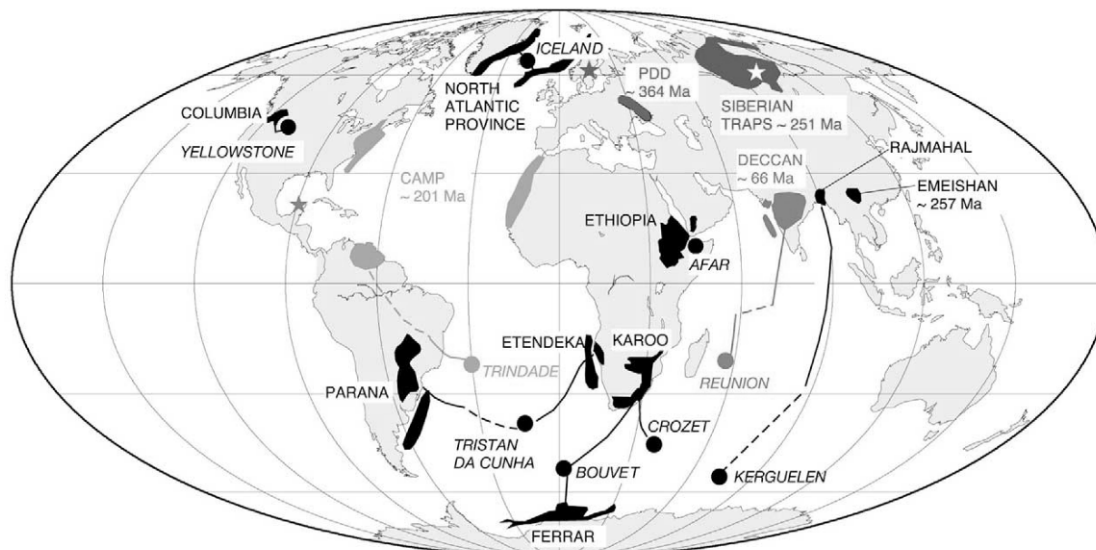


Figura 5 - Projeção do globo terrestre mostrando em áreas escuras a ocorrência de *LIPs* e seus respectivos HotSpots e Plumas mantélicas alimentadoras. Modificado de Morgan *et al.*, (2004).

O vulcanismo intracontinental de platô difere dos outros tipos por não desenvolver um cone central, mas um sistema fissural que gera grandes áreas de extrusão, podendo chegar até 2000 km de diâmetro.

No sistema de *rift* os magmas basálticos podem ser gerados por duas maneiras diferentes, segundo Sigurdsson *et al.*, (1999):

1. Fusão efetuada pelo calor do manto baixo da geoterma normal relacionada a variações de calor vertical que pode ser seguido por soerguimento topográfico da região;

2. Fusão do manto devido ao abaixamento da pressão regional por ascensão da pluma na litosfera causando descompressão. A fusão depende da taxa de ascensão da pluma, contraste do grau geotérmico regional, composição do manto e quantidade de fluidos que abaixarão a temperatura da *solidus*.

A geoquímica destes magmas fissurais é caracterizada pelo enriquecimento de álcalis (Na_2O , CaO e K_2O) e elementos litófilos de grande raio iônico como: K, Rb, Sr, Ba e Pb^{2+} e ETR leves. Associações toleíticas com magmas félsicos, juntamente com riolitos é comum. Esta relação bimodal pode ser relacionada com fusão parcial de magmas máficos por cristalização fracionada em vários níveis crustais dos quais podem gerar suítes de diferentes composições químicas. Mistura de magmas e assimilação da encaixante promove magmas com variações dos isótopos de Sr e Nd, que por sua vez podem indicar a origem destes magmas.

É sabido que a textura depende da velocidade de resfriamento, que regula a nucleação e crescimento dos cristais e a dissipação térmica no corpo depende do seu volume e da profundidade de emplacamento. Também são fatores controladores a química da rocha e quantidade de voláteis. Sendo assim, este magma pode cristalizar-se na forma de *sills*, lacólitos, diques, derrames, entre outros.

2.2.2 - *Sill*

O *sill* é em grande parte concordante com as rochas encaixantes, podendo localmente possuir zonas discordantes, relacionados com os planos de estratificação de rochas sedimentares ou seqüências vulcânicas estratificadas. O teto e o piso são constituídos por superfícies planas, paralelas entre si, formando na maioria dos casos corpos tabulares.

Freqüentemente os *sills* se conectam entre si através de finos diques que se entrelaçam formando *sills* mais espessos. A espessura de cada *sill* é variável, desde poucas dezenas de centímetros até vários metros. Lateralmente alcançam grandes dimensões, chegando a dezenas de quilômetros.

Uma das propriedades mais importantes que favorecem a formação de *sills* é a baixa viscosidade do magma, propriedade que permite ao magma escorrer facilmente através dos planos de estratificação das unidades sedimentares. Estes se formam quando a densidade do magma se equivale com a da rocha encaixante, sendo o gradiente de

pressão não suficiente para continuar com a ascensão. Por esta razão o magma tende a se estruturar horizontalmente.

Em seqüências sedimentares, os *sills* são facilmente confundidos com derrames devido às formas laminares de ambos os corpos. A distinção entre ambos é de grande importância, porque permite determinar a idade relativa da atividade ígnea, já que um derrame é contemporâneo com a sedimentação e o *sill* é posterior à sedimentação.

Características como bordas de resfriamento na base e teto, pouca vesiculação e menor grau de oxidação podem ser utilizados para a sua separação, nem sempre são encontradas nos afloramentos. No entanto alguns derrames também possuem estas características, não sendo indícios totalmente seguros de aplicar. As características mais confiáveis para diferenciar um *sill* de um derrame são:

- Presença de diques discordantes que conectam um *sill* ao outro;
- Presença de convergências como paleosolos nos derrames , os *sills* não possuem;
- Os derrames possuem estruturas escoriáceas, altamente vesiculosas;
- Presença de vulcanismo abaixo da sedimentação (verificar mesma geomorfologia e S0 do sedimento);
- Assimilação de sedimentos no topo e/ou na base.

2.2 - Geologia Regional

O grande magmatismo intracontinental Paraná-Etendeka possui representação litológica na porção centro-oriental da América do Sul na Argentina, Paraguai, Uruguai e Brasil (RS, SC, SP, MS, MG e GO) e oeste africano (Namíbia). Possui área aproximada de 1.200.000 km² na porção sul americana e 500.000 km² na porção africana e faz parte da Bacia do Paraná-Etendela (Cambriano-Ordoviciano).

Este magmatismo foi gerado pela ruptura do continente Gondwana (Jurássico e Cretáceo) devido à fusão parcial do manto litosférico (com ou sem contribuição crustal) pela interação da pluma Tristão da Cunha no Atlântico sul (Gallagher & Hawkesworth, 1994).

A grande área de magmatismo (1.750 km de comprimento e 900 km de largura) compreende lavas, *sills* e diques com atividade em 129 a 133 Ma que cobrem a Bacia do Paraná em algumas porções no qual é denominado Formação Serra Geral. A Formação Serra Geral faz parte final da Superseqüência Gondwana III (Milani & Zalán, 1999)

composta por ambiente desértico eólico que foram intrudidos e cortados por rochas vulcânicas na sua maioria compostas por basaltos e andesitos basáltico ~95 vol.% e riolitos e riolacitos ~5 vol.% (Bellieni *et al.*, 1984). Sendo o intenso magmatismo de abertura influenciado tectonicamente por estruturas de direção N-NE, N-NO e E-O. Acompanhados por uma intensa atividade intrusiva, normalmente representada por *sills* e diques que acompanham as principais descontinuidades estruturais da bacia, estas relacionadas ao braço abortado da junção tríplice originada sobre a pluma de Tristão da Cunha e que serviram como área alimentadora do magmatismo.

O sistema dominante tem direção NW, transversal ao eixo maior da bacia, estando representado por arcos (e.g. Ponta Grossa, Campo Grande e São Gabriel), e por lineamentos tectônicos e/ou magmáticos (e.g. Guapiara, São Jerônimo-Curiúva, e rios Uruguai, Icamaquã e Piquiri), (Ferreira, 1982).

Alguns dos elementos tectônico-magmáticos mais significativos do magmatismo Serra Geral estão conectados a um sistema de junção tríplice, com o estabelecimento de um sistema do tipo rift-rift-rift responsável por processos distensivos e de rifteamentos intracratônicos (Deckart *et al.*, 1998). O braço abortado, projetado para o interior da bacia, formaria sistemas de fraturamentos colaterais, contrastantes ao rift Atlântico, responsáveis pela abertura, fragmentação e espalhamento dos “fragmentos” Gondwânicos com conseqüente separação das bacias do Paraná e Etendeka. Estes sistemas de falhamentos constituem estruturas profundas que serviram como dutos para enxames de diques alimentadores do sistema fissural responsável pelo vulcanismo (direções NW-SE), pelos enxames de diques (NE-SW) paralelos a costa, correspondentes a direção de abertura do Atlântico, e pela intrusão de um grande volume de *sills*. Algumas das estruturas mais significativas ligadas a este sistema são os arcos de Ponta Grossa, que forma um claro alto gravimétrico com cerca de 600 km (Vidotti *et al.*, 1995), e de São Gabriel, que se estende por mais de 300 km no interior da bacia e influenciou sua sedimentação desde o Devoniano.

A partir da década de 80 foram realizados estudos de geoquímica e petrogênese em diversas porções da Formação Serra Geral com o intuito de identificar as fontes destes magmas. Os dados gerados culminaram em publicações realizadas por Bellieni *et al.* (1984), Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Piccirillo & Melfi (1988), Peate *et al.* (1992), entre outros; nas quais foram classificadas quimicamente as rochas da Formação Serra Geral em províncias alto $\text{TiO}_2 > 2 \text{ wt.}\%$ e baixo $\text{TiO}_2 < 2 \text{ wt.}\%$ delimitadas pelo Lineamento do Rio Uruguai (Bellieni *et al.* 1984, 1986; Mantovani *et*

al. 1985; Fodor, 1987 e Piccirillo, 1988). Elementos como P_2O_5 , FeO, traços, ETR e razões isotópicas de $^{87}Sr/^{86}Sr$ contribuíram para esta divisão. Subdivisões foram anexadas devido às diferenças de elementos como Y, Sr e Ti em magmas tipo Urubici, Pitanga, Paranapanema (alto TiO_2) e Gramado, Esmeralda e Ribeira (baixo TiO_2), (Peate *et al.* 1992).

2.3 - Geologia Local

Os *sills* estudados possuem amplitude temporal e posições estratigráficas específicas (Fig. 1).

Os *sills* do Estado de Goiás são encaixados entre sedimentos pré-vulcânicos da Formação Ponta Grossa (Devoniano), sedimentos Carbo-Permianos da Formação Aquidauna e sedimentos Permo-Triássicos da Formação Corumbataí. *Sills* coletados no Estado de São Paulo (porção nordeste da Bacia do Paraná) são encaixados entre os sedimentos pré-vulcânicos de idade Permo-Triássico da Formação Pirambóia, e Formações Corumbataí/Irati/Tatuí/Itararé (Permiano). Ainda no Estado de São Paulo, os *sills* amostrados na porção sul do estado são encaixados em sedimentos pré-vulcânicos do Permiano da Formação Teresina e sedimentos do Triássico da Formação Rio do Rasto. O Estado do Paraná caracteriza pela ocorrência de *sills* entre os sedimentos pré-vulcânicos das Formações Irati/Teresina/Serra Alta/Rio Bonito/Palermo (Permiano) e sedimentos Carbo-Permiano do Grupo Itararé (Fig. 6).

Passando para o Estado do Rio Grande do Sul, as regiões de Santiago e Alegrete situadas a oeste do Estado (Fig. 3) são compostas por *sills* em níveis estratigráficos com arenitos Jurássicos da Formação Botucatu de ambiente continental desértico (Fig. 7A) e arenitos com pelitos da Formação Guará de ambiente continental desértico com depósitos fluviais, eólicos e lacustres, ambos do Grupo São Bento. A elevação topográfica destes *sills* varia de 80 a 210 m, sendo cobertos por derrames a nordeste da região em cotas superiores a 250 m. Alguns destes *sills* possuem belos afloramentos em pedreiras ativas e inativas (amostra LS6B, figura 5B e amostra PSFA, figura 7C), variando de 3 a 30 m de espessura, maciços, de textura fanerítica a afanítica.

Os *sills* encontrados na região de Agudo (Fig. 2), no centro do Estado do Rio Grande do Sul, estão intrudidos em arenitos e siltitos areno-argilosos da Formação Caturrita e arenitos e pelitos da Formação Santa Maria (Amostra WW223A, figura 5D), ambos de ambientes continentais com depósitos fluviais e lacustres do Grupo Rosário do Sul do Triássico médio e superior. Estes *sills* possuem espessura entre 10 a 20 m,

maciços de textura fanerítica. Na porção norte destes *sills* encontra-se uma elevação topográfica caracterizada pelos derrames da Formação Gramado e Caxias semelhantes aos encontrados na região de Santiago e Alegrete.

Ma	Escala	Unidades estratigráficas	Ambiente Depositional
65	Cenozóico	Gr. Bauru	Eólico Fluvial Aluvial
	Cretáceo	Fm. Serra Geral	Vulcanismo Plutonismo
142	Jurássico	Fm. Btucatu	Eólico
206	Triássico	Fm. Santa Maria	Flúvio-lacustre/ Eólico
	Permiano	S	Fm. Pirambóia
I		Gr. Passa Dois Fm. Irati Fm. Palermo Fm. Rio Bonito	Deltáico
290	Carbonífero	S	Glacial
	I	Fm. Aquidauana	Continental transicional
Devoniano	S	Fm. Ponta Grossa	Marinho
	M		
	I	Fm. Furnas	Fluvial a nerítico
443	Siluriano	S	
	I	Fm. Vila Maria	Marinho Glacial
495	Ordoviciano	S	Continental
	M	Basalto	
	I	Fm. Três Lagoas Alto Garças	
	Cambriano		

Figura 6 - Coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (modificado de Milani & Zalán, 1999).

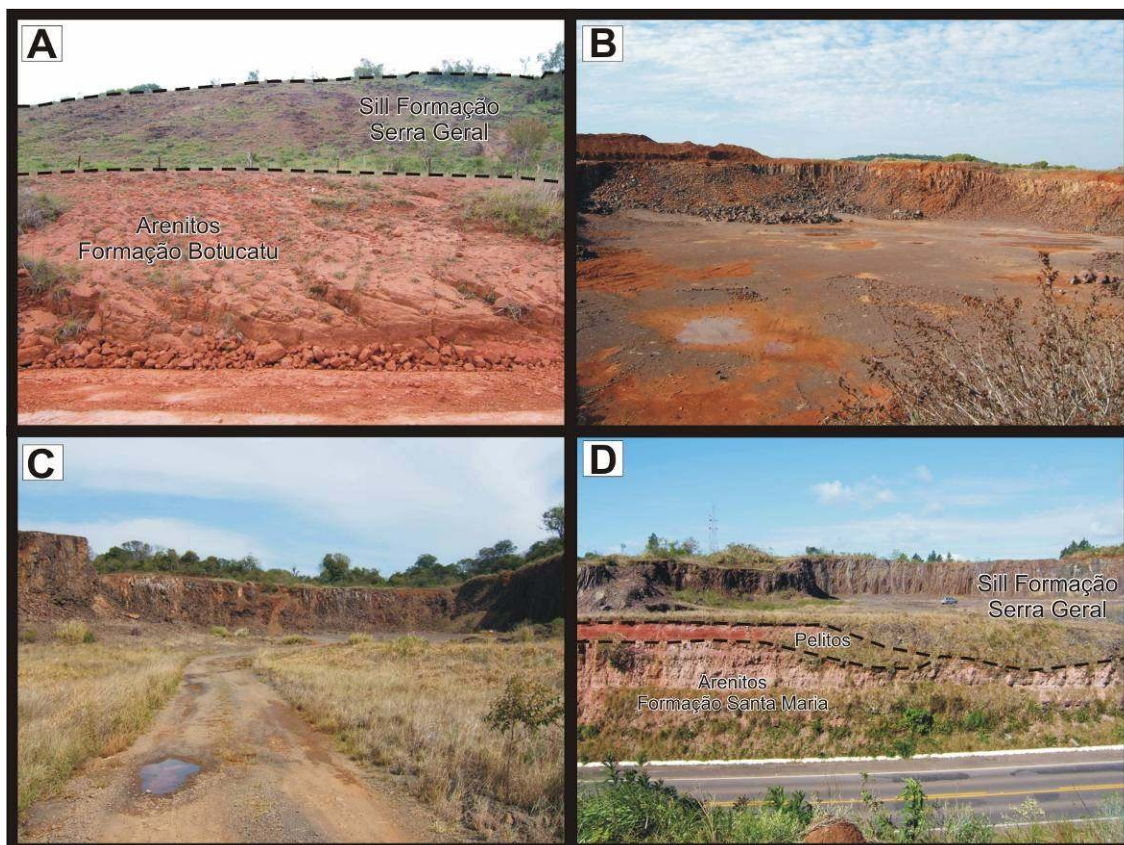


Figura 7 - Fotografia de afloramentos de *sills* no Estado do Rio Grande do Sul. Em (A) *sill* de andesito basáltico sobreposto a arenito da Formação Botucatu na proximidade de Manoel Viana. Em (B) e (C) pedreiras inativas de *sills* de andesito basáltico LS6B e PSFA. Em (D) *sill* de andesito basáltico sobreposto a pelitos e arenitos da Formação Santa Maria, na proximidade de Agudo.

CAPÍTULO 3 – PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DE MACRO E MICROANÁLISE

3.1 - Petrografia

Foram confeccionadas 37 lâminas delgadas de *sills* dos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás para visualização em luz transmitida e refletida. A caracterização petrológica foi obtida com a utilização do microscópio Zeiss (Fig. 8) e auxílio da microsonda eletrônica nas fases mais complexas.

Todos os *sills* analisados petrograficamente possuem mineralogia baseada em fenocristais e microfenocristais de plagioclásio e clinopiroxênio, ora imersos em matriz de plagioclásio, clinopiroxênio, minerais opacos e apatita como acessório principal. Em apenas uma amostra de *sill* foi encontrada olivina muito alterada. Grãos de calcita como minerais de alteração e secundários.



Figura 8 - Microscópio petrográfico polarizador Zeiss com câmera de captura Axioplan. Fonte: <http://www.uni-stuttgart.de/imi/institut/ausstattung.html>

Os minerais opacos foram detalhadamente estudados em luz refletida e microsonda eletrônica, nos quais puderam ser classificados em exsoluções de magnetita e ilmenita, calcopirita, pirita, cobre nativo, bravoita, carrolita, esfalerita e bornita. Estes minerais opacos ocorrem em maior quantidade e tamanho nos *sills* coletados nos Estados de Goiás, São Paulo e Paraná. As ocorrências mais restritas são nos *sills* do Estado do Rio Grande do Sul com predominância de cobre nativo em menor quantidade e tamanho.

3.1.1 - Petrografia dos sills da região oeste do Rio Grande do Sul

Foram confeccionadas 12 lâminas delgadas dos *sills* encontrados na região oeste, conforme mapas das figuras 1 e 3. As amostras possuem cores variando de cinza a cinza escura. Texturas predominantes são fanerítica (Fig. 9A) a afanítica microcristalina a criptocristalina (Fig. 9B). Holocristalina (80-95 %), variando de equigranular a inequigranular seriada. Textura intersetal dominada por fenocristais de plagioclásio (27-48 %) e microfenocristais (An_{22-83}). Grãos de clinopiroxênio (10-25 %) com proporção maior de augita em relação à pigeonita. Minerais opacos de magnetitas e ilmenitas em exsolução (5-12 %, Fig. 9C) e algumas pequenas ocorrências de cobre nativo.

O tamanho dos fenocristais é variável, clinopiroxênios até 2,2 mm, plagioclásios até 2,6 mm e minerais opacos até 1 mm. Grãos de apatita com tamanhos até 0,5 mm. Alguns grãos de carbonatos são encontrados na amostra P112 (Fig. 9D). Presença de quartzo granofírico até 2 mm em apenas duas amostras (Fig. 9E).

Fases secundárias são presentes em quase todas as amostras, ocorrências de oxihidróxidos de Fe contornando grãos de minerais opacos e grãos de clinopiroxênios (Fig. 9F, em LN). Argilominerais como produtos de alteração e em pequenas fraturas preenchidas em grãos de plagioclásios.

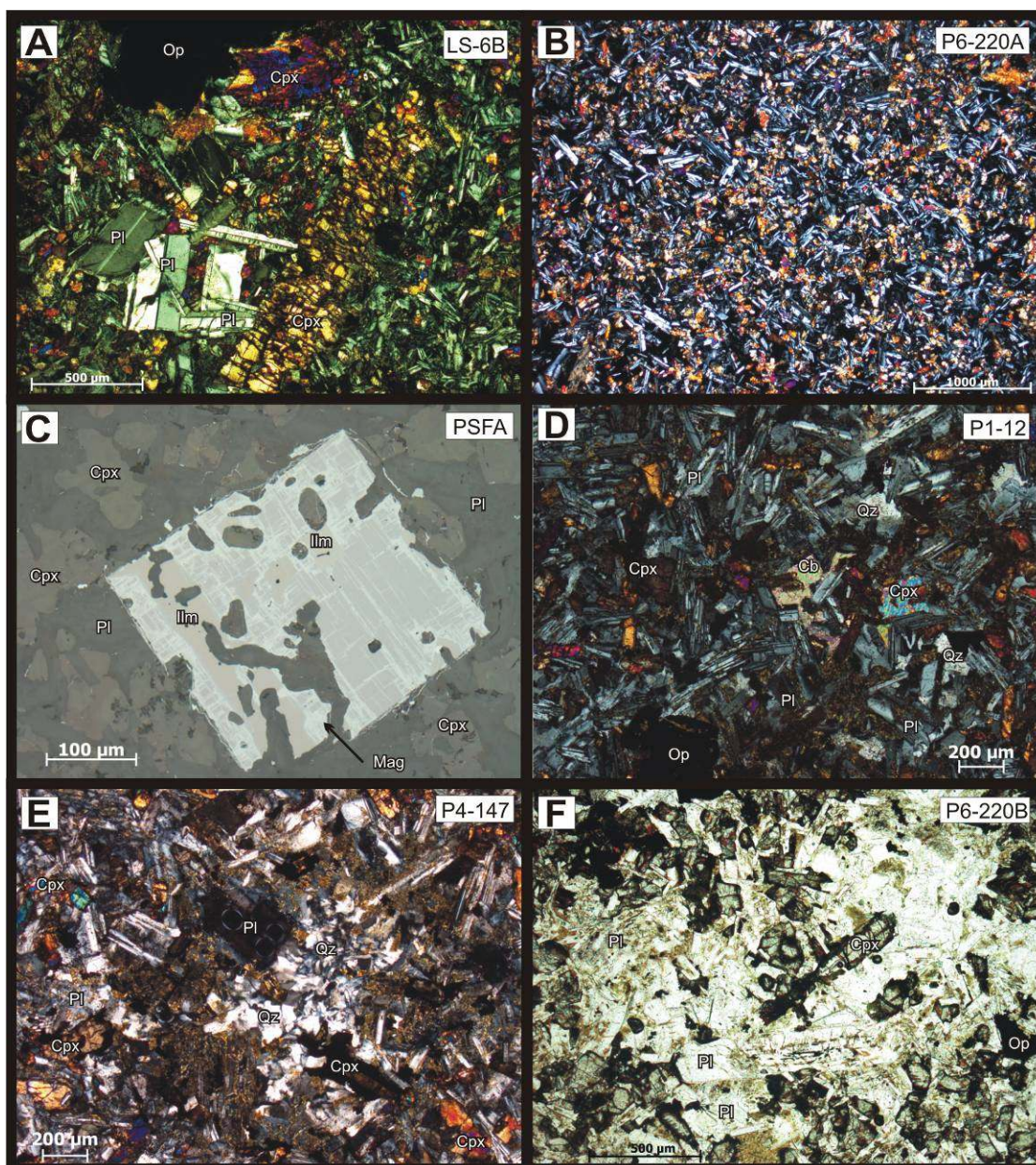


Figura 9 - Fotomicroscopia das principais texturas e paragéneses dos *sills* da região oeste do Estado do Rio Grande do Sul. Abreviações recomendadas pela IUGS (Pl=plagioclásio, Cpx=clinopiroxênio, Op=minerais opacos, Mag=magnetita, Ilm=ilmenita, Cb=carbonatos e Qz=quartzo).

3.1.2 - Petrografia dos *sills* da região central do Rio Grande do Sul

A região central do Estado do Rio Grande do Sul possui duas amostras de *sills* (WW223A e LS8C) identificadas no mapa geológico da figura 2. Possuem cores variando de cinza a cinza escuro, fanerítica média. Textura inequigranular (Fig. 10A e B), plagioclásio (7-47 %, An_{35-74}) com tamanho até 2,5 mm e clinopiroxênio (2-30 %) até 1,6 mm. Minerais opacos (2-5 %) com tamanho máximo de 1,5 mm de exsoluções de ilmenita e magnetita e também a presença de pequenos grãos de calcopirita (WW223A) e bornita (LS8B). Textura intersetal é comum. Possui ocorrência de textura micrográfica e esferulitos. Apatita e quartzo intersticial são comuns. Os produtos de

alteração são oxihidróxidos de Fe e argilização nos grãos de plagioclásio e na matriz (Fig. 10A).

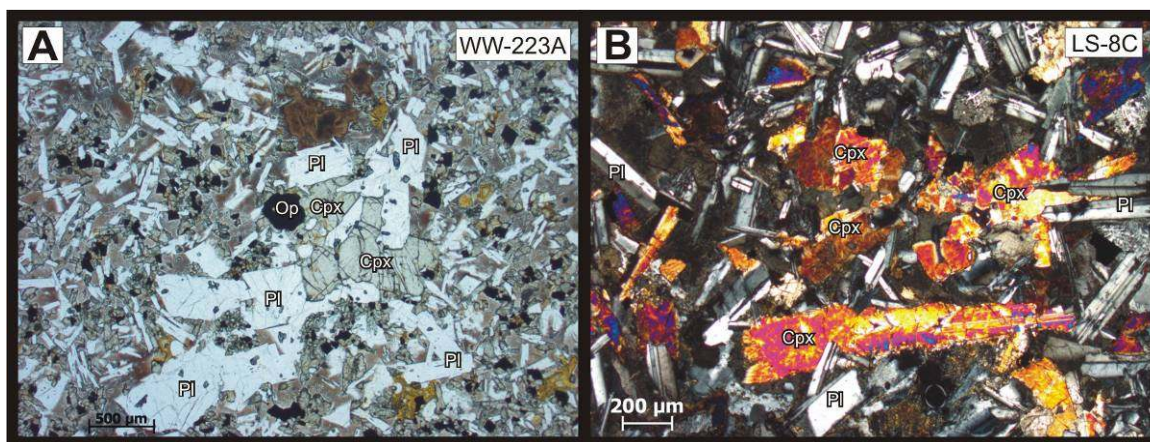


Figura 10 - Fotomicroscopia de amostras de *sills* da região central do Estado do Rio Grande do Sul mostrando em (A) textura inequigranular de grãos de plagioclásio e clinopiroxênio, minerais opacos e alteração em luz natural. Em (B) textura inequigranular em luz polarizada. Abreviações recomendadas pela IUGS (Pl=plagioclásio, Cpx=clinopiroxênio e Op=minerais opacos).

3.1.3 - Petrografia dos *sills* do Paraná

Onze amostras de *sills* foram selecionadas para este estudo. Coloração variando de cinza a marrom acinzentado, fanerítica média a grossa nas amostras KN167B (Fig. 11A) e KN171 e textura afanítica microcristalina a criptocristalina na amostra KN163 (Fig. 11B). Textura micrográfica e esferulitos também são presentes. Texturas inequigranular e seriada em grãos de plagioclásio e clinopiroxênio, por vezes, poiquilíticos. O tamanho dos fenocristais de clinopiroxênio e plagioclásio (An_{9-64}) são de no máximo 10 mm e minerais opacos com 4 mm. A proporção mineral é estimada em 30-50 % de plagioclásio, 9-27 % de clinopiroxênio (augita > pigeonita) e 3-14 % de minerais opacos. Em menor proporção grãos de apatita, carbonatos (KN163), olivina alterada (KN164) e pequenas ocorrências de calcopirita, pirita (Fig. 11C), bornita, bravoita e carrolita. Exossolução de ilmenita e magnetita (Fig. 11D). Alterações por argilominerais e oxihidróxido de Fe. Pequenas fraturas preenchidas por argilominerais nos grãos de plagioclásio e clinopiroxênio são presentes.

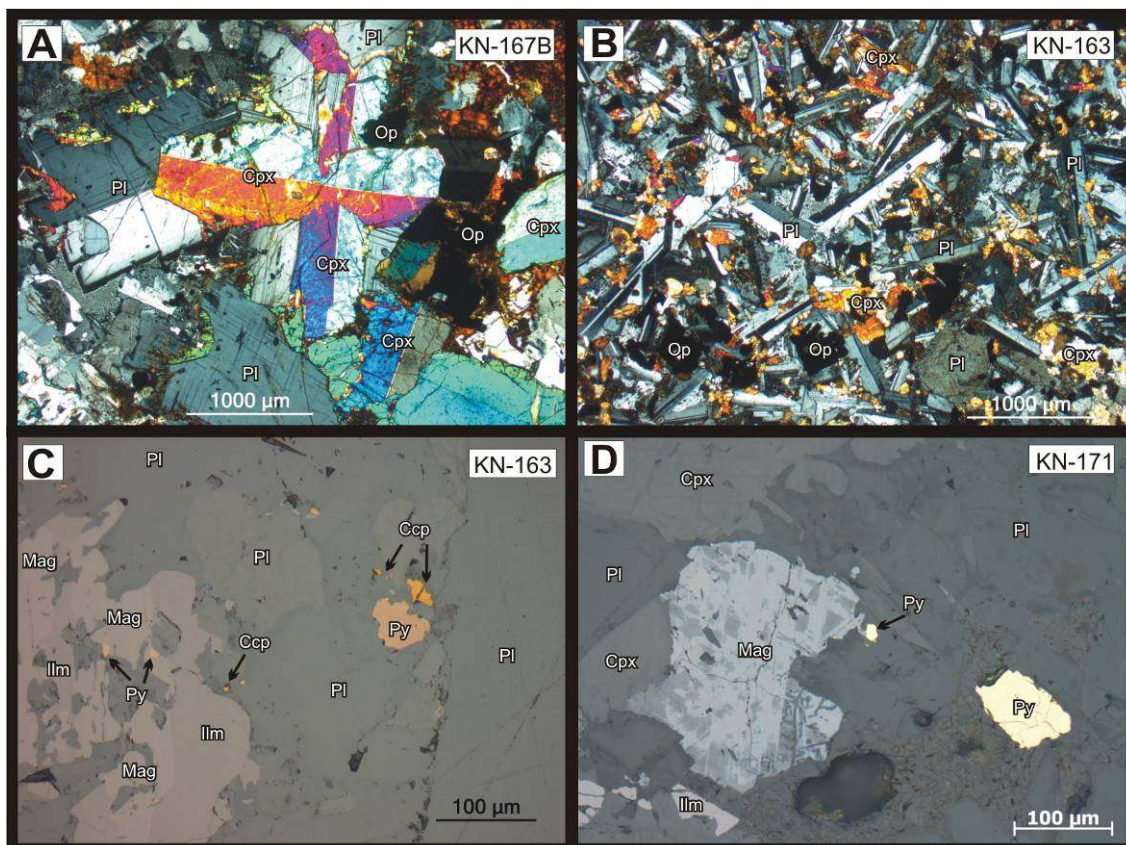


Figura 11 - Fotomicroscopia das amostras de *sills* do Estado do Paraná. Em (A) textura fanerítica grossa em luz polarizada. Em (B) textura afanítica microcristalina em luz polarizada. Luz refletida mostrando grãos de titanomagnetitas, piritas e calcopirita (C) e (D). Abreviações recomendadas pela IUGS (Pl=plagioclásio, Cpx=clinopiroxênio, Op=minerais opacos, Mag=magnetita, Ilm=ilmenita, Py=pirita e Ccp=calcopirita).

3.1.4 - Petrografia dos *sills* de São Paulo

Foram selecionadas 10 amostras de *sills* que variam de cinza a cinza marrom, textura fanerítica média a grossa (KN142) (Fig 12A). Grãos de plagioclásio e clinopiroxênio inequigranulares a seriados (TM140 e TM145) (Fig 12B). Clinopiroxênios, plagioclásios e minerais opacos com tamanho máximo de 7, 11 e 4,5 mm, respectivamente, por vezes poiquilíticos (Fig 12A). Proporção de plagioclásio (An_{1-69}) em 18-51 %, clinopiroxênio (augita > pigeonita) em 8-36 %, minerais opacos em 3-23 %. Ocorrência de magnetitas e ilmenitas em exsolução, ora oxidadas, calcopirita, pirita e cobre nativo. Zonações de calcopirita com bravoita, bornita e esfarelita (TM148). Ocorrência isolada de microfenocristal de olivina alterada (KN141), assim como grãos carbonato (KN148A). Apatita como mineral acessório é comum. Quartzo intersticial e granofirico (TM140). Fraturas preenchidas por argilominerais são encontrados em grãos de plagioclásio. Clinopiroxênios por vezes fraturados e oxidados.

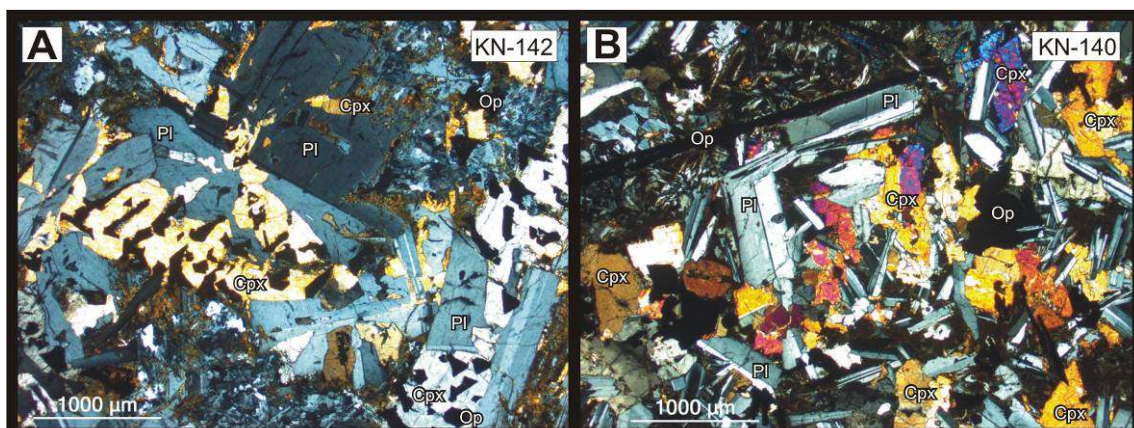


Figura 12 - Fotomicroscopia das amostras de *sills* do Estado de São Paulo. Em (A) textura fanerítica grossa e grãos de clinopiroxênio poiquilíticos. Em (B) textura inequigranular. Abreviações recomendadas pela IUGS (Pl=plagioclásio, Cpx=clinopiroxênio e Op=minerais opacos).

3.1.4 - Petrografia dos *sills* de Goiás

A região do Estado de Goiás possui 4 amostras de *sills* selecionadas para este estudo. Possuem cores em tons de cinza, textura fanerítica média a grossa. Apenas a amostra (TM107) possui textura afanítica microcristalina (Fig. 13A). Geralmente, as amostras possuem textura inequigranular a seriada de grãos de plagioclásio (An_{4-63}) e clinopiroxênio, menos comum a presença de texturas micrográficas, granofíricas e grãos poiquilíticos de plagioclásio e clinopiroxênio (Fig. 13B). Tamanho dos grãos de clinopiroxênio (11-35 %) de até 9 mm, plagioclásio (28-51 %) até 5,2 mm e minerais opacos (4,5-14 %) até 2,7 mm, por vezes em exoluções de magnetita e ilmenita. Possui ocorrências de calcopirita, cobre nativo (TM122) e pirita. Raras ocorrências de bravoita em contato com calcopirita e grãos de carbonatos. Apatita é mineral acessório comum. Matriz com porções argilizadas e alterações de oxihidróxido de Fe nas bordas dos minerais opacos.

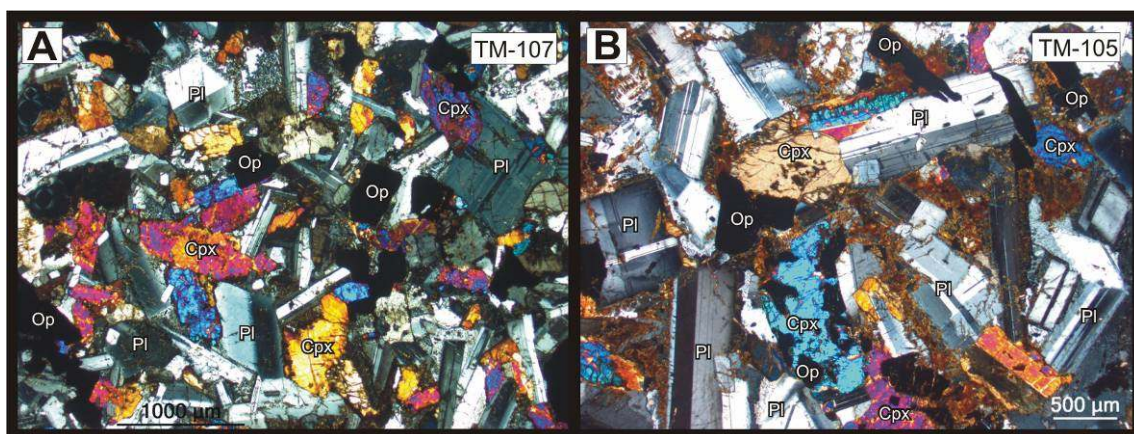


Figura 13 - Fotomicroscopia das amostras de *sills* do Estado de Goiás. Em (A) textura afanítica. Em (B) textura fanerítica inequigranular e grãos de clinopiroxênio poiquilíticos. Abreviações recomendadas pela IUGS (Pl=plagioclásio, Cpx=clinopiroxênio e Op=minerais opacos).

3.2 - Geoquímica de rocha total

Foram realizadas análises de rocha total de 37 amostras selecionadas de *sills* por ICP-MS e ICP-ES, conforme descrito anteriormente. A tabela 2 mostra os resultados analíticos de elementos maiores e traços e a tabela 3 mostra os resultados para elementos terras raras (ETR).

De acordo com os resultados de rocha total foi possível criar diagramas de classificação geoquímica quanto ao tipo químico conforme o diagrama TAS (Fig. 14) elaborado por Zanettin (1984) e modificado por Le Bas *et al.* (1986).

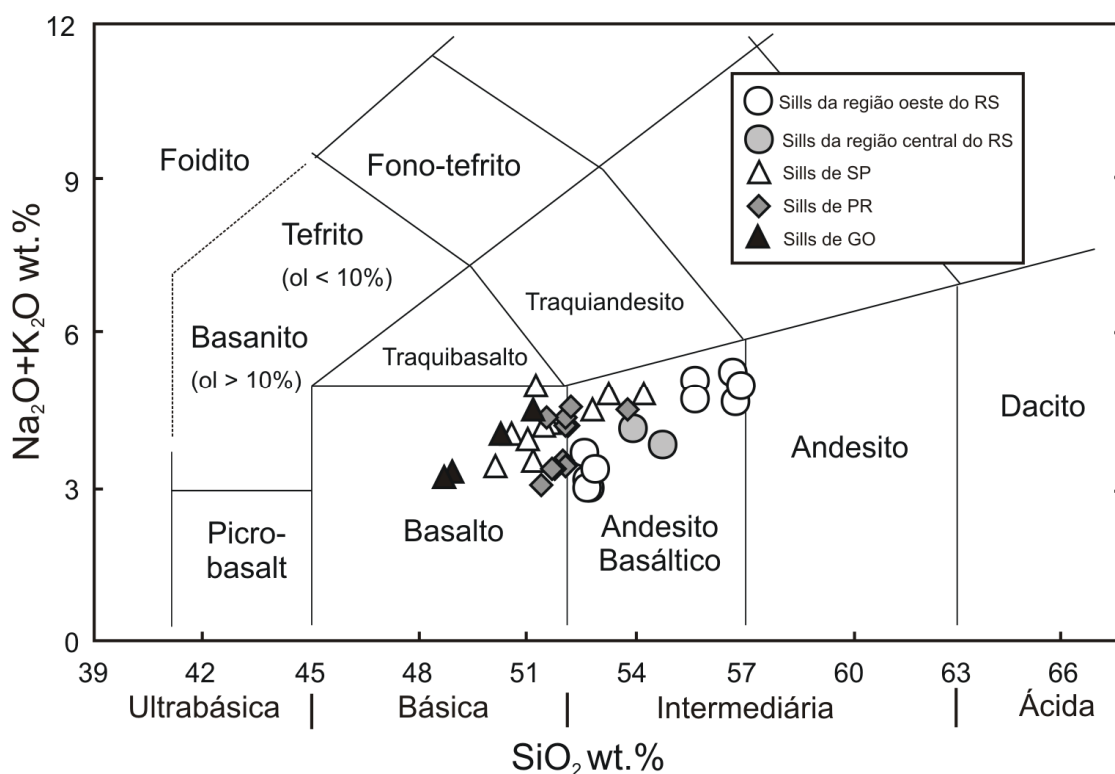


Figura 14 - Diagrama do tipo TAS (álcalis versus sílica) segundo Zanettin (1984), modificado por Le Bas *et al.* (1986) mostrando a distribuição dos *sills* dos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás.

As amostras de *sills* do Estado do Rio Grande do Sul são plotadas somente no campo do andesito basáltico variando em termos mais e menos diferenciados, correspondendo a 52-57 SiO₂ wt.% e 3-5,5 Na₂O + K₂O wt.%. *Sills* do Estado de Goiás correspondem somente o campo de basaltos (48-51 SiO₂ wt.% e 3-4,5 Na₂O+K₂O wt.%) e os *sills* dos Estados do Paraná e São Paulo variam de basaltos a andesito basálticos em 50-54 SiO₂ wt.% e 3-5 Na₂O + K₂O wt.%.

Tabela 2 – Composição química de rocha total mostrando as concentrações de elementos maiores (wt.%) e elementos traços (ppm) para *sills* de composição basáltica e andesito basáltico da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil. Branco = sem análise.

Estado	Rio Grande do Sul												São Paulo					
Amostra	WW223A	LS6B	LS7A	LS8C	P112	P4147	P5186A	P6218B	P6220A	P6220B	P6234	PSFA	TM139	TM137	TM145	KN142	KN143	TM134
Tipo	Andesito basáltico												Basalto					
SiO ₂	54,76	52,63	55,68	53,93	56,83	55,73	56,74	52,75	52,64	52,59	57,00	52,88	54,28	53,25	52,76	51,58	50,52	50,93
Al ₂ O ₃	12,29	13,45	12,52	12,69	12,60	12,93	12,37	13,22	13,13	13,22	12,45	13,18	12,31	12,15	12,52	11,89	12,98	12,47
Fe ₂ O ₃	14,99	13,01	13,95	14,53	13,80	14,08	14,23	13,74	13,87	13,49	13,71	13,23	13,47	14,74	15,02	16,46	15,86	14,80
MnO	0,19	0,18	0,17	0,19	0,21	0,19	0,17	0,20	0,19	0,18	0,16	0,19	0,18	0,19	0,21	0,23	0,22	0,17
MgO	3,32	5,88	2,64	3,99	2,91	3,21	2,36	5,03	5,12	5,25	2,40	5,66	2,63	3,00	3,11	3,37	3,50	4,23
CaO	7,38	9,40	5,69	7,42	6,46	6,56	5,52	8,92	8,76	8,63	5,91	9,04	6,57	6,43	7,13	7,39	8,29	7,89
Na ₂ O	2,72	2,05	2,48	2,28	2,60	2,58	2,56	2,01	2,08	2,21	2,48	2,08	2,83	2,97	2,77	2,67	2,65	2,56
K ₂ O	1,15	1,12	2,69	1,90	2,16	2,24	2,78	1,01	0,93	1,53	2,56	1,32	2,06	1,95	1,80	1,63	1,44	1,44
TiO ₂	1,92	1,11	1,93	1,73	1,61	1,65	1,93	1,28	1,27	1,25	1,86	1,15	2,72	3,26	3,08	3,16	3,14	3,96
P ₂ O ₅	0,19	0,11	0,23	0,19	0,19	0,20	0,21	0,13	0,14	0,15	0,23	0,13	0,66	0,60	0,71	0,51	0,42	0,43
LOI	0,90	0,90	1,90	1,00	0,50	0,50	1,00	1,50	1,70	1,30	1,10	1,00	2,26	1,58	1,32	1,14	0,74	1,39
Total	99,82	99,86	99,89	99,86	99,87	99,88	99,88	99,81	99,84	99,81	99,86	99,87	99,96	100,13	100,42	100,03	99,75	100,27
MgO#	18,13	31,13	15,91	21,54	17,41	18,57	14,23	26,80	26,96	28,01	14,90	29,96	16,34	16,91	17,15	16,99	18,08	22,23
Sc	39	41	33	38	33	34	33	41	42	42	33	41	23	26	27	33	34	33
Ti	11520	6660	11580	10380	9660	9900	11580	7680	7620	7500	11160	6900	16320	19560	18480	18960	18840	23760
Ga	19,3	17,7	21,2	18,9	20,7	21,0	20,9	18,2	18,8	18,2	21,2	18,4	28,0	29,0	27,0	26,0	26,0	25,0
V	550	378	415	501	414	399	409	420	428	399	390	401	228	314	262	414	465	461
Ba	454,7	223,7	487,1	408,7	405,1	436,6	509,1	488,6	283,6	281,0	505,8	239,9	668,0	618,0	587,0	520,0	452,0	481,0
Sr	227,7	211,3	197,7	202,4	219,8	216,7	192,9	233,5	224,8	306,5	195,5	203,3	485,0	409,0	400,0	335,0	380,0	434,0
Rb	61,7	34,9	86,0	61,3	72,7	71,5	90,8	45,2	46,6	45,3	82,5	38,9	42,0	47,0	41,0	40,0	34,0	30,0
Zr	179,6	102,9	221,2	159,2	183,0	184,5	219,1	124,5	124,2	119,4	220,0	109,4	360,0	338,0	289,0	258,0	225,0	249,0
Ni	6,1	15,5	6,1	6,4	6,0	5,1	6,3	7,2	9,6	14,9	5,6	15,8	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	39,0
Co	47,8	52,8	41,9	46,6	43,6	41,3	41,8	52,3	51,3	50,2	40,2	53,9	31,0	35,0	35,0	47,0	42,0	43,0
Zn	51	32	87	45	52	63	78	28	38	39	65	33	109	102	108	125	121	89
Cu	140,7	143,4	87,5	95,9	40,8	49,6	77,5	113,7	142,1	203,2	67,7	110,2	157,0	168,0	76,0	222,0	285,0	136,0
Cr													<20	<20	<20	<20	<20	24
Nb	12,5	7,0	16,4	10,7	13,2	13,2	16,4	8,6	8,8	8,1	15,9	7,4	31,3	31,3	35,5	24,1	21,5	23,6
Y	32,4	20,7	37,7	29,3	34,7	32,8	36,9	48,6	26,6	24,6	37,2	22,0	53,4	50,3	51,5	51,5	42,0	39,3

MgO#=100*[MgO/(MgO+Fe₂O₃)]. Continua na próxima página.

Tabela 2 – Continuação.

Estado	São Paulo				Paraná											Goiás			
Amostra	KN141	TM140	KN148A	TM148	KN160	KN161	KN163	KN164	KN166	KN175	KN167B	KN169	KN170	KN171	KN172	TM102	TM105	TM107	TM122
Tipo	Basalto								Andesito basáltico			Basalto							
SiO ₂	50,02	51,45	51,13	51,16	52,14	51,96	52,02	51,35	53,78	52,17	52,04	52,06	51,69	51,67	51,48	48,86	50,18	48,63	51,12
Al ₂ O ₃	13,00	12,38	13,42	13,37	12,75	13,09	12,84	13,16	12,41	12,87	11,52	12,81	12,33	12,85	12,55	14,02	12,01	11,73	12,67
Fe ₂ O ₃	15,05	15,09	14,68	13,37	13,10	14,81	14,13	13,35	14,28	12,87	16,46	15,22	15,82	15,14	14,79	14,32	16,28	18,83	14,04
MnO	0,21	0,22	0,20	0,20	0,16	0,21	0,20	0,20	0,23	0,15	0,23	0,22	0,22	0,21	0,22	0,18	0,22	0,24	0,18
MgO	5,19	3,76	4,53	3,06	4,04	4,62	4,33	6,27	2,91	4,41	2,97	4,62	4,53	4,60	3,92	5,36	3,81	4,50	3,68
CaO	9,44	7,85	9,14	7,22	7,94	8,81	7,98	10,12	6,58	7,57	6,98	8,71	8,70	8,88	7,74	9,82	7,80	8,61	7,50
Na ₂ O	2,36	2,66	2,57	3,28	2,61	2,54	2,71	2,23	2,84	2,76	2,71	2,47	2,40	2,43	2,91	2,48	2,66	2,32	2,66
K ₂ O	1,07	1,58	1,01	1,80	1,63	0,99	1,52	0,83	1,76	1,85	1,73	0,99	0,98	0,95	1,52	0,86	1,42	0,92	1,93
TiO ₂	2,57	3,33	2,15	3,04	2,41	2,15	3,37	1,73	2,95	3,83	3,30	2,15	2,61	2,59	3,51	2,96	3,96	3,15	3,47
P ₂ O ₅	0,34	0,57	0,27	0,65	0,35	0,28	0,44	0,20	0,48	0,51	0,57	0,26	0,32	0,31	0,64	0,30	0,48	0,26	0,53
LOI	1,13	1,16	1,26	1,37	1,53	0,59	0,79	0,51	1,88	0,96	1,10	0,26	0,37	0,56	0,67	0,62	1,31	0,80	2,27
Total	100,37	100,06	100,36	98,52	98,66	100,04	100,32	99,95	100,10	99,95	99,61	99,78	99,97	100,20	99,95	99,80	100,12	99,99	100,06
MgO#	25,64	19,95	23,58	18,62	23,57	23,78	23,46	31,96	16,93	25,52	15,29	23,29	22,26	23,30	20,95	27,24	18,96	19,29	20,77
Sc	37	31	38	24	30	39	28	42	27	24	34	41	42	41	30	33	32	46	27
Ti	15420	19980	12900	18240	14460	12900	20220	10380	17700	22980	19800	12900	15660	15540	21060	17760	23760	18900	20820
Ga	24,0	26,0	24,0	26,0	23,0	24,0	24,0	18,0	24,0	26,0	23,0	22,0	22,0	22,0	25,0	25,0	26,0	24,0	25,0
V	481	332	428	238	359	377	402	378	231	317	257	409	432	420	346	581	445	910	379
Ba	377,0	543,0	326,0	570,0	544,0	356,0	502,0	265,0	588,0	593,0	536,0	306,0	282,0	272,0	520,0	329,0	464,0	332,0	614,0
Sr	371,0	472,0	324,0	462,0	385,0	302,0	470,0	245,0	390,0	696,0	300,0	234,0	221,0	230,0	462,0	480,0	460,0	257,0	506,0
Rb	23,0	36,0	23,0	38,0	61,0	25,0	32,0	17,0	40,0	43,0	44,0	24,0	21,0	21,0	34,0	17,0	29,0	23,0	51,0
Zr	176,0	255,0	170,0	268,0	283,0	174,0	262,0	137,0	310,0	306,0	282,0	187,0	210,0	206,0	263,0	151,0	260,0	160,0	274,0
Ni	34,0	<1,0	25,0	<1,0	20,0	20,0	29,0	49,0	<1,0	45,0	<1,0	18,0	20,0	16,0	<1,0	55,0	<1,0	36,0	29,0
Co	49,0	41,0	48,0	31,0	33,0	48,0	32,0	40,0	30,0	40,0	35,0	43,0	42,0	42,0	37,0	48,0	41,0	56,0	37,0
Zn	99	100	104	99	109	102	105	91	134	98	121	102	111	105	120	93	125	119	107
Cu	202,0	87,0	231,0	16,0	247,0	208,0	63,0	167,0	65,0	149,0	260,0	197,0	245,0	229,0	62,0	102,0	262,0	232,0	153,0
Cr	95	<20	76	<20	79	51	39	131	<20	60	<20	51	37	47	<20	106	<20	<20	27
Nb	18,9	26,5	16,0	29,9	20,4	15,5	20,1	11,2	25,3	26,8	24,2	17,0	17,1	16,6	23,8	23,0	26,8	15,5	24,0
Y	34,6	45,6	37,5	43,6	34,5	36,8	38,1	30,5	60,3	39,6	54,2	40,0	46,5	45,0	44,3	25,8	41,4	38,3	39,7

MgO#=100*[MgO/(MgO+Fe₂O₃)]

Tabela 3 – Concentração de elementos terras raras e traços (ppm) representativo dos *sills* basálticos e andesito basáltico para os Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil. Branco = sem análise.

Estado	Rio Grande do Sul												São Paulo					
Amostra	WW223A	LS6B	LS7A	LS8C	P112	P4147	P5186A	P6218B	P6220A	P6220B	P6234	PSFA	TM139	TM137	TM145	KN142	KN143	TM134
Tipo	Andesito basáltico												Basalto					
La	23,50	12,30	28,70	20,90	23,80	23,90	27,90	19,90	16,30	14,00	28,90	13,40	52,54	50,64	45,95	35,22	30,77	33,42
Ce	53,00	27,70	65,60	47,10	53,30	53,50	62,70	36,10	34,40	32,70	62,90	30,60	110,90	107,23	95,64	76,00	66,73	71,85
Pr	6,87	3,70	8,24	6,07	6,93	6,95	8,15	5,55	4,81	4,31	8,23	4,00	14,03	13,64	11,99	9,08	8,03	9,06
Nd	28,80	16,00	32,80	24,90	28,50	28,20	34,70	24,90	20,40	18,60	34,00	16,40	60,48	57,20	50,97	39,96	34,83	40,02
Sm	6,32	3,83	7,30	5,54	6,37	6,38	7,49	5,96	4,81	4,36	7,43	4,05	12,80	12,21	11,07	8,95	7,68	9,05
Eu	1,55	1,12	1,73	1,38	1,61	1,61	1,68	1,72	1,33	1,22	1,71	1,15	3,95	3,89	3,48	2,90	2,60	2,87
Gd	6,25	3,85	7,15	5,47	6,19	6,12	7,09	7,10	5,04	4,42	7,21	4,10	12,44	11,91	11,04	9,52	8,10	8,76
Tb	1,10	0,71	1,26	0,99	1,11	1,09	1,25	1,24	0,88	0,80	1,26	0,73	1,90	1,84	1,73	1,59	1,29	1,38
Dy	6,09	3,96	7,02	5,62	6,09	6,06	6,97	7,16	4,94	4,63	7,09	4,07	10,09	9,70	9,33	9,04	7,25	7,50
Ho	1,13	0,75	1,36	1,06	1,19	1,14	1,36	1,46	0,93	0,87	1,34	0,81	1,85	1,74	1,72	1,77	1,43	1,40
Er	3,2	2,12	3,76	3,00	3,39	3,17	3,79	4,12	2,70	2,46	3,73	2,20	5,29	5,02	5,13	5,34	4,37	4,15
Tm	0,45	0,29	0,53	0,41	0,48	0,47	0,54	0,57	0,38	0,36	0,54	0,32	0,72	0,68	0,71	0,75	0,62	0,57
Yb	3,12	2,11	3,63	2,75	3,15	3,04	3,70	3,79	2,45	2,41	3,57	2,24	4,44	4,21	4,28	4,65	3,80	3,40
Lu	0,44	0,31	0,53	0,40	0,47	0,45	0,54	0,57	0,36	0,34	0,52	0,32	0,58	0,57	0,58	0,67	0,55	0,47
Hf	4,8	2,8	6,4	4,4	5,0	5,3	6,1	3,5	3,8	3,4	6,1	3,0	9,4	8,9	7,3	6,6	5,8	6,7
Ta	0,70	0,40	0,90	0,60	0,70	0,70	0,90	0,50	0,50	0,50	0,90	0,40	2,00	1,99	1,81	1,57	1,41	1,58
Pb	1,4	2,2	3,3	2,4	2,2	2,9	3,2	3,1	2,3	2,0	2,8	2,5	19,0	6,0	19,0	8,0	7,0	23,0
Th	7,7	3,6	9,5	6,5	8,0	7,3	10,2	4,5	5,2	3,9	9,8	4,0	4,57	4,21	3,88	4,4	3,6	3,10
U	1,5	0,9	1,9	1,4	1,7	1,7	1,9	1,1	1,0	1,1	1,9	1,0	0,93	0,85	0,79	0,92	0,77	0,65

Continua na próxima página.

Table 3 – Continuação.

Estado	São Paulo				Paraná											Goiás			
Amostra	KN141	TM140	KN148A	TM148	KN160	KN161	KN163	KN164	KN166	KN175	KN167B	KN169	KN170	KN171	KN172	TM102	TM105	TM107	TM122
Tipo	Basalto								Andesito basáltico			Basalto							
La	23,98	40,76	20,97	43,47	39,04	22,13	33,57	16,85	40,71	44,48	41,00	23,92	24,13	23,88	38,58	24,98	38,34	20,98	40,97
Ce	52,77	85,12	45,85	90,09	78,89	48,40	74,85	36,46	88,64	96,72	88,40	51,23	53,94	52,87	85,10	53,49	81,02	44,55	88,78
Pr	6,30	10,81	5,49	11,34	8,88	5,84	9,23	4,43	10,75	11,61	10,58	6,17	6,64	6,59	10,38	6,64	10,07	5,58	11,13
Nd	27,50	45,79	24,01	46,94	35,96	25,24	41,50	19,39	47,50	50,06	45,56	26,69	29,95	29,59	46,08	28,99	43,52	24,98	47,43
Sm	6,05	9,91	5,71	9,86	7,46	5,73	9,24	4,66	10,77	10,97	10,16	6,42	7,40	7,29	10,08	6,43	9,54	5,97	10,36
Eu	2,07	3,21	1,90	3,26	2,43	1,94	3,03	1,62	3,51	3,53	3,24	2,08	2,42	2,39	3,42	2,26	3,19	1,95	3,25
Gd	6,37	9,89	6,19	9,89	7,45	6,04	9,19	5,23	11,71	10,85	10,92	7,36	8,70	8,28	10,28	6,11	9,18	6,40	9,83
Tb	1,02	1,58	1,09	1,53	1,17	1,02	1,42	0,91	1,87	1,58	1,76	1,25	1,46	1,44	1,57	0,95	1,44	1,13	1,47
Dy	5,85	8,41	6,15	8,20	6,32	5,91	7,66	5,47	10,47	8,00	9,93	7,19	8,33	8,22	8,36	5,16	7,83	6,65	7,87
Ho	1,17	1,59	1,20	1,52	1,15	1,15	1,39	1,06	2,04	1,40	1,93	1,44	1,62	1,62	1,51	0,94	1,45	1,31	1,44
Er	3,44	4,62	3,74	4,40	3,46	3,58	4,09	3,29	6,19	3,98	5,91	4,41	5,02	4,94	4,41	2,78	4,29	4,00	4,28
Tm	0,49	0,63	0,53	0,61	0,46	0,51	0,53	0,47	0,87	0,51	0,84	0,64	0,74	0,70	0,59	0,36	0,58	0,60	0,54
Yb	3,05	3,82	3,27	3,64	2,83	3,21	3,23	2,86	5,26	2,99	5,09	3,96	4,42	4,30	3,63	2,22	3,49	3,60	3,39
Lu	0,43	0,53	0,47	0,51	0,39	0,47	0,44	0,41	0,75	0,40	0,73	0,55	0,63	0,62	0,49	0,30	0,47	0,52	0,46
Hf	4,6	6,7	4,3	7,1	6,6	4,4	7,1	3,7	8,2	7,9	7,5	5,2	5,6	5,5	6,6	4,3	6,9	4,5	7,5
Ta	1,08	1,61	0,88	1,86	1,28	0,91	1,63	0,71	1,76	1,89	1,68	1,00	1,04	1,02	1,63	1,04	1,76	0,91	1,88
Pb	<3,0	18,0	3,0	<3,0	6,0	13,0	9,0	11,0	15,0	10,0	10,0	5,0	8,0	15,0	16,0	9,0	13,0	9,0	13,0
Th	2,7	3,44	2,5	3,66	8,1	2,4	3,4	1,9	4,2	4,2	4,8	2,6	2,3	2,3	3,3	2,00	3,40	2,25	5,07
U	0,56	0,69	0,47	0,74	1,53	0,47	0,73	0,36	0,87	0,91	0,98	0,49	0,46	0,46	0,67	0,41	0,71	0,44	1,25

Análises por ICP-MS e ICP-ES *Acme Analytical Laboratories LTD.* Canadá.

Com as análises de rocha total dos *sills* amostrados foi possível identificar a série magmática entre toleítica e cálcio-alcálica de acordo com o diagrama AFM (Fig. 15) proposto por Irvine & Baragar (1971). Este diagrama ternário é composto pelos vértices A=(Na₂O+K₂O), F=(FeO_{total}) e M=(MgO) wt.%, no qual F é o principal fator discriminante entre estas séries de acordo com o *trend* de Ferner. Deste modo, todas as amostras de *sills* coletadas caem no campo das séries toleíticas, esperadas para este tipo de magmatismo intracontinental.

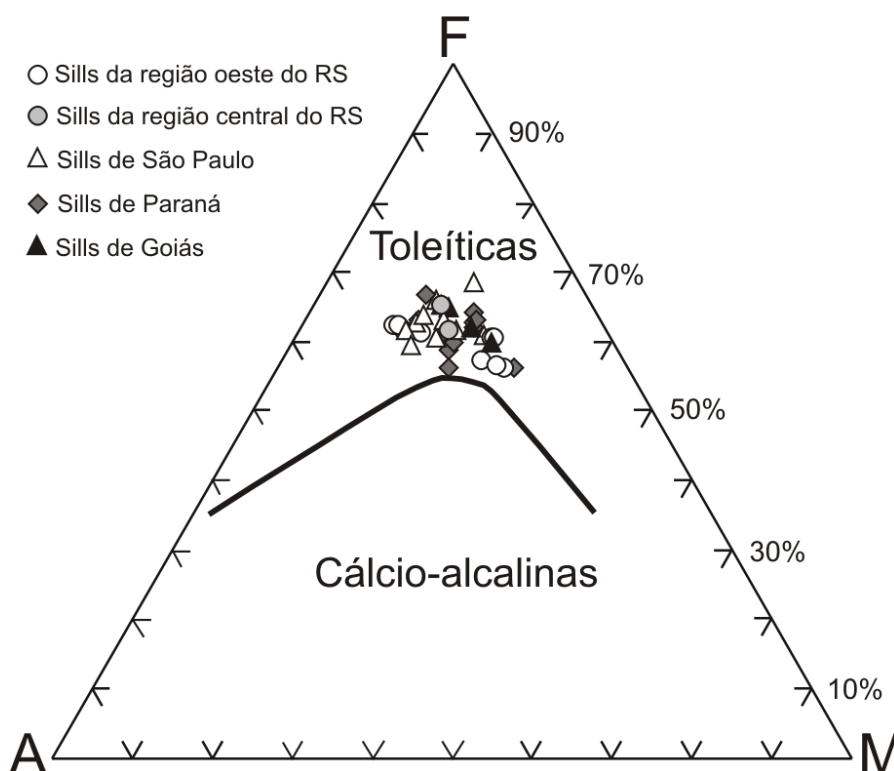


Figura 15 - Diagrama AFM elaborado por Irvine & Baragar (1971): A=(Na₂O+K₂O), F=(FeO_{total}) e M=(MgO) wt.%.

As diferenças químicas dos magmas da Formação Serra Geral são reflexos das variações das composições de Ti, Y e Sr. Peate *et al.*, 1992, classificou estes magmas em 6 tipos: Gramado, Esmeralda, Ribeira, Paranapanema, Pitanga e Urubici (Fig. 16). Os *sills* estudados possuem representantes químicos nos seis tipos, sendo os *sills* do Rio Grande do Sul quando plotados no diagrama Sr versus TiO₂, são classificados em Gramado, Esmeralda e Ribeira (baixo TiO₂) e os *sills* dos Estados de São Paulo, Paraná e Goiás são classificados como alto TiO₂ nos tipos Paranapanema e Pitanga, e apenas 1 *sills* do Paraná representa magma tipo Urubici.

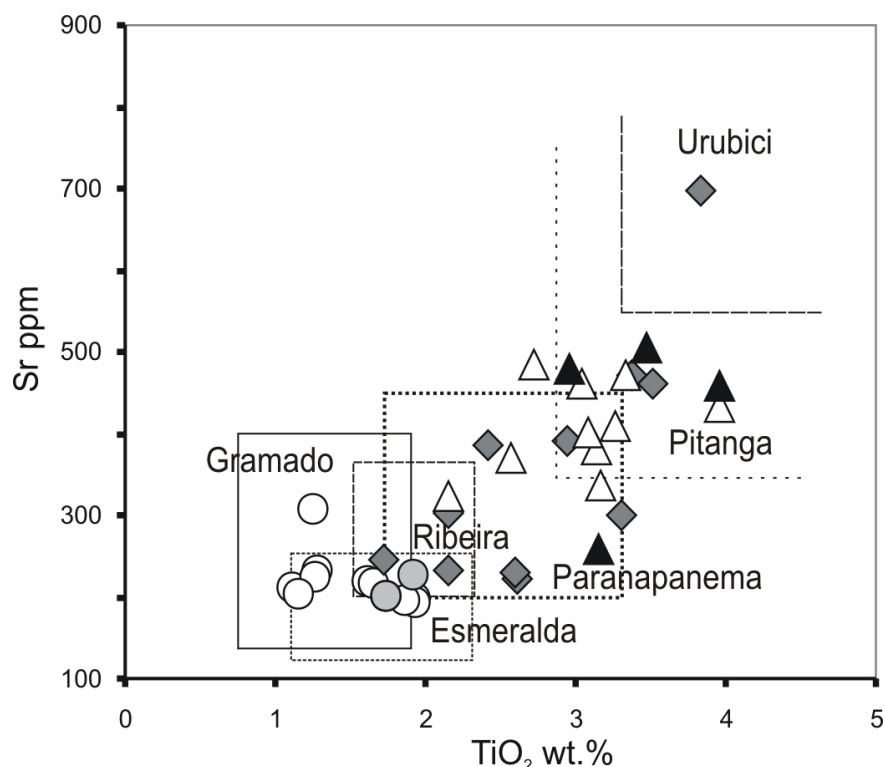


Figure 16 – Diagrama binário Sr ppm versus TiO_2 wt.% usado para classificação dos tipos químicos dos magmas da Formação Serra Geral segundo Peate *et al.*, (1992). Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS.

Utilizando os diagramas tipo Harker (Fig. 17) foram identificadas correlações positivas de SiO_2 wt.% com K_2O , Zr, Y, Nb, Th e Ba e correlação negativa com MgO wt.%. Linhas tracejadas foram desenhadas para identificar os *sills* do RS para com os *sills* dos outros Estados. Deste modo, destacamos o diagrama da figura 17b que mostra todos os *sills* do RS no campo inferior, representando a província baixo TiO_2 wt.%. O diagrama da figura 17d possui muitas semelhanças com o digrama b, destacando os *sills* com baixa concentração de P_2O_5 wt.% em relação aos *sills* dos outros Estados.

Elementos considerados imóveis, tais como: Zr, Y, Nb e Th demonstram grandes discrepâncias para com os *sills* do RS, com destaque para o Th que possui valores elevados nos *sills* do RS. Com relação aos elementos móveis, os valores obtidos para Ba não possuem grandes diferenças, com algumas amostras do PR próximas as do RS. Destacamos as altas concentrações de Cs em parte das amostras do RS, nos quais, devida a sua alta mobilidade, não foi concluída a sua ocorrência.

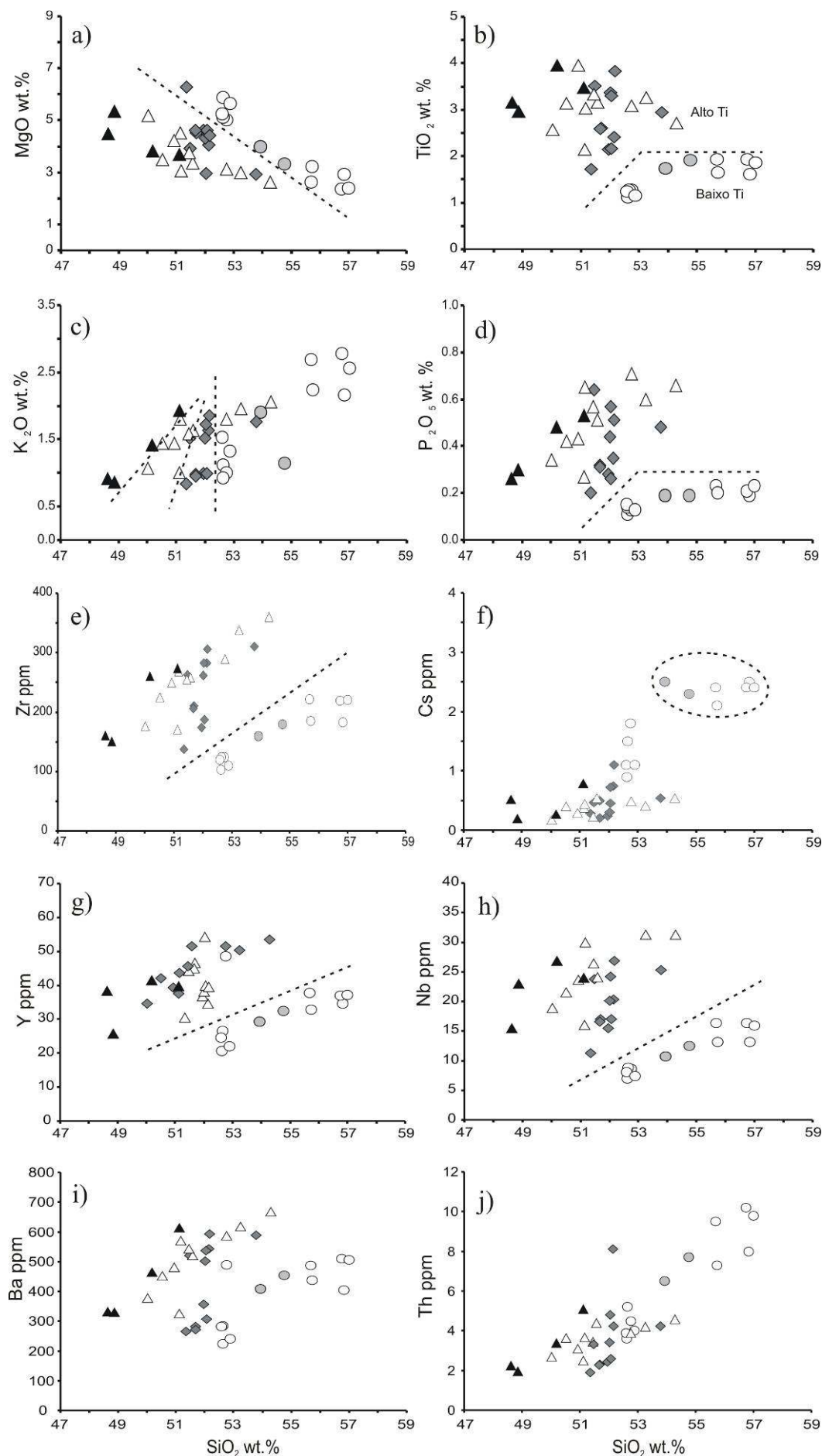


Figure 17 – Diagramas tipo Harker de MgO, TiO₂, K₂O, P₂O₅, Zr, Cs, Y, Nb, Ba e Th versus SiO₂ wt.% dos *sills* estudados. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS. Linha tracejada para separação dos *sills* do RS para os outros Estados.

De acordo com Orkarsson *et al.* (1982), o uso do índice de cristalização fracionada magnésiana $MgO\# = 100 * [MgO / (MgO + FeO)]$ diferencia grupos geoquímicos distintos. Contudo, os valores calculados para os *sills* do RS não diferem dos valores calculados para os outros Estados (Fig. 18). Correlações negativas ocorrem para os diagramas binários TiO_2 , P_2O_5 , Nb, Rb e Cs versus $MgO\#$. O diagrama Nb/Y versus Rb/Y (Fig. 18f) sugere fracionamento raso ou contaminação crustal para as rochas do RS abaixo da linha tracejada.

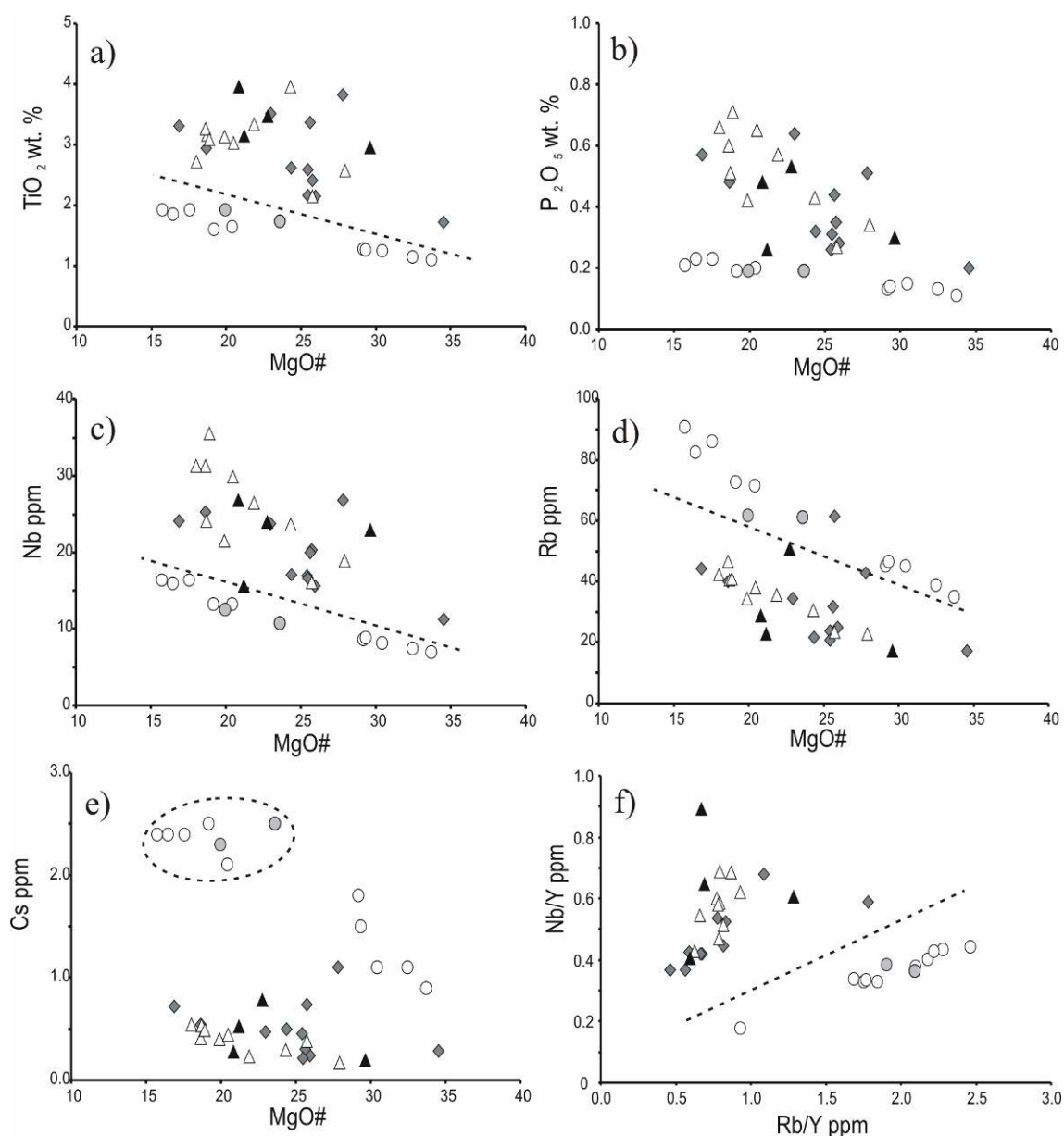


Figura 18 - Diagramas binários óxidos e elementos traços versus $MgO\#$ e diagrama binários Nb/Y versus Rb/Y dos *sills* do RS, PR, SP e GO. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS. Linha tracejada para separação dos *sills* do RS para os outros Estados.

Correlações negativas de Y, Th e Zr versus MgO e CaO wt.% versus TiO₂ wt.% nos diagramas binários da figura 19 mostram campos diferenciados dos *sills* do RS para os outros Estados. Os diagramas binários a e c da figura 19 mostram *trends* muito semelhantes de distribuição, já no diagrama b da figura 19 mostra os elevados valores de Th para as rochas do RS.

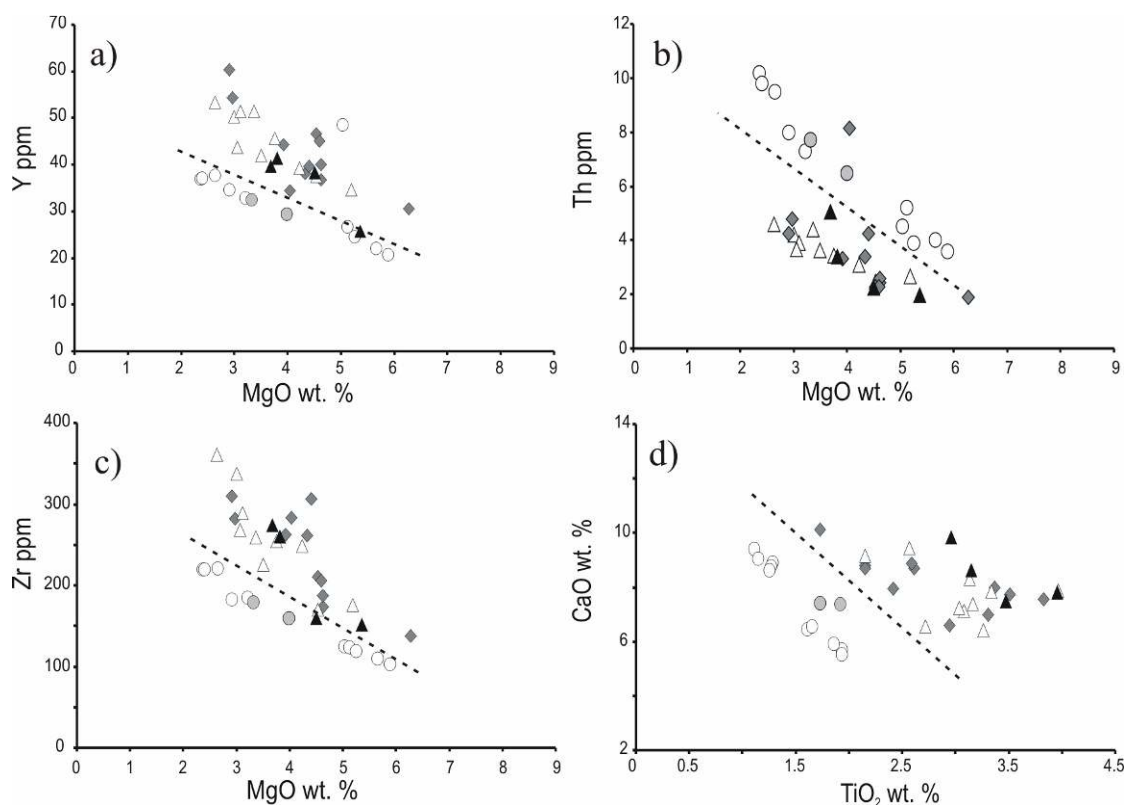


Figura 19 - Diagramas binários Y, Th, Zr versus óxido de MgO e CaO wt.% versus TiO₂ wt.% dos *sills* estudados. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS. Linha tracejada para separação dos *sills* do RS para os outros Estados.

O diagrama tipo *spidergram* (Fig. 20) de elementos traços e terras raras normalizado pelo Condrito (Taylor e McLennan, 1985) mostrando valores mais elevados para ETR leves do que os ETR pesados, mas ambos com decréscimo dos valores.

O *spidergram* mostra que o Sc, Y e Ba possuem valores similares em todos os *sills*, mas os valores de Sr, Zr, Nb, Hf, Ta, Pb e ETR são similares ou levemente maiores para os *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás. Por outro lado os valores de Rb, Th e U são iguais a superiores para os *sills* do Rio Grande do Sul.

No somatório de ETR foi observado que os maiores valores compreendem os *sills* do Estado de São Paulo ($\Sigma=213,25$) seguido do Paraná ($\Sigma=184,51$) e Goiás

($\Sigma=178,87$). Os valores mais baixos foram encontrados nos *sills* do Rio Grande do Sul ($\Sigma=127,71$) característico dos tipos baixo TiO_2 wt.% (Formoso *et al.* 1989).

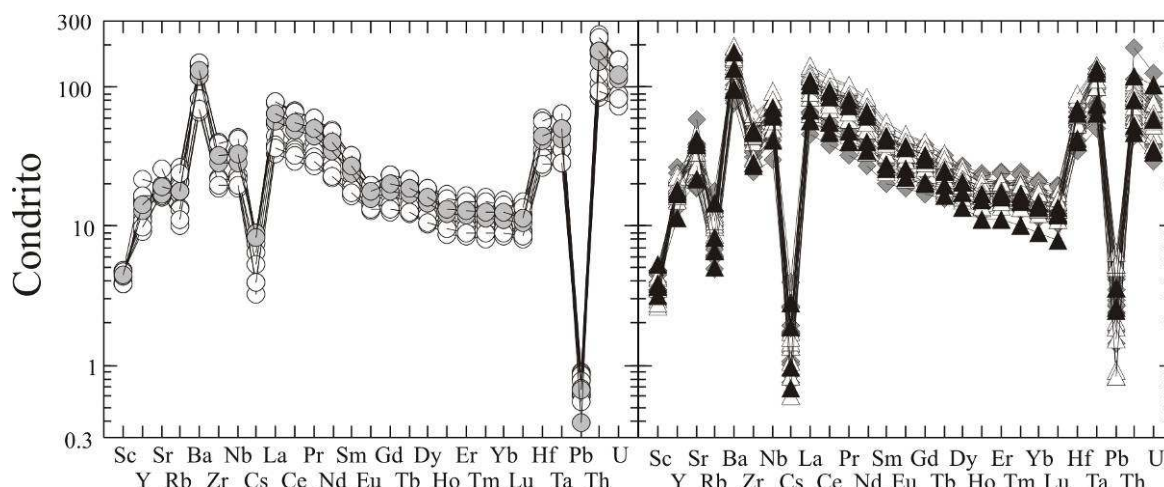


Figura 20 - *Spidergram* de elementos traços e terras raras normalizado para o condrito (Taylor e McLennan, 1985) para os *sills* estudados. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS.

Outros elementos imóveis, tais como Hf, Th e Ta também sugerem o emplaceamento diferenciado para com os *sills* do RS, conforme diagrama ternário proposto por Wood (1980) da figura 21.

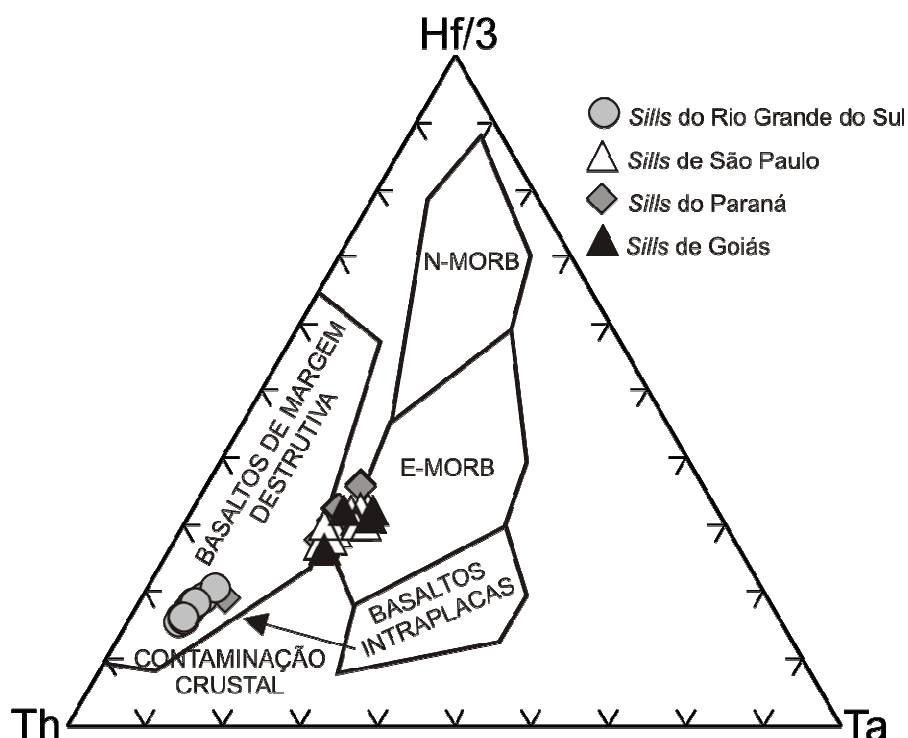


Figura 21 - Diagrama ternário de discriminação tectonomagmática proposto por Wood (1980) para rochas de composição básica e intermediária.

3.3 - Geoquímica de minerais (EPMA)

Devido a pouca variação de minerais contidos nos *sills* estudados, focamos o estudo da geoquímica no plagioclásio, clinopiroxênio e algumas observações para minerais opacos e apatita.

As concentrações de elementos maiores e alguns traços dos minerais acima citados foram analisados por microsonda eletrônica em diversos cristais da lâmina delgada para as 37 amostras de *sills*. Estas análises contemplam porções de borda, intermédio, núcleo, contatos e texturas de exsolução.

3.3.1 - Plagioclásios

Foram analisados 1543 pontos em diversos cristais de plagioclásio em porções de núcleo, intermédio e borda, determinando assim, as concentrações de elementos maiores que possibilitaram a sua classificação. A tabela 4 mostra a média obtida para os cristais de plagioclásio nos quais foram selecionados os resultados que obtiveram valores de H₂O < 2 wt.%, valores superiores foram interpretados como erro analítico.

Tabela 4 - Média dos elementos maiores encontrados nos cristais de plagioclásio analisados por microsonda eletrônica e recálculo das porcentagens de Ab, An e Or.

Amostra	Análises	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Total	Ab (%)	An (%)	Or (%)
WW223A	n=17	50,96 ^D	28,70 ^C	0,94 ^A	0,08 ^A	13,82 ^C	3,71 ^B	0,29 ^A	0,04 ^A	1,34	100,00	32,13 ^H	66,18 ^H	1,69 ^B
LS6B	n=42	49,98 ^E	30,07 ^D	0,83 ^B	0,09 ^A	14,64 ^D	3,26 ^B	0,20 ^A	0,03 ^A	0,87	100,05	28,41 ^H	70,41 ^I	1,18 ^A
LS7A	n=21	54,03 ^D	26,58 ^C	0,88 ^B	0,05 ^A	10,81 ^C	5,43 ^B	0,42 ^A	0,06 ^A	1,68	100,00	46,49 ^G	51,11 ^H	2,40 ^B
LS8C	n=18	53,51 ^E	27,21 ^C	0,89 ^A	0,07 ^A	11,71 ^D	4,87 ^B	0,39 ^A	0,05 ^A	1,19	100,02	41,99 ^H	55,80 ^H	2,22 ^B
P112	n=18	55,82 ^D	26,98 ^B	0,89 ^A	0,05 ^A	10,11 ^C	5,77 ^B	0,42 ^A	0,07 ^A	0,05	100,21	49,60 ^G	48,04 ^G	2,37 ^B
P4147	n=19	56,09 ^E	25,71 ^C	0,88 ^A	0,02 ^A	9,48 ^D	5,98 ^B	0,56 ^A	0,06 ^A	1,11	100,00	51,62 ^H	45,26 ^I	3,12 ^B
P5186A	n=27	54,04 ^B	26,58 ^B	0,88 ^A	0,04 ^A	10,88 ^B	5,44 ^A	0,41 ^A	0,06 ^A	1,59	100,00	46,39 ^F	51,29 ^F	2,34 ^B
P6218B	n=48	50,35 ^E	28,95 ^D	0,90 ^A	0,10 ^A	13,99 ^D	3,65 ^C	0,28 ^A	0,04 ^A	1,67	100,00	31,58 ^I	66,82 ^I	1,62 ^C
P6220A	n=38	51,75 ^D	28,26 ^C	1,04 ^A	0,09 ^A	13,02 ^C	4,17 ^B	0,31 ^A	0,05 ^A	1,23	100,00	36,05 ^G	62,17 ^H	1,78 ^B
P6220B	n=17	56,08 ^F	25,63 ^E	0,78 ^A	0,05 ^A	9,63 ^E	6,00 ^D	0,54 ^A	0,05 ^A	1,16	100,00	51,26 ^K	45,68 ^L	3,08 ^D
P6234	n=16	56,86 ^E	25,58 ^D	0,70 ^A	0,02 ^A	9,21 ^E	5,99 ^B	0,46 ^A	0,05 ^A	0,64	100,03	51,53 ^H	45,85 ^H	2,62 ^B
PSFA	n=40	52,67 ^F	27,63 ^E	1,00 ^A	0,11 ^A	12,10 ^F	4,46 ^C	0,33 ^A	0,08 ^A	1,22	100,00	39,57 ^K	58,54 ^K	1,90 ^C
KN160	n=15	54,95 ^F	26,87 ^E	0,69 ^A	0,07 ^A	10,04 ^F	5,90 ^C	0,62 ^B	0,07 ^A	0,70	100,00	49,75 ^J	46,79 ^J	3,47 ^F
KN161	n=69	55,50 ^F	26,40 ^E	0,69 ^A	0,07 ^A	9,94 ^E	5,98 ^D	0,45 ^A	0,06 ^A	0,84	100,00	50,76 ^K	46,69 ^K	2,56 ^C
KN163	n=37	54,39 ^E	27,03 ^C	0,68 ^A	0,06 ^A	10,27 ^D	5,72 ^B	0,45 ^A	0,08 ^A	1,23	100,00	48,86 ^H	48,56 ^H	2,57 ^B
KN164	n=117	55,14 ^F	26,30 ^E	0,61 ^A	0,04 ^A	10,00 ^F	6,05 ^D	0,49 ^A	0,06 ^A	1,24	100,00	50,73 ^K	46,55 ^L	2,73 ^D
KN166	n=41	56,11 ^F	25,94 ^C	0,58 ^A	0,05 ^A	8,99 ^E	6,49 ^C	0,48 ^A	0,06 ^A	1,22	100,00	55,15 ^J	42,13 ^K	2,71 ^C

Continua na próxima página.

Tabela 4 - Continuação.

Amostra	Análises	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Total	Ab (%)	An (%)	Or (%)
KN167B	n=27	57,47 ^E	25,63 ^C	0,60 ^A	0,04 ^A	8,15 ^D	6,86 ^B	0,76 ^A	0,04 ^A	0,44	100,06	57,80 ^H	37,97 ^I	4,23 ^D
KN169	n=93	55,40 ^E	26,68 ^D	0,71 ^A	0,06 ^A	10,16 ^E	5,87 ^C	0,47 ^A	0,06 ^A	0,54	100,03	49,71 ^I	47,62 ^J	2,65 ^C
KN170	n=17	55,28 ^G	26,08 ^E	0,65 ^A	0,07 ^A	9,47 ^F	6,34 ^D	0,49 ^A	0,07 ^A	1,48	100,00	53,25 ^L	44,04 ^M	2,72 ^D
KN171	n=65	55,49 ^F	26,01 ^D	0,71 ^A	0,06 ^A	9,70 ^E	6,18 ^C	0,45 ^A	0,07 ^A	1,27	100,02	52,13 ^J	45,34 ^K	2,52 ^D
KN172	n=28	56,91 ^F	25,54 ^E	0,56 ^A	0,03 ^A	8,30 ^F	6,91 ^C	0,65 ^A	0,07 ^A	0,96	100,00	57,83 ^K	38,56 ^L	3,62 ^E
KN175	n=16	55,62 ^F	26,26 ^E	0,63 ^A	0,06 ^A	9,20 ^F	6,31 ^D	0,62 ^A	0,09 ^A	1,13	100,00	53,33 ^K	43,23 ^L	3,43 ^E
KN141	n=92	54,46 ^F	27,09 ^E	0,79 ^A	0,10 ^A	10,93 ^E	5,44 ^C	0,52 ^A	0,07 ^A	0,55	100,01	45,98 ^K	51,12 ^L	2,90 ^E
KN142	n=39	56,57 ^F	25,66 ^E	0,61 ^A	0,07 ^A	8,67 ^E	6,55 ^C	0,68 ^A	0,06 ^A	1,06	100,00	55,51 ^J	40,69 ^K	3,81 ^E
KN143	n=15	54,41 ^E	27,05 ^D	0,66 ^A	0,07 ^A	10,45 ^E	5,63 ^C	0,52 ^A	0,07 ^A	1,05	100,00	47,86 ^I	49,21 ^J	2,93 ^D
KN148A	n=8	59,77 ^G	23,51 ^F	0,34 ^A	0,04 ^A	5,91 ^G	8,38 ^E	0,46 ^A	0,05 ^A	1,47	100,00	69,90 ^M	27,50 ^M	2,59 ^D
TM134	n=14	59,37 ^G	23,39 ^E	0,61 ^A	0,06 ^A	6,27 ^F	7,58 ^D	0,80 ^A	0,06 ^A	1,79	100,00	65,79 ^L	29,54 ^M	4,68 ^E
TM137	n=21	58,41 ^F	25,48 ^D	0,44 ^A	0,04 ^A	7,29 ^F	7,48 ^D	0,55 ^A	0,05 ^A	0,64	100,00	62,83 ^L	34,08 ^L	3,09 ^D
TM139	n=138	56,90 ^F	25,50 ^D	0,64 ^A	0,06 ^A	8,68 ^E	6,44 ^B	0,84 ^A	0,07 ^A	0,80	100,00	54,58 ^I	40,68 ^J	4,73 ^F
TM140	n=55	55,25 ^F	26,43 ^E	0,62 ^A	0,09 ^A	9,55 ^E	5,96 ^C	0,65 ^B	0,07 ^A	1,31	100,00	51,00 ^J	45,31 ^K	3,70 ^F
TM145	n=25	54,66 ^E	27,05 ^D	0,69 ^A	0,05 ^A	10,16 ^E	5,79 ^C	0,43 ^A	0,11 ^A	0,99	100,00	49,64 ^I	47,91 ^J	2,45 ^C
TM148	n=77	55,24 ^E	26,21 ^D	0,70 ^A	0,06 ^A	10,01 ^E	5,97 ^C	0,49 ^A	0,06 ^A	1,18	100,00	50,51 ^J	46,76 ^J	2,73 ^D
TM102	n=32	55,60 ^G	25,88 ^E	0,44 ^A	0,03 ^A	9,63 ^F	6,36 ^D	0,44 ^A	0,07 ^A	1,48	100,00	53,00 ^L	44,56 ^M	2,44 ^C
TM105	n=92	56,48 ^F	25,82 ^E	0,59 ^A	0,05 ^A	9,00 ^F	6,51 ^D	0,54 ^A	0,07 ^A	0,89	100,02	54,97 ^K	41,99 ^L	3,04 ^E
TM107	n=24	56,99 ^F	25,22 ^E	0,57 ^A	0,04 ^A	8,03 ^E	7,09 ^D	0,55 ^A	0,05 ^A	1,38	100,00	59,50 ^K	37,44 ^K	3,06 ^C
TM122	n=65	54,81 ^E	26,78 ^D	0,76 ^A	0,09 ^A	10,36 ^E	5,64 ^C	0,57 ^A	0,10 ^A	0,81	100,00	48,02 ^I	48,76 ^J	3,23 ^C

Legenda: Desvio padrão das análises de plagioclásio em wt. %: A<0,49, B>0,5<0,99, C>1<1,49, D>1,5<1,99, E>2<2,99, F>3<3,99, G>4<5,99, H>6<7,99, I>8<9,99, J>10<11,99, K>12<13,99, L>14<15,99 e M>16.

A classificação dos plagioclásios segue o diagrama ternário Or-Ab-An proposto por Deer *et al.* (2003) após recálculo usando o programa *Minpet 2.0*[®].

A composição dos plagioclásios (Fig. 22a) da porção oeste do Rio Grande do Sul variam de bitownita a anortoclásio (An₂₂₋₈₃ Ab₁₇₋₇₁ Or₁₋₈), e os plagioclásios dos *sills* que correspondem à porção central do Estado variam de bitownita a anortoclásio (An₃₅₋₇₄ Ab₂₅₋₆₁ Or₁₋₅). Foram analisadas as bordas de crescimento ao redor dos cristais de plagioclásio obtendo composições similares a sanidina.

As análises dos plagioclásios dos Estados do Paraná, São Paulo e Goiás (Fig. 22b) variam de labradoritas a albitas, com An₉₋₆₄ Ab₃₅₋₈₇ Or₁₋₁₅, An₁₋₆₉ Ab₃₀₋₉₉ Or₀₋₁₉ e An₄₋₆₃ Ab₃₆₋₉₅ Or₁₋₁₄, respectivamente. Não foram identificadas composições do tipo bitownita para estes Estados.

De acordo com os dados da tabela 3 foram elaborados diagramas binários (Fig. 23) dos teores de An % versus K₂O, Al₂O₃, FeO e SiO₂ wt.%. Os diagramas das figuras 23a e b mostram correlações negativas com o teor de An contido no plagioclásio, destacando os maiores valores do elemento cálcio em parte das amostras do Rio Grande do Sul e os menores valores em parte das amostras de São Paulo. Correlações positivas são identificadas pelos diagramas c e d da mesma figura.

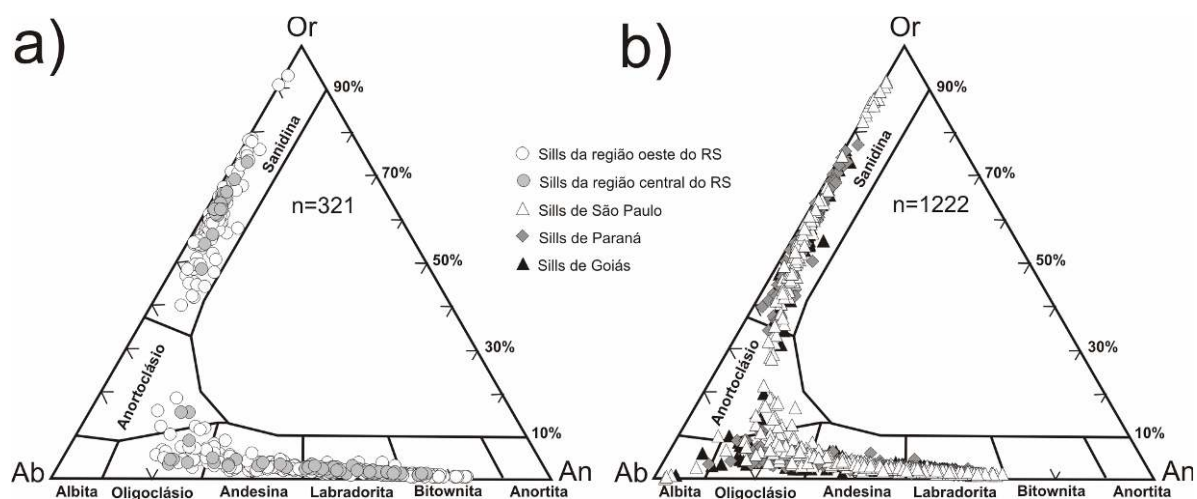


Figura 22 - Diagrama ternário de classificação de plagioclásio proposto por Deer *et al.* (2003). Em a) *sills* do Rio Grande do Sul e em b) *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás. Análise por microsonda eletrônica e pontos seleccionados $H_2O < 2$ wt.%. n = número de análises.

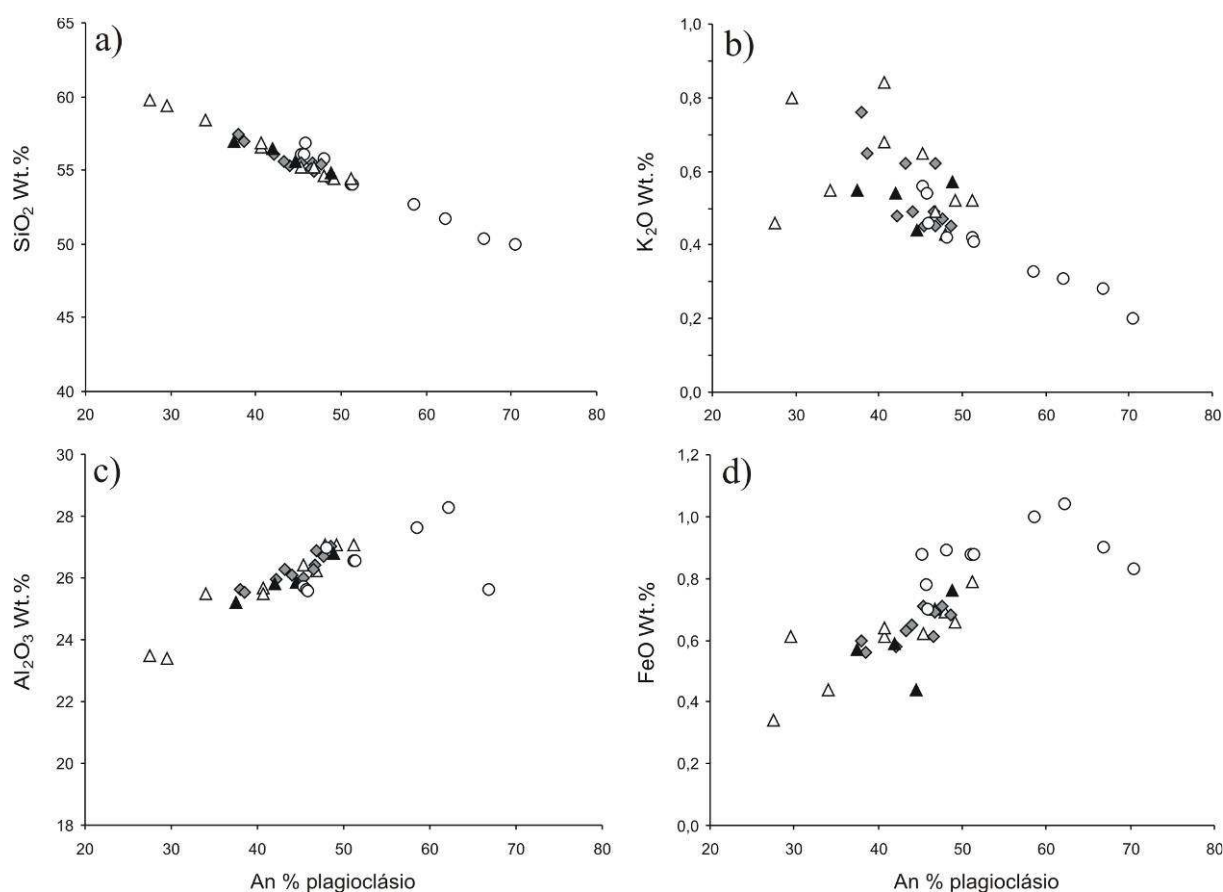


Figura 23 - Diagrama binário mostrando a distribuição da média das análises entre FeO, K_2O , TiO_2 e Al_2O_3 wt.% versus a percentagem do teor de An contido nos cristais de plagioclásio. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS.

A tabela 5 mostra os valores médios de elementos maiores analisados por microsonda eletrônica nos cristais de plagioclásio em porções de núcleo, intermédio e borda. Esta compilação representa 12 das 37 amostras de *sills* analisados.

Tabela 5 – Análise de elementos maiores em cristais de plagioclásio por EPMA (wt.%) em porções de centro, intermédio e borda.

Estado Amostra	Rio Grande do Sul												São Paulo											
	WW223A						P6220B						TM139					KN141						
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
Centro	n=5	Interm	n=5	Borda	n=1	Centro	n=2	Interm	n=3	Borda	n=2	Centro	n=8	Interm	n=11	Borda	n=7	Centro	n=4	Interm	n=8	Borda	n=2	
SiO ₂	51,51	3,68	51,71	0,12	55,44		49,62	1,14	49,4	1,45	56,42	7,57	53,85	1,01	54,41	1,50	57,63	0,16	50,56	3,11	51,38	3,42	59,96	0,72
Al ₂ O ₃	28,66	2,20	28,28	0,01	26,34		29,27	0,25	29,31	0,42	25,04	3,62	27,04	0,14	26,56	0,31	24,91	0,25	28,33	1,85	27,94	1,98	22,74	0,40
FeO	0,71	0,15	0,84	0,16	0,85		0,75	0,07	0,8	0,1	0,69	0,34	0,69	0,00	0,65	0,07	0,56	0,15	0,74	0,14	0,75	0,17	0,42	0,03
MgO	0,11	0,01	0,12	0,03	0,04		0,18	0,08	0,14	0,05	0,05	0,05	0,13	0,02	0,10	0,03	0,03	0,00	0,12	0,03	0,11	0,05	0,03	0,03
CaO	12,97	2,86	12,73	0,22	9,68		13,98	0,76	14,13	1,04	8,38	5,57	11,02	0,43	10,41	0,88	7,73	0,15	12,76	2,72	12,00	2,91	5,12	0,57
Na ₂ O	4,15	1,55	4,27	0,16	6,03		3,61	0,4	3,58	0,6	6,32	2,57	5,26	0,30	5,54	0,47	6,82	0,21	4,32	1,45	4,57	1,41	7,77	0,01
K ₂ O	0,39	0,20	0,35	0,00	0,61		0,22	0,02	0,22	0,08	0,71	0,56	0,45	0,02	0,50	0,07	0,91	0,12	0,28	0,13	0,33	0,17	1,38	0,71
TiO ₂	0,05	0,02	0,05	0,01	0,06		0,04	0,02	0,03	0,01	0,05	0,02	0,10	0,01	0,09	0,02	0,06	0,00	0,08	0,02	0,08	0,01	0,05	0,00
H ₂ O	1,41		1,64		0,94		2,3		2,36		2,31		1,43		1,71		1,31		2,78		2,84		2,51	
Total	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	
Ab (%)	35,90		37,00		51,20		31,40		31,00		55,30		45,20		47,70		58,30		37,40		40,00		67,50	
An (%)	61,90		61,00		45,40		67,30		67,70		40,60		52,30		49,50		36,50		61,00		58,10		24,60	
Or (%)	2,20		2,00		3,40		1,30		1,30		4,10		2,50		2,80		5,10		1,60		1,90		7,90	

Estado Amostra	São Paulo												Paraná											
	TM134						TM148						KN161					KN164						
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
Centro	n=7	Interm	n=11	Borda	n=7	Centro	n=13	Interm	n=25	Borda	n=14	Centro	n=4	Interm	n=21	Borda	n=4	Centro	n=9	Interm	n=12	Borda	n=9	
SiO ₂	52,86	1,14	53,39	1,76	58,67	0,95	54,32	0,43	55,47	0,61	60,39	0,95	52,31	1,14	52,62	0,13	58,84	0,72	56,15	5,99	55,25	3,43	60,37	2,29
Al ₂ O ₃	28,07	0,87	27,83	1,10	24,76	0,81	27,52	0,11	26,91	0,02	24,00	0,10	28,13	0,90	27,81	0,16	24,05	0,45	26,95	3,51	27,33	2,03	24,50	0,99
FeO	0,79	0,04	0,71	0,05	0,64	0,03	0,68	0,01	0,62	0,00	0,54	0,17	0,46	0,09	0,54	0,02	0,54	0,08	0,59	0,27	0,65	0,18	0,52	0,20
MgO	0,13	0,01	0,11	0,04	0,05	0,01	0,08	0,01	0,07	0,00	0,04	0,02	0,09	0,03	0,09	0,01	0,01	0,01	0,06	0,05	0,06	0,04	0,02	0,01
CaO	11,94	0,86	11,53	1,41	7,11	0,99	10,80	0,08	9,88	0,14	6,12	0,29	12,03	0,88	11,72	0,15	6,51	0,61	9,77	4,67	10,39	2,77	6,55	1,71
Na ₂ O	4,74	0,39	4,98	0,77	7,01	0,65	5,27	0,02	5,76	0,10	7,59	0,17	4,70	0,54	4,95	0,08	7,84	0,19	5,83	2,59	5,44	1,53	7,51	0,77
K ₂ O	0,36	0,07	0,40	0,09	0,68	0,20	0,32	0,02	0,41	0,04	0,84	0,15	0,35	0,09	0,34	0,01	0,65	0,18	0,41	0,25	0,39	0,18	0,68	0,14
TiO ₂	0,10	0,01	0,09	0,02	0,05	0,02	0,07	0,00	0,05	0,00	0,04	0,00	0,05	0,01	0,07	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,07	0,00	0,05	0,02
H ₂ O	0,99		0,93		1,06		0,90		0,82		0,49		1,85		1,84		1,51		0,24		0,39		0,00	
Total	100,00		100,00		100,05		100,00		100,00		100,07		100,00		100,00		100,00		100,09		100,03		100,22	
Ab (%)	40,90		42,90		61,60		46,00		50,10		65,90		40,60		42,50		66,10		50,70		47,60		64,90	
An (%)	57,00		54,80		34,50		52,10		47,50		29,30		57,40		55,60		30,30		46,90		50,20		31,30	
Or (%)	2,00		2,30		3,90		1,80		2,30		4,80		2,00		1,90		3,60		2,40		2,20		3,90	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio e n=número de análises. Continua na próxima página

Tabela 5 – Continuação.

Estado Amostra	Paraná												Goiás											
	KN169						KN171						TM102						TM105					
	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ	Média	σ
	Centro	n=5	Interm	n=14	Borda	n=7	Centro	n=11	Interm	n=31	Borda	n=10	Centro	n=4	Interm	n=14	Borda	n=1	Centro	n=5	Interm	n=9	Borda	n=7
SiO ₂	53,02	0,18	53,14	0,40	59,74	3,16	52,84	0,92	53,59	0,11	58,32	1,80	51,59	0,11	52,41	0,43	62,19		53,98	0,22	53,26	0,35	59,03	0,96
Al ₂ O ₃	28,75	0,09	28,60	0,26	25,10	1,75	28,28	0,43	27,67	0,01	25,07	1,03	28,34	0,11	27,83	0,14	22,66		26,81	0,34	27,26	0,27	24,04	0,11
FeO	0,73	0,03	0,72	0,03	0,52	0,13	0,73	0,02	0,75	0,05	0,54	0,11	0,55	0,08	0,62	0,06	0,35		0,63	0,00	0,65	0,01	0,43	0,10
MgO	0,14	0,00	0,13	0,01	0,03	0,02	0,13	0,01	0,11	0,02	0,03	0,01	0,09	0,01	0,06	0,00	0,01		0,09	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00
CaO	12,40	0,05	12,31	0,32	7,52	2,31	12,07	0,62	11,29	0,02	7,56	1,49	12,26	0,03	11,69	0,20	4,36		10,51	0,12	10,91	0,00	6,40	0,43
Na ₂ O	4,48	0,06	4,46	0,09	6,92	1,08	4,56	0,30	5,03	0,01	7,06	0,75	4,61	0,09	4,96	0,01	8,84		5,59	0,01	5,31	0,05	7,91	0,19
K ₂ O	0,27	0,00	0,27	0,02	0,69	0,23	0,26	0,04	0,32	0,00	0,54	0,06	0,32	0,02	0,36	0,01	0,98		0,43	0,00	0,38	0,03	0,63	0,04
TiO ₂	0,07	0,00	0,07	0,00	0,04	0,02	0,08	0,01	0,08	0,00	0,05	0,00	0,10	0,01	0,10	0,01	0,02		0,10	0,00	0,09	0,01	0,04	0,01
H ₂ O	0,12		0,28		0,05		0,02		1,12		0,81		2,12		1,95		0,59		1,84		2,06		1,47	
Total	100,00		100,01		100,14		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	
Ab (%)	38,90		39,00		60,00		40,00		43,80		60,90		39,80		42,60		74,30		47,90		45,80		66,70	
An (%)	59,50		59,50		36,00		58,50		54,30		36,00		58,40		55,40		20,30		49,70		52,00		29,80	
Or (%)	1,50		1,60		3,90		1,50		1,80		3,10		1,80		2,00		5,40		2,40		2,20		3,50	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio e n=número de análises.

A figura 24 mostra alguns modos de ocorrência dos plagioclásios e suas zonações que variam na sua maioria de normais a oscilatórias. A figura 24A mostra plagioclásio com contatos retos em grãos de clinopiroxênio e zonação oscilatória. A figura 24B destaca plagioclásio com zonação oscilatória e bordas de crescimento de composição feldspática. Figura 24C zonação normal de grão de plagioclásio com borda de crescimento feldspática e na figura 24D zonação inversa de plagioclásio (cinza escuro) a esquerda da imagem e outros cristais de plagioclásio com zonação normal.

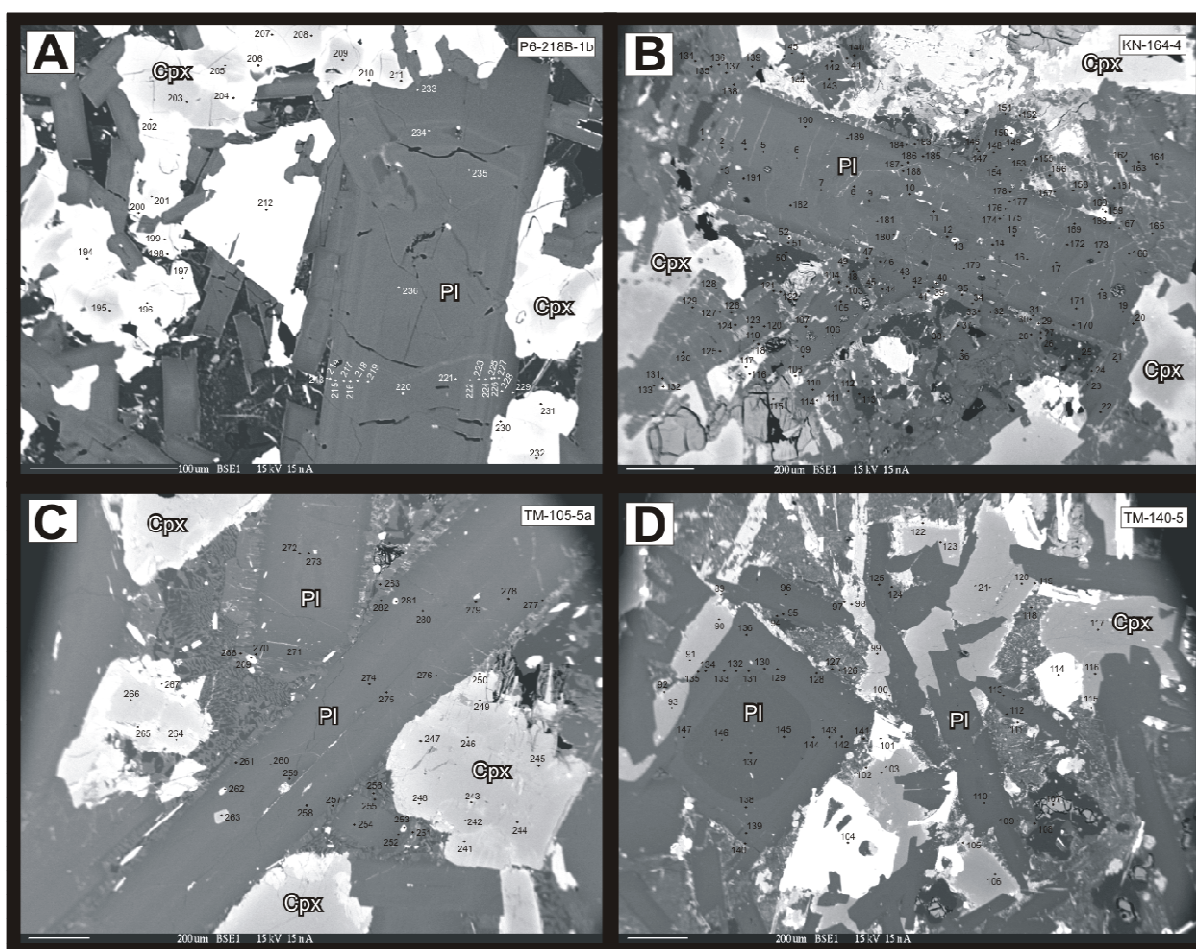


Figura 24 – Imagens de *backscattering* (BSE) mostrando plagioclásio com diversas zonações, contatos entre cristais de clinopiroxênio e matriz e seus respectivos pontos de análise de elementos maiores por EPMA.

É importante lembrar que as imagens de *backscattering* são produzidas por elétrons retroespalhados que mostram em níveis de cinza a média do número atômico de uma área. Sendo assim, podemos classificar as zonações químicas de plagioclásio em porções mais cálcicas (cinza claro) e porções mais sódicas em cinza mais escuro.

3.3.2 - Clinopiroxênios

Os cristais de clinopiroxênios foram analisados por EPMA totalizando 2563 pontos em porções de núcleo, intermédio e borda. A tabela 6 mostra a média dos resultados das análises de elementos maiores com valores de H₂O < 2 wt.%, valores acima foram interpretados como erro analítico

Tabela 6 - Média das análises de elementos maiores para os cristais de clinopiroxênio com recálculo das porcentagens de Wo, En e Fs.

Amostra	Análises	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Total	Wo (%)	En (%)	Fs (%)
WW223A	n=21	49,22 ^B	1,13 ^A	24,27 ^I	0,48 ^A	11,44 ^E	12,32 ^G	0,11 ^A	0,00	0,58 ^A	0,38	100,04	25,76 ^J	33,35 ^H	40,89 ^L
LS6B	n=30	50,81 ^B	1,08 ^A	21,20 ^H	0,42 ^A	15,37 ^D	10,33 ^H	0,11 ^A	0,00	0,38 ^A	0,37	100,24	21,18 ^K	43,97 ^G	34,85 ^K
LS7A	n=22	49,18 ^E	0,94 ^A	26,02 ^H	0,52 ^A	10,72 ^E	11,18 ^G	0,11 ^A	0,01	0,58 ^A	0,61	100,01	23,92 ^J	31,62 ^G	44,46 ^J
LS8C	n=48	49,35 ^C	1,07 ^A	23,31 ^H	0,47 ^A	12,67 ^F	11,84 ^G	0,14 ^A	0,01	0,58 ^A	0,53	100,07	26,00 ^J	35,29 ^J	38,71 ^J
P112	n=45	49,06 ^E	1,17 ^C	28,35 ^I	0,54 ^A	11,52 ^E	8,84 ^G	0,28 ^B	0,08	0,56 ^A	0,17	100,73	18,92 ^J	33,57 ^H	47,51 ^L
P4147	n=26	47,79 ^E	1,39 ^D	27,80 ^H	0,53 ^A	10,29 ^E	9,95 ^G	0,38 ^B	0,14	0,60 ^A	0,65	100,11	21,42 ^J	30,80 ^H	47,78 ^K
P5186A	n=44	48,57 ^B	1,18 ^B	25,47 ^H	0,52 ^A	10,79 ^C	12,09 ^G	0,15 ^A	0,00	0,63 ^A	0,50	100,06	25,50 ^J	31,66 ^F	42,84 ^J
P6218B	n=86	49,93 ^C	1,16 ^B	21,94 ^H	0,44 ^A	14,47 ^F	10,76 ^G	0,12 ^A	0,02	0,45 ^A	0,57	100,02	22,20 ^J	41,41 ^I	36,39 ^K
P6220A	n=74	50,72 ^C	1,34 ^B	20,20 ^H	0,40 ^A	15,53 ^F	10,92 ^G	0,10 ^A	0,03	0,46 ^A	0,23	100,02	22,38 ^K	44,28 ^I	33,34 ^J
P6220B	n=22	50,60 ^C	1,02 ^A	21,44 ^H	0,44 ^A	15,63 ^F	10,28 ^H	0,11 ^A	0,00	0,42 ^A	0,13	100,24	20,95 ^K	44,13 ^I	34,92 ^J
P6234	n=14	49,47 ^B	1,04 ^A	24,47 ^H	0,49 ^A	10,49 ^E	13,48 ^G	0,17 ^A	0,01	0,59 ^A	0,01	100,42	28,27 ^J	30,61 ^G	41,11 ^J
PSFA	n=78	49,95 ^B	1,11 ^A	21,37 ^H	0,42 ^A	13,84 ^D	11,73 ^G	0,24 ^A	0,01	0,48 ^A	0,67	100,03	25,61 ^K	39,90 ^G	34,50 ^J
KN160	n=39	49,59 ^B	1,59 ^B	15,81 ^G	0,37 ^A	13,31 ^D	16,78 ^E	0,21 ^A	0,00	0,84 ^A	1,30	100,00	34,96 ^G	38,57 ^G	26,47 ^I
KN161	n=163	49,64 ^C	1,32 ^B	19,41 ^G	0,44 ^A	12,82 ^F	14,84 ^F	0,18 ^A	0,00	0,71 ^A	0,50	100,04	30,80 ^H	36,87 ^I	32,33 ^J
KN163	n=163	50,21 ^A	1,90 ^B	11,98 ^E	0,31 ^A	15,40 ^C	16,91 ^B	0,23 ^A	0,00	1,02 ^A	1,81	100,00	35,27 ^D	44,68 ^F	20,05 ^F
KN164	n=152	49,93 ^B	1,18 ^B	19,97 ^H	0,43 ^A	14,33 ^F	12,55 ^H	0,15 ^A	0,00	0,58 ^A	0,71	100,02	25,91 ^K	41,06 ^I	33,03 ^J
KN166	n=32	49,39 ^B	1,37 ^A	17,36 ^G	0,51 ^A	13,08 ^D	15,48 ^G	0,18 ^A	0,00	0,82 ^A	1,68	100,00	32,42 ^I	38,16 ^G	29,42 ^I
KN167B	n=108	49,26 ^B	1,11 ^A	21,41 ^H	0,55 ^A	10,95 ^F	15,07 ^F	0,17 ^A	0,00	0,75 ^A	0,65	100,03	31,67 ^H	31,93 ^I	36,41 ^K
KN169	n=146	49,11 ^C	1,06 ^A	24,69 ^I	0,55 ^A	11,22 ^F	12,07 ^G	0,13 ^A	0,00	0,67 ^A	0,38	100,03	25,37 ^I	32,70 ^I	41,93 ^L
KN170	n=23	48,56 ^B	0,96 ^A	23,08 ^G	0,54 ^A	11,58 ^F	12,74 ^G	0,14 ^A	0,00	0,67 ^A	1,60	100,00	26,92 ^I	33,92 ^I	39,16 ^J
KN171	n=84	48,61 ^C	1,05 ^A	23,42 ^I	0,53 ^A	12,11 ^G	12,43 ^G	0,14 ^A	0,00	0,67 ^A	0,91	100,00	25,86 ^I	34,83 ^J	39,31 ^L
KN172	n=50	49,30 ^B	1,18 ^B	18,97 ^G	0,51 ^A	12,46 ^E	15,02 ^G	0,19 ^A	0,00	0,77 ^A	1,47	100,00	31,53 ^I	36,36 ^H	32,12 ^J
KN175	n=18	49,87 ^B	1,76 ^B	13,31 ^F	0,30 ^A	15,31 ^E	16,40 ^G	0,23 ^A	0,00	1,13 ^A	1,47	100,00	33,99 ^I	43,98 ^H	22,03 ^H
KN141	n=123	49,76 ^B	1,40 ^B	18,82 ^H	0,47 ^A	13,58 ^D	14,84 ^G	0,18 ^A	0,00	0,81 ^A	0,18	100,19	30,29 ^J	38,66 ^G	31,05 ^K
KN142	n=44	49,28 ^B	1,41 ^B	19,01 ^H	0,53 ^A	12,83 ^D	14,19 ^G	0,18 ^A	0,00	0,80 ^A	1,65	100,00	29,86 ^J	37,67 ^G	32,47 ^K
KN143	n=19	49,13 ^B	1,20 ^A	19,72 ^H	0,54 ^A	11,91 ^E	14,87 ^F	0,17 ^A	0,00	0,80 ^A	1,53	100,00	31,36 ^H	34,89 ^H	33,75 ^K
KN148A	n=15	49,67 ^A	1,60 ^B	12,95 ^F	0,41 ^A	14,65 ^D	17,68 ^F	0,26 ^A	0,01	0,89 ^A	1,76	100,00	36,43 ^H	42,00 ^G	21,56 ^H
TM134	n=64	49,19 ^B	1,40 ^B	18,72 ^H	0,47 ^A	14,50 ^D	13,16 ^H	0,18 ^A	0,00	0,86 ^A	1,39	100,00	27,17 ^K	41,71 ^G	31,11 ^K
TM137	n=43	49,12 ^B	1,65 ^B	17,48 ^G	0,47 ^A	12,05 ^D	16,41 ^F	0,21 ^A	0,01	1,02 ^A	1,42	100,00	34,74 ^I	35,45 ^G	29,81 ^I
TM139	n=214	49,11 ^B	1,18 ^B	23,04 ^I	0,58 ^A	11,68 ^E	12,71 ^G	0,16 ^A	0,01	0,75 ^A	0,68	100,00	26,65 ^J	34,17 ^H	39,18 ^L
TM140*	n=19	50,10 ^B	1,59 ^A	13,02 ^E	0,39 ^A	15,39 ^D	15,63 ^F	0,22 ^A	0,00	0,88 ^A	2,65	100,00	32,93 ^H	45,03 ^G	22,05 ^F
TM145	n=28	49,51 ^B	1,48 ^C	18,15 ^H	0,51 ^A	13,82 ^D	13,80 ^G	0,21 ^A	0,01	0,80 ^A	1,59	100,00	28,83 ^J	40,31 ^G	30,86 ^J
TM148	n=144	49,50 ^B	1,33 ^B	18,98 ^G	0,46 ^A	12,97 ^E	14,99 ^G	0,18 ^A	0,01	0,71 ^A	0,73	100,00	31,05 ^I	37,29 ^H	31,66 ^J
TM102	n=85	49,83 ^B	1,33 ^B	16,05 ^H	0,39 ^A	14,39 ^E	16,51 ^G	0,22 ^A	0,00	0,76 ^A	0,43	100,05	33,44 ^K	40,51 ^H	26,06 ^J
TM105	n=131	49,41 ^D	1,13 ^A	20,12 ^H	0,52 ^A	13,03 ^E	13,75 ^G	0,17 ^A	0,00	0,71 ^A	0,57	100,02	28,52 ^K	37,64 ^H	33,84 ^J
TM107	n=33	48,04 ^B	0,91 ^A	26,16 ^H	0,58 ^A	12,24 ^E	9,98 ^G	0,12 ^A	0,00	0,55 ^A	1,28	100,00	20,74 ^J	35,45 ^H	43,81 ^K
TM122	n=113	49,61 ^B	1,91 ^A	13,77 ^E	0,31 ^A	13,76 ^C	18,15 ^B	0,26 ^A	0,00	1,24 ^A	0,78	100,00	37,58 ^D	39,62 ^F	22,80 ^F

* Amostra TM140 utilizou pontos com erro H₂O < 3 wt.%.

Legenda: Desvio padrão das análises de clinopiroxênio em wt.%. A<0,49, B>0,5<0,99, C>1<1,49, D>1,5<1,99, E>2<2,99, F>3<3,99, G>4<5,99, H>6<7,99, I>8<9,99, J>10<11,99, K>12<13,99, L>14<15,99, M>16.

As composições dos clinopiroxênios variam de augitas a ferroaugitas e pigeonitas (Fig. 25), sendo mais comum a augita. As pigeonitas dos *sills* da porção oeste RS (Fig. 25a) variam em (Wo₅₋₄₀ En₁₈₋₆₆ Fs₁₃₋₇₁) e possuem valores elevados de Mg quando comparados aos *sills* da região central (Wo₉₋₃₈ En₁₅₋₅₃ Fs₂₄₋₆₆). As análises de clinopiroxênios para o RS totalizam cerca de 510 pontos.

Os clinopiroxênios foram recalculados pelo programa *Minpet 2.0*[®], sendo os valores para o Paraná (Wo₆₋₄₄ En₁₂₋₆₃ Fs₁₅₋₇₃), São Paulo (Wo₃₋₄₂ En₁₅₋₆₂ Fs₁₅₋₇₁) e Goiás (Wo₄₋₄₇ En₂₀₋₅₆ Fs₁₄₋₇₁), totalizando 2053 pontos (Fig. 25b).

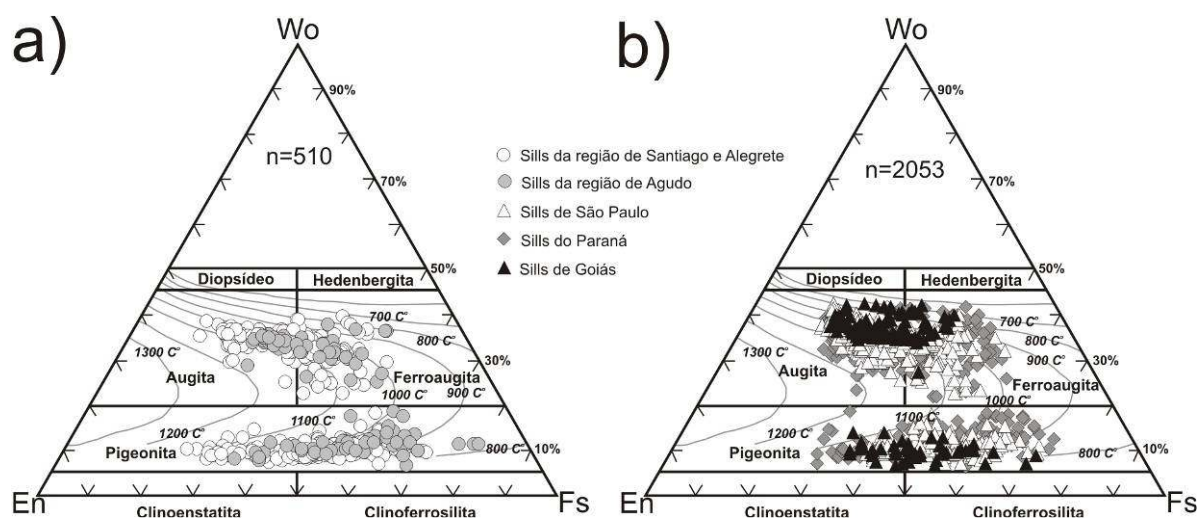


Figura 25 – Diagrama [Ca, Mg, Fe (Fe + Mn) em mol%] de classificação de clinopiroxênios de acordo com Morimoto (1988) para as análises de elementos maiores em EPMA. Em a) *sills* do Rio Grande do Sul e b) *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás. H₂O < 2 wt.%. Isothermas modificadas por Lindsley (1983) para P=1 kbar. n=número de análises.

Com os resultados organizados da tabela 6 foi possível elaborar diagramas binários que mostram a distribuição dos elementos maiores versus os componentes Wo, En e Fs (Fig. 26).

Correlações positivas são identificadas pelos diagramas das figuras 26a, b, e e f. Correlações negativas para as figuras 26c e d. Isto demonstra que os óxidos de Ti e Al possuem correlação positiva para o elemento Mg e Ca e os mesmos óxidos não possuem afinidade para o Fe. A tabela 7 demonstra a distribuição destes mesmos óxidos e outros em porções de núcleo, borda e intermédio do mineral em 12 amostras selecionadas.

Os baixos valores de TiO₂ wt.% demonstrados nas análises de rocha total para os *sills* do RS são também identificados nas concentrações deste mesmo óxido em grãos de clinopiroxênio com valores abaixo de 0,7 wt.%.

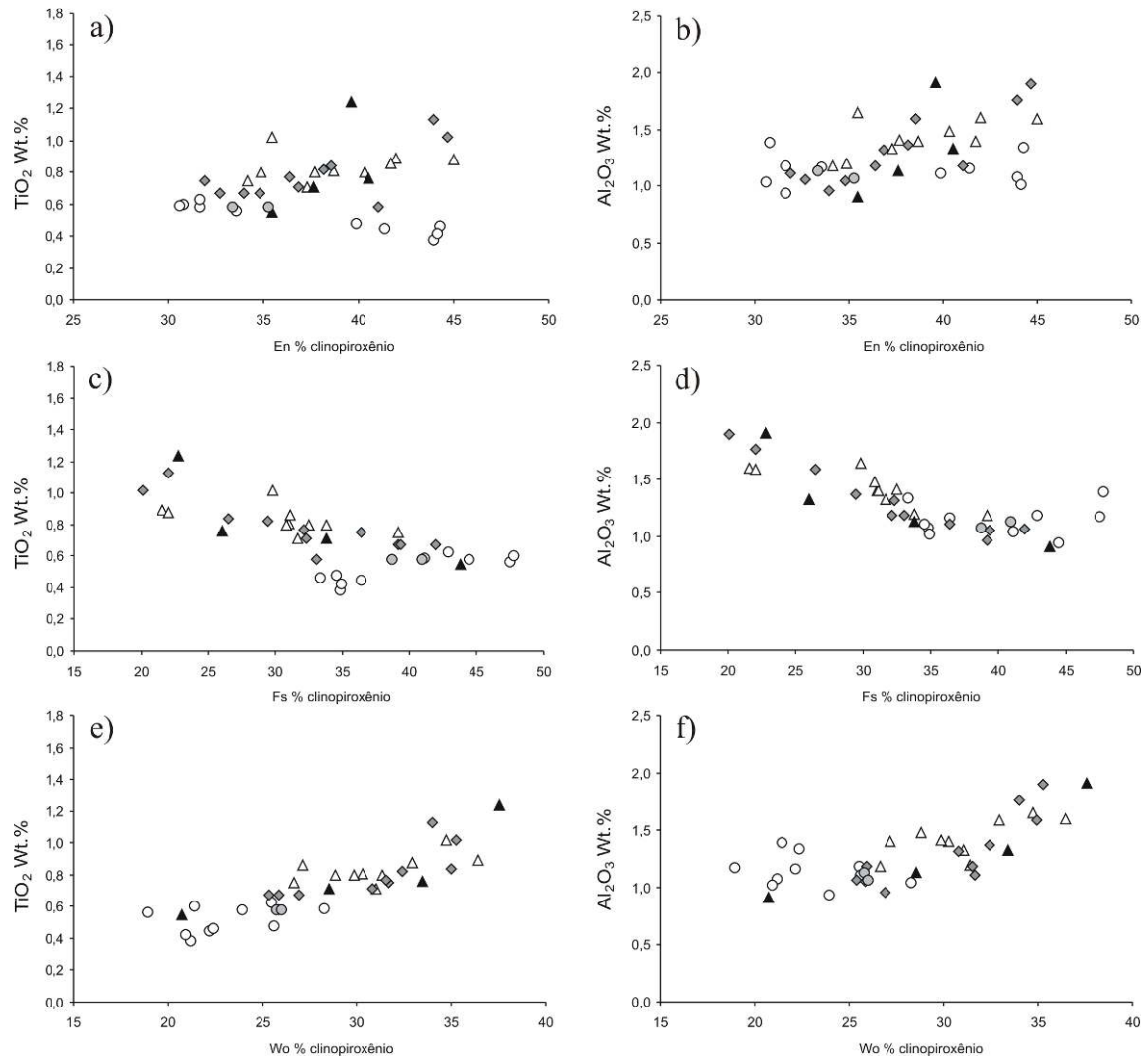


Figura 26 - Diagrama binário mostrando a distribuição da média das análises entre TiO₂ e Al₂O₃ wt.% versus os teores de Fs, En e Wo contidos nos minerais de clinopiroxênios. Triângulo preto: *sills* de Goiás; triângulo branco: *sills* de São Paulo; losango cinza: *sills* do Paraná; círculo cinza: *sills* do centro do RS e círculo branco: *sills* do oeste do RS.

Tabela 7 – Análise de elementos maiores em (wt.%) por EPMA em minerais de clinopiroxênio em porções de núcleo, intermédio e borda.

Estado Amostra	Rio Grande do Sul															
	WW223A								P6220B							
	Média Núcleo Aug	σ n=3	Média Núcleo Pgt	σ n=2	Média Interm Aug	σ n=1	Média Interm Pgt	σ n=4	Média Borda Pgt	σ n=4	Média Núcleo Aug	σ n=4	Média Interm Aug	σ n=5	Média Borda Aug	σ n=4
SiO ₂	50,12	0,31	51,51	0,46	51,01		49,73	1,39	48,27	0,62	50,73	0,29	49,03	0,52	47,4	0,68
Al ₂ O ₃	1,58	0,31	0,87	0,00	1,54		0,79	0,07	0,66	0,08	1,62	0,26	1,58	0,12	1,15	0,3
FeO	15,22	1,79	24,28	0,78	18,22		27,60	4,39	32,94	1,22	9,71	1,51	12,35	0,54	23,13	0,65
MnO	0,34	0,02	0,50	0,07	0,37		0,56	0,08	0,66	0,01	0,25	0,00	0,26	0,05	0,45	0,15
MgO	15,64	0,55	18,28	1,03	14,27		15,57	3,46	9,21	0,75	17,84	1,25	15,74	0,07	11,47	0,98
CaO	15,65	1,97	4,95	0,28	14,75		4,03	0,22	7,48	2,14	17,89	0,03	17,38	0,78	13,45	3,98
Na ₂ O	0,14	0,04	0,05	0,02	0,12		0,04	0,02	0,07	0,04	0,18	0,04	0,55	0,47	0,18	0,02
TiO ₂	0,59	0,05	0,36	0,03	0,61		0,36	0,05	0,48	0,03	0,33	0,12	0,41	0,1	0,72	0,04
NiO	0,02	0,03	0,00	0,00	0,06		0,02	0,02	0,01	0,00	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	0,03	0,01	0,01	0,01	0,03		0,01	0,01	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,01	0,01	0,01
H ₂ O	0,65		0,00		0,00		0,46		0,43		1,37		1,73		1,98	
Total	100,00		100,81		101,00		100,07		100,23		100,00		100,00		100,00	
Wo (%)	31,58		9,95		30,03		8,45		16,08		35,43		35,38		28,13	
En (%)	43,91		51,14		40,42		45,44		27,54		49,16		44,58		33,37	
Fs (%)	24,51		38,90		29,55		46,11		56,38		15,40		20,04		38,50	

Estado Amostra	São Paulo															
	TM139								KN141							
	Média Núcleo Aug	σ n=8	Média Interm Aug	σ n=9	Média Borda Aug	σ n=1	Média Borda Pgt	σ n=3	Média Core Aug	σ n=6	Média Interm Aug	σ n=9	Média Borda Aug	σ n=1	Média Borda Pgt	σ n=1
SiO ₂	49,07	0,72	49,42	0,50	47,50		48,56	0,51	49,56	0,29	49,15	0,52	47,80		48,39	
Al ₂ O ₃	2,23	0,06	1,65	0,11	0,74		0,67	0,16	1,78	0,19	1,31	0,07	0,86		0,23	
FeO	14,86	0,22	16,64	0,58	28,93		31,35	2,75	13,27	0,20	17,97	0,31	23,11		34,32	
MnO	0,36	0,01	0,43	0,02	0,76		0,83	0,04	0,32	0,02	0,47	0,01	0,66		0,95	
MgO	14,79	0,21	13,87	0,19	9,84		11,82	1,24	14,86	0,34	13,01	0,07	10,56		10,35	
CaO	16,36	0,49	16,13	0,23	10,42		5,85	1,03	17,77	0,27	15,97	0,37	14,07		4,46	
Na ₂ O	0,23	0,03	0,22	0,01	0,13		0,08	0,01	0,26	0,03	0,21	0,00	0,12		0,07	
TiO ₂	1,29	0,07	0,97	0,06	0,53		0,49	0,10	1,02	0,12	0,85	0,03	0,65		0,35	
NiO	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00		0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,04		0,03	
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00		0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01		0,00	
H ₂ O	0,82		0,70		1,12		0,43		1,14		1,04		2,10		0,84	
Total	100,03		100,07		100,00		100,09		100,00		100,00		100,00		100,00	
Wo (%)	33,51		33,08		22,03		12,34		36,22		32,95		29,73		9,61	
En (%)	42,15		39,58		28,95		34,68		42,15		37,35		31,05		31,04	
Fs (%)	24,34		27,34		49,02		52,98		21,63		29,71		39,22		59,35	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 7 – Continuação.

Estado Amostra	São Paulo															
	TM134								TM148							
	Média Núcleo Aug	σ n=7	Média Interm Aug	σ n=13	Média Borda Aug	σ n=6	Média Borda Pgt	σ n=1	Média Núcleo Aug	σ n=23	Média Interm Aug	σ n=15	Média Borda Aug	σ n=4	Média Borda Pgt	σ n=2
SiO ₂	49,76	0,66	49,12	0,31	49,53	0,57	47,78		50,60	0,03	49,69	0,14	48,23	0,27	47,38	0,16
Al ₂ O ₃	1,58	0,10	1,81	0,24	1,27	0,29	0,67		1,88	0,09	1,55	0,12	0,66	0,13	0,53	0,02
FeO	12,44	0,00	13,78	0,19	17,52	2,27	29,61		11,56	0,59	16,42	0,05	23,84	1,08	35,20	0,92
MnO	0,31	0,03	0,35	0,01	0,45	0,05	0,83		0,29	0,00	0,38	0,01	0,55	0,08	0,87	0,01
MgO	16,22	0,05	15,31	0,57	12,70	1,53	13,96		16,20	0,18	13,81	0,36	7,50	0,36	9,10	0,15
CaO	17,35	0,04	16,92	0,49	16,82	0,57	4,95		17,25	0,43	15,95	0,31	17,07	0,74	5,50	0,75
Na ₂ O	0,24	0,00	0,22	0,01	0,20	0,05	0,06		0,23	0,02	0,19	0,02	0,21	0,07	0,02	0,02
TiO ₂	1,02	0,03	1,10	0,05	0,73	0,16	0,48		0,68	0,01	0,82	0,04	0,54	0,17	0,47	0,05
NiO	0,03	0,02	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00		0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03		0,09	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
H ₂ O	1,04		1,35		0,74		1,63		1,17		1,14		1,39		0,91	
Total	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	
Wo (%)	34,79		34,35		34,67		10,28		35,17		33,04		36,67		11,87	
En (%)	45,25		43,25		36,42		40,35		45,96		39,80		22,42		27,33	
Fs (%)	19,96		22,40		28,92		49,37		18,87		27,17		40,91		60,80	

Estado Amostra	Paraná																	
	KN161								KN164									
	Média Núcleo Aug	σ n=11	Média Interm Aug	σ n=9	Média Borda Aug	σ n=1	Média Borda Pgt	σ n=1	Média Núcleo Aug	σ n=7	Média Núcleo Pgt	σ n=8	Média Interm Aug	σ n=8	Média Interm Pgt	σ n=7	Média Borda Pgt	σ n=5
SiO ₂	49,50	0,27	48,85	0,28	47,69		49,31		51,77	0,42	51,95	0,19	50,97	0,53	50,96	1,12	49,19	0,90
Al ₂ O ₃	2,24	0,96	1,41	0,33	0,63		1,84		1,87	0,16	0,94	0,07	1,63	0,15	0,99	0,46	0,42	0,18
FeO	13,28	3,57	18,07	3,14	23,21		31,95		11,01	0,90	21,53	1,34	15,25	2,18	24,58	2,38	32,80	4,39
MnO	0,31	0,06	0,42	0,07	0,50		0,50		0,25	0,02	0,47	0,04	0,33	0,03	0,51	0,04	0,64	0,07
MgO	15,49	1,27	13,16	2,10	6,81		10,95		16,45	0,16	19,88	0,58	14,17	1,36	17,36	1,98	11,31	2,51
CaO	16,66	0,94	15,64	0,02	18,37		4,80		17,47	0,74	5,02	0,78	16,62	0,29	5,17	0,54	5,12	0,97
Na ₂ O	0,26	0,04	0,20	0,02	0,26		0,48		0,20	0,04	0,06	0,03	0,19	0,02	0,07	0,03	0,06	0,02
TiO ₂	0,79	0,07	0,78	0,00	0,46		0,48		0,64	0,05	0,50	0,02	0,82	0,08	0,53	0,03	0,41	0,10
NiO	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01		0,02		0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03
Cr ₂ O ₃	0,10	0,11	0,03	0,01	0,01		0,00		0,14	0,04	0,02	0,01	0,06	0,05	0,01	0,01	0,00	0,01
H ₂ O	1,34		1,40		2,03		0,00		0,25		0,00		0,09		0,19		0,012	
Total	100,00		100,00		100,00		100,56		100,08		100,39		100,16		100,41		100,12	
Wo (%)	34,12		32,32		39,63		10,58		35,54		10,07		34,27		10,57		10,90	
En (%)	44,14		37,84		20,44		33,58		46,57		55,48		40,65		49,38		33,51	
Fs (%)	21,73		29,84		39,93		55,84		17,89		34,45		25,08		40,05		55,59	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 7 – Continuação.

Estado Amostra	Paraná																	
	KN169						KN171											
	Média Núcleo Aug	σ n=14	Média Interm Aug	σ n=14	Média Borda Pgt	σ n=10	Média Núcleo Aug	σ n=10	Média Núcleo Pgt	σ n=3	Média Interm Aug	σ n=20	Média Interm Pgt	σ n=2	Média Borda Aug	σ n=3	Média Borda Pgt	σ n=4
SiO ₂	50,35	0,29	49,61	0,38	48,01	0,44	50,30	0,35	52,33	0,45	49,87	0,47	51,20	0,09	48,49	0,80	47,51	0,23
Al ₂ O ₃	1,16	0,09	1,05	0,10	0,57	0,11	1,51	0,21	0,95	0,24	1,40	0,26	0,81	0,07	0,48	0,25	0,50	0,16
FeO	19,59	1,12	23,42	2,17	35,57	2,84	16,35	0,61	18,04	0,74	17,51	2,43	23,28	0,25	27,70	1,13	35,90	2,49
MnO	0,44	0,03	0,55	0,04	0,78	0,06	0,38	0,04	0,39	0,03	0,41	0,08	0,48	0,02	0,62	0,03	0,78	0,05
MgO	12,63	0,43	10,37	1,22	7,65	1,26	14,35	0,35	22,16	0,67	13,11	1,45	18,55	0,33	6,21	0,18	7,50	0,82
CaO	15,03	0,88	14,35	1,02	6,95	1,45	15,54	0,60	5,20	1,40	16,00	0,97	4,98	0,31	15,52	1,01	6,77	1,84
Na ₂ O	0,16	0,03	0,16	0,04	0,07	0,03	0,20	0,04	0,05	0,04	0,19	0,04	0,06	0,04	0,15	0,06	0,08	0,03
TiO ₂	0,74	0,06	0,71	0,07	0,49	0,06	0,89	0,12	0,40	0,06	0,89	0,10	0,48	0,01	0,36	0,21	0,50	0,05
NiO	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
H ₂ O	0,05		0,02		0,05		0,46		0,47		0,60		0,12		0,43		0,45	
Total	100,19		100,25		100,16		100,00		100,10		100,01		100,00		100,00		100,00	
Wo (%)	31,16		30,21		15,12		32,00		10,31		33,17		10,09		33,54		14,77	
En (%)	36,43		30,38		23,15		41,11		61,15		37,82		52,31		18,67		22,76	
Fs (%)	32,42		39,41		61,73		26,90		28,54		29,01		37,60		47,79		62,47	

Estado Amostra	Goiás															
	TM102								TM105							
	Média Núcleo Aug	σ n=8	Média Interm Aug	σ n=10	Média Borda Aug	σ n=4	Média Borda Pgt	σ n=1	Média Núcleo Aug	σ n=7	Média Interm Aug	σ n=8	Média Borda Aug	σ n=1	Média Borda Pgt	σ n=2
SiO ₂	49,71	0,55	49,64	0,28	49,82	0,34	50,32		49,98	0,15	49,78	0,13	48,35		49,28	0,69
Al ₂ O ₃	2,26	0,24	2,04	0,32	1,23	0,53	0,58		1,42	0,02	1,22	0,04	0,42		0,66	0,23
FeO	10,34	0,47	11,32	0,86	16,09	3,42	23,46		14,62	0,12	16,62	0,57	22,50		26,95	4,65
MnO	0,25	0,03	0,27	0,04	0,37	0,05	0,55		0,39	0,02	0,43	0,01	0,55		0,71	0,13
MgO	15,81	0,40	15,34	0,36	12,30	2,70	20,17		14,17	0,22	13,15	0,31	8,31		14,09	2,52
CaO	18,95	0,47	18,71	0,34	17,64	1,21	3,13		17,51	0,23	16,93	0,25	18,11		6,78	1,36
Na ₂ O	0,27	0,02	0,29	0,02	0,57	0,63	0,04		0,24	0,02	0,21	0,01	0,24		0,09	0,07
TiO ₂	1,10	0,12	1,13	0,09	0,67	0,34	0,44		0,87	0,01	0,78	0,01	0,38		0,44	0,09
NiO	0,04	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03	0,05		0,01	0,01	0,02	0,01	0,00		0,02	0,02
Cr ₂ O ₃	0,14	0,07	0,05	0,06	0,01	0,01	0,02		0,00	0,00	0,01	0,00	0,00		0,00	0,00
H ₂ O	1,12		1,18		1,25		1,25		0,77		0,84		1,12		0,97	
Total	100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	
Wo (%)	38,50		38,10		37,05		6,27		35,77		34,88		37,99		14,13	
En (%)	44,70		43,47		35,95		56,20		40,28		37,70		24,26		40,86	
Fs (%)	16,80		18,43		27,00		37,54		23,95		27,43		37,75		45,01	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e n=número de análises.

A figura 27 mostra imagens de BSE dos clinopiroxênios estudados em contato com grãos de plagioclásio, minerais opacos e matriz. Pontos analisados por EPMA são numerados em cada imagem. Os resultados de elementos maiores contemplam porções de núcleo, intermediário e borda identificando as variações de composição, inicialmente identificadas pela imagem de BSE em níveis de cinza. As porções mais claras dos clinopiroxênios são identificadas por concentrações mais elevadas de Fe e as porções mais escuras por concentrações elevadas de Mg e Ca, classificadas por pigeonitas e augitas respectivamente.

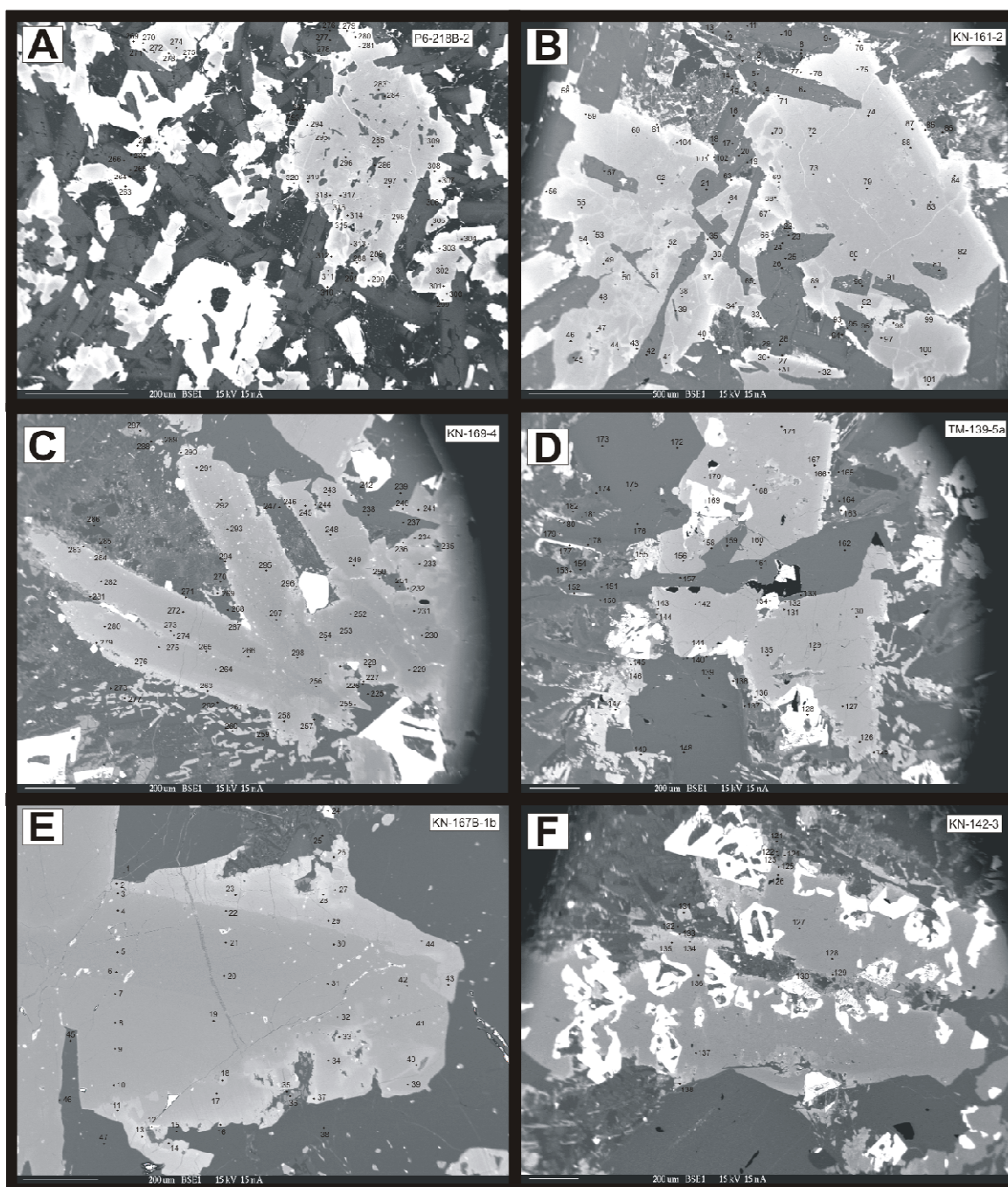


Figura 27 – Imagem de BSE dos clinopiroxênios estudados mostrando os pontos de análise de elementos maiores por EPMA.

As imagens de BSE das figuras 27A, B e C mostram a variação dos níveis de cinza do centro para a borda, caracterizadas por EPMA em augitas e pigeonitas, respectivamente. A figura 27D mostra grande concentração de minerais opacos e a figura 27F mostra grãos de clinopiroxênios poiquilíticos de minerais opacos, estes minerais opacos foram classificados como exsoluções de magnetitas e ilmenitas. A figura 27E mostra megacristal de clinopiroxênio em forma de cruz aonde é visível a zonação superior em níveis de cinza evidenciada por crescimento de pigeonita para a borda.

3.3.3 – Magnetitas e ilmenitas

Os minerais opacos compreendem exsoluções de magnetitas e ilmenitas e ocorrem em todas as amostras de *sills* estudados. Não foram identificados minerais isolados de magnetita e/ou ilmenitas, praticamente ocorrendo somente em exsoluções de Fe e Ti. As análises de elementos maiores e alguns óxidos com H₂O < 2 wt.%. foram compiladas para a tabela 8 que mostra a média destas análises em porções de magnetita nestas exsoluções.

Tabela 8 – Média das análises de óxidos em magnetitas em exsoluções de magnetitas e ilmenitas.

Amostra	Análises	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	NiO	V ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Total
KN141	n=19	0,04 ^A	1,06 ^A	71,09 ^B	0,49 ^A	0,74 ^A	0,03 ^A	0,04 ^A	0,03 ^A	0,49 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	25,15 ^B	0,82	100,00
KN161	n=1	0,00	0,97	79,45	0,28	0,20	0,02	0,05	0,00	0,93	0,00	0,00	16,08	1,98	100,00

Legenda: Desvio padrão das análises de magnetitas em wt.%. A<0,49 e B>0,5<0,99.

Apenas estas duas amostras de *sills* possuem resultados analíticos satisfatórios, as outras amostras possuem erros (H₂O) superiores a 3 wt.%.

Por outro lado, as análises de porções de ilmenitas nestas exsoluções possuem erros analíticos menores. Estes resultados são mostrados na tabela 9 caracterizando a concentração de óxidos em 28 amostras.

Tabela 9 – Média das análises de óxidos em ilmenitas em exsoluções de magnetitas e ilmenitas. Branco= sem análise.

Amostra	Análises	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	NiO	V ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O	Total
LS6B	n=2	0,00	0,02 ^A	49,12 ^A	0,50 ^A	1,48 ^B	0,00	0,02 ^A	0,06 ^A	0,24 ^A	0,01 ^A	0,00	48,44 ^B	0,29	100,18
LS8C	n=10	0,01 ^A	0,00	46,13 ^C	0,94 ^A	0,68 ^A	0,04 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A		0,01 ^A	0,01 ^A	51,50 ^B	0,66	100,02
P112	n=10	0,00	0,01 ^A	45,85 ^F	2,99 ^F	0,57 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,18 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	50,02 ^B	0,37	100,07
P4147	n=2	0,00	0,00	47,63 ^A	1,52 ^A	0,42 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A		0,00	0,01 ^A	49,19 ^B	1,15	100,00
P5186A	n=1	0,00	0,00	46,42	1,58	0,28	0,01	0,03	0,01	0,37	0,00	0,01	49,46	1,80	100,00
P6220B	n=4	0,01 ^A	0,10 ^A	48,16 ^B	0,63 ^A	0,52 ^A	0,00	0,02 ^A	0,04 ^A	0,24 ^A	0,02 ^A	0,00	49,45 ^A	0,80	100,00
P6234	n=3	0,00	0,00	49,11 ^A	0,46 ^A	0,75 ^A	0,03 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A		0,03 ^A	0,01 ^A	49,41 ^B	0,39	100,14
PSFA	n=8	0,01 ^A	0,01 ^A	47,01 ^F	1,73 ^E	0,75 ^A	0,04 ^A	0,03 ^A	0,03 ^A		0,01 ^A	0,03 ^A	48,73 ^C	1,56	100,00
KN141	n=7	0,00	0,03 ^A	47,22 ^C	0,56 ^A	1,35 ^B	0,03 ^A	0,02 ^A	0,02 ^A	0,15 ^A	0,00	0,10 ^A	51,19 ^A	0,00	100,59
KN148A	n=1	0,00	0,06	46,86	0,76	1,51	0,00	0,02	0,01	0,21	0,00	0,00	49,15	1,38	100,00
KN160	n=1	0,00	0,00	46,96	0,53	0,66	0,00	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	50,17	1,61	100,00
KN161	n=6	0,02 ^A	0,00	49,05 ^A	0,51 ^A	0,46 ^A	0,04 ^A	0,01 ^A	0,03 ^A	0,09 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	49,16 ^A	0,59	100,00
KN164	n=9	0,04 ^A	0,00	48,13 ^A	0,43 ^A	0,63 ^A	0,07 ^A	0,03 ^A	0,01 ^A	0,13 ^A	0,01 ^A	0,00	49,98 ^B	0,55	100,02
KN166	n=5	0,01 ^A	0,00	46,91 ^A	0,74 ^A	0,40 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,11 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	50,02 ^A	1,72	100,00
KN169	n=7	0,06 ^A	0,00	47,71 ^B	0,65 ^A	0,37 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	0,04 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	50,52 ^B	0,57	100,00
KN170	n=2	0,19 ^A	0,02 ^A	47,13 ^A	0,49 ^A	0,38 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,00	0,15 ^A	0,05 ^A	0,01 ^A	50,42 ^A	1,14	100,00
KN171	n=14	0,01 ^A	0,00	49,12 ^A	0,50 ^A	0,28 ^A	0,05 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	0,16 ^A	0,00	0,01 ^A	49,42 ^A	0,44	100,03
KN172	n=7	0,02 ^A	0,00	46,89 ^A	0,56 ^A	0,55 ^A	0,03 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	0,10 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	50,43 ^A	1,38	100,00
KN175	n=2	0,00	0,00	47,03 ^A	0,42 ^A	0,66 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,03 ^A	0,21 ^A	0,00	0,01 ^A	49,79 ^A	1,82	100,00
TM102	n=4	0,00	0,00	48,06 ^B	0,55 ^A	0,68 ^A	0,04 ^A	0,03 ^A	0,02 ^A	0,17 ^A	0,00	0,02 ^A	50,42 ^B	0,19	100,18
TM105	n=12	0,00	0,00	47,73 ^A	0,71 ^A	0,51 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,07 ^A	0,01 ^A	0,00	50,61 ^A	0,33	100,02
TM107	n=4	0,17 ^A	0,01 ^A	47,19 ^A	0,53 ^A	0,76 ^A	0,07 ^A	0,01 ^A	0,00	0,16 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	50,78 ^B	0,31	100,03
TM122	n=22	0,00	0,04 ^A	47,56 ^B	0,51 ^A	1,22 ^A	0,04 ^A	0,04 ^A	0,02 ^A	0,35 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	49,56 ^B	0,64	100,00
TM134	n=9	0,07 ^A	0,00	47,82 ^B	0,67 ^A	1,06 ^B	0,03 ^A	0,02 ^A	0,02 ^A	0,18 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	49,57 ^C	0,54	100,00
TM137	n=4	0,00	0,00	47,83 ^B	0,82 ^A	1,35 ^A	0,05 ^A	0,01 ^A	0,00	0,08 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	48,39 ^A	1,43	100,00
TM139	n=16	0,00	0,01 ^A	47,13 ^A	0,57 ^A	0,68 ^A	0,05 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,14 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	50,74 ^A	0,64	100,00
TM145	n=2	0,00	0,01 ^A	45,58 ^B	0,61 ^A	0,91 ^A	0,02 ^A	0,02 ^A	0,00	0,15 ^A	0,02 ^A	0,01 ^A	50,97 ^A	1,71	100,00
TM148	n=15	0,19 ^B	0,08 ^A	48,19 ^E	0,67 ^A	0,64 ^A	0,07 ^A	0,01 ^A	0,02 ^A	0,10 ^A	0,01 ^A	0,01 ^A	49,61 ^F	0,42	100,03

Legenda: Desvio padrão das análises de ilmenitas em wt. %: A<0,49, B>0,5<0,99, C>1<1,49, D>1,5<1,99, E>2<2,99 e F>3<3,99.

Foram identificadas diferentes texturas nas exsoluções de magnetita e ilmenita variando em exsoluções oblíquas finas de ilmenita em grão maior de magnetita (Fig. 28A e D), exsoluções de ilmenita-ilmenita em grão maior de magnetita (Fig. 28C), exsoluções zonais de ilmenita (Fig. 28E) e ocorrência de titano-magnetitas como cristais poiquilíticos em clinopiroxênios (Fig. 12A, 27F e 28B).

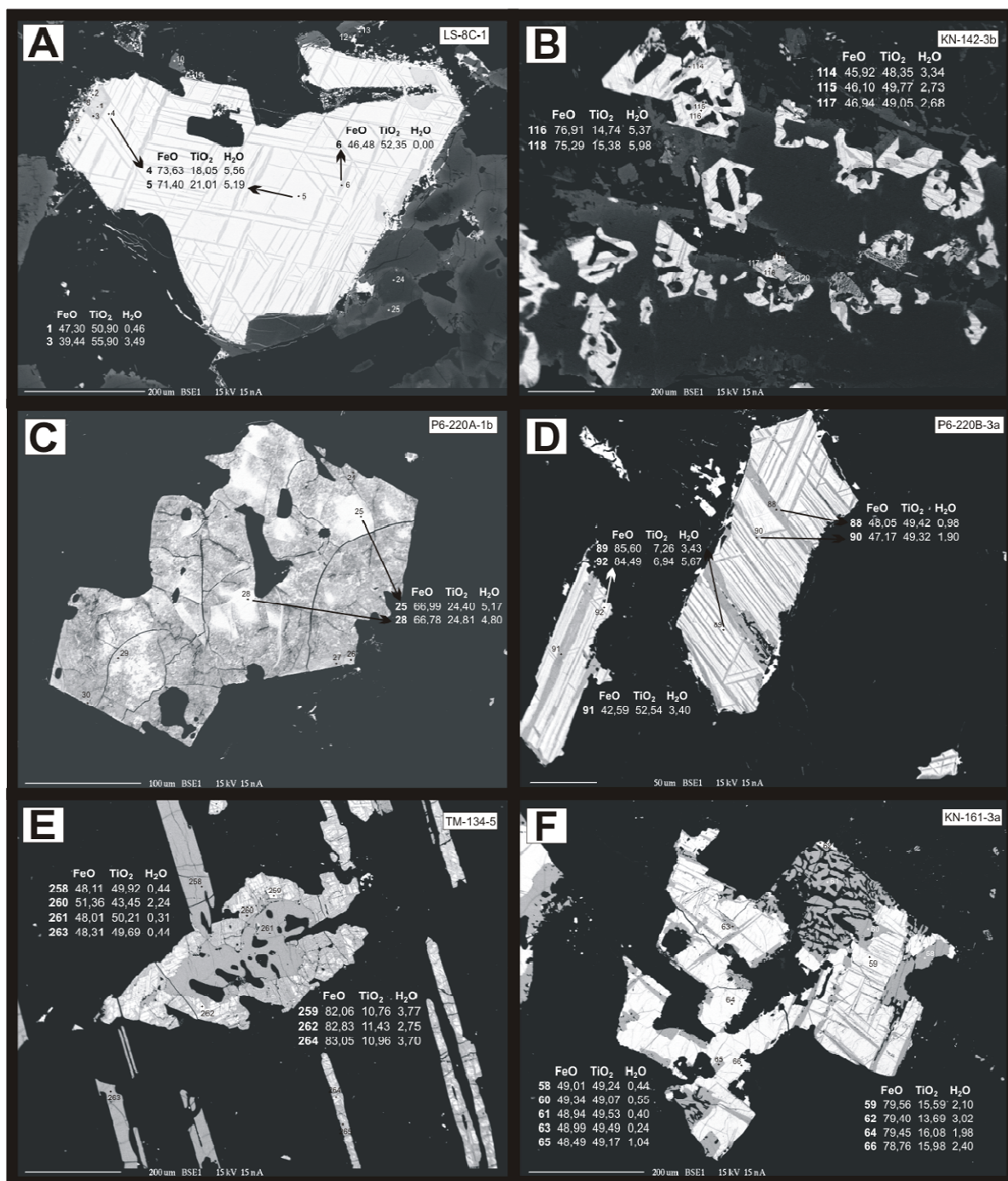


Figura 28 – Imagem de BSE de exsoluções de magnetitas e ilmenitas com os respectivos pontos analisados por EPMA e tabela simplificada dos valores em wt.% de FeO, TiO₂ e H₂O.

3.3.4 - Apatitas

Todos os *sills* estudados possuem grãos de apatita microscópicos a submicroscópicos. Os resultados das análises por EPMA são mostrados na tabela 10. Para a análise de grãos de apatita foi necessário calibrar a microsonda para os seguintes óxidos e elementos: SiO₂, FeO, MnO, MgO, CaO, TiO₂, P₂O₅, SrO, Ce₂O₃, Cl e F. Das 37 amostras estudadas 32 forneceram resultados com baixos erros analíticos, totalizando 257 pontos analisados.

Tabela 10 – Média das análises de apatita em wt.%. Branco= sem análise.

Amostra	Análises	SiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SrO	Ce ₂ O ₃	Cl	F	H ₂ O	Total
LS6B	n=1	0,80	0,29	0,06	0,09	55,34	0,02	39,87	0,00	0,63	0,34	2,84	0,00	100,27
LS7A	n=1	0,61	0,67	0,03	0,00	55,70	0,02	41,60	0,09	0,56	0,13	3,60	0,00	103,00
P112	n=14	0,60	0,37	0,02	0,02	55,70	0,01	41,00	0,03	0,55	0,16	3,37	0,02	101,83
P4147	n=4	0,70	0,47	0,04	0,02	55,62	0,01	41,44	0,03	0,68	0,02	3,36	0,00	102,38
P5186A	n=4	0,66	0,32	0,01	0,02	55,66	0,00	41,51	0,04	0,77	0,16	3,84	0,00	101,92
P6220A	n=1		0,71	0,02	0,11	54,58		41,75	0,04		0,09	4,15	0,00	101,44
P6234	n=6	0,60	0,38	0,02	0,03	56,10	0,01	40,99	0,09	0,48	0,11	3,54	0,00	102,34
PSFA	n=4		0,30	0,01	0,12	55,24		41,80	0,04		0,20	4,08	0,00	101,80
KN141	n=7	0,50	0,49	0,05	0,09	55,78	0,01	41,55	0,09	0,38	0,10	3,13	0,00	102,17
KN161	n=1	0,72	0,80	0,01	0,05	56,29	0,04	40,48	0,03	0,49	0,04	3,11	0,00	102,05
KN164	n=22	0,41	0,42	0,04	0,04	55,93	0,01	41,32	0,05	0,56	0,27	3,22	0,00	102,26
KN169	n=16	0,54	0,51	0,03	0,02	56,16	0,01	41,24	0,06	0,44	0,11	3,28	0,00	102,42
KN171	n=15	0,46	0,33	0,03	0,01	55,98	0,01	40,95	0,05	0,52	0,17	3,44	0,00	101,96
TM102	n=12	0,21	0,23	0,02	0,04	56,27	0,00	41,44	0,09	0,39	0,26	2,96	0,00	101,89
TM105	n=12	0,28	0,33	0,03	0,03	56,38	0,01	41,55	0,08	0,34	0,08	3,36	0,00	102,48
TM134	n=11	0,66	0,63	0,06	0,13	55,64	0,02	41,11	0,13	0,42	0,05	3,56	0,00	102,40
TM139	n=6	0,53	0,54	0,03	0,06	56,08	0,01	41,01	0,12	0,40	0,08	3,58	0,00	102,43
TM148	n=4	0,73	0,45	0,02	0,02	55,51	0,00	40,75	0,05	0,53	0,09	3,37	0,00	101,53
KN142	n=4	0,69	0,52	0,04	0,10	55,24	0,01	40,70	0,09	0,35	0,07	3,55	0,00	101,36
KN143	n=4	0,44	0,61	0,05	0,07	56,32	0,03	41,60	0,12	0,13	0,06	3,41	0,00	102,84
KN148A	n=14	0,22	0,56	0,05	0,22	56,18	0,01	41,63	0,15	0,17	0,08	3,01	0,00	102,29
KN160	n=2	0,40	0,33	0,05	0,03	56,07	0,01	40,90	0,05	0,50	0,09	3,40	0,00	101,84
KN163	n=17	0,37	0,34	0,02	0,04	56,13	0,01	41,24	0,08	0,53	0,16	3,31	0,00	102,23
KN166	n=13	0,37	0,34	0,02	0,04	56,13	0,01	41,24	0,08	0,53	0,16	3,31	0,00	102,23
KN167B	n=14	0,31	0,43	0,04	0,02	56,52	0,00	41,39	0,09	0,34	0,07	3,38	0,00	102,60
KN170	n=3	0,53	0,30	0,02	0,01	56,03	0,01	41,46	0,05	0,43	0,20	3,38	0,00	102,43
KN172	n=6	0,30	0,30	0,02	0,03	56,39	0,00	41,13	0,07	0,38	0,17	3,43	0,00	102,24
KN175	n=6	0,48	0,47	0,03	0,04	55,78	0,01	41,34	0,09	0,56	0,22	3,47	0,00	102,50
TM107	n=19	0,46	0,43	0,04	0,04	56,13	0,01	41,18	0,07	0,42	0,16	3,25	0,00	102,21
TM122	n=1	0,67	0,69	0,03	0,18	55,93	0,00	40,92	0,10	0,38	0,07	3,88	0,00	102,84
TM137	n=6	0,46	0,25	0,04	0,03	56,08	0,01	41,20	0,09	0,46	0,08	3,57	0,00	102,28
TM145	n=7	0,49	0,37	0,02	0,04	56,02	0,00	40,87	0,05	0,44	0,15	3,21	0,00	101,67

De acordo com os resultados obtidos nas análises de apatita por EPMA foi possível classificar o mineral como fluorapatita.

Destacamos as concentrações de Ce₂O₃ elevadas para o Estado do RS quando comparadas às análises do mesmo óxido nos outros Estados. Concentrações levemente inferiores de CaO para as apatitas do Estado do RS.

O **anexo I** mostra *plates* de imagens de raios-X característico e BSE que demonstra a distribuição de elementos como o Fe, Mg, Al, Ca, Na e K e os pontos analisados por EPMA de minerais de plagioclásio, clinopiroxênio, minerais opacos, apatita e matriz.

3.4 - Geoquímica de minerais LA-ICP-MS

Das 37 amostras de *sills* coletadas para este estudo foram selecionadas 12 amostras para as análises de LA-ICP-MS no *Institut für Mineralogie Universität Würzburg*, na Alemanha. Compreendem 2 amostras do Rio Grande do Sul (WW223A e P6220B), 4 amostras do Paraná (KN161, KN164, KN169 e KN171), 4 amostras do Estado de São Paulo (TM139, KN141, TM134 e TM148) e duas amostras de Goiás (TM102 e TM105). Em cada lâmina delgada foram selecionados dois grãos de plagioclásio e dois grãos de clinopiroxênio, totalizando 215 *spots* de análise. Os elementos selecionados contemplam traços (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th e U) e ETR.

Com a obtenção destes dados foi possível calcular a distribuição do coeficiente de partição para os minerais de plagioclásio e clinopiroxênio. Este coeficiente, também

chamado de Nernst ou K_D é definido por
$$K_D = C_{\text{minerali}}^{\text{elementoi}} / C_{\text{elementoi}}^{\text{melt}}$$

Onde: K_D é coeficiente de partição;

C é a concentração do elemento i em ppm ou wt.%.

Os valores que correspondem ao *melt* são obtidos com as análises de rocha total, assumindo que a composição da rocha é representada pelo líquido de cristalização.

O K_D representa a preferência do elemento estudado para entrar na estrutura do mineral, sendo os valores acima de 1 representativos dos elementos compatíveis, isto é, elementos que preferem situar-se na estrutura mineral do que no líquido e valores abaixo de 1, que representam os elementos incompatíveis para o mineral, geralmente permanecendo no líquido.

Juntamente com os dados obtidos de elementos maiores na microsonda eletrônica nas mesmas posições (dados anteriores às análises de LA-ICP-MS) ou próxima aos *spots* (análises posteriores ao LA-ICP-MS) foi possível identificar exatamente qual elemento da estrutura cristalina do mineral ocorre à substituição dos elementos analisados. O entendimento do coeficiente de partição destes elementos para os minerais de plagioclásio e clinopiroxênio é baseada principalmente nos valores característicos de raio iônico, valência do elemento na estrutura cristalina e concentração na rocha.

Para um melhor desenvolvimento dos dados de LA-ICP-MS foram elaborados análises prévias da distribuição dos elementos maiores por microsonda eletrônica.

Aquisições de imagens de BSE ajudaram na melhor locação dos *spots* do laser ablation, juntamente com mapas de raios-X característicos elaborados em minerais de plagioclásio e clinopiroxênio.

A tabela 11 mostra os valores de K_D dos minerais de plagioclásio e clinopiroxênio em rochas basálticas e andesito basáltico compilados por Rollinson (1993) de diversos estudos entre as décadas de 60 a 90.

A resolução espacial dos *spots* do Laser Ablation atualmente varia de 80 a 20 μm de diâmetro, com esse diâmetro são evitadas áreas com inclusões, bolhas, fraturas e limites de zonações que possam influenciar nos resultados analíticos.

Cabe lembrar que o K_D de elementos traços e ETR eram determinados nas décadas de 60 a 90 por fenocristais retirados minuciosamente da rocha e posteriormente eram separados e analisados por XRF ou AAS. Com isso, os resultados obtidos não possuíam resolução espacial necessária para evitar a contaminação de fases presentes em fraturas, inclusões e zonação mineral. Resultando em um único valor de K_D para o elemento em determinado mineral.

Table 11 – Coeficiente de partição de plagioclásios e clinopiroxênios em rochas basálticas e andesito basáltico compiladas por Rollinson (1993). Branco = não achado.

Mineral	Clinopiroxênio		Plagioclásio			Clinopiroxênio		Plagioclásio	
	Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico		Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico
Sc	1,42-3,3	2,2-3,5	0,008-0,1		Ce	0,017-1,05	0,09-0,58	0,016-0,2	0,06-0,14
Ti	0,37-0,45	0,19-0,34	0,038	0,04-0,057	Pr	0,04-0,626	0,635-1,012	0,063-0,17	0,035-0,13
V	0,74-4,82	0,5-7,2	0,01	0,022-0,032	Nd	0,06-0,69	0,5-1,31	0,014-0,168	0,026-0,15
Cr	2,94-26,91	9,7-70	0,02-0,6	0,075	Sm	0,462	0,50 ⁽¹⁾ -0,445 ⁽²⁾	0,067 ⁽¹⁾ -0,072 ⁽²⁾	0,0394 ⁽²⁾
Mn	0,55-1,31	1,2-1,8	0,04-0,07		Eu	0,2-0,87	0,09-1,2	0,062-1,526	0,06-0,79
Co	0,68-1,22	1,2-2,4	0,07-0,5		Gd	0,24-0,84	0,778-1,24	0,004-0,066	0,016-0,08
Ni	1,2-10	4-10	0,04-0,5		Tb	0,28-1,124	0,57-1,33	0,013-0,11	0,04-0,061
Cu	0,071-0,36	0,05-0,69	0,004-0,17	0,07-0,38	Dy	0,256-1,18	0,764-1,09	0,018-0,314	0,011-0,06
Zn	0,5	0,24-0,31	0,11-0,18		Ho	0,3-1	0,712-1,13	0,011-0,048	
Rb	0,011-0,13	0,01-0,04	0,016-0,3	0,008-0,19	Er	0,259-1,17	0,615-0,922	0,018-0,041	0,005-0,06
Sr	0,04-0,44	0,6-0,9	1,55-10	1,3-3,5	Tm	0,2-1,047		0,036	
Y	0,29-1,71	0,66-1,12	0,023-0,03	0,01-0,038	Yb	0,178-1,14	0,09-1,03	0,004-0,04	0,004-0,3
Zr	0,001-0,7	0,235-0,382	0,01-0,27	0,0009	Lu	0,006-1,12	0,55-0,6	0,007-0,037	0,031-0,043
Nb	0,004-0,065	0,025-0,121	0,01	0,008-0,045	Hf	0,004-0,48	0,3-0,589	0,01-0,13	0,02
Mo				0,39	Ta	0,011-0,261	0,013 ⁽³⁶⁾	0,04-0,08	0,027-0,11
Cs	0,001-0,13	0,026-0,048	0,13-1	0,022-0,067	Pb	0,005-0,014	0,102-0,126	0,36-0,76	0,18-1,07
Ba	0,0001-0,05	0,002-0,2	0,183-3,6	0,03-1,45	Th	0,0003-0,04	0,019-0,038	0,05-0,09	0,010,19
La	0,002-0,21	0,12-0,4	0,02-0,3	0,075-0,227	U	0,0003-0,06	0,02-0,04	0,06-0,1	0,01-0,34

⁽¹⁾=Arth, 1976 and ⁽²⁾=Fujimaki *et al.* 1984.

3.4.1 - Plagioclásios

A maioria dos grãos de plagioclásio foi estudada por microscopia e microsonda eletrônica possuindo zonações que separam o fracionamento deste mineral em núcleo, intermédio e borda. Esta zonação é referida pela transição em solução sólida dos cátions $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^{+}\text{Si}^{4+}$ em lenta difusão no sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ com início da cristalização na linha *liquidus* até a sua cristalização na linha *solidus*, representada pelo sistema binário de solução sólida a 1 atm (Bowen, 1928).

Os termos mais cálcicos do plagioclásio (anortita, bitownita e labradorita) são formados em temperaturas mais altas quando comparadas aos termos mais sódicos (albita, oligoclásio e andesina) de mais baixa temperatura de cristalização.

Esta diferença de composição em termos de solução sólida não varia somente na transição dos elementos Ca e Na, mas também nos valores de K_D de elementos traços e ETR.

As análises realizadas por LA-ICP-MS nas zonas de núcleo, intermédio e borda nos plagioclásios de *sills* da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná são mostradas nas tabelas 12, 13, 14 e 15, identificando as variações do K_D nestas zonas.

Tabela 12 – Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em *sills* do Rio Grande do Sul.

Estado	Rio Grande do Sul - plagioclásio																	
	Amostra	WW223A								P6220B								
		Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises					Coeficiente de Partição (K_D)			
		Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média
(n=3)	(n=3)	(n=2)	(n=4)			(n=1)												
Sc	0,92	0,86	0,89	0,04	0,02	0,02	0,02	0,00	0,95	0,98	0,79	0,91	0,10	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Ti	493,67	555,33	524,50	43,60	0,04	0,05	0,04	0,00	262,50	298,25	431,00	330,58	88,78	0,04	0,04	0,06	0,04	0,01
V	3,69	5,36	4,52	1,18	0,01	0,01	0,01	0,00	6,30	6,32	7,79	6,80	0,86	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00
Cr	1,03	0,75	0,89	0,20					1,30	1,30	1,30	1,30	0,00					
Co	1,93	1,84	1,89	0,06	0,04	0,04	0,04	0,00	1,40	2,21	4,32	2,64	1,51	0,03	0,04	0,09	0,05	0,03
Ni	0,42	0,31	0,37	0,08	0,06	0,05	0,06	0,01	0,39	1,44	2,54	1,46	1,08	0,03	0,07	0,17	0,09	0,07
Cu	13,08	11,24	12,16	1,31	0,07	0,06	0,07	0,01	1,12	1,01	1,05	1,06	0,05	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Zn	9,80	9,43	9,62	0,26	0,19	0,17	0,18	0,01	6,36	6,54	10,10	7,67	2,11	0,16	0,14	0,26	0,19	0,06
Rb	10,24	13,71	11,98	2,45	0,13	0,17	0,15	0,03	0,67	0,74	0,46	0,62	0,14	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Sr	475,00	414,67	444,83	42,66	2,13	1,91	2,02	0,15	336,00	346,75	356,00	346,25	10,01	1,10	1,13	1,16	1,13	0,03
Y	0,75	0,80	0,78	0,04	0,02	0,02	0,02	0,00	0,11	0,15	0,24	0,17	0,07	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00
Zr	4,87	8,38	6,63	2,48	0,02	0,04	0,03	0,01	0,16	0,26	0,12	0,18	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,57	0,92	0,75	0,25	0,04	0,06	0,05	0,01	0,03	0,08	0,02	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Mo	0,12	0,11	0,12	0,01	0,07	0,06	0,07	0,00	0,17	0,12	0,09	0,13	0,04	0,19	0,16	0,10	0,15	0,04
Cs	0,43	0,49	0,46	0,04	0,14	0,16	0,15	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Ba	165,47	142,67	154,07	16,12	0,33	0,31	0,32	0,01	47,45	50,65	85,90	61,33	21,34	0,17	0,16	0,31	0,21	0,08
La	2,84	2,77	2,81	0,05	0,11	0,11	0,11	0,00	0,75	0,65	1,11	0,84	0,24	0,05	0,04	0,08	0,06	0,02
Ce	6,25	7,09	6,67	0,59	0,10	0,12	0,11	0,01	1,34	1,25	1,98	1,52	0,40	0,04	0,04	0,06	0,05	0,01
Pr	0,55	0,62	0,58	0,05	0,07	0,08	0,08	0,01	0,13	0,11	0,18	0,14	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,01
Nd	1,78	1,96	1,87	0,13	0,05	0,06	0,06	0,01	0,62	0,48	0,59	0,56	0,07	0,03	0,02	0,03	0,03	0,00
Sm	0,31	0,35	0,33	0,03	0,05	0,05	0,05	0,00	0,08	0,09	0,12	0,10	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00
Eu	0,90	0,73	0,82	0,12	0,54	0,48	0,51	0,04	0,34	0,46	0,84	0,54	0,26	0,27	0,33	0,69	0,43	0,22
Gd	0,17	0,22	0,19	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00	0,08	0,10	0,18	0,12	0,06	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01
Tb	0,02	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02
Dy	0,12	0,19	0,15	0,04	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,05	0,06	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ho	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Er	0,06	0,10	0,08	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Tm	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01
Yb	0,07	0,09	0,08	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,06	0,05	0,05	0,05	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Lu	0,01	0,02	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01
Hf	0,10	0,13	0,12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ta	0,03	0,05	0,04	0,01	0,04	0,06	0,05	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01
Pb	5,05	5,75	5,40	0,50	3,18	3,51	3,34	0,23	2,63	4,40	2,21	3,08	1,16	1,16	1,83	1,11	1,36	0,40
Th	0,22	0,41	0,31	0,13	0,02	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
U	0,22	0,27	0,25	0,04	0,11	0,14	0,13	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 13 – Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em *sills* de São Paulo.

Estado	São Paulo - plagioclásio																		
	Amostra	KN141								TM134									
		Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises					Coeficiente de Partição (K_D)				
		Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Mean	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
(n=2)	(n=3)							(n=2)	(n=7)	(n=3)									
Sc	0,91	0,93	0,91	0,92	0,02	0,04	0,03	0,01	0,82	0,61	0,60	0,67	0,12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Ti	542,50	622,67	542,50	582,58	0,04	0,06	0,05	0,02	886,00	850,86	836,00	857,62	25,68	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,00
V	3,59	2,90	3,59	3,25	0,01	0,01	0,01	0,00	9,08	9,87	4,32	7,76	3,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Cr	1,95	1,07	1,95	1,51	0,02	0,02	0,02	0,00	0,81	1,26	1,26	1,11	0,26	0,03	0,05	0,05	0,05	0,01	0,00
Co	0,65	0,60	0,65	0,63	0,01	0,02	0,02	0,00	1,53	1,68	1,00	1,40	0,36	0,04	0,04	0,02	0,03	0,01	0,00
Ni	0,44	0,28	0,44	0,36	0,01	0,01	0,01	0,00	1,52	1,09	0,43	1,01	0,55	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01	0,00
Cu	1,39	1,56	1,39	1,47	0,01	0,01	0,01	0,00	10,50	11,93	2,45	8,29	5,11	0,08	0,10	0,02	0,06	0,04	0,00
Zn	6,20	4,77	6,20	5,49	0,06	0,07	0,07	0,01	9,34	6,57	5,53	7,15	1,97	0,10	0,08	0,07	0,08	0,02	0,00
Rb	0,30	0,53	0,30	0,42	0,01	0,04	0,02	0,02	3,14	1,15	0,72	1,67	1,29	0,10	0,04	0,02	0,06	0,04	0,00
Sr	677,50	881,67	677,50	779,58	1,83	3,57	2,70	1,23	1023,00	1021,86	1193,00	1079,29	98,48	2,36	2,39	2,95	2,57	0,33	0,00
Y	0,16	0,20	0,16	0,18	0,00	0,01	0,01	0,00	0,59	0,52	0,30	0,47	0,15	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Zr	0,06	0,07	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	5,14	2,58	0,69	2,80	2,24	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Nb	0,04	0,02	0,04	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	0,43	0,07	0,33	0,22	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00
Mo	0,16	0,08	0,16	0,12	0,08	0,06	0,07	0,01	0,11	0,11	0,12	0,11	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00
Cs	0,03	0,02	0,03	0,02	0,13	0,15	0,14	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,08	0,08	0,08	0,08	0,01	0,00
Ba	79,55	202,10	79,55	140,83	0,21	0,80	0,51	0,42	174,50	197,00	218,67	196,72	22,08	0,36	0,44	0,54	0,45	0,09	0,00
La	1,08	1,96	1,08	1,52	0,04	0,12	0,08	0,05	2,42	2,71	2,34	2,49	0,20	0,07	0,08	0,08	0,08	0,01	0,00
Ce	1,69	3,28	1,69	2,48	0,03	0,09	0,06	0,04	5,58	5,75	4,41	5,24	0,73	0,08	0,08	0,07	0,08	0,01	0,00
Pr	0,22	0,31	0,22	0,26	0,03	0,07	0,05	0,03	0,55	0,54	0,40	0,49	0,08	0,06	0,06	0,05	0,06	0,01	0,00
Nd	0,52	0,98	0,52	0,75	0,02	0,05	0,04	0,02	1,66	2,04	1,45	1,72	0,30	0,04	0,05	0,04	0,04	0,01	0,00
Sm	0,15	0,14	0,15	0,14	0,02	0,03	0,03	0,01	0,22	0,26	0,25	0,24	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00
Eu	0,40	1,49	0,40	0,95	0,19	1,08	0,64	0,63	0,99	1,33	1,58	1,30	0,30	0,35	0,50	0,69	0,51	0,17	0,00
Gd	0,18	0,15	0,18	0,17	0,03	0,04	0,03	0,01	0,18	0,25	0,18	0,20	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,00
Tb	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00
Dy	0,08	0,06	0,08	0,07	0,01	0,02	0,01	0,00	0,14	0,16	0,09	0,13	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Ho	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00
Er	0,07	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,08	0,03	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Tm	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,00
Yb	0,11	0,07	0,11	0,09	0,04	0,03	0,04	0,00	0,08	0,11	0,08	0,09	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,00	0,00
Lu	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01	0,00
Hf	0,06	0,05	0,06	0,05	0,01	0,02	0,01	0,00	0,12	0,15	0,05	0,11	0,05	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Ta	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00
Pb	0,95	1,50	0,95	1,22	0,32	0,75	0,53	0,31	2,95	7,35	2,32	4,21	2,74	0,13	0,36	0,11	0,20	0,14	0,00
Th	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,13	0,05	0,03	0,07	0,05	0,04	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00
U	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04	0,01	0,05	0,03	0,02	0,03	0,02	0,07	0,05	0,03	0,05	0,02	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 13 – Continuação

Estado Amostra	São Paulo - plagioclásio																				
	TM139										TM148										
	Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					
	Núcleo (n=2)	Interm (n=6)	Borda (n=3)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=2)	Interm (n=4)	Borda (n=2)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	
Sc	0,81	0,70	2,27	1,26	0,87	0,04	0,03	0,13	0,07	0,06	0,63	0,63	0,72	0,66	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00
Ti	757,00	731,60	647,67	712,09	57,22	0,05	0,04	0,04	0,04	0,00	496,00	520,25	536,50	517,58	20,38	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00
V	3,93	3,66	2,03	3,21	1,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	2,02	2,90	3,34	2,75	0,67	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Cr	1,10	1,24	1,30	1,21	0,10	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	1,40	1,22	1,19	1,27	0,11	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,01
Co	0,94	0,85	1,77	1,19	0,51	0,03	0,03	0,07	0,04	0,03	0,71	0,75	0,85	0,77	0,07	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00
Ni	0,27	0,25	0,29	0,27	0,02	0,27	0,25	0,32	0,28	0,03	0,36	0,34	0,39	0,36	0,02	0,36	0,36	0,39	0,37	0,02	0,02
Cu	1,97	1,75	2,23	1,98	0,24	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	2,01	1,57	1,95	1,84	0,24	0,13	0,10	0,12	0,12	0,01	0,01
Zn	8,27	6,95	15,79	10,34	4,77	0,08	0,07	0,18	0,11	0,06	8,38	7,95	10,24	8,85	1,22	0,08	0,09	0,10	0,09	0,01	0,01
Rb	2,25	0,84	4,04	2,37	1,60	0,05	0,02	0,11	0,06	0,04	0,90	0,54	0,74	0,73	0,18	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00
Sr	1065,00	1114,80	1369,00	1182,93	163,05	2,20	2,30	2,78	2,43	0,31	888,00	638,25	819,00	781,75	128,97	1,92	1,43	1,77	1,71	0,25	0,25
Y	0,16	0,20	7,01	2,46	3,94	0,00	0,00	0,19	0,07	0,11	0,27	0,16	0,22	0,22	0,06	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Zr	0,13	0,15	12,10	4,12	6,90	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	0,42	0,03	0,05	0,17	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,02	0,02	0,43	0,16	0,23	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,12	0,08	0,19	0,13	0,06	0,06	0,04	0,08	0,06	0,02	0,11	0,11	0,12	0,11	0,01	0,05	0,05	0,06	0,06	0,00	0,00
Cs	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02
Ba	207,50	204,80	828,33	413,54	359,22	0,31	0,31	1,58	0,73	0,73	452,50	177,25	369,00	332,92	141,13	0,79	0,33	0,65	0,59	0,24	0,24
La	1,79	2,01	9,11	4,30	4,17	0,03	0,04	0,22	0,10	0,11	3,68	1,55	3,43	2,89	1,16	0,08	0,04	0,08	0,07	0,03	0,03
Ce	3,26	3,42	16,75	7,81	7,74	0,03	0,03	0,20	0,09	0,10	5,37	2,72	5,41	4,50	1,54	0,06	0,03	0,06	0,05	0,02	0,02
Pr	0,30	0,30	2,08	0,89	1,03	0,02	0,02	0,19	0,08	0,10	0,48	0,25	0,43	0,38	0,12	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01
Nd	0,98	1,26	8,27	3,50	4,13	0,02	0,02	0,18	0,07	0,09	1,54	0,85	1,33	1,24	0,36	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01
Sm	0,15	0,14	1,73	0,68	0,91	0,01	0,01	0,19	0,07	0,10	0,26	0,13	0,13	0,17	0,08	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Eu	1,12	1,31	5,09	2,51	2,24	0,28	0,34	1,57	0,73	0,73	3,51	1,67	3,48	2,88	1,05	1,08	0,57	1,07	0,90	0,29	0,29
Gd	0,07	0,11	1,69	0,62	0,92	0,01	0,01	0,19	0,07	0,11	0,19	0,12	0,11	0,14	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Tb	0,01	0,01	0,22	0,08	0,12	0,01	0,01	0,16	0,06	0,09	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Dy	0,04	0,05	1,42	0,50	0,79	0,00	0,00	0,20	0,07	0,11	0,06	0,06	0,05	0,06	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Ho	0,02	0,01	0,26	0,10	0,14	0,01	0,01	0,21	0,07	0,11	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Er	0,04	0,04	0,71	0,26	0,39	0,01	0,01	0,19	0,07	0,11	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Tm	0,01	0,01	0,10	0,04	0,05	0,01	0,02	0,21	0,08	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00
Yb	0,05	0,05	0,63	0,24	0,34	0,01	0,01	0,20	0,07	0,11	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Lu	0,01	0,01	0,10	0,04	0,05	0,02	0,02	0,24	0,09	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00
Hf	0,03	0,03	0,29	0,11	0,15	0,00	0,00	0,04	0,02	0,02	0,05	0,04	0,05	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Ta	0,02	0,41	0,05	0,16	0,22	0,01	0,26	0,04	0,10	0,14	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
Pb	3,00	1,78	1,77	2,18	0,70	0,16	0,10	0,11	0,12	0,03	2,99	8,11	6,91	6,00	2,68	1,00	2,53	2,30	1,94	0,83	0,83
Th	0,02	0,01	0,17	0,06	0,09	0,00	0,00	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
U	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 14 – Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em *sills* do Paraná.

Estado Amostra	Paraná - plagioclásio																			
	KN161										KN164									
	Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					Análises					Coeficiente de Partição (K_D)				
	Núcleo (n=3)	Interm (n=3)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=3)	Interm (n=3)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	0,81	0,78	2,52	1,37	1,00	0,02	0,02	0,06	0,03	0,03	0,71	0,71	0,86	0,76	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Ti	497,33	648,33	551,00	565,56	76,55	0,04	0,05	0,04	0,04	0,01	527,33	628,00	554,00	569,78	52,16	0,05	0,06	0,05	0,05	0,01
V	5,75	4,01	1,57	3,78	2,10	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	3,96	8,46	5,68	6,03	2,27	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
Cr	0,95	1,40	1,30	1,22	0,24	0,02	0,03	0,03	0,02	0,00	1,30	0,88	1,20	1,13	0,22	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Co	0,67	0,88	1,05	0,87	0,19	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,88	1,53	2,52	1,64	0,83	0,02	0,05	0,06	0,04	0,02
Ni	0,26	0,32	0,29	0,29	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,34	1,04	1,59	0,99	0,62	0,01	0,03	0,03	0,02	0,01
Cu	2,89	1,96	2,17	2,34	0,48	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	2,07	3,03	2,02	2,38	0,57	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Zn	4,67	7,68	8,80	7,05	2,13	0,05	0,07	0,09	0,07	0,02	7,25	9,15	7,93	8,11	0,96	0,07	0,11	0,09	0,09	0,02
Rb	0,59	0,65	1,02	0,75	0,23	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01	0,92	2,20	17,80	6,98	9,40	0,05	0,18	1,04	0,42	0,54
Sr	496,67	695,33	812,00	668,00	159,43	1,68	2,32	2,69	2,23	0,51	606,67	565,00	542,00	571,22	32,78	2,31	2,27	2,21	2,26	0,05
Y	0,14	0,17	2,87	1,06	1,57	0,00	0,00	0,08	0,03	0,04	0,55	2,92	14,90	6,12	7,69	0,01	0,14	0,49	0,21	0,25
Zr	0,03	0,05	1,47	0,52	0,83	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,17	6,92	16,60	7,90	8,26	0,00	0,08	0,12	0,07	0,06
Nb	0,03	0,04	0,07	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,28	0,62	0,31	0,29	0,00	0,04	0,05	0,03	0,03
Mo	0,12	0,11	0,16	0,13	0,03	0,06	0,06	0,08	0,07	0,01	0,10	0,18	0,17	0,15	0,04	0,05	0,12	0,09	0,09	0,03
Cs	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,15	0,10	0,15	0,13	0,03	0,01	0,04	0,18	0,08	0,09	0,05	0,17	0,59	0,27	0,28
Ba	80,40	174,33	418,00	224,24	174,25	0,23	0,47	1,17	0,62	0,49	513,63	239,07	724,00	492,23	243,17	1,52	1,15	2,73	1,80	0,83
La	0,82	1,40	4,12	2,11	1,76	0,04	0,06	0,19	0,09	0,08	5,24	6,57	29,60	13,80	13,70	0,24	0,55	1,76	0,85	0,80
Ce	1,39	2,43	8,37	4,06	3,77	0,03	0,05	0,17	0,08	0,08	8,49	12,25	59,20	26,65	28,25	0,18	0,48	1,62	0,76	0,76
Pr	0,15	0,22	0,78	0,38	0,34	0,02	0,04	0,13	0,06	0,06	0,75	1,30	6,39	2,82	3,11	0,14	0,42	1,44	0,67	0,69
Nd	0,61	0,73	3,14	1,49	1,43	0,02	0,03	0,12	0,06	0,06	2,55	5,05	29,70	12,43	15,01	0,10	0,37	1,53	0,67	0,76
Sm	0,12	0,15	0,85	0,37	0,41	0,02	0,03	0,15	0,06	0,07	0,28	0,91	4,76	1,98	2,43	0,05	0,28	1,02	0,45	0,51
Eu	0,37	1,28	3,54	1,73	1,63	0,19	0,60	1,82	0,87	0,85	3,36	1,74	4,03	3,04	1,18	1,61	1,36	2,49	1,82	0,59
Gd	0,10	0,12	0,84	0,35	0,42	0,01	0,02	0,14	0,06	0,07	0,17	0,74	4,37	1,76	2,28	0,03	0,20	0,84	0,36	0,43
Tb	0,01	0,02	0,10	0,04	0,05	0,01	0,01	0,10	0,04	0,05	0,03	0,10	0,58	0,24	0,30	0,03	0,15	0,64	0,27	0,32
Dy	0,06	0,07	0,52	0,21	0,26	0,01	0,01	0,09	0,04	0,04	0,13	0,61	3,59	1,45	1,87	0,02	0,16	0,66	0,28	0,33
Ho	0,01	0,01	0,11	0,04	0,06	0,01	0,01	0,10	0,04	0,05	0,03	0,11	0,59	0,24	0,30	0,02	0,14	0,55	0,24	0,28
Er	0,03	0,04	0,27	0,12	0,14	0,01	0,01	0,08	0,03	0,04	0,05	0,26	1,53	0,61	0,80	0,01	0,11	0,47	0,20	0,24
Tm	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	0,03	0,02	0,01	0,04	0,17	0,07	0,08	0,02	0,12	0,36	0,16	0,17
Yb	0,05	0,07	0,24	0,12	0,10	0,02	0,02	0,07	0,04	0,03	0,05	0,24	0,70	0,33	0,33	0,02	0,12	0,24	0,13	0,11
Lu	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,04	0,03	0,10	0,05	0,04	0,01	0,03	0,10	0,05	0,05	0,02	0,11	0,25	0,13	0,11
Hf	0,05	0,04	0,08	0,06	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,04	0,38	0,34	0,25	0,19	0,01	0,15	0,09	0,08	0,07
Ta	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,04	0,08	0,05	0,03	0,02	0,08	0,11	0,07	0,05
Pb	2,14	1,45	1,73	1,77	0,35	0,14	0,11	0,13	0,13	0,02	3,44	4,48	6,59	4,84	1,61	0,26	0,55	0,60	0,47	0,18
Th	0,03	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,20	0,50	0,24	0,24	0,01	0,15	0,26	0,14	0,13
U	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,04	0,09	0,05	0,04	0,04	0,14	0,24	0,14	0,10

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 14 – Continuação.

Estado Amostra	Paraná - plagioclásio																			
	KN169										KN171									
	Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					Análises					Coeficiente de Partição (K_D)				
	Núcleo (n=2)	Interm (n=4)	Borda (n=3)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=3)	Interm (n=9)	Borda (n=2)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	0,80	0,66	0,67	0,71	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,60	0,66	0,70	0,66	0,05	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00
Ti	553,50	590,75	476,67	540,31	58,17	0,04	0,05	0,03	0,04	0,01	584,67	623,56	467,50	558,57	81,23	0,04	0,04	0,03	0,04	0,00
V	6,45	4,72	2,95	4,71	1,75	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	5,33	4,92	3,44	4,56	1,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Cr	1,90	1,50	1,33	1,58	0,29	0,04	0,03	0,03	0,03	0,01	1,23	1,23	1,40	1,29	0,10	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00
Co	0,93	0,93	0,81	0,89	0,07	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,87	0,89	0,78	0,84	0,06	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Ni	0,25	0,30	0,26	0,27	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,21	0,22	0,34	0,26	0,07	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
Cu	1,59	1,55	1,86	1,67	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	1,20	1,58	1,43	1,40	0,19	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Zn	6,09	6,40	8,40	6,96	1,26	0,06	0,06	0,09	0,07	0,01	5,56	6,98	8,29	6,94	1,36	0,05	0,06	0,09	0,07	0,02
Rb	0,41	0,48	0,61	0,50	0,10	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,39	0,44	0,60	0,48	0,11	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00
Sr	430,50	519,75	653,67	534,64	112,33	1,84	2,22	2,88	2,32	0,52	391,67	452,11	689,00	510,93	157,15	1,84	1,97	2,51	2,10	0,35
Y	0,16	0,22	0,26	0,21	0,05	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,15	0,17	0,36	0,23	0,12	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Zr	0,07	0,04	0,05	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,08	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,02	0,04	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,02	0,02	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,09	0,11	0,09	0,10	0,01	0,05	0,06	0,05	0,05	0,01	0,09	0,12	0,15	0,12	0,03	0,05	0,07	0,06	0,06	0,01
Cs	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,08	0,07	0,06	0,07	0,01
Ba	80,15	149,20	302,00	177,12	113,53	0,26	0,49	1,19	0,65	0,49	73,97	101,26	257,00	144,07	98,74	0,31	0,35	0,69	0,45	0,21
La	0,87	1,32	2,56	1,58	0,88	0,04	0,06	0,13	0,07	0,05	0,80	0,96	2,53	1,43	0,96	0,04	0,04	0,07	0,05	0,02
Ce	1,49	2,26	3,99	2,58	1,28	0,03	0,04	0,09	0,06	0,03	1,48	1,76	4,01	2,41	1,39	0,03	0,03	0,06	0,04	0,01
Pr	0,15	0,22	0,38	0,25	0,12	0,02	0,04	0,07	0,04	0,02	0,15	0,17	0,35	0,23	0,11	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01
Nd	0,52	0,80	1,20	0,84	0,34	0,02	0,03	0,05	0,03	0,02	0,61	0,63	1,43	0,89	0,46	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01
Sm	0,09	0,15	0,19	0,14	0,05	0,01	0,02	0,04	0,02	0,01	0,12	0,09	0,20	0,13	0,06	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00
Eu	0,50	1,58	3,79	1,96	1,68	0,24	0,76	2,10	1,03	0,96	0,65	1,16	3,78	1,86	1,68	0,32	0,37	1,23	0,64	0,51
Gd	0,09	0,11	0,13	0,11	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,10	0,10	0,11	0,10	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Tb	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Dy	0,05	0,07	0,05	0,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,06	0,05	0,08	0,07	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ho	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Er	0,05	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Tm	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Yb	0,06	0,06	0,06	0,06	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,05	0,06	0,05	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Lu	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
Hf	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,04	0,04	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
Ta	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Pb	8,90	7,00	9,34	8,41	1,24	1,78	1,40	1,66	1,61	0,19	1,72	2,36	1,84	1,97	0,34	0,11	0,13	0,19	0,14	0,04
Th	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
U	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 15 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em minerais de plagioclásio em *sills* de Goiás.

Estado	Goiás - plagioclásio																				
	Amostra	TM102										TM105									
		Análises					Coeficiente de Partição (KD)					Análises					Coeficiente de Partição (KD)				
		Núcleo (n=2)	Interm (n=5)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=3)	Interm (n=3)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	0,66	0,62	0,57	0,62	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,62	0,64	0,42	0,56	0,12	0,02	0,02	0,01	0,02	0,00	
Ti	824,50	806,80	614,00	748,43	116,76	0,05	0,05	0,03	0,04	0,01	795,33	757,33	358,00	636,89	242,27	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	
V	5,58	5,64	2,35	4,52	1,88	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	3,10	3,35	1,76	2,74	0,85	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	
Cr	1,15	1,28	1,20	1,21	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,85	1,43	0,56	0,95	0,44	0,04	0,07	0,03	0,05	0,02	
Co	0,36	1,22	0,32	0,63	0,51	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,88	2,60	1,48	1,65	0,88	0,02	0,05	0,04	0,04	0,02	
Ni	0,41	1,12	0,26	0,60	0,46	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,25	0,38	0,60	0,41	0,18	0,24	0,36	0,60	0,40	0,18	
Cu	1,53	1,66	1,85	1,68	0,16	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	2,09	2,14	2,47	2,23	0,21	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Zn	6,42	5,42	7,54	6,46	1,06	0,07	0,06	0,08	0,07	0,01	10,55	10,71	19,80	13,69	5,29	0,07	0,08	0,16	0,10	0,05	
Rb	0,53	0,46	0,73	0,58	0,14	0,03	0,03	0,04	0,03	0,01	0,85	1,00	2,95	1,60	1,17	0,03	0,03	0,10	0,05	0,04	
Sr	967,50	996,40	1082,00	1015,30	59,54	2,01	2,05	2,25	2,11	0,13	1194,00	1199,67	947,00	1113,56	144,27	2,50	2,54	2,06	2,37	0,27	
Y	0,19	0,21	0,23	0,21	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,16	0,78	0,23	0,39	0,34	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	
Zr	0,29	0,06	0,05	0,13	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,38	0,73	0,40	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Nb	0,03	0,02	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mo	0,10	0,11	0,07	0,09	0,02	0,05	0,05	0,04	0,05	0,01	0,16	0,13	0,08	0,12	0,04	0,07	0,06	0,04	0,06	0,02	
Cs	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,13	0,12	0,10	0,12	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,08	0,09	0,10	0,09	0,01	
Ba	132,50	165,20	339,00	212,23	110,99	0,40	0,48	1,03	0,64	0,34	256,00	224,00	516,00	332,00	160,15	0,54	0,47	1,11	0,71	0,35	
La	1,36	1,73	4,40	2,50	1,66	0,05	0,07	0,18	0,10	0,07	2,11	2,39	4,32	2,94	1,20	0,05	0,06	0,11	0,07	0,03	
Ce	2,39	3,08	7,73	4,40	2,91	0,04	0,05	0,14	0,08	0,05	3,63	4,65	7,66	5,31	2,10	0,04	0,05	0,09	0,06	0,03	
Pr	0,24	0,30	0,69	0,41	0,24	0,04	0,04	0,10	0,06	0,04	0,31	0,45	0,58	0,45	0,14	0,03	0,04	0,06	0,04	0,01	
Nd	0,85	1,17	2,32	1,45	0,77	0,03	0,04	0,08	0,05	0,03	1,01	1,95	2,09	1,68	0,59	0,02	0,04	0,05	0,04	0,01	
Sm	0,15	0,15	0,23	0,18	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,16	0,26	0,26	0,22	0,06	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	
Eu	0,68	1,28	2,82	1,59	1,11	0,30	0,52	1,25	0,69	0,50	1,34	2,25	4,74	2,78	1,76	0,42	0,64	1,48	0,85	0,56	
Gd	0,10	0,12	0,14	0,12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,11	0,17	0,09	0,12	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	
Tb	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	
Dy	0,06	0,06	0,10	0,07	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,04	0,17	0,06	0,09	0,07	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	
Ho	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,04	0,01	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	
Er	0,04	0,04	0,05	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,07	0,05	0,05	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Tm	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	
Yb	0,06	0,07	0,06	0,06	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,00	0,04	0,12	0,04	0,07	0,05	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	
Lu	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,03	0,06	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	
Hf	0,04	0,04	0,03	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,04	0,05	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	
Ta	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Pb	0,89	1,74	3,61	2,08	1,39	0,10	0,18	0,40	0,23	0,16	2,52	1,40	23,40	9,11	12,39	0,16	0,10	1,80	0,69	0,96	
Th	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	
U	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,03	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Identificamos que os elementos compatíveis para os minerais de plagioclásio estudados são o Sr, seguido do Ba, Eu e Pb em algumas bordas.

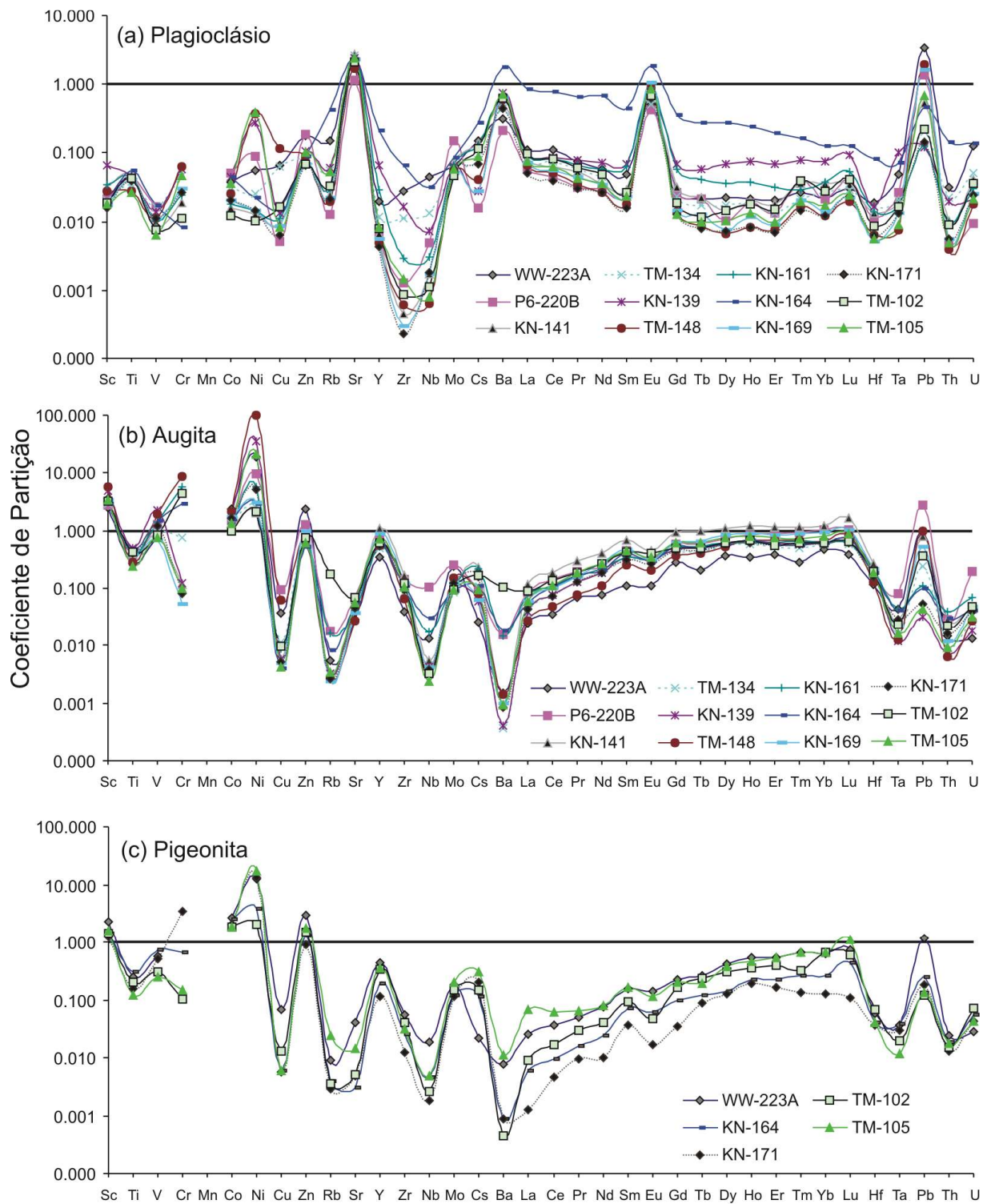
A tabela 16 abaixo mostra os elementos compatíveis por zonas dos cristais de plagioclásio nos *sills* estudados:

Tabela 16 – Elementos compatíveis por zonas dos cristais de plagioclásio dos *sills* estudados. Branco= sem análise.

Elemento Zona	Sr			Eu			Ba			Pb		
	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A	2,13	1,91								3,18	3,51	
P6220B	1,1	1,136	1,16							1,16	1,83	1,11
KN141	1,83	3,57		0,19	1,08							
TM134	2,57	0,33	2,95									
TM139	2,2	2,3	2,78	0,28	0,34	1,57	0,31	0,31	1,58			
TM148	1,92	1,43	1,77	1,08	0,57	1,07				1	2,53	2,3
KN164*	2,31	2,27	2,21	1,61	1,36	2,49	1,52	1,15	2,73			
KN169	1,84	2,22	2,88	0,24	0,76	2,1	0,26	0,49	1,19	1,78	1,4	1,66
KN171	1,84	1,97	2,51	0,32	0,37	1,23						
TM102	2,01	2,05	2,25	0,3	0,52	1,25	0,4	0,48	1,03			
TM105	2,5	2,54	2,06	0,42	0,64	1,48	0,54	0,47	1,11	0,16	0,1	1,8

*KN164 (La núcleo=0,24, La interm=0,55, La borda=1,76; Ce núcleo=0,18, Ce interm=0,48, Ce borda=1,62; Pr núcleo=0,14, Pr interm=0,42, Pr borda=1,44; Nd núcleo=0,1, Nd interm=0,37, Nd borda=1,53; Sm núcleo=0,05, Sm interm=0,28, Sm borda=1,02).

A média dos valores de K_D para os plagioclásios analisados é mostrada na figura 29 e tabela 17.



Elementos traços e terras raras

Figura 29 – Média dos coeficientes de partição (K_D) de elementos traços e ETR para a) plagioclásio, b) augita, c) pigeonita para os *sills* estudados. Linha em 1 delimita os elementos compatíveis dos incompatíveis.

Tabela 17 – Média dos coeficientes de partição (K_D) para os cristais de plagioclásio nos *sills* estudados da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil. Branco= sem análise.

Estado Amostra Tipo	Plagioclásio											
	Rio Grande do Sul			São Paulo			Paraná				Goiás	
	WW223A	P6220B	TM139	KN141	TM134	TM148	KN161	KN164	KN169	KN171	TM102	TM105
	Basalto andesítico			Basalto								
Sc	0,02	0,02	0,07	0,03	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ti	0,04	0,04	0,04	0,05	0,02	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03
V	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr			0,06	0,02	0,04	0,06	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,05
Co	0,04	0,05	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,01	0,04
Ni	0,06	0,09	0,28	0,01	0,02	0,37	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,40
Cu	0,07	0,01	0,01	0,01	0,04	0,12	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Zn	0,18	0,19	0,11	0,07	0,06	0,09	0,07	0,09	0,07	0,07	0,07	0,10
Rb	0,15	0,01	0,06	0,02	0,04	0,02	0,03	0,42	0,02	0,02	0,03	0,05
Sr	2,02	1,13	2,43	2,70	1,95	1,71	2,23	2,26	2,32	2,10	2,11	2,37
Y	0,02	0,01	0,07	0,01	0,01	0,00	0,03	0,21	0,01	0,00	0,01	0,01
Zr	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
Nb	0,05	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,07	0,15	0,06	0,07	0,04	0,06	0,07	0,09	0,05	0,06	0,05	0,06
Cs	0,15	0,02	0,03	0,14	0,05	0,04	0,13	0,27	0,03	0,07	0,12	0,09
Ba	0,32	0,21	0,73	0,51	0,36	0,59	0,62	1,80	0,65	0,45	0,64	0,71
La	0,11	0,06	0,10	0,08	0,06	0,07	0,09	0,85	0,07	0,05	0,10	0,07
Ce	0,11	0,05	0,09	0,06	0,05	0,05	0,08	0,76	0,06	0,04	0,08	0,06
Pr	0,08	0,03	0,08	0,05	0,04	0,03	0,06	0,67	0,04	0,03	0,06	0,04
Nd	0,06	0,03	0,07	0,04	0,03	0,03	0,06	0,67	0,03	0,03	0,05	0,04
Sm	0,05	0,02	0,07	0,03	0,02	0,02	0,06	0,45	0,02	0,02	0,03	0,02
Eu	0,51	0,43	0,73	0,64	0,46	0,90	0,87	1,82	1,03	0,64	0,69	0,85
Gd	0,03	0,03	0,07	0,03	0,02	0,01	0,06	0,36	0,01	0,01	0,02	0,01
Tb	0,02	0,02	0,06	0,02	0,01	0,01	0,04	0,27	0,01	0,01	0,01	0,01
Dy	0,02	0,01	0,07	0,01	0,01	0,01	0,04	0,28	0,01	0,01	0,01	0,01
Ho	0,02	0,02	0,07	0,02	0,01	0,01	0,04	0,24	0,01	0,01	0,02	0,01
Er	0,02	0,01	0,07	0,02	0,01	0,01	0,03	0,20	0,01	0,01	0,02	0,01
Tm	0,03	0,04	0,08	0,04	0,01	0,02	0,03	0,16	0,02	0,01	0,04	0,02
Yb	0,02	0,02	0,07	0,04	0,02	0,01	0,04	0,13	0,01	0,01	0,03	0,02
Lu	0,03	0,04	0,09	0,03	0,02	0,02	0,05	0,13	0,02	0,02	0,04	0,02
Hf	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01
Ta	0,05	0,03	0,10	0,02	0,01	0,01	0,02	0,07	0,01	0,01	0,02	0,01
Pb	3,34	1,36	0,12	0,53	0,15	1,94	0,13	0,47	1,61	0,14	0,23	0,69
Th	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,14	0,01	0,01	0,01	0,00
U	0,13	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03	0,14	0,03	0,02	0,04	0,02

As concentrações dos elementos Sr^{2+} (1.13 Å), Ba^{2+} (1.35 Å) e Eu^{2+} (0.95 Å) em zonas de núcleo, intermédio e borda são devidas às similaridades dos seus raios iônicos com o Ca^{2+} (0.99 Å coordenação octaédrica a cúbica) e Na^+ (0.95 Å coordenação octaédrica a cúbica).

As baixas concentrações de Ca na borda dos minerais de plagioclásio seria correlata com baixos valores de K_D Sr e Eu, mas nas análises destas bordas, encontramos o contrário, altas concentrações de Na relacionados à K_D maiores na borda. Uma explicação para isso seria a alta concentração de Na e K na bordas dos minerais de plagioclásio. Outra explicação seria o estado de oxidação do magma que pode afetar o

coeficiente de partição do Eu, diminuição da fO_2 , porque a razão Eu^{2+}/Eu^{3+} diminui com a fusão, e o Eu^{2+} é mais compatível do que o Eu^{3+} nos plagioclásios basálticos (Best, 2003).

A figura 29a mostra o coeficiente de partição de duas amostras (KN164 e KN161) que possuem empobrecimento de ETR pesados, diferentes do que ocorre com outras amostras que possuem baixas concentrações de ETR pesados, porém, com leve enriquecimento.

Com o objetivo de identificar quais zonas do mineral e qual elemento o K_D está relacionado foram elaborados diagramas binários (Fig. 30), no núcleo, intermédio e borda. O K_D Sr, Eu, Ba e Pb versus conteúdo de An % nos minerais de plagioclásio, sendo os valores mais altos de An estão relacionados com o centro do mineral, a direita do diagrama e os valores mais baixos de An estão relacionados com a borda do mineral. A figura 30a mostra o K_D Sr, elemento compatível em todas as amostras com correlação negativa na maioria delas, isto é, o K_D Sr diminui do centro para borda, exceto a amostra TM105, isto sugere que para o Sr, o elemento de substituição está relacionado na sua maioria pela substituição de Na em vez de Ca. O coeficiente de partição do Eu (Fig. 30b) mostra que somente a metade das amostras possuem compatibilidade deste elemento com o plagioclásio, demonstrando correlação negativa com o teor de An, sendo os valores mais altos do K_D Eu estão relacionados com a borda deste mineral, com afinidade ao Na. Este caso assemelha-se ao diagrama K_D Ba versus An %, com valores maiores para a borda. O elemento Pb possui compatibilidade em apenas 5 amostras (núcleo para a borda), com correlações negativas a neutras (Fig. 30d). Devido à valência Pb^{4+} (0.84 Å em posição octaédrica) ser muito diferente das características físico-químicas do Ca e Na não foi identificada uma correlação satisfatória para um destes elementos no plagioclásio.

Outras variáveis podem modificar o coeficiente de partição no plagioclásio e clinopiroxênio, como a temperatura, pressão, composição do líquido e fO_2 .

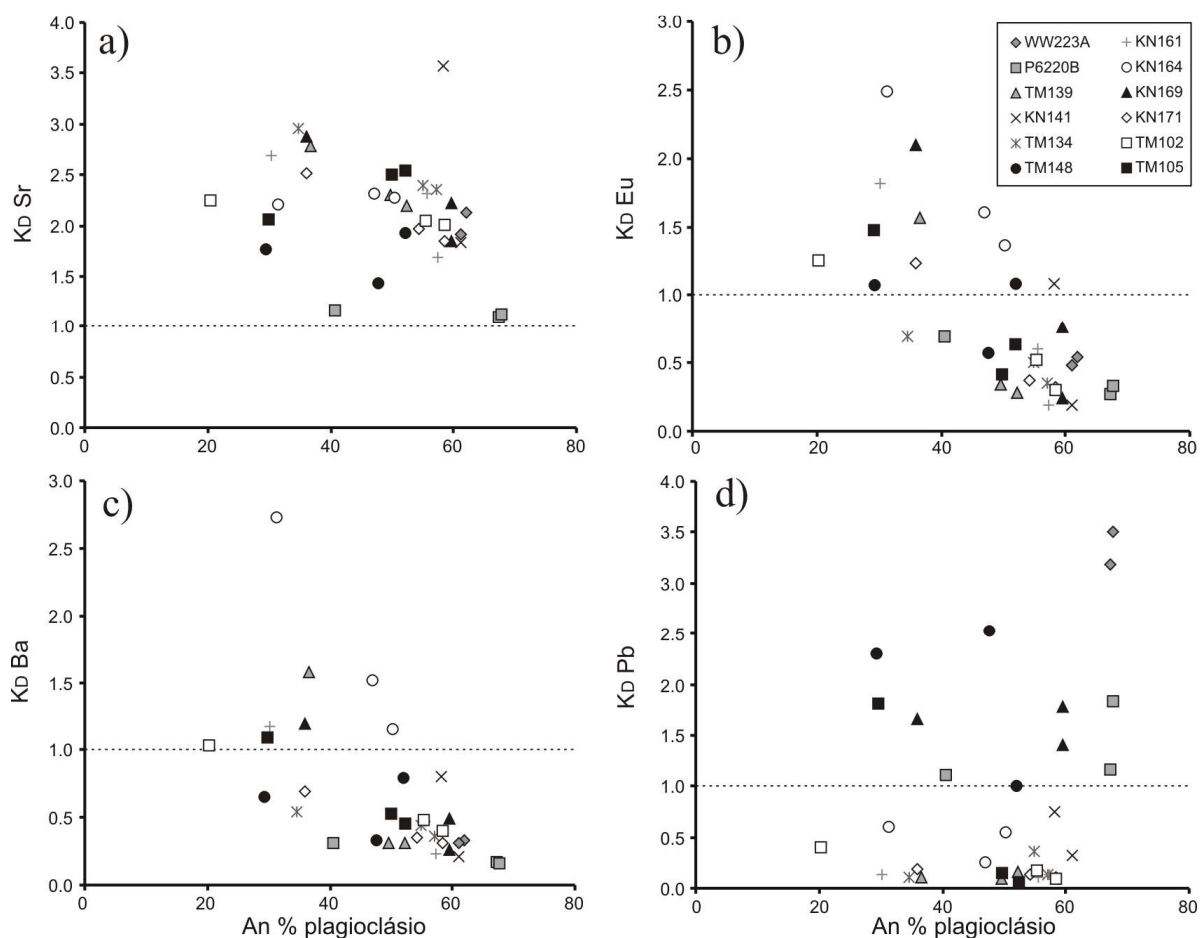


Figure 30 – Coeficiente de partição para os elementos: a) Sr, b) Eu, c) Ba e d) Pb versus An % microanálises em plagioclásio (EPMA). A linha tracejada delimita os campos dos elementos compatíveis para os elementos incompatíveis.

3.4.2 - Clinopiroxênios

Os clinopiroxênios possuem uma quantidade maior de elementos compatíveis quando comparados aos plagioclásios da mesma amostra. Isto deve ao fato da variedade entre as diversas fases de clinopiroxênios e a diversidade de elementos da sua fórmula química ($Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ - $Fe_2Si_2O_6$) representação quadrilátera.

As substituições dos elementos traços ocorrem principalmente pelo Fe^{2+} (0.64Å coordenação octaédrica), Mg^{2+} (0.65Å coordenação octaédrica), Ca^{2+} (0.99 Å coordenação octaédrica) and Al^{3+} (0.50 Å coordenação octaédrica ou tetraédrica). As variações de concentrações de Mg em cristal de clinopiroxênio são mostradas na tabela 6, onde o centro dos clinopiroxênios possuem as maiores concentrações de Mg com diminuição para a borda.

A tabela 18 mostra os elementos compatíveis por zonas dos cristais de augita nos diversos *sills* estudados:

Tabela 18 – Elementos compatíveis por zonas dos cristais de augita dos *sills* estudados. Branco= sem análise.

Elemento Zona	Sc			Co			Ni			Zn		
	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A	2,52			2,32			19,18			2,43		
P6220B	2,51	2,61	3,34	1,3	1,38	1,7	11,56	10,44	7	0,9	1,16	1,73
TM134	2,83	3,13	2,89	1,29	1,32	1,39	3,11	2,71	1,7			
TM139	5,33	5	4,59	1,86	1,71	1,86	49,4	37,45	20,33			
TM148	5,52	5,52	5,96	1,88	2,41	2,2	145,5	100,05	49,8			
KN161	3,3	3,06	3,18	1,28	1,45	1,37	6,66	4,68	5,67			
KN164	2,87	2,92	2,89	1,45	1,69	1,57	3,07	2,64	2,86			
KN169*	3,39	3,51	3,45	1,68	1,79	1,73	3,34	2,91	3,13	0,8	1,2	1
KN171	3,47	3,73	3,6	1,77	1,58	1,67	5,68	4,52	5,1			
TM102	2,95	3,31	3,24	0,92	1,03	0,94	2,51	2,28	1,78	0,45	0,45	1,34
TM105	3,41	3,58	3,5	1,4	1,27	1,33	25	16,67	20,83			

Elemento Zona	V			Cr			Pb			Tm		
	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A							0,99					
P6220B	1,12	1,25	1,39				3,3	2,77	2,2	0,74	0,96	1,04
TM134	0,94	1,04	0,86	0,55	1,64	0,11						
TM139	2,68	2,38	1,82									
TM148	2,37	2,32	1,07	23,39	2,12	0,17	1,05	1,19	0,73			
KN161	1,56	1,33	1,45	9,26	1,45	5,81						
KN164	1,49	1,46	1,47	4,92	1,07	3						
KN169*										0,65	1,1	0,88
KN171	1,28	1,17	1,23									
TM102				8,83	4,32	0,39						
TM105												

Elemento Zona	Lu			Yb			Ho			Er		
	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A												
P6220B	0,93	1,2	0,99	0,98	1,18	0,98				0,76	0,87	1,05
TM134												
TM139												
TM148	0,49	0,76	1,27				0,39	0,54	1,1	0,43	0,57	1,07
KN161												
KN164												
KN169*	0,78	1,34	1,06	0,72	1,14	0,93	0,71	1,1	0,9	0,69	1	0,84
KN171												
TM102												
TM105	0,69	1,11	0,9									

*KN169 (Y núcleo=0,65, Y interm=1,10, Y borda=0,87; Dy núcleo=0,62, Dy interm=1,07, Dy borda=0,84).

Alguns cristais de clinopiroxênios estudados possuem borda de pigeonita e raros os casos de núcleo e zona intermediária com valores de CaO wt.% < 7. Nestas zonas de pigeonita foram analisados elementos traços e ETR e com esses dados foi possível calcular o K_D destes elementos. Contudo, a dificuldade em analisar as bordas de

pigeonita é devido ao tamanho do diâmetro do *spot* do laser ablation (~50 μm). A figura 27 mostra bordas muito finas de pigeonita. Os valores dos elementos compatíveis para porções de pigeonita são mostradas na tabela 19.

Tabela 19 – Elementos compatíveis por zonas dos cristais de pigeonita dos *sills* estudados. Branco= sem análise.

Elemento	Sc			Co			Ni			Zn			
	Zona	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A	2,16	2,36		2,74	2,66		13,48	12,08		2,92	3,12		
KN164	1,42	1,5		2,56	2,57		4,11	3,58		1,26	1,38		
KN171	1,23			2,02			13,25						
TM102			1,45			1,87				2,11			1,51
TM105			1,56			1,9				17			1,78

Elemento	Pb			Cr			Lu			
	Zona	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda	Núcleo	Interm	Borda
WW223A	1,29	1,06								
KN164										
KN171				3,47						
TM102										
TM105										1,13

Observando a figura 29 e as tabelas 18 e 19 é possível identificar que todas as amostras de clinopiroxênios nos *sills* possuem concentrações maiores de ETR pesados do que ETR leves, no entanto, os maiores valores de K_D dos ETR são encontrados nos minerais analisados de augitas e menores valores de K_D para as pigeonitas.

As análises realizadas por LA-ICP-MS nas zonas de núcleo, intermediário e borda nas augitas e pigeonitas dos *sills* da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná são mostradas nas tabelas 20, 21, 22, 23 e 24 (augitas) e tabelas 25 e 26 para pigeonitas, identificando as variações do K_D nestas zonas.

Tabela 20 – Média dos coeficientes de partição para os cristais de clinopiroxênio dos *sills* da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná Basin, Brasil. Branco=sem análise.

Clinopiroxênios												
Estado	Rio Grande do Sul		São Paulo				Paraná				Goiás	
Amostra	WW223A	P6220B	TM139	KN141	TM134	TM148	KN161	KN164	KN169	KN171	TM102	TM105
Tipo	Basalto andesítico			Basalto								
Sc	2,52	2,82	4,97	3,46	2,95	5,67	3,18	2,89	3,45	3,60	3,17	3,50
Ti	0,26	0,39	0,50	0,41	0,29	0,28	0,41	0,49	0,39	0,41	0,43	0,24
V	0,78	1,26	2,29	0,85	0,95	1,92	1,45	1,47	0,67	1,23	0,84	0,75
Cr			0,12	0,12	0,76	8,56	5,81	3,00	0,05	0,08	4,51	0,10
Co	2,32	1,46	1,81	1,13	1,34	2,17	1,37	1,57	1,73	1,67	0,97	1,33
Ni	19,18	9,67	35,73	2,07	2,51	98,45	5,67	2,86	3,13	5,10	2,19	20,83
Cu	0,04	0,10	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Zn	2,43	1,26	0,61	0,83	0,75	0,68	0,59	0,53	1,00	0,69	0,75	0,62
Rb	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,17	0,00
Sr	0,03	0,07	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,06	0,04	0,05	0,07	0,06
Y	0,35	0,77	0,57	1,08	0,51	0,54	0,53	0,58	0,87	0,56	0,60	0,73
Zr	0,04	0,15	0,12	0,17	0,09	0,07	0,11	0,11	0,13	0,09	0,13	0,11
Nb	0,01	0,10	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,24	0,26	0,10	0,10	0,09	0,15	0,11	0,09	0,12	0,13	0,09	0,09
Cs	0,03	0,09	0,06	0,23	0,10	0,08	0,22	0,11	0,06	0,16	0,17	0,09
Ba	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,11	0,00
La	0,02	0,09	0,04	0,11	0,04	0,03	0,08	0,06	0,06	0,04	0,09	0,06
Ce	0,04	0,15	0,08	0,19	0,08	0,05	0,11	0,10	0,10	0,07	0,14	0,11
Pr	0,07	0,19	0,13	0,30	0,13	0,08	0,16	0,17	0,16	0,13	0,19	0,19
Nd	0,08	0,24	0,19	0,41	0,19	0,11	0,22	0,21	0,28	0,19	0,26	0,28
Sm	0,11	0,44	0,35	0,67	0,32	0,26	0,35	0,40	0,47	0,31	0,43	0,45
Eu	0,11	0,32	0,31	0,46	0,31	0,21	0,31	0,30	0,31	0,28	0,41	0,35
Gd	0,28	0,60	0,48	0,92	0,43	0,36	0,51	0,51	0,63	0,45	0,50	0,60
Tb	0,20	0,59	0,49	0,99	0,43	0,41	0,53	0,49	0,64	0,45	0,50	0,61
Dy	0,36	0,71	0,60	1,07	0,54	0,52	0,61	0,58	0,84	0,60	0,61	0,77
Ho	0,34	0,83	0,67	1,23	0,58	0,68	0,63	0,68	0,90	0,62	0,67	0,81
Er	0,38	0,89	0,61	1,13	0,53	0,69	0,62	0,59	0,84	0,57	0,55	0,74
Tm	0,28	0,91	0,57	1,16	0,51	0,68	0,65	0,56	0,88	0,57	0,60	0,74
Yb	0,48	1,05	0,62	1,21	0,58	0,66	0,62	0,63	0,93	0,60	0,61	0,79
Lu	0,38	1,04	0,71	1,62	0,57	0,84	0,62	0,70	1,06	0,60	0,64	0,90
Hf	0,12	0,19	0,21	0,27	0,18	0,13	0,21	0,18	0,21	0,16	0,20	0,18
Ta	0,04	0,08	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02
Pb	0,99	2,76	0,03	0,78	0,25	0,99	0,11	0,10	0,51	0,05	0,36	0,04
Th	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
U	0,01	0,19	0,02	0,04	0,03	0,03	0,07	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03

Tabela 21 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em *sills* do Rio Grande do Sul.

Estado		Rio Grande do Sul - augita										
Amostra	WW223A		P6220B									
	Análises	Coeficiente de Partição (K_D)	Análises			Coeficiente de Partição (K_D)						
	Núcleo		Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
	(n=1)	Núcleo	(n=3)	(n=4)	(n=3)			Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	98,20	2,52	94,90	109,53	137,00	113,81	21,37	2,51	2,61	3,34	2,82	0,45
Ti	3043,00	0,26	1968,33	2673,50	3865,67	2835,83	959,03	0,29	0,36	0,52	0,39	0,11
V	428,00	0,78	395,67	498,75	535,00	476,47	72,29	1,12	1,25	1,39	1,26	0,14
Cr	104,00		282,67	220,00	20,86	174,51	136,70					
Co	111,00	2,32	62,43	69,53	82,50	71,49	10,18	1,30	1,38	1,70	1,46	0,21
Ni	117,00	19,18	177,00	155,50	96,40	142,97	41,74	11,56	10,44	7,00	9,67	2,38
Cu	5,37	0,04	16,56	27,24	3,01	15,60	12,14	0,14	0,13	0,01	0,10	0,07
Zn	124,00	2,43	37,20	45,28	66,23	49,57	14,99	0,90	1,16	1,73	1,26	0,42
Rb	0,33	0,01	1,15	0,97	0,21	0,78	0,50	0,03	0,02	0,00	0,02	0,01
Sr	6,66	0,03	26,33	21,53	27,65	25,17	3,22	0,07	0,07	0,08	0,07	0,00
Y	11,40	0,35	11,10	19,61	20,00	16,91	5,03	0,68	0,80	0,82	0,77	0,07
Zr	7,13	0,04	10,35	19,44	16,77	15,52	4,67	0,13	0,16	0,15	0,15	0,02
Nb	0,16	0,01	0,44	1,26	0,35	0,68	0,50	0,10	0,16	0,06	0,10	0,05
Mo	0,38	0,24	0,21	0,20	0,19	0,20	0,01	0,32	0,22	0,24	0,26	0,05
Cs	0,06	0,03	0,11	0,15	0,02	0,09	0,07	0,12	0,13	0,02	0,09	0,06
Ba	0,68	0,00	4,11	5,03	4,42	4,52	0,47	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00
La	0,57	0,02	0,72	1,34	1,07	1,04	0,31	0,09	0,10	0,07	0,09	0,01
Ce	1,92	0,04	3,10	5,31	4,33	4,25	1,11	0,15	0,16	0,12	0,15	0,02
Pr	0,49	0,07	0,47	0,89	0,90	0,75	0,25	0,18	0,21	0,19	0,19	0,01
Nd	2,24	0,08	2,78	4,58	5,04	4,13	1,19	0,23	0,25	0,25	0,24	0,01
Sm	0,69	0,11	1,18	1,94	2,27	1,80	0,56	0,39	0,45	0,49	0,44	0,05
Eu	0,17	0,11	0,31	0,38	0,44	0,38	0,07	0,31	0,31	0,35	0,32	0,02
Gd	1,75	0,28	1,44	2,44	3,29	2,39	0,93	0,52	0,55	0,71	0,60	0,10
Tb	0,22	0,20	0,27	0,47	0,54	0,43	0,14	0,53	0,58	0,65	0,59	0,06
Dy	2,19	0,36	2,01	3,19	3,63	2,94	0,83	0,69	0,69	0,76	0,71	0,04
Ho	0,38	0,34	0,43	0,68	0,84	0,65	0,21	0,74	0,78	0,98	0,83	0,13
Er	1,21	0,38	1,20	2,14	2,48	1,94	0,67	0,76	0,87	1,05	0,89	0,15
Tm	0,12	0,28	0,16	0,34	0,36	0,29	0,11	0,74	0,96	1,04	0,91	0,16
Yb	1,49	0,48	1,37	2,85	2,27	2,16	0,75	0,98	1,18	0,98	1,05	0,12
Lu	0,17	0,38	0,18	0,41	0,32	0,30	0,12	0,93	1,20	0,99	1,04	0,14
Hf	0,56	0,12	0,29	0,74	0,78	0,60	0,27	0,11	0,22	0,23	0,19	0,07
Ta	0,03	0,04	0,03	0,05	0,03	0,03	0,01	0,09	0,09	0,07	0,08	0,01
Pb	1,38	0,99	6,73	5,53	5,25	5,84	0,79	3,30	2,77	2,20	2,76	0,55
Th	0,11	0,01	0,06	0,15	0,07	0,09	0,05	0,03	0,04	0,02	0,03	0,01
U	0,02	0,01	0,16	0,30	0,06	0,17	0,12	0,26	0,27	0,05	0,19	0,12

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 22 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em *sills* de São Paulo.

Estado	São Paulo - augita																				
	Amostra	KN141										TM134									
		Análises			Coeficiente de Partição (K_D)							Análises			Coeficiente de Partição (K_D)						
		Núcleo (n=2)	Interm (n=2)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=6)	Interm (n=8)	Borda (n=2)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	127,00	127,00	130,00	128,00	1,73	3,43	3,43	3,51	3,46	0,05	93,45	101,41	95,50	96,79	4,13	2,83	3,13	2,89	2,95	0,15	
Ti	7239,50	7128,00	4673,00	6346,83	1450,65	0,47	0,46	0,30	0,41	0,09	6854,33	7800,75	5741,50	6798,86	1030,75	0,29	0,33	0,24	0,29	0,05	
V	552,00	520,00	153,00	408,33	221,70	1,15	1,08	0,32	0,85	0,46	433,67	472,38	395,50	433,85	38,44	0,94	1,04	0,86	0,95	0,09	
Cr	2,25	29,25	2,10	11,20	15,63	0,02	0,31	0,02	0,12	0,16	13,08	47,09	2,60	20,92	23,26	0,55	1,64	0,11	0,76	0,79	
Co	54,55	55,60	55,40	55,18	0,56	1,11	1,13	1,13	1,13	0,01	55,53	56,86	59,85	57,42	2,21	1,29	1,32	1,39	1,34	0,05	
Ni	80,75	83,25	33,60	65,87	27,97	2,77	2,45	0,99	2,07	0,95	121,27	106,09	66,20	97,85	28,44	3,11	2,71	1,70	2,51	0,73	
Cu	0,89	1,40	1,00	1,10	0,27	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	1,56	2,04	1,16	1,58	0,44	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
Zn	54,30	64,30	129,00	82,53	40,55	0,53	0,65	1,30	0,83	0,42	55,58	61,58	82,80	66,65	14,30	0,62	0,69	0,93	0,75	0,16	
Rb	0,10	0,08	0,07	0,08	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,08	0,13	0,10	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Sr	17,45	19,00	13,80	16,75	2,67	0,05	0,05	0,04	0,04	0,01	18,95	20,50	19,55	19,67	0,78	0,04	0,05	0,05	0,05	0,00	
Y	17,90	21,90	73,80	37,87	31,18	0,49	0,63	2,13	1,08	0,91	15,70	18,76	25,20	19,89	4,85	0,40	0,49	0,64	0,51	0,12	
Zr	17,10	20,45	53,40	30,32	20,06	0,09	0,12	0,30	0,17	0,12	16,27	22,56	24,80	21,21	4,42	0,07	0,09	0,10	0,09	0,02	
Nb	0,07	0,10	0,14	0,10	0,04	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,09	0,12	0,09	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	
Mo	0,24	0,30	0,12	0,22	0,09	0,10	0,15	0,06	0,10	0,04	0,17	0,18	0,17	0,17	0,00	0,08	0,09	0,09	0,09	0,00	
Cs	0,05	0,06	0,04	0,05	0,01	0,23	0,28	0,20	0,23	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,00	0,10	0,09	0,12	0,10	0,01	
Ba	0,36	0,35	0,35	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,21	0,13	0,18	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
La	1,17	1,28	5,96	2,80	2,74	0,04	0,05	0,25	0,11	0,12	0,96	1,21	1,56	1,24	0,30	0,03	0,04	0,05	0,04	0,01	
Ce	4,14	5,15	20,30	9,86	9,05	0,07	0,10	0,38	0,19	0,17	4,21	5,13	7,07	5,47	1,46	0,06	0,07	0,10	0,08	0,02	
Pr	0,72	1,10	3,73	1,85	1,64	0,12	0,17	0,59	0,30	0,26	0,89	1,07	1,63	1,19	0,38	0,10	0,12	0,18	0,13	0,04	
Nd	5,55	6,70	22,50	11,58	9,47	0,18	0,24	0,82	0,41	0,35	5,66	6,94	10,17	7,59	2,32	0,14	0,18	0,25	0,19	0,06	
Sm	2,27	2,97	7,07	4,10	2,59	0,35	0,49	1,17	0,67	0,44	2,32	2,58	3,62	2,84	0,69	0,26	0,29	0,40	0,32	0,07	
Eu	0,60	0,77	1,52	0,96	0,49	0,27	0,37	0,73	0,46	0,24	0,71	0,82	1,11	0,88	0,21	0,25	0,29	0,39	0,31	0,07	
Gd	2,50	4,33	10,80	5,88	4,36	0,40	0,68	1,70	0,92	0,68	2,83	3,55	5,02	3,80	1,11	0,32	0,41	0,57	0,43	0,13	
Tb	0,43	0,63	1,95	1,00	0,83	0,45	0,62	1,90	0,99	0,79	0,48	0,52	0,77	0,59	0,16	0,35	0,39	0,56	0,43	0,11	
Dy	3,71	4,12	11,70	6,51	4,50	0,51	0,70	2,00	1,07	0,81	3,15	3,84	5,04	4,01	0,96	0,42	0,53	0,67	0,54	0,13	
Ho	0,65	0,94	2,77	1,46	1,15	0,52	0,81	2,37	1,23	1,00	0,62	0,74	1,06	0,81	0,22	0,45	0,53	0,76	0,58	0,16	
Er	1,93	2,47	7,45	3,95	3,05	0,50	0,72	2,16	1,13	0,91	1,70	1,99	2,83	2,17	0,59	0,41	0,49	0,68	0,53	0,14	
Tm	0,26	0,30	1,17	0,57	0,52	0,46	0,61	2,40	1,16	1,08	0,22	0,27	0,37	0,29	0,07	0,40	0,48	0,64	0,51	0,13	
Yb	1,68	2,43	6,99	3,70	2,88	0,55	0,80	2,29	1,21	0,94	1,47	1,82	2,56	1,95	0,56	0,43	0,55	0,75	0,58	0,16	
Lu	0,28	0,33	1,49	0,70	0,68	0,63	0,77	3,47	1,62	1,60	0,21	0,25	0,35	0,27	0,07	0,44	0,55	0,73	0,57	0,15	
Hf	0,97	1,00	1,89	1,29	0,52	0,18	0,22	0,41	0,27	0,12	0,84	1,19	1,49	1,17	0,32	0,12	0,18	0,22	0,18	0,05	
Ta	0,03	0,04	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	
Pb	1,19	1,31	4,82	2,44	2,06	0,31	0,44	1,61	0,78	0,72	2,28	3,33	11,38	5,66	4,98	0,10	0,14	0,49	0,25	0,22	
Th	0,03	0,05	0,16	0,08	0,07	0,01	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
U	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,04	0,04	0,05	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,02	0,03	0,00	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 22 – Continuação.

Estado Amostra	São Paulo - augita																			
	TM139										TM148									
	Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					Análises					Coeficiente de Partição (K_D)				
	Núcleo (n=2)	Interm (n=2)	Borda (n=4)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo (n=4)	Interm (n=3)	Borda (n=1)	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ
Sc	122,50	115,00	105,50	114,33	8,52	5,33	5,00	4,59	4,97	0,37	132,50	134,33	143,00	136,61	5,61	5,52	5,52	5,96	5,67	0,25
Ti	9688,50	8521,50	6215,75	8141,92	1767,22	0,59	0,52	0,38	0,50	0,11	4906,25	5779,67	4727,00	5137,64	563,19	0,27	0,32	0,26	0,28	0,03
V	610,00	541,50	415,50	522,33	98,66	2,68	2,38	1,82	2,29	0,43	564,75	531,00	254,00	449,92	170,51	2,37	2,32	1,07	1,92	0,74
Cr	2,40	2,25	2,75	2,47	0,26	0,12	0,11	0,14	0,12	0,01	467,75	30,62	3,40	167,26	260,59	23,39	2,12	0,17	8,56	12,88
Co	57,70	53,05	57,80	56,18	2,71	1,86	1,71	1,86	1,81	0,09	58,35	73,83	68,30	66,83	7,85	1,88	2,41	2,20	2,17	0,27
Ni	49,40	37,45	20,33	35,73	14,61	49,40	37,45	20,33	35,73	14,61	145,50	96,40	49,80	97,23	47,86	145,50	100,05	49,80	98,45	47,87
Cu	1,05	0,74	0,97	0,92	0,16	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	1,00	0,99	1,10	1,03	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,00
Zn	59,60	55,20	84,20	66,33	15,63	0,55	0,51	0,77	0,61	0,14	39,65	73,00	89,60	67,42	25,44	0,40	0,73	0,91	0,68	0,26
Rb	0,06	0,16	0,20	0,14	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,06	0,07	0,10	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	21,60	23,50	24,88	23,33	1,64	0,04	0,05	0,05	0,05	0,00	13,70	11,87	12,50	12,69	0,93	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00
Y	30,25	28,30	32,70	30,42	2,20	0,57	0,53	0,61	0,57	0,04	15,50	21,20	34,80	23,83	9,92	0,36	0,48	0,80	0,54	0,23
Zr	45,45	40,65	40,15	42,08	2,93	0,13	0,11	0,11	0,12	0,01	13,43	16,17	24,50	18,03	5,77	0,05	0,06	0,09	0,07	0,02
Nb	0,10	0,09	0,21	0,13	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,16	0,06	0,08	0,10	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,25	0,14	0,24	0,21	0,06	0,13	0,07	0,12	0,10	0,03	0,28	0,24	0,39	0,30	0,08	0,14	0,11	0,20	0,15	0,04
Cs	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,05	0,06	0,07	0,06	0,01	0,03	0,03	0,04	0,03	0,01	0,08	0,06	0,10	0,08	0,02
Ba	0,25	0,21	0,37	0,27	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,62	0,39	0,39	0,80	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
La	1,90	1,94	2,38	2,07	0,27	0,04	0,04	0,05	0,04	0,01	0,78	1,13	1,65	1,19	0,44	0,02	0,03	0,04	0,03	0,01
Ce	8,03	8,24	8,87	8,38	0,44	0,07	0,07	0,08	0,08	0,00	2,69	3,90	6,32	4,30	1,85	0,03	0,04	0,07	0,05	0,02
Pr	1,78	1,78	1,83	1,79	0,03	0,13	0,13	0,13	0,13	0,00	0,55	0,75	1,30	0,86	0,39	0,05	0,07	0,11	0,08	0,03
Nd	11,13	11,21	12,13	11,49	0,55	0,18	0,19	0,20	0,19	0,01	3,62	4,91	7,30	5,27	1,87	0,08	0,10	0,16	0,11	0,04
Sm	4,20	4,26	5,09	4,51	0,50	0,33	0,33	0,40	0,35	0,04	1,74	2,21	3,89	2,62	1,13	0,18	0,21	0,39	0,26	0,12
Eu	1,14	1,30	1,29	1,24	0,09	0,29	0,33	0,33	0,31	0,02	0,49	0,61	0,93	0,68	0,23	0,15	0,18	0,29	0,21	0,07
Gd	6,07	5,52	6,50	6,03	0,49	0,49	0,44	0,52	0,48	0,04	2,29	3,15	5,28	3,57	1,54	0,23	0,31	0,53	0,36	0,16
Tb	0,96	0,89	0,96	0,94	0,04	0,51	0,47	0,51	0,49	0,02	0,46	0,52	0,90	0,63	0,24	0,30	0,33	0,59	0,41	0,16
Dy	5,66	5,82	6,75	6,07	0,59	0,56	0,58	0,67	0,60	0,06	2,97	3,71	6,36	4,35	1,78	0,36	0,44	0,78	0,52	0,22
Ho	1,26	1,11	1,36	1,24	0,13	0,68	0,60	0,74	0,67	0,07	0,59	0,84	1,68	1,04	0,57	0,39	0,54	1,10	0,68	0,38
Er	3,30	2,85	3,54	3,23	0,35	0,62	0,54	0,67	0,61	0,07	1,91	2,53	4,73	3,06	1,48	0,43	0,57	1,07	0,69	0,34
Tm	0,44	0,37	0,43	0,41	0,03	0,61	0,52	0,59	0,57	0,05	0,26	0,40	0,58	0,41	0,16	0,42	0,66	0,95	0,68	0,27
Yb	2,66	2,38	3,19	2,74	0,41	0,60	0,54	0,72	0,62	0,09	1,61	2,24	3,48	2,45	0,95	0,44	0,59	0,96	0,66	0,26
Lu	0,40	0,36	0,49	0,42	0,06	0,68	0,62	0,83	0,71	0,11	0,25	0,41	0,65	0,43	0,20	0,49	0,76	1,27	0,84	0,40
Hf	2,23	1,83	1,75	1,94	0,26	0,24	0,20	0,19	0,21	0,03	0,70	0,78	1,33	0,93	0,35	0,10	0,11	0,19	0,13	0,05
Ta	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00
Pb	0,41	0,45	0,92	0,59	0,28	0,02	0,02	0,05	0,03	0,01	3,15	3,07	2,20	2,81	0,53	1,05	1,19	0,73	0,99	0,23
Th	0,03	0,03	0,04	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
U	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02	0,03	0,03	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 23 – Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em *sills* do Paraná.

Estado	Paraná - augita																
	Amostra	KN161								KN164							
		Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises				Coeficiente de Partição (K_D)			
		Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ
(n=3)	(n=6)	(n=2)	(n=2)														
Sc	126,33	118,33	122,33	5,66	3,30	3,06	3,18	0,17	120,50	122,50	121,50	1,41	2,87	2,92	2,89	0,03	
Ti	5298,33	5353,83	5326,08	39,24	0,40	0,41	0,41	0,01	4732,00	5364,00	5048,00	446,89	0,46	0,52	0,49	0,04	
V	591,00	520,33	555,67	49,97	1,56	1,33	1,45	0,17	564,00	550,00	557,00	9,90	1,49	1,46	1,47	0,03	
Cr	322,37	137,72	230,04	130,57	9,26	2,37	5,81	4,87	644,50	140,55	392,53	356,35	4,92	1,07	3,00	2,72	
Co	65,47	70,65	68,06	3,67	1,28	1,45	1,37	0,12	57,80	67,60	62,70	6,93	1,45	1,69	1,57	0,17	
Ni	125,67	97,98	111,83	19,58	6,66	4,68	5,67	1,40	150,50	129,50	140,00	14,85	3,07	2,64	2,86	0,30	
Cu	1,43	1,83	1,63	0,28	0,01	0,01	0,01	0,00	0,86	0,47	0,66	0,28	0,01	0,00	0,00	0,00	
Zn	53,07	72,02	62,54	13,40	0,47	0,71	0,59	0,17	40,20	56,30	48,25	11,38	0,44	0,62	0,53	0,13	
Rb	0,08	0,53	0,31	0,32	0,00	0,03	0,02	0,02	0,18	0,10	0,14	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	
Sr	11,63	12,24	11,94	0,43	0,04	0,04	0,04	0,00	16,55	11,35	13,95	3,68	0,07	0,05	0,06	0,01	
Y	17,50	20,32	18,91	1,99	0,47	0,60	0,53	0,09	15,60	19,85	17,73	3,01	0,51	0,65	0,58	0,10	
Zr	13,90	19,65	16,78	4,07	0,08	0,13	0,11	0,03	15,25	15,35	15,30	0,07	0,11	0,11	0,11	0,00	
Nb	0,05	0,35	0,20	0,22	0,00	0,03	0,02	0,02	0,66	0,03	0,34	0,44	0,06	0,00	0,03	0,04	
Mo	0,26	0,22	0,24	0,03	0,12	0,11	0,11	0,00	0,19	0,18	0,19	0,01	0,10	0,09	0,09	0,00	
Cs	0,05	0,04	0,05	0,01	0,26	0,18	0,22	0,06	0,05	0,02	0,03	0,02	0,17	0,05	0,11	0,08	
Ba	0,67	6,75	3,71	4,30	0,00	0,03	0,01	0,02	9,35	0,31	4,83	6,40	0,04	0,00	0,02	0,02	
La	1,11	1,88	1,49	0,55	0,05	0,10	0,08	0,04	0,95	0,94	0,95	0,01	0,06	0,06	0,06	0,00	
Ce	3,42	5,82	4,62	1,69	0,07	0,14	0,11	0,05	3,72	3,91	3,82	0,13	0,10	0,11	0,10	0,00	
Pr	0,73	1,00	0,86	0,20	0,13	0,20	0,16	0,05	0,71	0,79	0,75	0,06	0,16	0,18	0,17	0,01	
Nd	3,99	6,14	5,07	1,52	0,16	0,28	0,22	0,08	3,20	5,01	4,10	1,28	0,16	0,26	0,21	0,07	
Sm	1,76	2,09	1,92	0,23	0,29	0,40	0,35	0,08	1,62	2,10	1,86	0,34	0,35	0,45	0,40	0,07	
Eu	0,51	0,64	0,57	0,09	0,26	0,36	0,31	0,06	0,47	0,51	0,49	0,02	0,29	0,31	0,30	0,01	
Gd	2,60	3,30	2,95	0,50	0,43	0,60	0,51	0,13	2,30	3,08	2,69	0,55	0,44	0,59	0,51	0,11	
Tb	0,47	0,57	0,52	0,07	0,45	0,61	0,53	0,11	0,35	0,54	0,45	0,13	0,39	0,59	0,49	0,14	
Dy	3,23	3,76	3,49	0,37	0,54	0,68	0,61	0,11	2,79	3,52	3,15	0,51	0,51	0,64	0,58	0,09	
Ho	0,59	0,79	0,69	0,15	0,51	0,74	0,63	0,17	0,66	0,78	0,72	0,09	0,62	0,73	0,68	0,08	
Er	1,90	2,39	2,14	0,34	0,53	0,72	0,62	0,13	1,69	2,19	1,94	0,35	0,51	0,66	0,59	0,11	
Tm	0,29	0,35	0,32	0,04	0,55	0,74	0,65	0,13	0,24	0,29	0,27	0,04	0,50	0,62	0,56	0,08	
Yb	1,72	2,04	1,88	0,22	0,53	0,70	0,62	0,12	1,73	1,89	1,81	0,11	0,60	0,66	0,63	0,04	
Lu	0,26	0,29	0,28	0,02	0,57	0,67	0,62	0,07	0,25	0,33	0,29	0,06	0,61	0,80	0,70	0,14	
Hf	0,84	0,87	0,86	0,02	0,20	0,21	0,21	0,01	0,62	0,75	0,68	0,09	0,17	0,20	0,18	0,02	
Ta	0,04	0,03	0,04	0,01	0,05	0,04	0,04	0,01	0,04	0,02	0,03	0,02	0,06	0,02	0,04	0,03	
Pb	0,88	2,07	1,47	0,85	0,07	0,15	0,11	0,06	0,78	1,48	1,13	0,49	0,07	0,13	0,10	0,04	
Th	0,04	0,12	0,08	0,06	0,01	0,07	0,04	0,04	0,10	0,02	0,06	0,05	0,05	0,01	0,03	0,03	
U	0,04	0,02	0,03	0,01	0,07	0,06	0,07	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,06	0,03	0,04	0,02	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises. Continua na próxima página.

Tabela 23 – Continuação.

Estado Amostra	Paraná - augita															
	KN169								KN171							
	Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises				Coeficiente de Partição (K_D)			
	Núcleo (n=4)	Interm (n=2)	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo (n=3)	Interm (n=6)	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ
Sc	139,00	144,00	141,50	3,54	3,39	3,51	3,45	0,09	142,33	153,00	147,67	7,54	3,47	3,73	3,60	0,18
Ti	5084,25	4974,00	5029,13	77,96	0,39	0,38	0,39	0,01	6355,67	6445,50	6400,58	63,52	0,41	0,41	0,41	0,00
V	353,50	197,50	275,50	110,31	0,86	0,48	0,67	0,27	538,33	493,17	515,75	31,94	1,28	1,17	1,23	0,08
Cr	2,30	3,05	2,67	0,53	0,05	0,06	0,05	0,01	3,63	3,91	3,77	0,20	0,08	0,08	0,08	0,00
Co	72,23	76,85	74,54	3,27	1,68	1,79	1,73	0,08	74,17	66,23	70,20	5,61	1,77	1,58	1,67	0,13
Ni	60,10	52,45	56,28	5,41	3,34	2,91	3,13	0,30	90,87	72,28	81,58	13,14	5,68	4,52	5,10	0,82
Cu	0,99	0,95	0,97	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	1,60	0,80	1,20	0,57	0,01	0,00	0,01	0,00
Zn	81,65	122,00	101,83	28,53	0,80	1,20	1,00	0,28	72,07	72,10	72,08	0,02	0,69	0,69	0,69	0,00
Rb	0,06	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	8,31	9,42	8,86	0,78	0,04	0,04	0,04	0,00	9,85	11,27	10,56	1,01	0,04	0,05	0,05	0,00
Y	25,83	44,05	34,94	12,89	0,65	1,10	0,87	0,32	23,00	27,72	25,36	3,34	0,51	0,62	0,56	0,07
Zr	17,53	29,65	23,59	8,57	0,09	0,16	0,13	0,05	17,40	21,60	19,50	2,97	0,08	0,10	0,09	0,01
Nb	0,07	0,08	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mo	0,26	0,22	0,24	0,03	0,13	0,11	0,12	0,01	0,25	0,25	0,25	0,00	0,13	0,13	0,13	0,00
Cs	0,03	0,04	0,03	0,01	0,06	0,07	0,06	0,01	0,04	0,03	0,03	0,01	0,18	0,14	0,16	0,03
Ba	0,29	0,32	0,30	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,20	0,23	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
La	1,02	1,85	1,43	0,59	0,04	0,08	0,06	0,02	0,80	1,25	1,03	0,32	0,03	0,05	0,04	0,01
Ce	3,91	6,54	5,22	1,86	0,08	0,13	0,10	0,04	3,09	4,63	3,86	1,09	0,06	0,09	0,07	0,02
Pr	0,75	1,22	0,98	0,33	0,12	0,20	0,16	0,05	0,68	1,01	0,84	0,23	0,10	0,15	0,13	0,04
Nd	5,67	9,10	7,38	2,42	0,21	0,34	0,28	0,09	4,57	6,38	5,48	1,28	0,15	0,22	0,19	0,04
Sm	2,27	3,77	3,02	1,06	0,35	0,59	0,47	0,16	1,82	2,68	2,25	0,60	0,25	0,37	0,31	0,08
Eu	0,56	0,73	0,65	0,12	0,27	0,35	0,31	0,06	0,58	0,74	0,66	0,11	0,24	0,31	0,28	0,05
Gd	3,48	5,73	4,61	1,59	0,47	0,78	0,63	0,22	3,28	4,21	3,75	0,66	0,40	0,51	0,45	0,08
Tb	0,58	1,02	0,80	0,32	0,46	0,82	0,64	0,25	0,58	0,73	0,65	0,11	0,40	0,51	0,45	0,07
Dy	4,45	7,69	6,07	2,29	0,62	1,07	0,84	0,32	4,28	5,54	4,91	0,89	0,52	0,67	0,60	0,11
Ho	1,03	1,59	1,31	0,39	0,71	1,10	0,90	0,27	0,89	1,12	1,00	0,17	0,55	0,69	0,62	0,10
Er	3,02	4,43	3,72	0,99	0,69	1,00	0,84	0,23	2,38	3,24	2,81	0,61	0,48	0,66	0,57	0,12
Tm	0,42	0,70	0,56	0,20	0,65	1,10	0,88	0,32	0,36	0,44	0,40	0,05	0,52	0,62	0,57	0,07
Yb	2,86	4,51	3,68	1,17	0,72	1,14	0,93	0,30	2,31	2,84	2,57	0,37	0,54	0,66	0,60	0,09
Lu	0,43	0,74	0,59	0,22	0,78	1,34	1,06	0,40	0,31	0,43	0,37	0,08	0,50	0,70	0,60	0,14
Hf	0,88	1,31	1,10	0,30	0,17	0,25	0,21	0,06	0,75	0,99	0,87	0,17	0,14	0,18	0,16	0,03
Ta	0,02	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00
Pb	2,59	2,56	2,57	0,02	0,52	0,51	0,51	0,00	0,64	0,97	0,80	0,23	0,04	0,06	0,05	0,02
Th	0,04	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,05	0,02	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
U	0,02	0,03	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,01

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 24 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo, intermédio e borda em cristais de augita em *sills* de Goiás.

Estado	Goiás - augita																		
	Amostra	TM102										TM105							
		Análises					Coeficiente de Partição (K_D)					Análises				Coeficiente de Partição (K_D)			
		Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo	Interm	Borda	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ	Núcleo	Interm	Média	σ
(n=4)	(n=4)	(n=1)	(n=3)	(n=5)															
Sc	97,28	107,75	107,00	104,01	5,84	2,95	3,31	3,24	3,17	0,19	109,67	114,40	112,03	3,35	3,41	3,58	3,50	0,12	
Ti	7027,50	8001,00	7841,00	7623,17	522,03	0,40	0,46	0,44	0,43	0,03	6117,33	5258,80	5688,07	607,07	0,26	0,22	0,24	0,03	
V	434,50	521,00	489,00	481,50	43,73	0,75	0,92	0,84	0,84	0,09	373,00	282,40	327,70	64,06	0,86	0,63	0,75	0,16	
Cr	936,25	289,78	41,40	422,48	461,95	8,83	4,32	0,39	4,51	4,22	1,87	2,08	1,97	0,15	0,10	0,10	0,10	0,01	
Co	44,28	49,80	45,30	46,46	2,94	0,92	1,03	0,94	0,97	0,06	55,10	52,54	53,82	1,81	1,40	1,27	1,33	0,09	
Ni	138,00	123,00	97,90	119,63	20,26	2,51	2,28	1,78	2,19	0,37	23,50	16,92	20,21	4,65	25,00	16,67	20,83	5,89	
Cu	1,03	1,03	1,00	1,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	1,01	1,18	1,10	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	
Zn	41,50	41,08	125,00	69,19	48,33	0,45	0,45	1,34	0,75	0,52	70,13	83,72	76,93	9,61	0,59	0,66	0,62	0,05	
Rb	1,33	0,28	7,20	2,93	3,73	0,08	0,03	0,42	0,17	0,21	0,05	0,15	0,10	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	
Sr	27,28	26,45	43,20	32,31	9,44	0,06	0,06	0,09	0,07	0,02	27,40	25,32	26,36	1,47	0,06	0,05	0,06	0,00	
Y	12,65	14,73	18,80	15,39	3,13	0,49	0,59	0,73	0,60	0,12	26,20	34,02	30,11	5,53	0,65	0,82	0,73	0,12	
Zr	16,35	18,75	20,60	18,57	2,13	0,11	0,13	0,14	0,13	0,01	24,83	30,60	27,72	4,08	0,10	0,12	0,11	0,01	
Nb	0,08	0,05	0,09	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,07	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mo	0,17	0,20	0,20	0,19	0,02	0,09	0,10	0,10	0,09	0,01	0,17	0,23	0,20	0,04	0,08	0,11	0,09	0,02	
Cs	0,04	0,04	0,03	0,03	0,00	0,18	0,18	0,15	0,17	0,01	0,02	0,04	0,03	0,01	0,08	0,11	0,09	0,03	
Ba	11,93	3,76	84,50	33,40	44,44	0,04	0,02	0,26	0,11	0,13	0,25	0,57	0,41	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	
La	1,72	1,29	3,76	2,26	1,32	0,07	0,06	0,15	0,09	0,05	1,95	2,67	2,31	0,51	0,05	0,07	0,06	0,01	
Ce	5,77	4,85	11,00	7,20	3,32	0,11	0,10	0,21	0,14	0,06	7,84	10,10	8,97	1,60	0,10	0,13	0,11	0,02	
Pr	0,98	1,01	1,79	1,26	0,46	0,15	0,16	0,27	0,19	0,07	1,68	2,09	1,88	0,29	0,17	0,21	0,19	0,03	
Nd	5,89	6,23	10,50	7,54	2,57	0,20	0,23	0,36	0,26	0,09	10,80	13,15	11,98	1,66	0,25	0,30	0,28	0,04	
Sm	2,11	2,28	3,65	2,68	0,85	0,33	0,39	0,57	0,43	0,12	3,73	4,78	4,26	0,74	0,40	0,50	0,45	0,08	
Eu	0,84	0,74	1,14	0,91	0,21	0,37	0,34	0,50	0,41	0,09	1,03	1,22	1,13	0,14	0,32	0,38	0,35	0,05	
Gd	2,70	2,87	3,61	3,06	0,48	0,44	0,46	0,59	0,50	0,08	4,73	6,50	5,61	1,25	0,50	0,71	0,60	0,15	
Tb	0,42	0,43	0,56	0,47	0,08	0,45	0,46	0,59	0,50	0,08	0,75	0,99	0,87	0,17	0,52	0,69	0,61	0,12	
Dy	2,81	2,91	3,75	3,15	0,52	0,54	0,56	0,73	0,61	0,10	5,23	6,87	6,05	1,16	0,66	0,89	0,77	0,16	
Ho	0,54	0,54	0,81	0,63	0,15	0,58	0,58	0,86	0,67	0,16	0,97	1,37	1,17	0,28	0,67	0,95	0,81	0,20	
Er	1,40	1,42	1,76	1,52	0,20	0,50	0,51	0,63	0,55	0,07	2,64	3,78	3,21	0,80	0,60	0,89	0,74	0,21	
Tm	0,18	0,18	0,29	0,22	0,06	0,49	0,52	0,80	0,60	0,17	0,36	0,51	0,43	0,11	0,60	0,88	0,74	0,20	
Yb	1,16	1,28	1,59	1,34	0,22	0,52	0,58	0,72	0,61	0,10	2,22	3,27	2,75	0,74	0,62	0,95	0,79	0,23	
Lu	0,18	0,17	0,24	0,20	0,04	0,58	0,57	0,78	0,64	0,12	0,33	0,51	0,42	0,13	0,69	1,11	0,90	0,29	
Hf	0,79	0,84	0,92	0,85	0,06	0,18	0,20	0,21	0,20	0,02	1,14	1,38	1,26	0,17	0,16	0,20	0,18	0,03	
Ta	0,03	0,03	0,02	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,02	0,02	0,00	
Pb	2,41	3,21	4,70	3,44	1,16	0,27	0,30	0,52	0,36	0,14	0,55	0,59	0,57	0,03	0,04	0,05	0,04	0,00	
Th	0,04	0,03	0,07	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	
U	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,04	0,04	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,03	0,03	0,00	

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 25 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo e intermédio em cristais de pigeonita em *sills* do Rio Grande do Sul e Paraná.

Estado	Rio Grande do Sul - pigeonita								Paraná - pigeonita							
	Amostra WW223A								Amostra KN164							
	Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises				Coeficiente de Partição (K_D)			
	Núcleo	Imterm	Média	σ	Núcleo	Imterm	Mean	σ	Núcleo	Imterm	Mean	σ	Núcleo	Imterm	Mean	σ
(n=2)	(n=1)	(n=2)							(n=2)							
Sc	84,05	92,20	88,13	5,76	2,16	2,36	2,26	0,15	59,55	62,95	61,25	2,40	1,42	1,50	1,46	0,06
Ti	2831,50	2837,00	2834,25	3,89	0,25	0,25	0,25	0,00	3005,50	3375,00	3190,25	261,28	0,29	0,33	0,31	0,03
V	310,50	319,00	314,75	6,01	0,56	0,58	0,57	0,01	265,00	299,50	282,25	24,40	0,70	0,79	0,75	0,06
Cr	8,20	5,01	6,61	2,26					111,00	59,80	85,40	36,20	0,85	0,46	0,65	0,28
Co	131,00	127,00	129,00	2,83	2,74	2,66	2,70	0,06	102,50	102,70	102,60	0,14	2,56	2,57	2,57	0,00
Ni	82,25	73,70	77,98	6,05	13,48	12,08	12,78	0,99	201,50	175,50	188,50	18,38	4,11	3,58	3,85	0,38
Cu	7,29	12,10	9,69	3,40	0,05	0,09	0,07	0,02	1,15	0,88	1,01	0,19	0,01	0,01	0,01	0,00
Zn	149,00	159,00	154,00	7,07	2,92	3,12	3,02	0,14	115,00	125,50	120,25	7,42	1,26	1,38	1,32	0,08
Rb	0,62	0,48	0,55	0,10	0,01	0,01	0,01	0,00	0,08	0,06	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	4,76	13,30	9,03	6,04	0,02	0,06	0,04	0,03	0,74	0,77	0,76	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Y	9,89	18,90	14,40	6,37	0,31	0,58	0,44	0,20	5,08	6,79	5,93	1,21	0,17	0,22	0,19	0,04
Zr	8,45	11,20	9,82	1,95	0,05	0,06	0,05	0,01	3,33	3,73	3,53	0,29	0,02	0,03	0,03	0,00
Nb	0,39	0,06	0,23	0,23	0,03	0,00	0,02	0,02	0,07	0,04	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
Mo	0,35	0,23	0,29	0,09	0,22	0,14	0,18	0,05	0,28	0,21	0,24	0,05	0,14	0,11	0,12	0,02
Cs	0,06	0,04	0,05	0,01	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,01	0,13	0,10	0,12	0,02
Ba	1,41	5,62	3,51	2,98	0,00	0,01	0,01	0,01	0,26	0,21	0,24	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
La	0,48	0,71	0,59	0,16	0,02	0,03	0,03	0,01	0,09	0,11	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
Ce	1,61	2,22	1,92	0,43	0,03	0,04	0,04	0,01	0,31	0,40	0,35	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00
Pr	0,29	0,39	0,34	0,07	0,04	0,06	0,05	0,01	0,07	0,08	0,07	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00
Nd	1,63	2,63	2,13	0,71	0,06	0,09	0,07	0,02	0,40	0,54	0,47	0,10	0,02	0,03	0,02	0,00
Sm	0,87	1,05	0,96	0,13	0,14	0,17	0,15	0,02	0,44	0,22	0,33	0,15	0,09	0,05	0,07	0,03
Eu	0,17	0,27	0,22	0,07	0,11	0,18	0,14	0,05	0,08	0,12	0,10	0,03	0,05	0,08	0,06	0,02
Gd	0,99	1,78	1,39	0,56	0,16	0,28	0,22	0,09	0,36	0,66	0,51	0,21	0,07	0,13	0,10	0,04
Tb	0,19	0,37	0,28	0,13	0,17	0,34	0,26	0,12	0,09	0,13	0,11	0,02	0,10	0,14	0,12	0,03
Dy	1,67	3,37	2,52	1,20	0,27	0,55	0,41	0,20	0,69	0,88	0,78	0,14	0,13	0,16	0,14	0,02
Ho	0,44	0,77	0,61	0,23	0,39	0,68	0,54	0,20	0,19	0,29	0,24	0,07	0,17	0,27	0,22	0,07
Er	1,47	2,00	1,73	0,38	0,46	0,63	0,54	0,12	0,58	0,92	0,75	0,24	0,18	0,28	0,23	0,07
Tm	0,25	0,35	0,30	0,07	0,55	0,78	0,67	0,16	0,13	0,12	0,13	0,01	0,28	0,25	0,26	0,02
Yb	1,79	2,20	2,00	0,29	0,57	0,71	0,64	0,09	0,62	0,90	0,76	0,20	0,22	0,31	0,27	0,07
Lu	0,24	0,42	0,33	0,13	0,53	0,96	0,75	0,30	0,18	0,19	0,18	0,00	0,44	0,45	0,44	0,01
Hf	0,32	0,25	0,28	0,05	0,07	0,05	0,06	0,01	0,17	0,13	0,15	0,02	0,04	0,04	0,04	0,01
Ta	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03	0,03	0,00	0,04	0,04	0,04	0,01
Pb	1,81	1,49	1,65	0,22	1,29	1,06	1,18	0,16	2,89	2,52	2,70	0,26	0,26	0,23	0,25	0,02
Th	0,23	0,14	0,18	0,07	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00
U	0,06	0,03	0,04	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,06	0,06	0,06	0,00

σ = desvio padrão, Interm= intermédio, n=número de análises.

Tabela 26 - Análise de Laser Ablation ICP-MS (ppm) e determinação do (K_D) de elementos traços e ETR em zonas de núcleo e intermédio em cristais de pigeonita em *sills* do Paraná e Goiás.

Estado Amostra	Paraná - pigeonita								Goiás - pigeonita					
	KN164				KN171				TM102			TM105		
	Análises				Coeficiente de Partição (K_D)				Análises	Coeficiente de	Análises	Partition	Análises	Coeficiente de
	Núcleo	Imterm	Média	σ	Núcleo	Imterm	Média	σ	Núcleo	Partição (K_D)	Borda	Partição (K_D)	Borda	Partição (K_D)
(n=2)	(n=2)							(n=1)	Núcleo	(n=1)	Borda	(n=1)	Borda	
Sc	59,55	62,95	61,25	2,40	1,42	1,50	1,46	0,06	50,50	1,23	47,90	1,45	50,00	1,56
Ti	3005,50	3375,00	3190,25	261,28	0,29	0,33	0,31	0,03	2399,00	0,15	3515,00	0,20	2783,00	0,12
V	265,00	299,50	282,25	24,40	0,70	0,79	0,75	0,06	210,00	0,50	174,00	0,30	110,00	0,25
Cr	111,00	59,80	85,40	36,20	0,85	0,46	0,65	0,28	163,00	3,47	10,80	0,10	2,90	0,15
Co	102,50	102,70	102,60	0,14	2,56	2,57	2,57	0,00	84,90	2,02	89,80	1,87	77,80	1,90
Ni	201,50	175,50	188,50	18,38	4,11	3,58	3,85	0,38	212,00	13,25	116,00	2,11	17,00	17,00
Cu	1,15	0,88	1,01	0,19	0,01	0,01	0,01	0,00	1,30	0,01	1,30	0,01	1,60	0,01
Zn	115,00	125,50	120,25	7,42	1,26	1,38	1,32	0,08	93,60	0,89	140,00	1,51	222,00	1,78
Rb	0,08	0,06	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,68	0,02
Sr	0,74	0,77	0,76	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	1,09	0,00	2,42	0,01	6,51	0,01
Y	5,08	6,79	5,93	1,21	0,17	0,22	0,19	0,04	5,02	0,11	8,89	0,34	14,80	0,36
Zr	3,33	3,73	3,53	0,29	0,02	0,03	0,03	0,00	2,48	0,01	6,16	0,04	8,23	0,03
Nb	0,07	0,04	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06	0,00	0,13	0,00
Mo	0,28	0,21	0,24	0,05	0,14	0,11	0,12	0,02	0,23	0,12	0,29	0,15	0,40	0,20
Cs	0,04	0,03	0,04	0,01	0,13	0,10	0,12	0,02	0,04	0,20	0,03	0,15	0,09	0,31
Ba	0,26	0,21	0,24	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	0,15	0,00	5,09	0,01
La	0,09	0,11	0,10	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,23	0,01	2,56	0,07
Ce	0,31	0,40	0,35	0,06	0,01	0,01	0,01	0,00	0,24	0,00	0,89	0,02	4,85	0,06
Pr	0,07	0,08	0,07	0,01	0,01	0,02	0,02	0,00	0,06	0,01	0,19	0,03	0,65	0,06
Nd	0,40	0,54	0,47	0,10	0,02	0,03	0,02	0,00	0,30	0,01	1,18	0,04	3,43	0,08
Sm	0,44	0,22	0,33	0,15	0,09	0,05	0,07	0,03	0,27	0,04	0,59	0,09	1,58	0,17
Eu	0,08	0,12	0,10	0,03	0,05	0,08	0,06	0,02	0,04	0,02	0,11	0,05	0,36	0,11
Gd	0,36	0,66	0,51	0,21	0,07	0,13	0,10	0,04	0,29	0,04	0,99	0,16	1,89	0,21
Tb	0,09	0,13	0,11	0,02	0,10	0,14	0,12	0,03	0,12	0,09	0,22	0,23	0,27	0,19
Dy	0,69	0,88	0,78	0,14	0,13	0,16	0,14	0,02	1,04	0,13	1,54	0,30	2,98	0,38
Ho	0,19	0,29	0,24	0,07	0,17	0,27	0,22	0,07	0,31	0,19	0,34	0,36	0,66	0,45
Er	0,58	0,92	0,75	0,24	0,18	0,28	0,23	0,07	0,81	0,16	1,10	0,40	2,26	0,53
Tm	0,13	0,12	0,13	0,01	0,28	0,25	0,26	0,02	0,09	0,13	0,12	0,32	0,39	0,67
Yb	0,62	0,90	0,76	0,20	0,22	0,31	0,27	0,07	0,54	0,13	1,44	0,65	2,32	0,66
Lu	0,18	0,19	0,18	0,00	0,44	0,45	0,44	0,01	0,07	0,11	0,19	0,61	0,53	1,13
Hf	0,17	0,13	0,15	0,02	0,04	0,04	0,04	0,01	0,20	0,04	0,29	0,07	0,29	0,04
Ta	0,03	0,03	0,03	0,00	0,04	0,04	0,04	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
Pb	2,89	2,52	2,70	0,26	0,26	0,23	0,25	0,02	2,78	0,19	1,09	0,12	1,77	0,14
Th	0,04	0,03	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,01	0,03	0,02	0,06	0,02
U	0,02	0,02	0,02	0,00	0,06	0,06	0,06	0,00	0,02	0,04	0,03	0,07	0,03	0,04

σ = desvio padrão, Interterm= intermédio, n=número de análises.

A figura 31 mostra os valores de K_D para Sc, Cr, Ni, Co, V, Zn, Pb e Lu versus o teor de En % nos minerais de clinopiroxênio. Foi usado o teor de En % em virtude da correlação positiva com o Ca e Al e correlação negativa com o Fe. Deste modo, foi possível identificar as possíveis substituições destes elementos com o Mg, Ca e Al e suas concentrações de acordo com a zonação mineral em núcleo, intermédio e borda. Os coeficientes de partição que possuem correlações positivas com o teor de En nos clinopiroxênios são: K_D Ni e V (Fig. 31c e e). Os de correlações negativas são: K_D Sc, Cr, Co, Pb e Lu (Fig. 31a, b, d, g e h). Os valores acima de $K_D > 1$ para Sc, Ni e Co destacam-se por serem elementos extremamente compatíveis com os clinopiroxênios estudados em substituições com Mg e Fe. Os valores de K_D Sc (Sc^{3+} 0.81 Å coordenação octaédrica) sugerem substituição com o Fe, relacionados com aumento do K_D Sc para a borda do mineral, exceto as amostras TM139 and TM105 que sugerem substituição com o Mg identificado pelo aumento dos valores de K_D Sc para o núcleo (Fig. 31a). Distribuições do coeficiente de partição são similares para a figura 31d quando comparadas ao diagrama da figura 31a. A figura 31e (K_D V) possui correlação positiva com En % (exceto amostra P6220B, TM102 e TM134 com correlações negativas). Devido às características físico-químicas do V^{5+} (0.52 Å coordenação octaédrica) este elemento possui maior probabilidade de substituição no Al^{3+} (0.50 Å coordenação octaédrica) do que o Fe e Mg. O diagrama da figura 31f possui aumento do K_D Zn^{2+} (0.74 Å coordenação octaédrica) do núcleo para a borda, devido a provável substituição para com o Fe (exceto amostra TM102 com aumento significativo das zonas de borda e intermédio para o núcleo, substituição para com o Mg). O diagrama K_D Lu^{3+} (0.85 Å coordenação octaédrica) versus En % representa uma similaridade com os outros elementos ETR pesados. Correlações negativas sugerindo substituição com o Fe.

O **anexo II** mostra *plates* de imagens de raios-X característico e BSE que demonstra a distribuição de elementos como o Fe, Mg, Al, Ca, Na, Ti e K e os pontos analisados por EPMA e LA-ICP-MS de minerais de plagioclásio e clinopiroxênio.

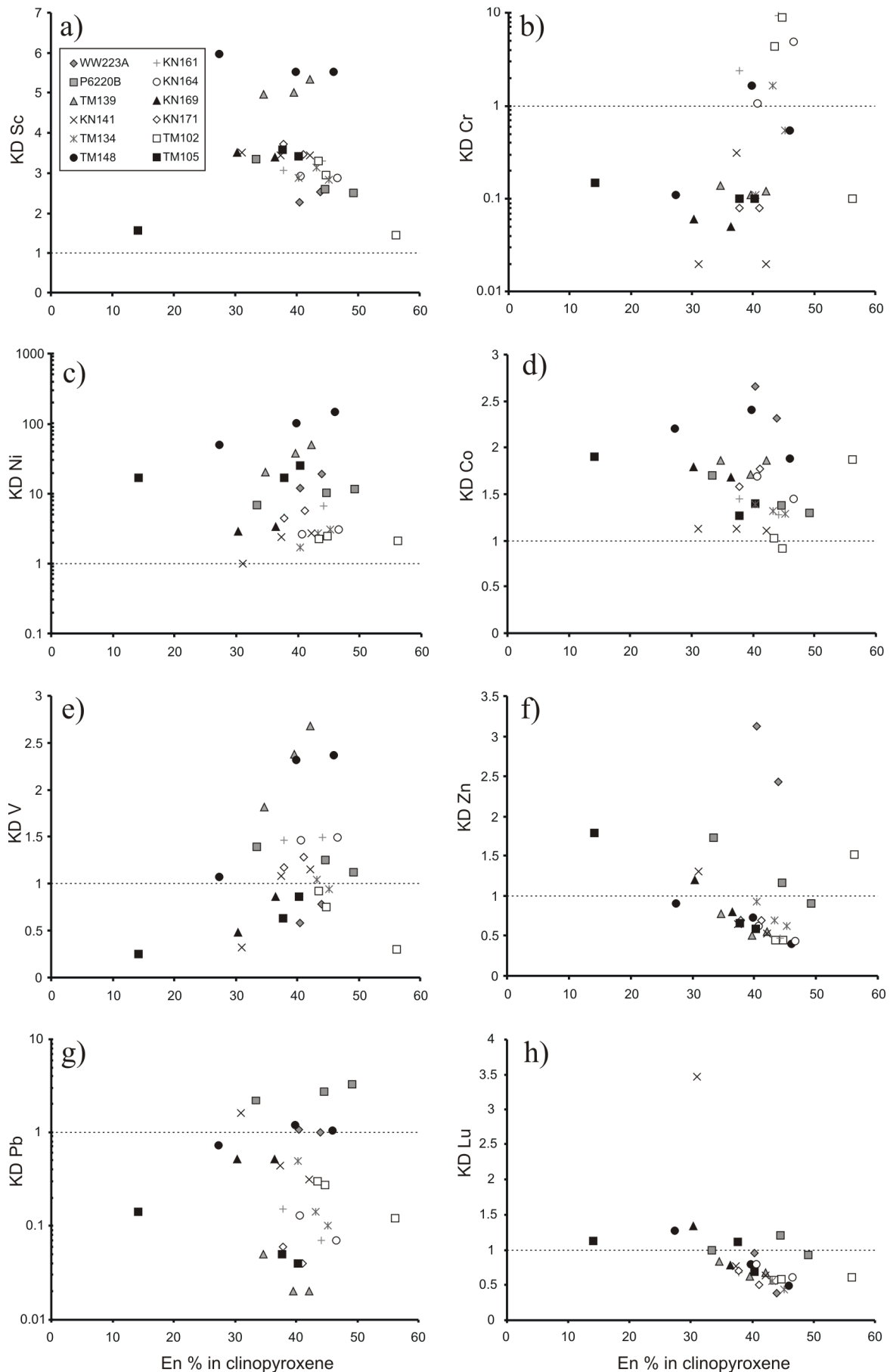


Figura 31 – Coeficiente de partição calculado para: a) Sc, b) Cr, c) Ni, d) Co, e) V, f) Zn, g) Pb e h) Lu versus En % microanálises de clinopiroxênios (EPMA). A linha tracejada delimita os campos dos elementos compatíveis para os elementos incompatíveis.

CAPÍTULO 4 – GEOCHEMISTRY OF
CRETACEOUS BASALTIC SILLS ALONG THE
SOUTHEASTERN AND NORTHERN BORDERS
OF THE PARANÁ BASIN, BRAZIL

Artigo submetido à Revista Pesquisas em Geociências



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Prof^a Dr^a Maria de Fátima Bitencourt

Av. Bento Gonçalves, 9500 - prédio 43126/s.2.03 - Porto Alegre, 91540-000 - RS

fone: (51) 3308-6371

fax: (51) 3308-7302

e-mail: fatimab@ufrgs.br

Prof. Leonardo Renner
Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável
Universidade Federal da Bahia

Porto Alegre, 12 de janeiro de 2010.

Em nome da Comissão Editorial da revista Pesquisas em Geociências, acuso o recebimento dos artigos abaixo discriminados para submissão ao processo editorial da mesma.

Renner, L.C.; Hartmann, L.A.; Wildner, W.; Massonne, H-J. & Theye, T. -
Coeficientes de partição de elementos traços em clinopiroxênio e plagioclásrio de
sill basálticos da Formação Serra Geral, Brasil - 3 cópias impressas e arquivos em
meio eletrônico.

Renner, L.C.; Hartmann, L.A.; Wildner, W.; Massonne, H-J. & Theye, T. -
Geochemistry of cretaceous basaltic sills along the southeastern and northern borders
of the Paraná Basin, Brazil - 3 cópias impressas e arquivos em meio eletrônico.

Atenciosamente,

M. F. Bitencourt
Editora Adjunta

GEOCHEMISTRY OF CRETACEOUS BASALTIC SILLS ALONG THE SOUTHEASTERN AND NORTHERN BORDERS OF THE PARANÁ BASIN, BRAZIL

Leonardo Cardoso RENNER^{a*}, Léo Afraneo HARTMANN^b, Wilson WILDNER^c, Hans-Joachim MASSONNE^d & Thomas THEYE^d.

^aPrograma de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: leorenner@gmail.com;

^bInstituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: leo.hartmann@ufrgs.br;

^cCPRM/SUREG-PA. Serviço Geológico do Brasil. Rua Banco da Província, 105 – Bairro Santa Teresa. 90840-030 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: wwildner@pa.cprm.gov.br

^dInstitut für Mineralogie und Kristallchemie, Stuttgart Universität. Azenbergstrasse 18, 70174 Stuttgart, Alemanha. e-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de and thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de

Autor correspondente:

* Leonardo Cardoso RENNER, e-mail: leorenner@gmail.com

Abstract

The Cretaceous Paraná magmatic province is a large igneous province in South America that was formed between 129-133 Ma and is characterized by basaltic and rhyolitic rocks, including sills, dikes and lava flows. The possible origin of intense intracontinental magmatism of Paraná Basin was the Tristão da Cunha plume, which contributed to Gondwana rifting and has a fossil record identified by the Rio Grande Rise and Walvis Ridge structures in the Atlantic Ocean. Plume movement at the base of the lithosphere generated magmas of different compositions (basic and acid), classified as high $\text{TiO}_2 > 2 \text{ wt.}\%$ and low $\text{TiO}_2 < 2 \text{ wt.}\%$. We observed that sills intruded in the northern and southeastern Paraná Basin present tholeiitic composition (basaltic andesite and basalt), primary mineral assemblage of two pyroxenes, plagioclase and opaque minerals; apatite is the main accessory mineral, and clay minerals and calcite are the main alteration minerals. Rare olivine is restricted to one sill in São Paulo state. The plagioclase ranges in composition (all sills) from An_{22-83} , clinopyroxene from Wo_{5-40} En_{15-66} Fs_{13-71} , augite more abundant than pigeonite. Opaque minerals in the sills are ilmenite, Ti-magnetite, pyrite, chalcopyrite and native copper. The sills in Rio Grande do Sul are characterized by low P_2O_5 , $\text{TiO}_2 (< 2 \text{ wt.}\%)$ and ΣREE , and by high concentration of Rb, Th, U and Cs in comparison with sills in Paraná, São Paulo and Goiás states, which register the activity of different processes in the magmatic association.

Keywords

Geochemistry, Serra Geral Formation, sills, lithospheric mantle.

Resumo

A província Cretácea magmática do Paraná é uma grande província ígnea formada na América do Sul entre 129-133 Ma e é caracterizada por rochas basálticas e riolíticas incluindo *sills*, diques e lavas. A possível origem deste intenso magmatismo intracontinental da Bacia do Paraná foi a pluma Tristão da Cunha, durante a ruptura do Gondwana e é um registro fóssil identificado pelas estruturas de Rio Grande Rise e Walvis Ridge no Oceano Atlântico. O movimento da pluma na base da litosfera gerou magmas de diferentes composições (básicas e ácidas), classificadas como alto $\text{TiO}_2 > 2$ wt.% e baixo $\text{TiO}_2 < 2$ wt.%. Nós observamos que *sills* intrudidos na porção norte e sudeste da Bacia do Paraná apresentam composições toleíticas (andesitos basálticos e basaltos), assembléia mineral primária de dois piroxênios, plagioclásio e minerais opacos; apatita é o principal mineral acessório, argilo-minerais e calcita são os principais minerais de alteração. Olivina é rara e restrita a um *sill* no Estado de São Paulo. O plagioclásio varia em composição (todos os *sills*) de An_{22-83} , clinopiroxênio de Wo_{5-40} En_{15-66} Fs_{13-71} , augita é mais abundante que pigeonita. Minerais opacos nos *sills* são ilmenita, Ti-magnetita, pirita, calcopirita e cobre nativo. Os *sills* no Estado do Rio Grande do Sul são caracterizados por baixas concentrações de P_2O_5 , $\text{TiO}_2 (< 2$ wt.%) e ΣETR , e altas concentrações de Rb, Th, U e Cs em comparação aos *sills* dos Estados do Paraná, São Paulo e Goiás, que registram a atuação de diferentes processos nas associações magmáticas.

Palavras-chaves: Geoquímica, Formação Serra Geral, *sills* e manto litosférico.

1. Introduction

The Cretaceous Paraná magmatic province is a large igneous province in South America formed between 129-133 Ma that was generated by the Tristão da Cunha plume (Gallagher & Hawkesworth, 1994) during the opening of the South Atlantic. However, studies by Marques *et al.* (1999), Comin-Chiaramonti *et al.* (1997) and Peate *et al.* (1999) suggest that the Tristão da Cunha plume participated only as source of heat for the fusion of the lithospheric mantle. Marques *et al.* (2005) and Ernesto *et al.* (2002) suggest that in some studies of geochemistry and paleomagnetism, the Tristão da Cunha and Trindade plume were not the generators for the Serra Geral Formation magmatism. The geochemical data and studies of paleomagnetism (Ernesto *et al.*, 1990) of sills, flows and dikes generated interpretations that the plume of Tristão da Cunha were not the generators of the magmatism of the Serra Geral Formation (Marques *et al.*, 2005 e Ernesto *et al.*, 2002).

The continental intracratonic magmatism characterized by basaltic and rhyolitic rocks comprehends lava flows, dikes and sills and its formation covered approximately 5 Ma from 129 to 133 Ma. Magmatism covers two thirds (1,200,000 km²) of the extensive Paraná Basin in the states of Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina and Rio Grande do Sul, and extending also into Paraguay, Argentina and Uruguay (Fig. 1).

The geochemical characteristics of the magmatic province were initially evaluated by Bellieni *et al.* (1984), Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Piccirillo & Melfi (1988) and Peate *et al.* (1992). They suggested that the volcanic activity reflected the plume movement at the lithosphere base generating basic magmas in the deep basin of southwest São Paulo with ages near 137 Ma (Peate *et al.*, 1992) and acid magmas in the southern areas of the basin (127 Ma), both with tholeiitic affinity. Magmas in the northern area of the basin show $\text{TiO}_2 > 2 \text{ wt.}\%$, $\text{Ti/Y} > 350$ and high values of Ti, Sr, Fe, Mg than magmas in southern and southeastern basin and have chemical characteristics of low $\text{TiO}_2 < 2 \text{ wt.}\%$ and are poorer in Sr, La, P, and Ba.

This paper presents the geochemical results of 37 sills collected at the border of Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil intruded in pre-volcanic sediments in the states of Goiás, São Paulo, Paraná and Rio Grande do Sul and their comparison and interpretation.

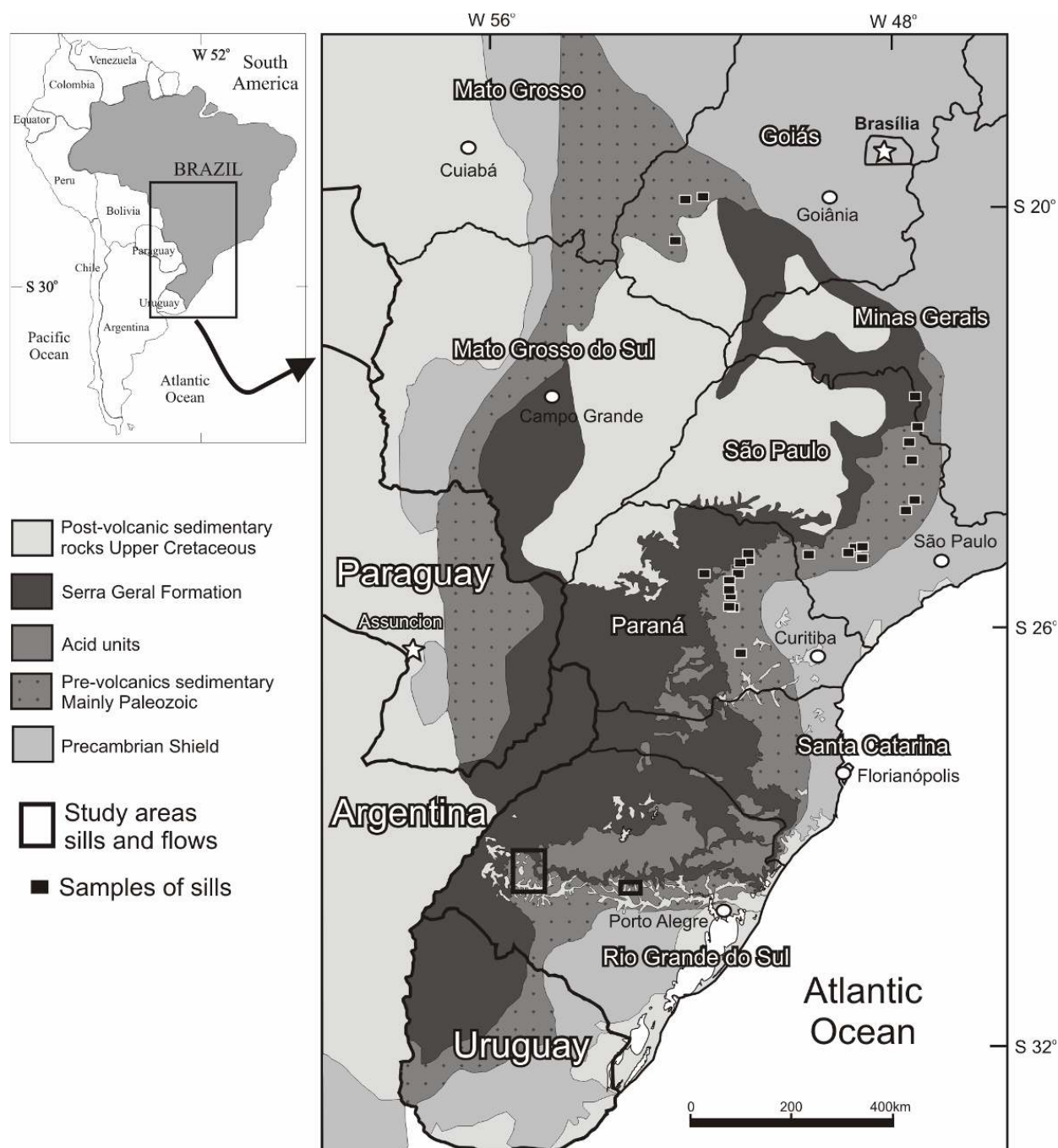


Figure 1 – Geological map showing the general rocks and distribution of sill samples of Paraná Basin in South America. Modified from Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Nardy *et al.* (2002) and Machado (2003).

2. Geological relationships

The sills constitute four groups based on their geographical distribution; Goiás sills occur in the northern border of the Paraná Basin, São Paulo and Paraná sills along the eastern border and Rio Grande do Sul in the southeastern border (Fig. 1).

The Rio Grande do Sul sills occur in two different areas, one in the western Alegrete region (Fig. 2) and one in Agudo in the center of the state (Fig. 3). The Alegrete sills (n=10) are intrusive in the Cretaceous Botucatu Formation of eolian

sandstones and pelitic rocks of Guará Formation of desert continental environment with river, aeolian and lacustrine deposits, both from the São Bento Group. The topographic elevation of these sills ranges from 80 to 210 m; lava flows occur on the northeastern portion of the area above 250 m. Some of the sills are well exposed in quarries and range from 3 to 30 m in thickness.

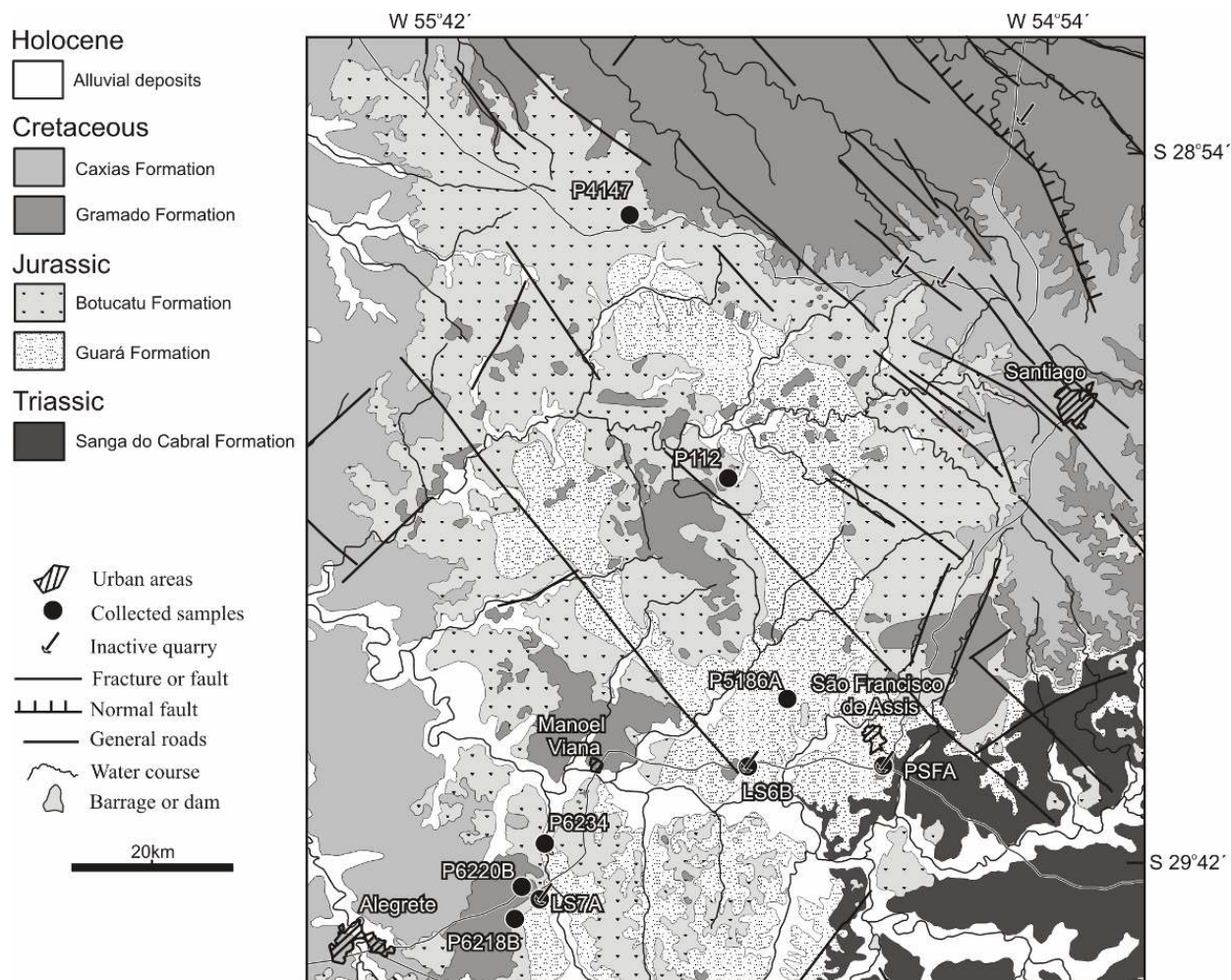


Figure 2 – Geological map of Santiago and Alegrete regions, western Rio Grande do Sul state. Samples of sills and flows (black dots). Modified from Wildner *et al.* (2008).

The Agudo sills (Fig. 3) in the center of Rio Grande do Sul were sampled in two locations; they are intruded into sandstones and silt-sand claystone of Caturrita Formation and sandstones and pelitic rocks of Santa Maria Formation, both of continental environment with river and lake deposits of Rosário do Sul Group of Mid Triassic age. These sills are between 10 to 20 m thick. To the north of these sills we find a topographic elevation characterized by lava flows of Gramado and Caxias Formation, similar to Santiago and Alegrete area.

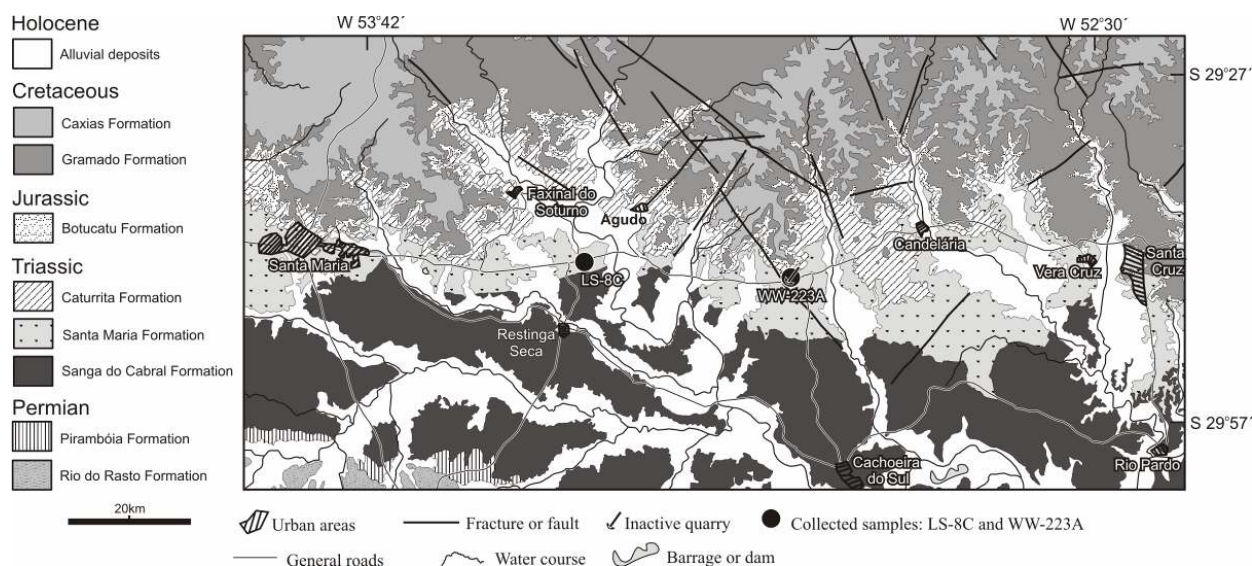


Figure 3 – Geological map of Agudo region, central Rio Grande do Sul state. Samples of sills (black dots). Modified from Wildner *et al.* (2008).

The Paraná sills are exposed along the eastern portion of the Paraná Basin, mostly in Paraná state (Fig. 1). These sills were intruded into Irati, Teresina, Serra Alta, Rio Bonito and Palermo Formations sedimentary rocks. In São Paulo, the sills occur between pre-volcanic sediments of Triassic and Permian age of marine, deltaic transition, lacustrine and aeolian environment (Fig. 1). The Goiás sills occur in the northern portion of the Paraná Basin (Fig. 1) and were intruded into sedimentary rocks of the Ponta Grossa Formation (Devonian), Aquidauana Formation sediments (Carboniferous-Permian) and Corumbataí Formation sediments (Permo-Triassic).

3. Analytical methods

Samples collected by the first author ($n=12$ sills) are from representative sills in the Alegrete region in western Rio Grande do Sul and in the Agudo region in the central part of the state. The other sill samples ($n=25$ sills) were collected during several field trips in Rio Grande do Sul state in 2005/2006 by CPRM (Geological Survey of Brazil) over the last five years (Fig. 1).

All samples in this study had major and trace elements analyzed by inductively coupled plasma-emission spectrometry (ICP-ES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) at *Acme Analytical Laboratories LTD* in Canada (Tables 1 and 2).

Table 1 – Bulk rock chemical composition of major (wt.%) and trace elements (ppm) data for sills (basaltic and basaltic andesite) in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil. Blank = not analyzed.

State	Rio Grande do Sul												São Paulo					
Sample	WW223A	LS6B	LS7A	LS8C	P112	P4147	P5186A	P6218B	P6220A	P6220B	P6234	PSFA	TM139	TM137	TM145	KN142	KN143	TM134
Type	Basaltic andesite												Basalt					
SiO ₂	54.76	52.63	55.68	53.93	56.83	55.73	56.74	52.75	52.64	52.59	57.00	52.88	54.28	53.25	52.76	51.58	50.52	50.93
Al ₂ O ₃	12.29	13.45	12.52	12.69	12.60	12.93	12.37	13.22	13.13	13.22	12.45	13.18	12.31	12.15	12.52	11.89	12.98	12.47
Fe ₂ O ₃	14.99	13.01	13.95	14.53	13.80	14.08	14.23	13.74	13.87	13.49	13.71	13.23	13.47	14.74	15.02	16.46	15.86	14.80
MnO	0.19	0.18	0.17	0.19	0.21	0.19	0.17	0.20	0.19	0.18	0.16	0.19	0.18	0.19	0.21	0.23	0.22	0.17
MgO	3.32	5.88	2.64	3.99	2.91	3.21	2.36	5.03	5.12	5.25	2.40	5.66	2.63	3.00	3.11	3.37	3.50	4.23
CaO	7.38	9.40	5.69	7.42	6.46	6.56	5.52	8.92	8.76	8.63	5.91	9.04	6.57	6.43	7.13	7.39	8.29	7.89
Na ₂ O	2.72	2.05	2.48	2.28	2.60	2.58	2.56	2.01	2.08	2.21	2.48	2.08	2.83	2.97	2.77	2.67	2.65	2.56
K ₂ O	1.15	1.12	2.69	1.90	2.16	2.24	2.78	1.01	0.93	1.53	2.56	1.32	2.06	1.95	1.80	1.63	1.44	1.44
TiO ₂	1.92	1.11	1.93	1.73	1.61	1.65	1.93	1.28	1.27	1.25	1.86	1.15	2.72	3.26	3.08	3.16	3.14	3.96
P ₂ O ₅	0.19	0.11	0.23	0.19	0.19	0.20	0.21	0.13	0.14	0.15	0.23	0.13	0.66	0.60	0.71	0.51	0.42	0.43
LOI	0.90	0.90	1.90	1.00	0.50	0.50	1.00	1.50	1.70	1.30	1.10	1.00	2.26	1.58	1.32	1.14	0.74	1.39
Total	99.82	99.86	99.89	99.86	99.87	99.88	99.88	99.81	99.84	99.81	99.86	99.87	99.96	100.13	100.42	100.03	99.75	100.27
MgO#	18.13	31.13	15.91	21.54	17.41	18.57	14.23	26.80	26.96	28.01	14.90	29.96	16.34	16.91	17.15	16.99	18.08	22.23
Sc	39	41	33	38	33	34	33	41	42	42	33	41	23	26	27	33	34	33
Ti	11520	6660	11580	10380	9660	9900	11580	7680	7620	7500	11160	6900	16320	19560	18480	18960	18840	23760
Ga	19.3	17.7	21.2	18.9	20.7	21.0	20.9	18.2	18.8	18.2	21.2	18.4	28.0	29.0	27.0	26.0	26.0	25.0
V	550	378	415	501	414	399	409	420	428	399	390	401	228	314	262	414	465	461
Ba	454.7	223.7	487.1	408.7	405.1	436.6	509.1	488.6	283.6	281.0	505.8	239.9	668.0	618.0	587.0	520.0	452.0	481.0
Sr	227.7	211.3	197.7	202.4	219.8	216.7	192.9	233.5	224.8	306.5	195.5	203.3	485.0	409.0	400.0	335.0	380.0	434.0
Rb	61.7	34.9	86.0	61.3	72.7	71.5	90.8	45.2	46.6	45.3	82.5	38.9	42.0	47.0	41.0	40.0	34.0	30.0
Zr	179.6	102.9	221.2	159.2	183.0	184.5	219.1	124.5	124.2	119.4	220.0	109.4	360.0	338.0	289.0	258.0	225.0	249.0
Ni	6.1	15.5	6.1	6.4	6.0	5.1	6.3	7.2	9.6	14.9	5.6	15.8	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	39.0
Co	47.8	52.8	41.9	46.6	43.6	41.3	41.8	52.3	51.3	50.2	40.2	53.9	31.0	35.0	35.0	47.0	42.0	43.0
Zn	51	32	87	45	52	63	78	28	38	39	65	33	109	102	108	125	121	89
Cu	140.7	143.4	87.5	95.9	40.8	49.6	77.5	113.7	142.1	203.2	67.7	110.2	157.0	168.0	76.0	222.0	285.0	136.0
Cr													<20	<20	<20	<20	<20	24
Nb	12.5	7.0	16.4	10.7	13.2	13.2	16.4	8.6	8.8	8.1	15.9	7.4	31.3	31.3	35.5	24.1	21.5	23.6
Y	32.4	20.7	37.7	29.3	34.7	32.8	36.9	48.6	26.6	24.6	37.2	22.0	53.4	50.3	51.5	51.5	42.0	39.3

MgO#=100*[MgO/(MgO+Fe₂O₃)]. Continued on next page.

Table 1 – Continued.

State	São Paulo				Paraná										Goiás				
Sample	KN141	TM140	KN148A	TM148	KN160	KN161	KN163	KN164	KN166	KN175	KN167B	KN169	KN170	KN171	KN172	TM102	TM105	TM107	TM122
Type	Basalt								Basaltic andesite		Basalt								
SiO ₂	50.02	51.45	51.13	51.16	52.14	51.96	52.02	51.35	53.78	52.17	52.04	52.06	51.69	51.67	51.48	48.86	50.18	48.63	51.12
Al ₂ O ₃	13.00	12.38	13.42	13.37	12.75	13.09	12.84	13.16	12.41	12.87	11.52	12.81	12.33	12.85	12.55	14.02	12.01	11.73	12.67
Fe ₂ O ₃	15.05	15.09	14.68	13.37	13.10	14.81	14.13	13.35	14.28	12.87	16.46	15.22	15.82	15.14	14.79	14.32	16.28	18.83	14.04
MnO	0.21	0.22	0.20	0.20	0.16	0.21	0.20	0.20	0.23	0.15	0.23	0.22	0.22	0.21	0.22	0.18	0.22	0.24	0.18
MgO	5.19	3.76	4.53	3.06	4.04	4.62	4.33	6.27	2.91	4.41	2.97	4.62	4.53	4.60	3.92	5.36	3.81	4.50	3.68
CaO	9.44	7.85	9.14	7.22	7.94	8.81	7.98	10.12	6.58	7.57	6.98	8.71	8.70	8.88	7.74	9.82	7.80	8.61	7.50
Na ₂ O	2.36	2.66	2.57	3.28	2.61	2.54	2.71	2.23	2.84	2.76	2.71	2.47	2.40	2.43	2.91	2.48	2.66	2.32	2.66
K ₂ O	1.07	1.58	1.01	1.80	1.63	0.99	1.52	0.83	1.76	1.85	1.73	0.99	0.98	0.95	1.52	0.86	1.42	0.92	1.93
TiO ₂	2.57	3.33	2.15	3.04	2.41	2.15	3.37	1.73	2.95	3.83	3.30	2.15	2.61	2.59	3.51	2.96	3.96	3.15	3.47
P ₂ O ₅	0.34	0.57	0.27	0.65	0.35	0.28	0.44	0.20	0.48	0.51	0.57	0.26	0.32	0.31	0.64	0.30	0.48	0.26	0.53
LOI	1.13	1.16	1.26	1.37	1.53	0.59	0.79	0.51	1.88	0.96	1.10	0.26	0.37	0.56	0.67	0.62	1.31	0.80	2.27
Total	100.37	100.06	100.36	98.52	98.66	100.04	100.32	99.95	100.10	99.95	99.61	99.78	99.97	100.20	99.95	99.80	100.12	99.99	100.06
MgO#	25.64	19.95	23.58	18.62	23.57	23.78	23.46	31.96	16.93	25.52	15.29	23.29	22.26	23.30	20.95	27.24	18.96	19.29	20.77
Sc	37	31	38	24	30	39	28	42	27	24	34	41	42	41	30	33	32	46	27
Ti	15420	19980	12900	18240	14460	12900	20220	10380	17700	22980	19800	12900	15660	15540	21060	17760	23760	18900	20820
Ga	24.0	26.0	24.0	26.0	23.0	24.0	24.0	18.0	24.0	26.0	23.0	22.0	22.0	22.0	25.0	25.0	26.0	24.0	25.0
V	481	332	428	238	359	377	402	378	231	317	257	409	432	420	346	581	445	910	379
Ba	377.0	543.0	326.0	570.0	544.0	356.0	502.0	265.0	588.0	593.0	536.0	306.0	282.0	272.0	520.0	329.0	464.0	332.0	614.0
Sr	371.0	472.0	324.0	462.0	385.0	302.0	470.0	245.0	390.0	696.0	300.0	234.0	221.0	230.0	462.0	480.0	460.0	257.0	506.0
Rb	23.0	36.0	23.0	38.0	61.0	25.0	32.0	17.0	40.0	43.0	44.0	24.0	21.0	21.0	34.0	17.0	29.0	23.0	51.0
Zr	176.0	255.0	170.0	268.0	283.0	174.0	262.0	137.0	310.0	306.0	282.0	187.0	210.0	206.0	263.0	151.0	260.0	160.0	274.0
Ni	34.0	<1.0	25.0	<1.0	20.0	20.0	29.0	49.0	<1.0	45.0	<1.0	18.0	20.0	16.0	<1.0	55.0	<1.0	36.0	29.0
Co	49.0	41.0	48.0	31.0	33.0	48.0	32.0	40.0	30.0	40.0	35.0	43.0	42.0	42.0	37.0	48.0	41.0	56.0	37.0
Zn	99	100	104	99	109	102	105	91	134	98	121	102	111	105	120	93	125	119	107
Cu	202.0	87.0	231.0	16.0	247.0	208.0	63.0	167.0	65.0	149.0	260.0	197.0	245.0	229.0	62.0	102.0	262.0	232.0	153.0
Cr	95	<20	76	<20	79	51	39	131	<20	60	<20	51	37	47	<20	106	<20	<20	27
Nb	18.9	26.5	16.0	29.9	20.4	15.5	20.1	11.2	25.3	26.8	24.2	17.0	17.1	16.6	23.8	23.0	26.8	15.5	24.0
Y	34.6	45.6	37.5	43.6	34.5	36.8	38.1	30.5	60.3	39.6	54.2	40.0	46.5	45.0	44.3	25.8	41.4	38.3	39.7

MgO#=100*[MgO/(MgO+Fe₂O₃)].

Table 2 – Trace elements contents and REE abundances (ppm) of representative sills (basaltic and andesite basalts) of Paraná Basin, South America. Blank = not analyzed.

State	Rio Grande do Sul												São Paulo					
Sample	WW223A	LS6B	LS7A	LS8C	P112	P4147	P5186A	P6218B	P6220A	P6220B	P6234	PSFA	TM139	TM137	TM145	KN142	KN143	TM134
Type	Basaltic andesite															Basalt		
La	23.50	12.30	28.70	20.90	23.80	23.90	27.90	19.90	16.30	14.00	28.90	13.40	52.54	50.64	45.95	35.22	30.77	33.42
Ce	53.00	27.70	65.60	47.10	53.30	53.50	62.70	36.10	34.40	32.70	62.90	30.60	110.90	107.23	95.64	76.00	66.73	71.85
Pr	6.87	3.70	8.24	6.07	6.93	6.95	8.15	5.55	4.81	4.31	8.23	4.00	14.03	13.64	11.99	9.08	8.03	9.06
Nd	28.80	16.00	32.80	24.90	28.50	28.20	34.70	24.90	20.40	18.60	34.00	16.40	60.48	57.20	50.97	39.96	34.83	40.02
Sm	6.32	3.83	7.30	5.54	6.37	6.38	7.49	5.96	4.81	4.36	7.43	4.05	12.80	12.21	11.07	8.95	7.68	9.05
Eu	1.55	1.12	1.73	1.38	1.61	1.61	1.68	1.72	1.33	1.22	1.71	1.15	3.95	3.89	3.48	2.90	2.60	2.87
Gd	6.25	3.85	7.15	5.47	6.19	6.12	7.09	7.10	5.04	4.42	7.21	4.10	12.44	11.91	11.04	9.52	8.10	8.76
Tb	1.10	0.71	1.26	0.99	1.11	1.09	1.25	1.24	0.88	0.80	1.26	0.73	1.90	1.84	1.73	1.59	1.29	1.38
Dy	6.09	3.96	7.02	5.62	6.09	6.06	6.97	7.16	4.94	4.63	7.09	4.07	10.09	9.70	9.33	9.04	7.25	7.50
Ho	1.13	0.75	1.36	1.06	1.19	1.14	1.36	1.46	0.93	0.87	1.34	0.81	1.85	1.74	1.72	1.77	1.43	1.40
Er	3.2	2.12	3.76	3.00	3.39	3.17	3.79	4.12	2.70	2.46	3.73	2.20	5.29	5.02	5.13	5.34	4.37	4.15
Tm	0.45	0.29	0.53	0.41	0.48	0.47	0.54	0.57	0.38	0.36	0.54	0.32	0.72	0.68	0.71	0.75	0.62	0.57
Yb	3.12	2.11	3.63	2.75	3.15	3.04	3.70	3.79	2.45	2.41	3.57	2.24	4.44	4.21	4.28	4.65	3.80	3.40
Lu	0.44	0.31	0.53	0.40	0.47	0.45	0.54	0.57	0.36	0.34	0.52	0.32	0.58	0.57	0.58	0.67	0.55	0.47
Hf	4.8	2.8	6.4	4.4	5.0	5.3	6.1	3.5	3.8	3.4	6.1	3.0	9.4	8.9	7.3	6.6	5.8	6.7
Ta	0.70	0.40	0.90	0.60	0.70	0.70	0.90	0.50	0.50	0.50	0.90	0.40	2.00	1.99	1.81	1.57	1.41	1.58
Pb	1.4	2.2	3.3	2.4	2.2	2.9	3.2	3.1	2.3	2.0	2.8	2.5	19.0	6.0	19.0	8.0	7.0	23.0
Th	7.7	3.6	9.5	6.5	8.0	7.3	10.2	4.5	5.2	3.9	9.8	4.0	4.57	4.21	3.88	4.4	3.6	3.10
U	1.5	0.9	1.9	1.4	1.7	1.7	1.9	1.1	1.0	1.1	1.9	1.0	0.93	0.85	0.79	0.92	0.77	0.65

Continued on next page.

Table 2 – Continued.

State	São Paulo				Paraná										Goiás				
Sample	KN141	TM140	KN148A	TM148	KN160	KN161	KN163	KN164	KN166	KN175	KN167B	KN169	KN170	KN171	KN172	TM102	TM105	TM107	TM122
Type	Basalt								Basaltic andesite		Basalt								
La	23.98	40.76	20.97	43.47	39.04	22.13	33.57	16.85	40.71	44.48	41.00	23.92	24.13	23.88	38.58	24.98	38.34	20.98	40.97
Ce	52.77	85.12	45.85	90.09	78.89	48.40	74.85	36.46	88.64	96.72	88.40	51.23	53.94	52.87	85.10	53.49	81.02	44.55	88.78
Pr	6.30	10.81	5.49	11.34	8.88	5.84	9.23	4.43	10.75	11.61	10.58	6.17	6.64	6.59	10.38	6.64	10.07	5.58	11.13
Nd	27.50	45.79	24.01	46.94	35.96	25.24	41.50	19.39	47.50	50.06	45.56	26.69	29.95	29.59	46.08	28.99	43.52	24.98	47.43
Sm	6.05	9.91	5.71	9.86	7.46	5.73	9.24	4.66	10.77	10.97	10.16	6.42	7.40	7.29	10.08	6.43	9.54	5.97	10.36
Eu	2.07	3.21	1.90	3.26	2.43	1.94	3.03	1.62	3.51	3.53	3.24	2.08	2.42	2.39	3.42	2.26	3.19	1.95	3.25
Gd	6.37	9.89	6.19	9.89	7.45	6.04	9.19	5.23	11.71	10.85	10.92	7.36	8.70	8.28	10.28	6.11	9.18	6.40	9.83
Tb	1.02	1.58	1.09	1.53	1.17	1.02	1.42	0.91	1.87	1.58	1.76	1.25	1.46	1.44	1.57	0.95	1.44	1.13	1.47
Dy	5.85	8.41	6.15	8.20	6.32	5.91	7.66	5.47	10.47	8.00	9.93	7.19	8.33	8.22	8.36	5.16	7.83	6.65	7.87
Ho	1.17	1.59	1.20	1.52	1.15	1.15	1.39	1.06	2.04	1.40	1.93	1.44	1.62	1.62	1.51	0.94	1.45	1.31	1.44
Er	3.44	4.62	3.74	4.40	3.46	3.58	4.09	3.29	6.19	3.98	5.91	4.41	5.02	4.94	4.41	2.78	4.29	4.00	4.28
Tm	0.49	0.63	0.53	0.61	0.46	0.51	0.53	0.47	0.87	0.51	0.84	0.64	0.74	0.70	0.59	0.36	0.58	0.60	0.54
Yb	3.05	3.82	3.27	3.64	2.83	3.21	3.23	2.86	5.26	2.99	5.09	3.96	4.42	4.30	3.63	2.22	3.49	3.60	3.39
Lu	0.43	0.53	0.47	0.51	0.39	0.47	0.44	0.41	0.75	0.40	0.73	0.55	0.63	0.62	0.49	0.30	0.47	0.52	0.46
Hf	4.6	6.7	4.3	7.1	6.6	4.4	7.1	3.7	8.2	7.9	7.5	5.2	5.6	5.5	6.6	4.3	6.9	4.5	7.5
Ta	1.08	1.61	0.88	1.86	1.28	0.91	1.63	0.71	1.76	1.89	1.68	1.00	1.04	1.02	1.63	1.04	1.76	0.91	1.88
Pb	<3.0	18.0	3.0	<3.0	6.0	13.0	9.0	11.0	15.0	10.0	10.0	5.0	8.0	15.0	16.0	9.0	13.0	9.0	13.0
Th	2.7	3.44	2.5	3.66	8.1	2.4	3.4	1.9	4.2	4.2	4.8	2.6	2.3	2.3	3.3	2.00	3.40	2.25	5.07
U	0.56	0.69	0.47	0.74	1.53	0.47	0.73	0.36	0.87	0.91	0.98	0.49	0.46	0.46	0.67	0.41	0.71	0.44	1.25

Analysis by ICP-MS and ICP-ES *Acme Analytical Laboratories LTD.* in Canada.

Studies were concentrated on 37 samples of sills. Petrographic analyses of thin sections preceded intense investigation of feldspar, clinopyroxene and opaque minerals at the Institut für Mineralogie und Kristallchemie of the Universität Stuttgart in Germany. Polished thin sections were coated with a very thin carbon film and analyzed with a CAMEXA SX-100 electron microprobe, equipped with five high-resolution wavelength-dispersive (WDS) and one low-resolution energy-dispersive spectrometers (EDS). Analytical conditions for silicate and glass included a focused beam (beam diameter 1 μm), Faraday current of 15 nA with an acceleration voltage of 15 kV. Spectrometer SP1 – TAP (Al and Si), SP2 – LLIF (Fe, Ni and V), SP3 – LPET (Ti, Cr and Mn), SP4 – TAP (Na and Mg) and SP5 – PET (K and Ca) and calibration standards were: Oliv_J19 for Si; Corundum for Al; Fe_2O_3 for Fe; NiO for Ni; V for V; Rutile for Ti; Cr_2O_3 for Cr; Rhodochrosite for Mn; Albite for Na; Oliv_J19 for Mg; Orthoclase for K and Diopside for Ca. Counting times were 20 s on the peak for all these elements except Na with 10 s and background counting time was 20 s for Al, Si and Fe, 10 s for Ni, V, Ti, Cr, Mn, Mg, K and Ca and 5 s for Na on each side of the background.

Over 400 back-scattered electron images were acquired from the 37 samples with the CAMECA SX-100 in the same laboratory. The images were acquired at 15 kV and 15 nA, varying the brightness, gamma and contrast to accentuate the textures in individual crystals.

4. Petrography and mineralogy

Petrographic features and mineral chemistry of sills of Serra Geral Formation are summarized below. In general, the analyzed sills have a primary mineralogy which includes phenocrysts and microphenocrysts of plagioclase, clinopyroxene and opaque minerals, with accessory apatite; minor strongly altered olivine was found in only one sample. The secondary mineralogy is mostly clay minerals and calcite. The presence of chalcopyrite and native copper is common in the sills. The final residue of crystallization includes quartz immersed in volcanic glass. Small microfractures are observed in all crystals of plagioclase and clinopyroxene.

4.1. Alegrete sills, Rio Grande do Sul state

In this region, the 12 sills samples have color from gray to dark gray. Textures are aphanitic to phaneritic, microcrystalline and cryptocrystalline. Holocrystalline (80-95 %), equigranular (P5186A) to inequigranular and seriate textures are common. The most common texture is intersertal, dominated by 27-48 % plagioclase phenocrysts and microphenocrysts (An_{22-83}), 10-25 % clinopyroxene (augite > pigeonite) and 5-12 % opaque minerals; some

samples have small crystals of native copper. The sizes of phenocrysts are variable, clinopyroxene up to 2.2 mm, plagioclase up to 2.6 mm and Fe-Ti oxides up to 1 mm. Micrographic and interstitial textures are also common. Apatite is a common accessory. Some carbonate is present in one sample (P112, Fig. 4A). Minor secondary phases are present in all samples as brown clay and Fe oxyhydroxide, the alteration products of the groundmass. Some plagioclase crystals are cut by veins filled with cryptocrystalline clays similar to the matrix, whereas core zones are replaced by clay minerals. Clinopyroxene crystals have oxidized microfractures and fractures. Opaque rims on clinopyroxene are probably due to magnetite formation by iron oxidation.

4.2. *Agudo sills, Rio Grande do Sul state*

Samples WW223A and LS8C were collected from two sills. They are gray to dark gray, phaneritic and medium-grained. Euhedral, inequigranular plagioclase (7-47 %, An₃₅₋₇₄) is up to 2.5 mm in size and the subhedral, inequigranular clinopyroxene (2-30 %) is up to 1.6 mm. Intersertal (Fig. 4B), micrographic and spherulitic textures are common. Fe-Ti oxides are approximately (2-5 %) 1.5 mm in size, and some small crystals of chalcopyrite and bornite are also present. Apatite and interstitial quartz are common accessories. Alteration products are present in the groundmass as brownish clay minerals and Fe oxyhydroxides.

4.3. *Paraná state sills*

A total of 11 sill samples from Paraná state were selected for this study. The samples are gray to grayish brown and phaneritic, medium-grained and coarse-grained (KN167B and KN171) and aphanitic microcrystalline and cryptocrystalline (KN163). Micrographic and spherulitic textures are present, and also poikilitic plagioclase and clinopyroxene (Fig. 4D). Inequigranular and seriate textures are seen in plagioclase and clinopyroxene. The size of clinopyroxene and plagioclase phenocrysts are ~10 mm and Fe-Ti oxides ~4 mm. Intergranular texture is dominated by 30-50 % plagioclase (An₉₋₆₄), 9-27 % clinopyroxene (augite > pigeonite) and 3-14 % Ti-magnetite and ilmenite with some crystals of chalcopyrite, pyrite and native copper (KN160). Slight zonation is present in chalcopyrite and pyrite (Fig. 4C) which have patches of bornite, bravoite and carrollite. Apatite is a common accessory, few carbonate crystals (KN163) also occur. Groundmass is replaced by brown clay minerals and Fe oxyhydroxides. The core of some clinopyroxene and plagioclase crystals is replaced by clay minerals and cut by veins filled with cryptocrystalline minerals. Oxidized opaque minerals are present.

4.4. São Paulo state sills

Ten sill samples from the state of São Paulo were studied. They vary in color from gray to grayish brown and have phaneritic, medium to coarse-grained (KN142) texture. Plagioclase and clinopyroxene are inequigranular and seriate (TM140 and TM145). Sizes of crystals: clinopyroxene ~7 mm, plagioclase ~11 mm and Fe-Ti oxides ~4.5 mm. Intergranular texture is dominated by 18-51 % plagioclase (An₁₋₆₉), 8-36 % clinopyroxene (augite > pigeonite), 3-23 % opaque minerals are mostly Ti-magnetite and ilmenite, but crystals of native copper (TM134), chalcopyrite and pyrite also occur. Small patches of chalcopyrite with bravoite, bornite and sphalerite (TM148) are present. Rare small olivine microphenocrysts (KN141) occur. Apatite is a common accessory, and carbonate crystals (KN148A) are alteration products. Interstitial (KN143, TM140) and granophyric quartz (TM140) are common. Intersertal, spherulitic and granophyric (Fig. 4F) textures are common; plagioclase, clinopyroxene and opaque minerals are poikilitic (Fig. 4E). A second alteration stage resulted in the generation of fractures in plagioclase and their filling with clay minerals, and some crystals of plagioclase are replaced by clay minerals. Clinopyroxene is commonly fractured and oxidized. The groundmass was altered to brown clay and Fe oxyhydroxide. Opaque minerals were also oxidized.

4.5. Goiás state sills

Four representative sill samples were collected in the state of Goiás. They are gray in color, phaneritic, medium-grained and coarse-grained; some are aphanitic, microcrystalline and cryptocrystalline (TM107). Inequigranular plagioclase and clinopyroxene have seriate texture. Clinopyroxene is ~9 mm large, plagioclase ~5.2 mm and Fe-Ti oxides ~2.7 mm. Intergranular texture (Fig. 4G) is dominated by 28-51 % plagioclase (An₄₋₆₃), 11-35 % clinopyroxene (augite > pigeonite) and 4.5-14 % opaque minerals, and crystals of chalcopyrite, native copper (TM122) and some pyrite are common. Some patches of chalcopyrite have bravoite (TM102). Apatite is a common accessory and some crystals of carbonate indicate alteration (TM105, TM107). Micrographic, granophyric and poikilitic textures of plagioclase, clinopyroxene and opaque minerals (TM122) are common. Fractures in plagioclase contain clay minerals. Clinopyroxene is fractured and oxidized. The groundmass is replaced by brown clay and Fe oxyhydroxides. Opaque minerals are rimmed by Fe oxidation products.

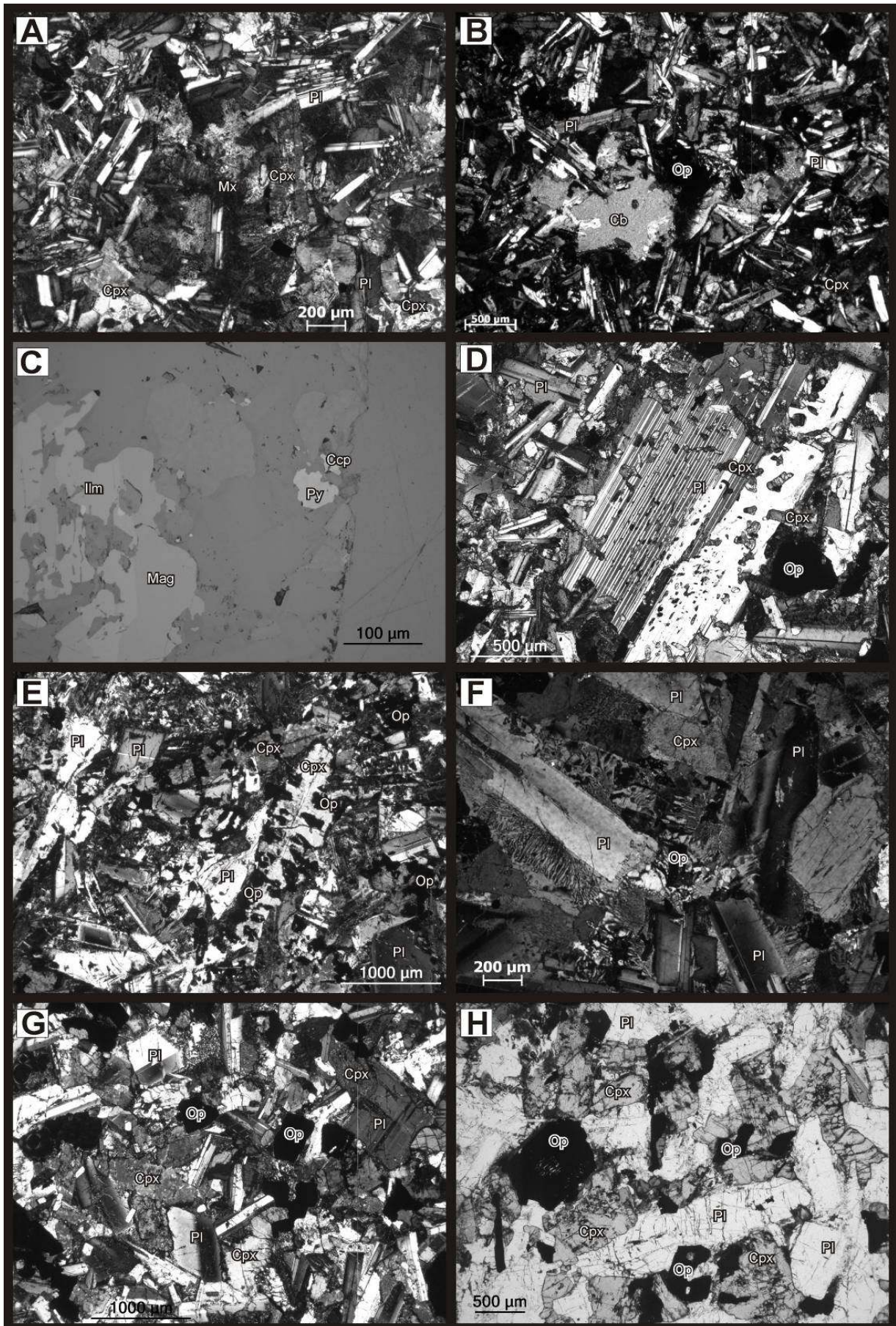


Figure 4 – Textural aspects of the sills from southeastern and northern border of Paraná Basin. (A) basaltic andesite sill with carbonate grain sample (P112), cross-polarized light and (B) intersertal texture of a basaltic andesite sample from a sill (LS8C), Rio Grande do Sul state, XPL. (C) Small grain of chalcopyrite and pyrite near of illmenite grain, reflective light and (D) poikilitic texture show an plagioclase grain with inclusions of small crystals of clinopyroxene (KN163), Paraná state, XPL. (E) poikilitic texture shows a clinopyroxene crystal with opaque minerals (TM137), XPL, and (F) granophyric texture around the plagioclase grain Paulo state, XPL. (G) intergranular texture (TM107), XPL and (H) secondary mineral oxidation around some opaque minerals (TM105), Goiás state, plane-polarized light. Caption: Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks (Pl=plagioclase, Cpx, clinopyroxene, Op=opaque minerals, Mag=magnetite, Ilm=illmenite, Py=pyrite, Ccp=chalcopyrite, Cb=carbonate and Mx=matrix).

5. Chemical classification of sills

The analyses of 37 samples of sills from the southeastern and northern border of the Paraná Basin (Tables 1 and 2) show a large areal and compositional spread. Previous geochemical studies (Peate, 1992) observed a wide compositional range.

The investigated samples are basaltic andesites and basalts (TAS diagram, Le Bas *et al.*, 1986) (Fig. 5). Samples from São Paulo and Paraná states are basalts and basaltic andesites with 50-54 wt.% SiO₂ and 3-5 wt.% Na₂O + K₂O. Samples from Goiás state are all basalts with 48-51 wt.% SiO₂ and 3-4.5 wt.% Na₂O + K₂O and all samples from Rio Grande do Sul state are basaltic andesites with 52-57 wt.% SiO₂ and 3-5.5 wt.% Na₂O + K₂O. In the AFM diagram of Irvine & Baragar (1971), A=(Na₂O+K₂O), F=(FeO_{total}) and M=(MgO) in wt.%, a strong iron enrichment is seen and all samples; they plot in the tholeiitic field (Fig. 6).

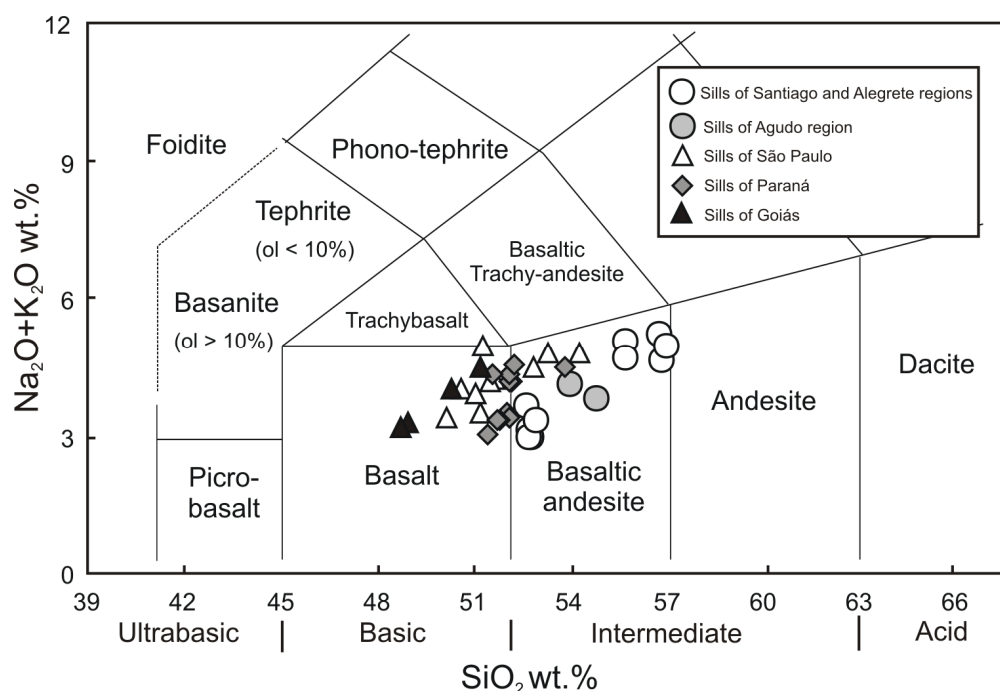


Figure 5 – TAS Diagram made by Zanettin (1984), modified from Le Bas *et al.* (1986) comparing the sills of São Paulo, Paraná and Goiás states with sills from Rio Grande do Sul state.

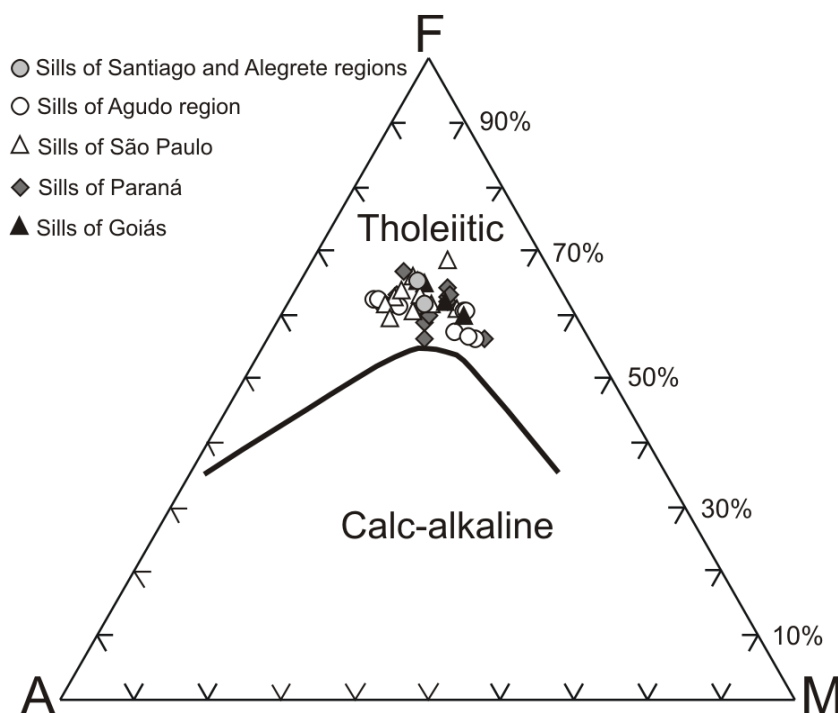


Figure 6 – AFM Diagram according to Irvine & Baragar (1971): A=(Na₂O+K₂O), F=(FeO_{total}) and M=(MgO) in wt.%. Comparison of the sills of São Paulo, Paraná and Goiás states with sills from Rio Grande do Sul state.

Peate (1992) classified magmas of Serra Geral Group in the Paraná Basin on the basis of TiO₂ and Sr into two different types. A low-Ti (TiO₂ ≤ 2 wt.%) and a high-Ti (TiO₂ ≥ 2 wt.%) type were described. These compositions are illustrated on a plot of Sr versus TiO₂ (Fig. 7). The sills of Rio Grande do Sul are compositionally from the Gramado and Esmeralda types (low-Ti, TiO₂ ≤ 2 wt.%) and the other sills are Ribeira, Paranapanema and Pitanga types. Only one sample from Goiás state is Urubici type (high-Ti, TiO₂ ≥ 2 wt.%).

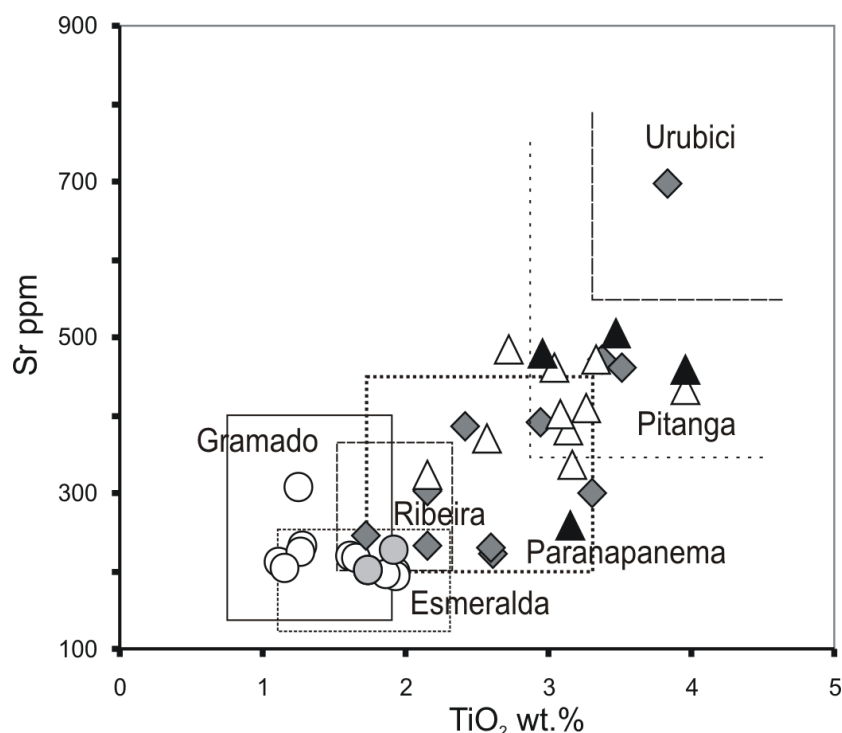


Figure 7 – Sr vs. TiO₂ plot for distinguishing the Paraná magma types (Peate *et al.*, 1992). Black triangle: sills of Goiás; white triangle: sills of São Paulo; gray lozenge: sills of Paraná; gray circle: sills of Agudo region and white circle: sills of Santiago and Alegrete regions of Rio Grande do Sul.

Some distinctions between low-Ti and high-Ti types are also observed in Harker diagrams of major, trace elements and HFSE. A positive correlation with SiO₂ is observed for K₂O, Zr, Y, Nb, Th and Ba (Fig. 8), whereas a negative correlation is seen with MgO. Two main groups are distinguished in the studied sills: (1) sills from Rio Grande do Sul state and (2) sills from Paraná, São Paulo and Goiás states, as observed in TiO₂, P₂O₅, MgO, Zr, Y, and Nb contents. The diagram SiO₂ vs. K₂O links all samples with their respective states. Diagrams of MgO, TiO₂, K₂O, P₂O₅, Zr, Nb and Y vs. SiO₂ set boundaries between low-Ti sills from analogue high-Ti sills. Harker diagrams show the bimodal compositions of the rocks, namely SiO₂ content of the more felsic and more differentiated rocks between 52.64-57.00 wt.% in the Rio Grande do Sul sills and SiO₂ between 48.63-51.12 wt.% in the Paraná, São Paulo and Goiás sills.

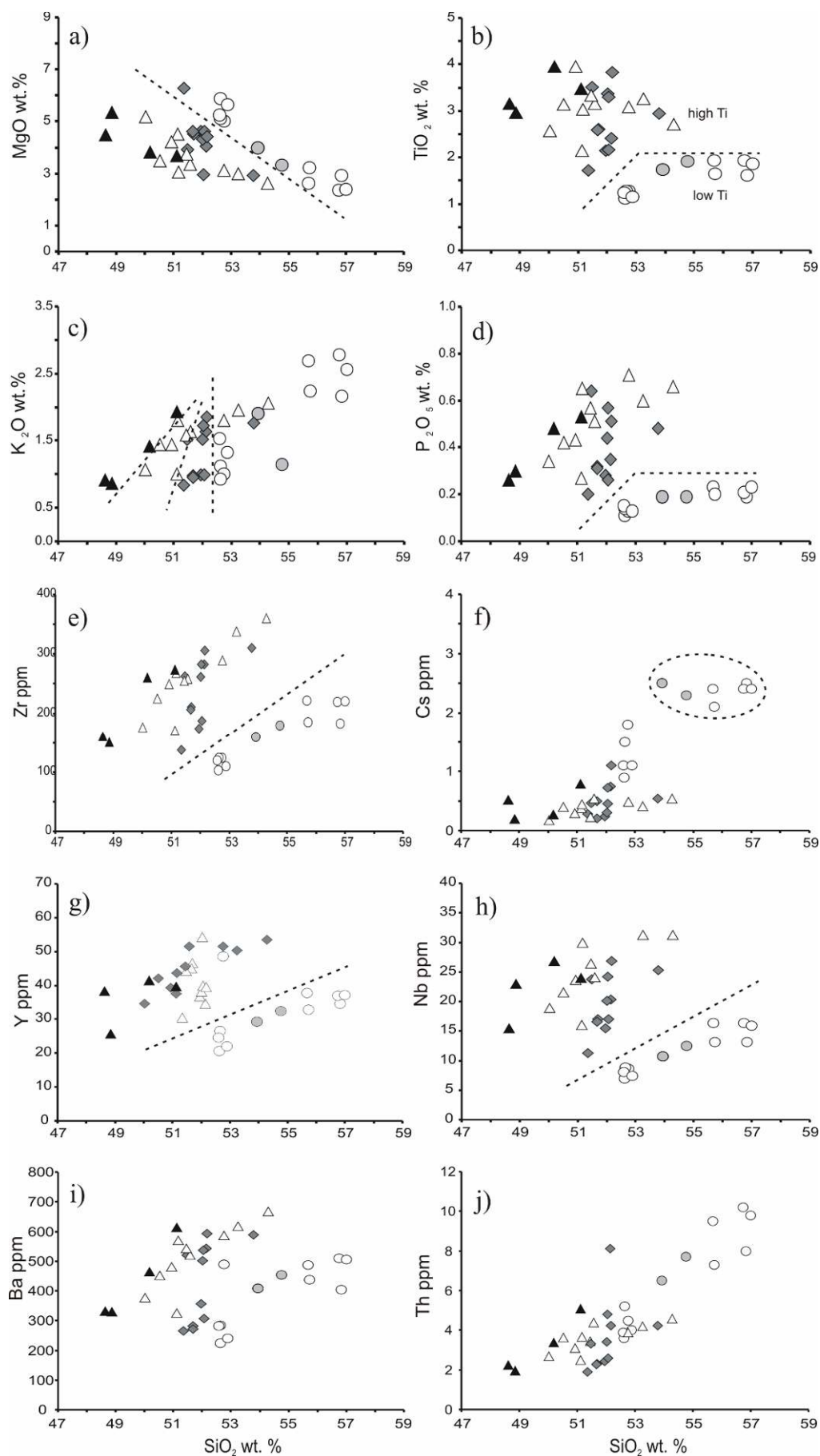


Figure 8 – Harker diagrams of MgO, TiO₂, K₂O, P₂O₅, Zr, Cs, Y, Nb, Ba and Th vs. SiO₂ wt.% for sills samples from the Paraná Basin. Black triangle: sills of Goiás; white triangle: sills of São Paulo; gray lozenge: sills of Paraná; gray circle: sills of Agudo region and white circle: sills of Santiago and Alegrete regions of Rio Grande do Sul. The dashed line delineates the field among the different states.

In figure 9, binary diagrams show positive correlation between $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs. TiO_2 , Th vs. TiO_2 , and Nb/Y vs. Rb/Y. A positive correlation is seen between Zn vs. P_2O_5 in Rio Grande do Sul sills and little correlation in the other sills. Negative correlation is observed in CaO and Al_2O_3 vs. TiO_2 . The diagram $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs. TiO_2 displays the characteristic composition of the sills from Rio Grande do Sul, so the sills can be classified as southern type, located between Santiago and Alegrete.

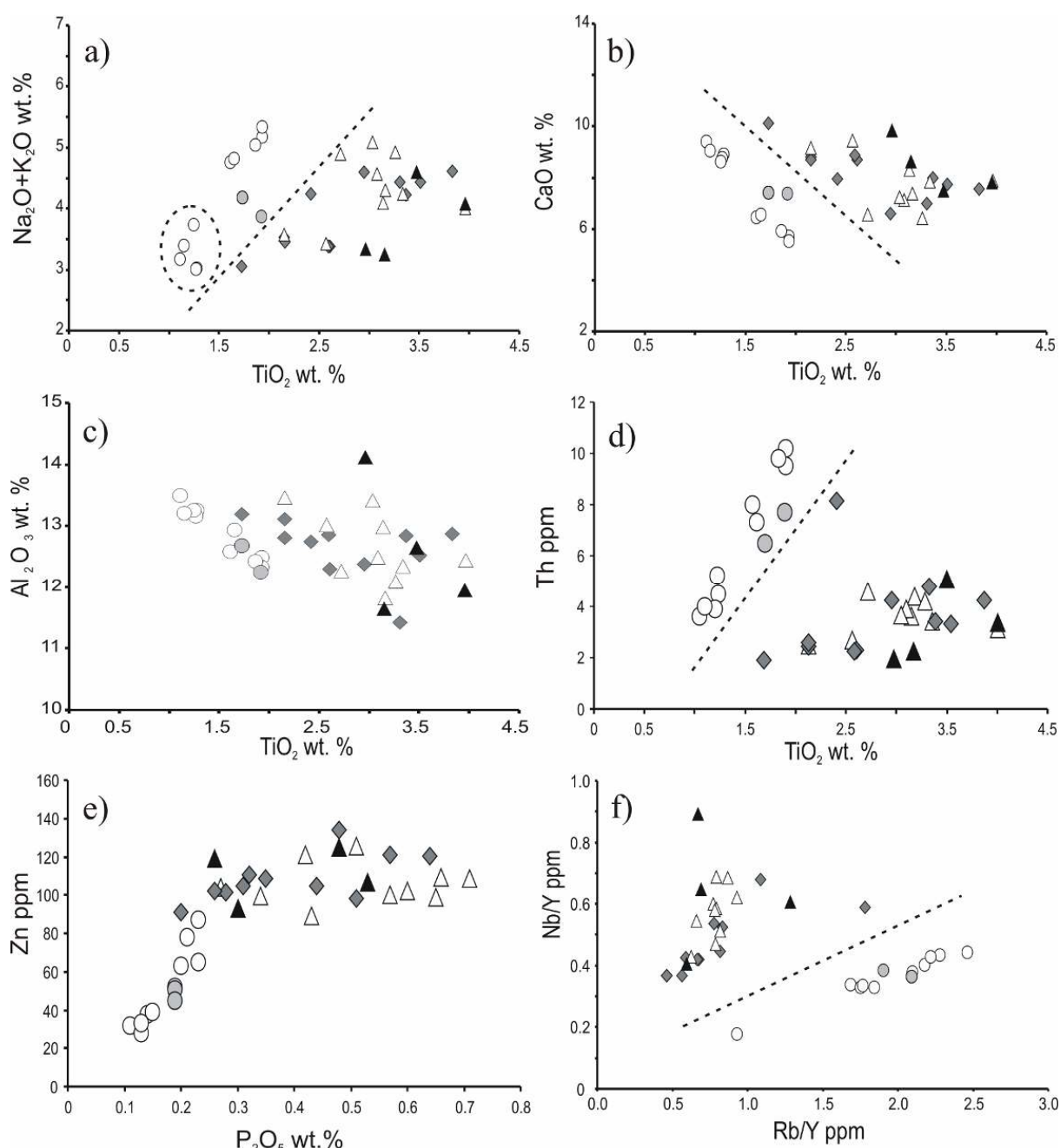


Figure 9 – Titanium oxide vs. alkali wt.% and CaO wt.%, Al_2O_3 wt.% and Th ppm. Zr ppm versus P_2O_5 wt.% and Nb/Y ppm versus Rb/Y ppm for bulk rock of Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo and Goiás samples. Black triangle: sills of Goiás; white triangle: sills of São Paulo; gray lozenge: sills of Paraná; gray circle: sills of Agudo region and white circle: sills of Santiago and Alegrete regions of Rio Grande do Sul. The dashed line delineates the field among the different states and circle dashed separated the sills of Alegrete to Santiago regions.

The magnesium-iron ratio $MgO\# = 100 * [MgO / (MgO + FeO)]$ (Oskarsson *et al.*, 1982) is an index of crystal fractionation; linear trends are expected for typical differentiation series. Positive correlation is seen between Al_2O_3 and CaO vs. $MgO\#$ and MgO. Negative correlation is present between P_2O_5 , TiO_2 and Rb, Nb, Cs, Th, Y and Zr vs. MgO and $MgO\#$. The dashed lines show the composition of the group of sills from Rio Grande do Sul compared to sills from the other states (Fig. 10).

In general, sills of Rio Grande do Sul state have low values for Ta and Nb and positive anomalies for Cs. However, the sills of Paraná state show high values of Ba, La, Ce, Pr, Nd and Nb when comparing with the other samples. São Paulo has one sample with positive anomalies of Cs.

The correlation between major and trace elements follows trends that are expected from normal fractionation of basaltic andesite and basaltic liquids. Negative and positive correlation in Rio Grande do Sul sills samples are identified by oxide and their respective values: SiO_2 vs. Be, Ga, Ce, Rb, Zr, Nb, Hf, La, Pr and Th. Al_2O_3 vs. MgO and CaO. Fe_2O_3 vs. V. MgO vs. CaO, Co and Sc. Na_2O vs. TiO_2 and P_2O_5 . K_2O vs. P_2O_5 , Hf, Ga, Zr, Ta, Nb, Ce, Pr. TiO_2 vs. Ga, Rb, La, Zr, Ce, Ta, Nb, Pr, Nd, Cs, Th, U and Zn. P_2O_5 vs. Rb, Zr, Nb, Ta and U. And negative correlations as: SiO_2 vs. MgO, CaO, Co and Sc. Al_2O_3 vs. TiO_2 , P_2O_5 , Ta, Rb, Zr, Nb, Ce, Pr, Nd, La, Sm, U and Th. MgO vs. K_2O , Zn, TiO_2 , Sm, Hf, Ga, Tb, Rb, Zr, Nb, Ce, Pr, La, Nd, Ta. CaO vs. K_2O , TiO_2 , U, Zn, Ga, Pr, Rb, Zr, Nb, Ce, La, Nd, Ta, Sm, Hf and Th. K_2O vs. Co and Sc. TiO_2 vs. Co and Sc. P_2O_5 vs. Co.

Since most studied sills samples are from Paraná, São Paulo and Goiás states, the correlations tend to numbers closer to zero, however some positive correlations were identified: SiO_2 vs. Rb, MgO vs. CaO, K_2O vs. Rb, TiO_2 vs. P_2O_5 , Ga, Eu, P_2O_5 vs. Ga, Zr, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Ta, Gd and Hf. And negative correlations as: MgO vs. K_2O , CaO vs. K_2O .

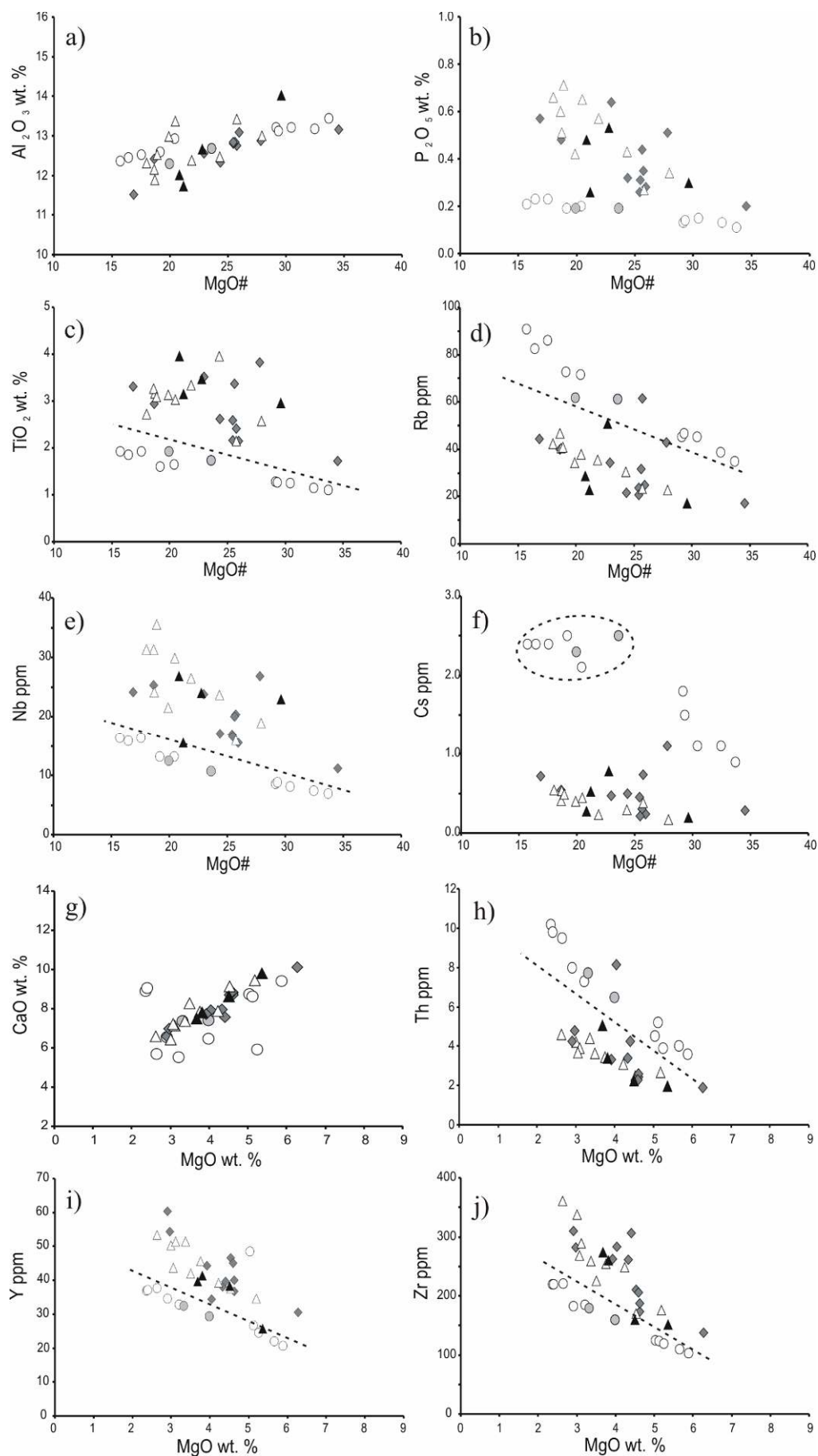


Figure 10 – Selected oxide (wt.%), and trace elements (ppm) vs. MgO# and MgO wt.% diagrams. $MgO\# = 100 * [MgO / (MgO + FeO)]$. Black triangle: sills of Goiás; white triangle: sills of São Paulo; gray lozenge: sills of Paraná; gray circle: sills of Agudo region and white circle: sills of Santiago and Alegrete regions of Rio Grande do Sul. The dashed line delineates the field among the different states and circle dashed separated the sills of Alegrete to Santiago regions.

Chondrite-normalized trace and rare earth element spidergram (Fig. 11a) show REE enrichment as well as LREE higher than HREE. The spidergram shows that Sc, Y and Ba are similar in all sills. On the other hand, Sr, Zr, Nb, Hf, Ta, Pb and REE show identical values in sills from Rio Grande do Sul and are slightly higher than those from Paraná, São Paulo and Goiás. For Rb, Th and U, Rio Grande do Sul sills show similar or higher values in comparison to other states.

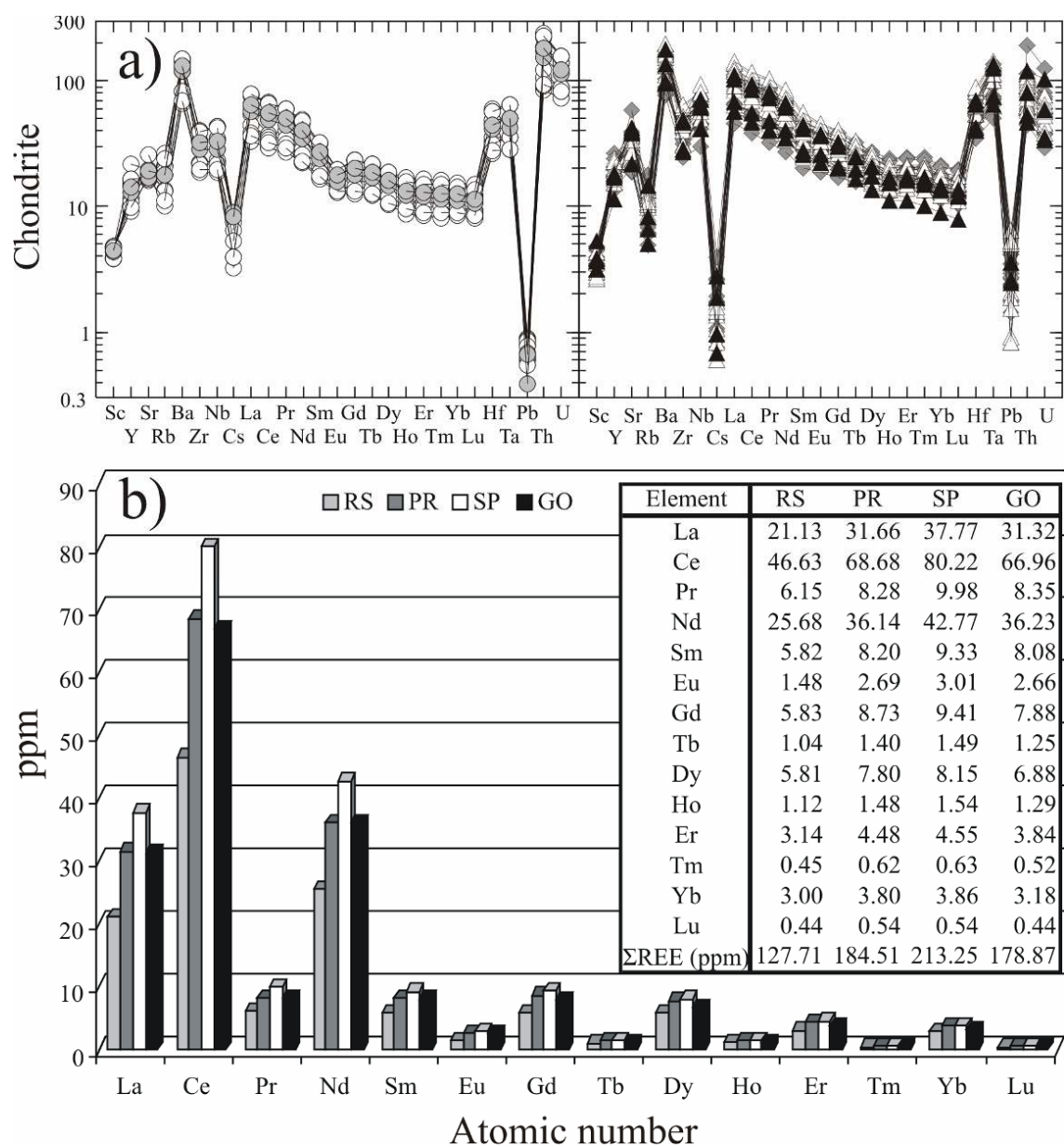


Figure 11 – a) Estimated Chondrite-normalized incompatible element patterns (spidergram) for the sill samples of Paraná Basin. Normalization values after Taylor and McLennan (1985). Black triangle: sills of Goiás; white triangle: sills of São Paulo; gray lozenge: sills of Paraná; gray circle: sills of Agudo region and white circle: sills of Santiago and Alegrete regions of Rio Grande do Sul. b) Total REE content from La to Lu.

The tectonic discrimination diagram (Fig. 12) based on the immobile HFS elements such as Th, Hf and Ta (Wood, 1980) shows the fields for the different magma types of Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo and Goiás sills.

Continental tholeiite sills from Rio Grande do Sul have less REE than other sills. São Paulo sills show the highest average content of Σ REE, followed by Paraná and Goiás (Fig. 11b). Negative anomalies for Eu and lower Σ REE values for Rio Grande do Sul sills are coherent, according to Formoso *et al.* (1989).

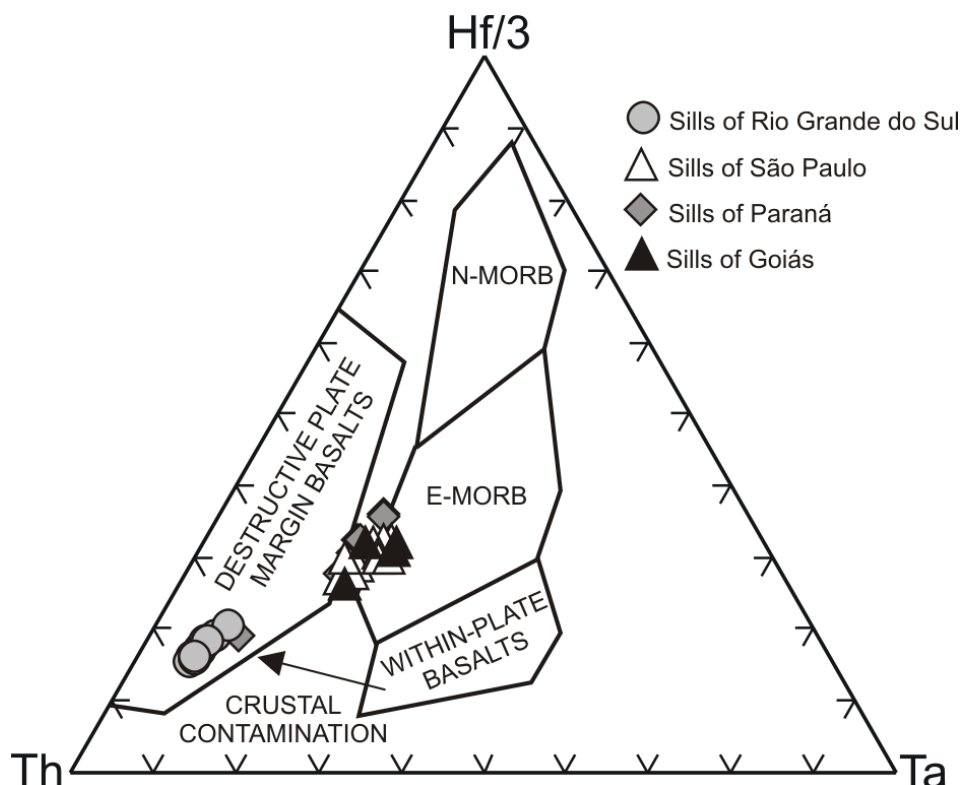


Figure 12 – Tectonomagmatic discrimination diagram for basalts Th-Hf-Ta (Wood, 1980). Comparing the sills of São Paulo, Paraná and Goiás states with sills from Rio Grande do Sul state.

6. Mineral chemistry

Results of EPMA analyses of early and late crystallized clinopyroxene and plagioclase from individual rock samples (sills of Rio Grande do Sul and sills of Paraná, São Paulo and Goiás states) are shown in figures 13 and 14. Plagioclase is classified according to Or-Ab-An diagram (Deer *et al.*, 2003) and clinopyroxene is classified according to Wo-En-Fs diagram Morimoto (1988) and temperature change according Lindsley (1983) to $P=1$ kbar.

Pigeonite from sills of Rio Grande do Sul state (Fig. 13a) range from 800 °C to 1150 °C. Sills of Santiago and Alegrete (Wo_{5-40} En_{18-66} Fs_{13-71}) have high content of Mg as compared with the sills from Agudo region (Wo_{9-38} En_{15-53} Fs_{24-66}). Ca-rich clinopyroxenes

are augite and ferroaugite. Both pigeonite and augite (total n=510 analyses) from sills of Santiago and Alegrete region are represented by isotherms at 700 °C to 1300 °C.

Figure 13b shows the clinopyroxene composition (n=2053 analyses) of sills from Paraná (Wo₆₋₄₄ En₁₂₋₆₃ Fs₁₅₋₇₃), São Paulo (Wo₃₋₄₂ En₁₅₋₆₂ Fs₁₅₋₇₁) and Goiás (Wo₄₋₄₇ En₂₀₋₅₆ Fs₁₄₋₇₁) states. The high pigeonite temperatures in Paraná sills range from 800 °C to 1150 °C. The Ca-rich clinopyroxene has a range in composition from augite to ferroaugite, but the Ca-rich clinopyroxene in Goiás state is mostly augite.

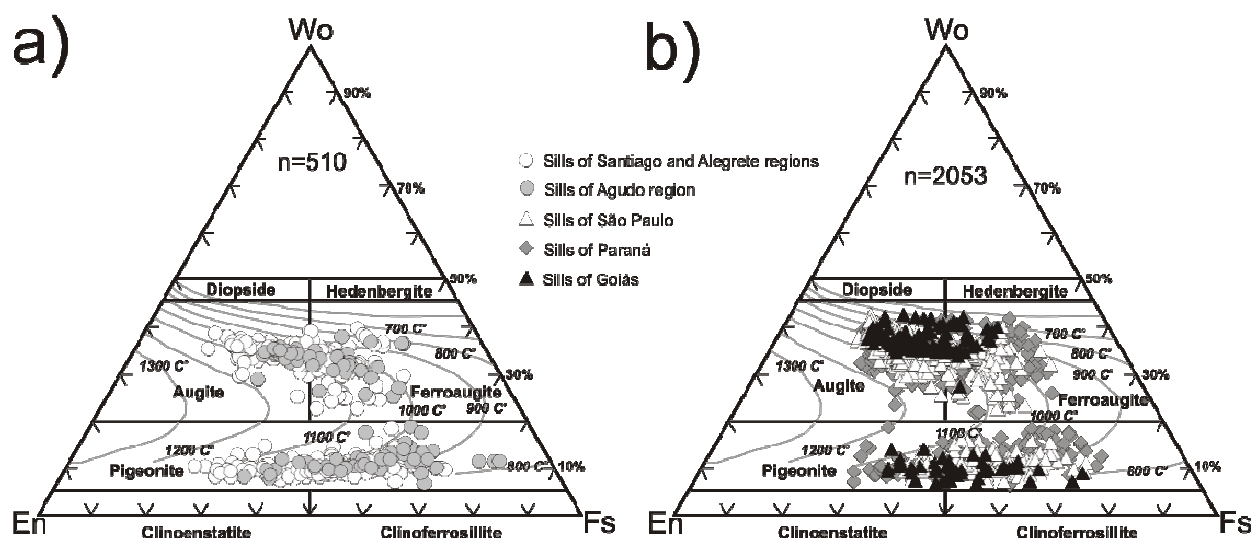


Figure 13 – Chemical change in composition of clinopyroxene (core to rim): (a) sills of Rio Grande do Sul state and (b) sills of Paraná, São Paulo and Goiás states in quadrilateral diagram [Ca, Mg, Fe (Fe + Mn) in mol%] from Morimoto (1988). H₂O < 2 wt.%. Isotherms modified Lindsley (1983) to P=1 kbar. n=number of analyses.

The plagioclase composition (n=321 analyses) of Rio Grande do Sul state samples is displayed in figure 14a. The compositional range of sills of Santiago and Alegrete region is from bytownite to anorthoclase (An₂₂₋₈₃ Ab₁₇₋₇₁ Or₁₋₈), sills of Agudo region (An₃₅₋₇₄ Ab₂₅₋₆₁ Or₁₋₅). The external growth of the plagioclase crystals shows compositions similar to sanidine and can represent a mixture of late-stage crystallization of albite rich plagioclase or single phase of k-feldspar late crystal.

Plagioclase compositions (n=1222 analyses) in Paraná, São Paulo and Goiás sills (Fig. 14b) show a wide range of composition from labradorite to albite for all sills. Composition of sills are: Paraná (An₉₋₆₄ Ab₃₅₋₈₇ Or₁₋₁₅), São Paulo (An₁₋₆₉ Ab₃₀₋₉₉ Or₀₋₁₉) and Goiás (An₄₋₆₃ Ab₃₆₋₉₅ Or₁₋₁₄). There are no bytownite compositions analyzed in Paraná, São Paulo and Goiás samples. The wide compositional range of external growth of plagioclase has the composition of sanidine in nearly all crystals analyzed.

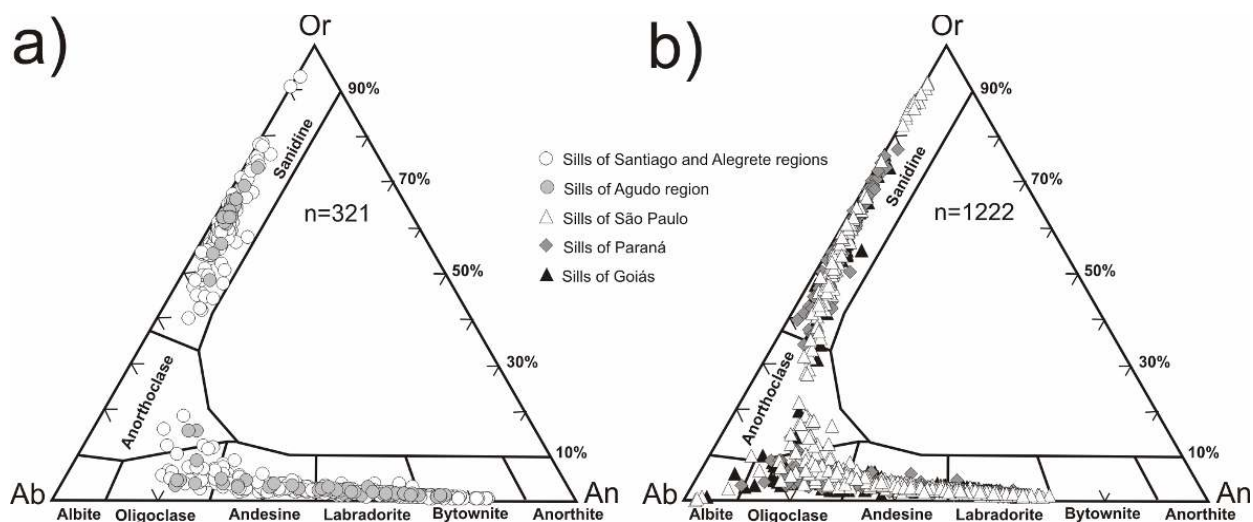


Figure 14 – Plagioclase composition ternary diagram (core to rim) from Deer *e. al.* (2003) in (a) sills of Rio Grande do Sul state and (b) sills of Paraná, São Paulo and Goiás states. $H_2O < 2$ wt.%. n=number of analyses.

Olivine microphenocrysts were identified in only one sill in São Paulo (KN141) and classified as fayalite with values of FeO between 43.5-57.3 wt.% and MgO between 11-22 wt.%.

The opaque minerals (n=28 analyses) are mostly iron and titanium oxide with TiO_2 between 48.4-51.5 wt.% and FeO between 45.6-49.1 wt.%.

7. Interpretation

The sills studied are classified into basaltic andesite (samples in Rio Grande do Sul and TM139 in São Paulo) and basalt from São Paulo, Paraná and Goiás states. These sills are also chemically characterized as sub-alkaline (tholeiitic) rocks. Values of P_2O_5 , Cs and Zn besides TiO_2 allowed the distinction of low- TiO_2 magmas in Rio Grande do Sul and high- TiO_2 in the other states.

Bivariate element, elemental ratios and HFSE-normalized diagrams are used to understand the petrogenetic processes responsible for their genesis and different magma types involved, including the types of mantle, crustal contamination and fractional crystallization.

The magnesium-iron ratio $MgO\#$ as the only variable was not able to identify important differences between sills as acceptable fractional crystallization index. We were able to find important differences between sills from several areas of Paraná Basin when compared with other oxides and trace elements. However, it was possible to identify a differentiation with clinopyroxene, magnetite, ilmenite, plagioclase and potassic feldspar fractionation.

One of the determining factors for separating high-Ti sills from low-Ti is the Ti-magnetites and ilmenite initial fractionation, causing SiO₂ wt.% enrichment in the final phase of crystallization. This is suggested by the data in figure 8b, for the sills samples from Paraná, São Paulo and Goiás states. Nevertheless, low Ti contents in Rio Grande do Sul state sills could relate to low concentration of the elements in these more differentiated magmas, which are also subject to a late crystallization process.

The interpretation of the petrographic and geochemical data suggest some differences between the parental magmas of Rio Grande do Sul when compared to Paraná, São Paulo and Goiás states. The sills in Rio Grande do Sul present the geochemical characteristics of crustal contamination in their genesis, indicated by high values of Cs, Th, Rb and low values of TiO₂, P₂O₅, Nb and Zn. The fractionation trends of CaO vs MgO and Al₂O₃ vs MgO# (Figs. 10a and 10g) seem controlled by the initial crystallization of olivine which was reabsorbed by clinopyroxene and plagioclase crystallization.

From a mineral chemistry approach, the analyzed plagioclase (either in phenocrysts and microphenocrysts) in Rio Grande do Sul show low CaO wt.% concentration in clinopyroxene when compared to sills from the other states. This may be due to initial crystallization of clinopyroxene followed by plagioclase for sills in Paraná, São Paulo and Goiás states and by simultaneous crystallization of plagioclase and clinopyroxene for sills in Rio Grande do Sul state.

The Σ REE reflects differences among all sills and their respective regions, higher values found in São Paulo, followed by Paraná and Goiás states. Rio Grande do Sul sills show lower Σ REE values. Such contents are expected when comparing southern sills to those in the Paraná Basin in the northern area. The REE contents identify strong LREE enrichment and HREE depletion, suggesting a crustal participation in the sills formation process. Negative Eu anomalies are better identified in Rio Grande do Sul sills, maybe as a result of plagioclase fractionation, which is common for low-Ti composition in Serra Geral Formation in the southern region.

All the sills in Rio Grande do Sul have high Th values and low values for sills in the other states, except for the sample (KN160) from Paraná state, which has concentrations closer to those in Rio Grande do Sul sills. This diagram (Fig. 12) shows that sills in Rio Grande do Sul have different origin from the other states magma and show more crustal interaction.

We highlight the use of Rb, Th, U and Cs as important Rio Grande do Sul sills differentiators because they show high values when compared to other sills in Paraná, São Paulo and Goiás states.

8. Concluding remarks

The present work has investigated the sills of Serra Geral Formation in Paraná Basin, Brazil using geochemical studies of bulk rock and mineral phases occurring in basaltic andesite and basalt sills. Sills can be classified into two geochemical groups: high Ti and low Ti and in two well-defined geographic groups: sills in central and northern Paraná Basin (Paraná, São Paulo and Goiás states) and sills in southern Paraná Basin (Rio Grande do Sul state). Variations in the values of Ba, La, Ce, Ta, Sr, Rb, Ti, Zr, Hf, Th and U for those sills suggest different magmatic sources at lithospheric base. The high Ti sills present scarce interaction between magma with base of the crust on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.705\text{-}0.706$ (Fodor *et al.*, 1985), while low Ti sills have values of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.707\text{-}0.710$ (Hawkesworth, *et al.*, 1986) showing larger crustal interaction.

The complexity in the identification and understanding of the real sources of magmatism of the Serra Geral Formation through the geochemistry e paleomagnetism data of the sills, flows and dikes in many works carried through in the Paraná Basin generates divergent interpretations about the generator processes of this intense magmatism.

ACKNOWLEDGEMENTS

The first author thanks CNPq and CAPES for the doctoral scholarship in Brazil and in Germany, and PRONEX-FAPERGS/CNPq project on Strategic Minerals for financial support. CPRM (Brazilian Geological Survey) is acknowledged for providing sill samples and Stuttgart Universität (Germany) for access to the Electron Microprobe. Comments and suggestions by Ruy Paulo Philipp improved the manuscript.

REFERENCES

- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A J., Nardy, A.J.R., Paratrechas, C., Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. & Zannetin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, p. 745-750.

- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J. R. & Roisenberg, A. 1984. High- and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrb. Miner. Abh.*, v.150, p.272-306.
- Deer A.A.W., Howie, R.A. & Zussman, J. 2003. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Longmans, Green and Co. Ltda., 652p.
- Fodor, R.V., Corwin, C. & Roisenberg, A. 1985. Petrology of Serra Geral (Paraná) continental flood basalts, southern Brazil: crustal contamination, source material, and South Atlantic magmatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91:54-65
- Formoso, M.L.L., Nardi, L.V.S. & Hartmann, L. A. 1989. *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM/DNPM, Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Geoquímica. 152p.
- Gallagher, K., & Hawkesworth, C. J. 1994. Mantle plumes, continental magmatism and asymmetry in the South Atlantic, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 123, 105-117.
- Hawkesworth, C.J., Mantovani, M.S.M., Taylor, P.N. & Palacz, Z. 1986. Evidence from the Paraná of south Brazil for a continental contribution to Dupal basalts. *Nature* 322:356-359.
- Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 8, p. 523-548.
- Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., Streckeisen, A. & Zannetin, B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, p. 745-750.
- Lindsley, D. 1983. Pyroxene thermometry. *American Mineralogist*, v. 68, p. 477-493.
- Machado, F.B. 2003. *Geologia e possíveis zonas de efusão do magmatismo ácido cretáceo da Bacia do Paraná*. Rio Claro, 2003. 124p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso – Geologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- Melfi, A.J., Piccirillo, E.M. & Nardy, A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - an introduction. In: Piccirillo E.M., Melfi A.J. (eds) *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 600p.

- Morimoto, N. 1988. Nomenclature of Pyroxene. *Min. Mag.*, 52:535-50.
- Nardy, A.J.R., Oliveira, M.A.F., De Betancourt, R.H.S., Verdugo, D.R.H. & Machado, F.B. 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Rev. Geociências*, 21:15-32.
- Oskarsson N., Sigvaldson G.E. & Steinthorsson S. 1982. A dynamic model of rift zone petrogenesis and the regional petrology of Iceland *J. Petrol.*, 23, 28-74.
- Peate, D.W., Hawkesworth, C.J. & Mantovani, M.S.M. 1992. Chemical Stratigraphy of the Paraná Lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55:119-139.
- Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. 1988. The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects. Instituto Astronômico e Geofísico – University of São Paulo, 600p., São Paulo.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford.
- Wildner, W., Ramgrab, G.E., Lopes, R.C. & Iglesias, C.M.F. 2008. Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul. Ministério de Minas e Energia. Porto Alegre: CPRM (Serviço Geológico do Brasil), 1 map. Escala 1:750.000. 1 CD-ROM.
- Wood, D.A. 1980. The application of a Th-Hf-Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 50, 11-30.
- Zannetin, B. (1984). Proposed new chemical classification of volcanic rocks. *Episodes*, v. 7, p. 19-20.

**CAPÍTULO 5 – COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇOS EM CLINOPIROXÊNIO E
PLAGIOCLÁSIO DE *SILLS* BASÁLTICOS DA
FORMAÇÃO SERRA GERAL, BRASIL**

Artigo submetido à Revista Pesquisas em Geociências



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Prof^a Dr^a Maria de Fátima Bitencourt

Av. Bento Gonçalves, 9500 - prédio 43126/s.2.03 - Porto Alegre, 91540-000 - RS

fone: (51) 3308-6371

fax: (51) 3308-7302

e-mail: fatimab@ufrgs.br

Prof. Leonardo Renner
Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável
Universidade Federal da Bahia

Porto Alegre, 12 de janeiro de 2010.

Em nome da Comissão Editorial da revista Pesquisas em Geociências, acuso o recebimento dos artigos abaixo discriminados para submissão ao processo editorial da mesma.

Renner, L.C.; Hartmann, L.A.; Wildner, W.; Massonne, H-J. & Theye, T. -
Coeficientes de partição de elementos traços em clinopiroxênio e plagioclásrio de
sill basálticos da Formação Serra Geral, Brasil - 3 cópias impressas e arquivos em
meio eletrônico.

Renner, L.C.; Hartmann, L.A.; Wildner, W.; Massonne, H-J. & Theye, T. -
Geochemistry of cretaceous basaltic sills along the southeastern and northern borders
of the Paraná Basin, Brazil - 3 cópias impressas e arquivos em meio eletrônico.

Atenciosamente,

M. F. Bitencourt
Editora Adjunta

COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM CLINOPIROXÊNIO E PLAGIOCLÁSIO DE *SILLS* BASÁLTICOS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL, BRASIL

Leonardo Cardoso RENNERT^{a*}, Léo Afraneo HARTMANN^b, Wilson WILDNER^c, Hans-Joachim MASSONNE^d & Thomas THEYE^d.

^aPrograma de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: leorenner@gmail.com;

^bInstituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: leo.hartmann@ufrgs.br;

^cCPRM/SUREG-PA. Serviço Geológico do Brasil. Rua Banco da Província, 105 – Bairro Santa Teresa. 90840-030 Porto Alegre, RS, Brasil. e-mail: wwildner@pa.cprm.gov.br

^dInstitut für Mineralogie und Kristallchemie, Stuttgart Universität. Azenbergstrasse 18, 70174 Stuttgart, Alemanha. e-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de e thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de

Autor correspondente:

*Leonardo Cardoso RENNERT, e-mail: leorenner@gmail.com

Resumo

A utilização de técnicas de micro-análise (microsonda eletrônica - EPMA e ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado - LA-ICP-MS) de elementos maiores, traços e terras raras em minerais ígneos amplia o conhecimento da distribuição do coeficiente de partição em porções de núcleo, intermédio e borda do cristal. Cristais de clinopiroxênio e plagioclásio de *sills* toleíticos da Formação Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil, possuem correlações positivas entre muitos elementos maiores e traços. O plagioclásio possui em seu núcleo concentrações de SiO₂ e Na₂O wt.% que aumentam para a borda e concentrações de Al₂O₃ e CaO wt.% que diminuem do núcleo para a borda do cristal, identificado pelas mesmas variações dos K_D de Sr, Ba e Eu em decorrência de substituições destes elementos compatíveis com o Na na estrutura do plagioclásio. O clinopiroxênio tem fracionamento de MgO, Al₂O₃ e CaO wt.% do núcleo para a borda e diminuição dos K_D de Ni, Zn e V e aumento das concentrações de FeO wt.% do núcleo para a borda relacionadas com o aumento do K_D de Sc, Y e ETR pesados. Determinações dos coeficientes de partição destes minerais realizadas entre 1960 e 2000 são imprecisas, pois possuem valores únicos do K_D de diversos elementos em minerais isolados, sem identificar espacialmente inclusões, fraturas, zonações minerais que possam existir no cristal. Este trabalho é inovador, pois apresenta o estudo de coeficientes de partição de elementos traços com controle espacial das análises.

Palavras-chave: LA-ICP-MS, EPMA, coeficiente de partição, clinopiroxênio e plagioclásio, Formação Serra Geral.

Abstract

The use of an electron microprobe (EPMA) integrated with inductively coupled plasma mass spectrometer laser ablation (LA-ICP-MS) for the determination of major and trace elements in igneous minerals advances the knowledge of the distribution of the partition coefficients in cores, intermediate portions and rims of crystals. Crystals of plagioclase and clinopyroxene of tholeiitic sills from the Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil, display positive correlations between many major and trace elements. Plagioclase has concentrations of SiO₂ and Na₂O wt.% increasing and Al₂O₃ and CaO wt.% decreasing from the core to the rim, identified by similar variations of K_D of Sr, Ba and Eu as a result of substitution of these compatible elements for Na in the structure

of plagioclase. Clinopyroxene has MgO, Al₂O₃ and CaO wt.% contents and the K_D of Ni, Zn and V decreasing from core to rim, whereas FeO wt.% and related K_D of Sc, Y and HREE increase from core to rim. Determination of partition coefficients of minerals carried out between 1960 and 2000 are inaccurate because the values of K_D of several elements do not place the analyses spatially and do not show inclusions, fractures and zoning that may exist in the crystal. This investigation is innovative, because it presents the study of partition coefficients of trace elements with spatial control of the analyses.

Keywords: LA-ICP-MS, EPMA, partition coefficient, clinopyroxene and plagioclase, Serra Geral Formation.

1. Introdução

A utilização de técnicas analíticas pontuais como a microsonda eletrônica (*electron probe micro-analysis* - EPMA) e a ablação a laser em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) expande horizontes para o entendimento do fracionamento de minerais ígneos. Os processos de difusão cristalina de elementos maiores e traços e seus respectivos coeficientes de partição foram determinados entre 1960 e 2000 por análises de fenocristais retirados da amostra, moídos e posteriormente analisados por fluorescência de raios-X (FRX) ou por absorção atômica (AAS). Com isso, os resultados obtidos não possuem resolução espacial necessária para evitar a contaminação de fases presentes em fraturas, inclusões minerais e zonações químicas.

A utilização do LA-ICP-MS a partir da década de 80 possibilitou a solução desses problemas através de micro-análises de 20 a 80 μm de diâmetro evitando estas áreas em especial. Contudo, até o final do século XX, poucos estudos foram realizados com o objetivo de calcular os diferentes valores do coeficiente de partição de elementos traços e terras raras em zonas de minerais ígneos, sendo determinado um valor único de K_D de um elemento para um determinado mineral.

No presente estudo, a distribuição de elementos maiores, traços e terras raras no fracionamento e difusão cristalina foi determinada e quantificada. Foi calculado o coeficiente de partição de elementos traços e terras raras para as diversas zonas de núcleo, intermédio e borda de cristais coexistentes de plagioclásio (zonação normal e reversa) e clinopiroxênio (zonação normal e reversa) em 12 amostras de rocha. Uma seleção das 4 amostras de rochas de *sills* toleíticos de diferentes porções da Formação

Serra Geral, Bacia do Paraná, Brasil, é utilizada no presente trabalho, pois duas amostras apresentam zonação normal e duas zonação reversa. As 4 amostras exemplificam a variabilidade encontrada. Os valores de K_D nestas diferentes porções do cristal refletem as variações químicas da fusão (líquido) no momento da cristalização e o estabelecimento de equilíbrio parcial do cristal com o líquido.

2. Metodologia

2.1 Laser ablation ICP-MS – Elementos traços e terras raras

Para as análises de elementos traços e terras raras foram selecionados dois cristais de plagioclásio e dois cristais de clinopiroxênio em cada amostra. Foram analisados 217 pontos por LA-ICP-MS para os elementos traços (Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th e U). Estas análises foram realizadas no Institute für Mineralogie, Würzburg Universität, Alemanha. O laser utilizado foi o modelo New Wave (Merchantek) 266 LUV, 266 nm conectado a um analisador quadrupolo MS Agilent 7500i, potência do plasma 1250 W, fluxo de gás (Ar) 1,3 L/min, gás do plasma (Ar) 14,9 L/min, gás auxiliar (Ar) 0,9 L/min.

As crateras geradas pela ablação do laser possuem 50 μm de diâmetro e profundidade variável (até 80 μm), com taxa de repetição 10 Hz, energia do laser = $0,87^{-1} \cdot 10$ mJ, densidade do laser 44-53 J/cm^2 . Análises medidas nos picos em 18 segundos que incluem leitura instrumental + leitura do background do gás em 22 segundos para cada análise (Tab. 1).

Tabela 1 – Parâmetros e protocolos de operação do LA-ICP-MS nas análises de elementos traços e ETR em cristais de plagioclásio e clinopiroxênio.

<i>Parâmetros do laser</i>	
Laser da ablação	New Wave (Merchantek) 266 LUV
Comprimento de onda	266 nm
Energia do laser	0,87 ⁻¹ .10 mJ
Densidade do laser	44-53 J/cm ²
Taxa de repetição	10 Hz
Diâmetro da cratera do laser	45-50 um
Ablação	<i>Spots</i> individuais
<i>Parâmetros do ICP-MS</i>	
ICP-MS	Agilent 7500i Quadrupolo MS
Potência do plasma	1250 W
Fluxo de gás alimentador	Ar 1,3 L/min
Fluxo de gás do plasma	Ar 14,9 L/min
Fluxo de gás auxiliar	Ar 0,9 L/min
<i>Protocolo de análises</i>	
Modo de escaneamento	Pico máximo
Duração das análises	Medida instrumental de 18 s + medida de <i>background</i> Medida do mineral 22 s
Calibrações externas	Pastilha NIST 612, 50 ppm*
Padrões internos	Medidas de SiO ₂ em EPMA
Outros padrões	NIST 614 Outra pastilha NIST 612
Cálculo	GLITTER Versão 3.0

Valores após Pearce *et al.* 1997.

Para a calibração externa foi utilizada pastilha de padrão NIST 612, 50 ppm, valores fornecidos por Pearce *et al.* (1997). Outros padrões também foram utilizados para melhoria da acuracidade das medidas: NIST 614, e outra pastilha NIST 612. Para os padrões internos foram utilizadas medidas de SiO₂ por EPMA. Os resultados foram calculados por programa GLITTER versão 3.0 *On-line Interactive Data Reduction for the LA-ICP-MS*, Macquarie Research Ltd., 2000.

As imagens de elétrons retroespalhados (BSE) foram utilizadas para a seleção das posições de análises dos elementos traços e terras raras. A caracterização da zonação foi essencial para o entendimento do fracionamento do magma para a formação dos cristais de plagioclásio e clinopiroxênio.

2.2 EPMA – Elementos maiores

As análises de EPMA incluem cristais de plagioclásio e clinopiroxênio de 12 amostras de *sills* da Formação Serra Geral, realizadas no Institute für Mineralogie und Kristalchemie, Stuttgart Universität na Alemanha. Estas análises foram obtidas em lâminas delgadas, revestidas por uma fina camada de carbono para melhor condutividade do feixe de elétrons e analisadas duas a duas. A microsonda utilizada foi o modelo CAMEXA SX-100, equipada com 5 espectrômetros WDS de alta resolução e um espectrômetro EDS. As condições analíticas para estes silicatos foram: diâmetro do feixe em 1µm, corrente *Faraday* em 15 nA, aceleração de voltagem em 15 kV. Espectrômetro SP1 – TAP (Al e Si), SP2 – LLIF (Fe, Ni e Mn), SP3 – LPET (Ti e Cr), SP4 – TAP (Na e Mg) e SP5 – PET (K e Ca). Padrões de calibração foram: Diopsídio para Si, Mg e Ca; Cordierita para Al; Fe₂O₃ para Fe; NiO para Ni; Rutilo para Ti; Cr₂O₃ for Cr; Rodocrosita para Mn; Albita para Na e Ortoclásio para K. Tempo de contagem em 20 s no pico para todos os elementos exceto para o Na (10 s) e contagem de *background* em 20 s para Al, Si, Mn e Fe, 10 s para Ni, Ti, Cr, Mg, K e Ca e 10 s para Na em cada lado do *background*.

Simultaneamente à aquisição dos dados de geoquímica de elementos maiores na microsonda, também foram realizadas aquisições de imagens de elétrons retroespalhados (BSE), totalizando cerca de 180 imagens. As condições analíticas para a aquisição das imagens foram 15 kV e 15 nA, variando o brilho, contraste e gama para melhor individualização dos cristais. Os óxidos selecionados para as análises dos grãos de clinopiroxênio e plagioclásio foram: K₂O, FeO, Na₂O, Al₂O₃, TiO₂, MnO, CaO, Cr₂O₃, NiO, MgO e SiO₂, totalizando cerca de 680 pontos de análises, com tempo de leitura individual em 180 s.

Também foram desenvolvidos mapas de distribuição de raios-X característicos para os elementos K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti e Al em cristais de plagioclásio e clinopiroxênio.

Para o cálculo do coeficiente de partição foi utilizado o coeficiente de distribuição de Nernst, no qual é empregado para se conhecer a distribuição dos elementos entre o mineral e o líquido. O coeficiente é definido por:

$$K_D = C_{\text{elemento}}^{\text{mineral}} / C_{\text{elemento}}^{\text{fusão}}$$

onde K_D é o coeficiente de partição e C é a concentração do elemento traço i em ppm ou wt.%.

3. Resultados analíticos

As imagens BSE fornecem detalhes dos minerais através do contraste de tons de cinza em função do número atômico médio (Z) por pixel nas fases contidas na amostra. A figura 1 mostra duas imagens BSE que identificam as posições de análises de EPMA e LA-ICP-MS de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio em duas amostras de diferentes *sills*. São identificadas fraturas, zonação química e inclusões minerais nos perfis A-A' e B-B'.

Na amostra KN-141-3-LA (Fig. 1) são identificados cristais de plagioclásio, apatita e clinopiroxênio e a coexistência, em detalhe, de cristais de clinopiroxênio, nos quais foram realizadas análises de EPMA (círculos cheios 71 a 76) nos perfis A-A' e B-B' do cristal (Tab. 2). Estas análises de EPMA utilizaram *spots* de 1 μm de diâmetro, com isso, foram evitadas zonas de alteração e fraturas (linhas pretas). Foram analisados núcleos, intermédios e bordas, sendo quimicamente classificadas em augita, augita e pigeonita respectivamente.

Na figura 1B (amostra KN-161-1-LA), é visto detalhe no núcleo do grão de plagioclásio no qual foram realizadas análises de EPMA (círculos cheios 1 a 14) realizando dois perfis A-A' e B-B' do núcleo para a borda, identificando 9 diferentes zonas químicas deste cristal. As fraturas observadas na porção superior do cristal de plagioclásio são preenchidas por clinopiroxênio, com tons de cinza claro na imagem BSE, que difere das fraturas no clinopiroxênio da amostra KN-141-3-LA.

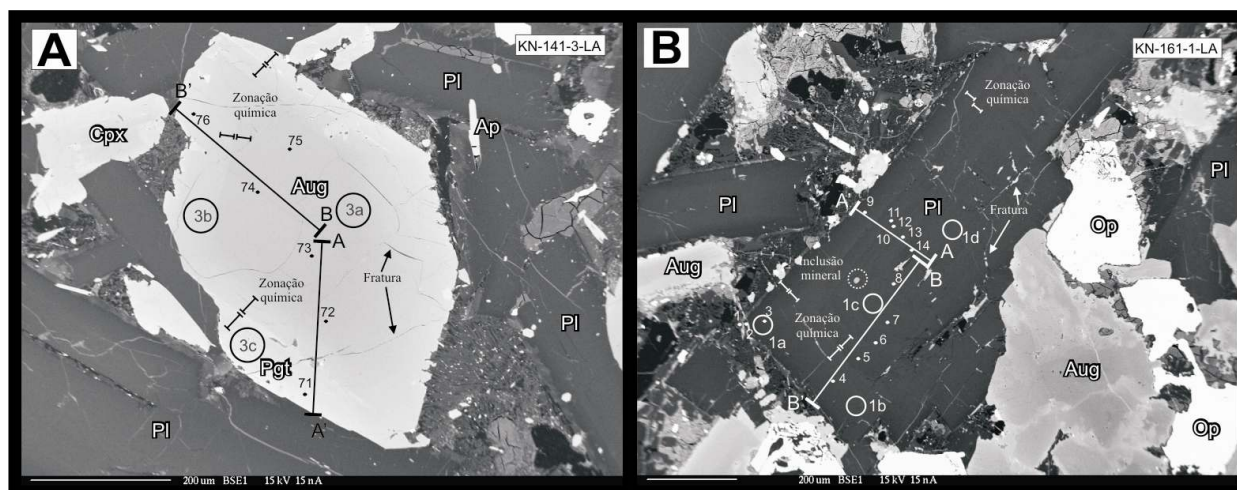


Figura 1 – Imagens BSE de cristais de clinopiroxênio e plagioclásio. (A) cristal de clinopiroxênio com zonações de borda. (B) cristal de plagioclásio com zonação oscilatória e levemente fraturado. Círculos não preenchidos (análises de LA-ICP-MS), círculos preenchidos análises de EPMA. Abreviações recomendadas pela IUGS: Pl=plagioclásio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e Op=mineral opaco. Perfis A-A' e B-B' para cristal de clinopiroxênio e plagioclásio.

A figura 2 mostra imagem BSE e mapa de raios-X característico de cristais de plagioclásio e clinopiroxênio. Perfil C-C' em grão de clinopiroxênio (Fig. 2A) mostrando análises de EPMA (círculos cheios 87 a 103) e análises de LA-ICP-MS (círculos abertos 4a, 4b, 4c e 4d). Esta figura mostra uma zonação reversa, identificada pelas porções de núcleo de pigeonita, intermédio de augita e borda de pigeonita novamente. Após as análises de LA-ICP-MS, foram realizadas as análises de EPMA para elementos maiores e também foram gerados mapas de raios-X característicos do Ca (Fig. 2C) e Mg (Fig. 2E) para este cristal de clinopiroxênio.

A tabela 2 mostra os resultados de elementos maiores, traços, terras raras e K_D da amostra KN-141-3-LA, que possui fracionamento normal, com porções de núcleo mais ricas em Mg e Ca e porções de borda mais ricas em Fe com diferenças de até 73 % da borda para o núcleo (Figs. 3b, 3c e 3d). Variações no K_D de elementos compatíveis como o Sc, V, Ni, Zn, Y, Pb e ETR pesados derivam de substituições ocorridas durante a cristalização em diversas posições estruturais octaédricas: Fe^{2+} (0.64 Å), Mg^{2+} (0.65 Å), Ca^{2+} (0.99 Å) e Al^{3+} (0.50 Å).

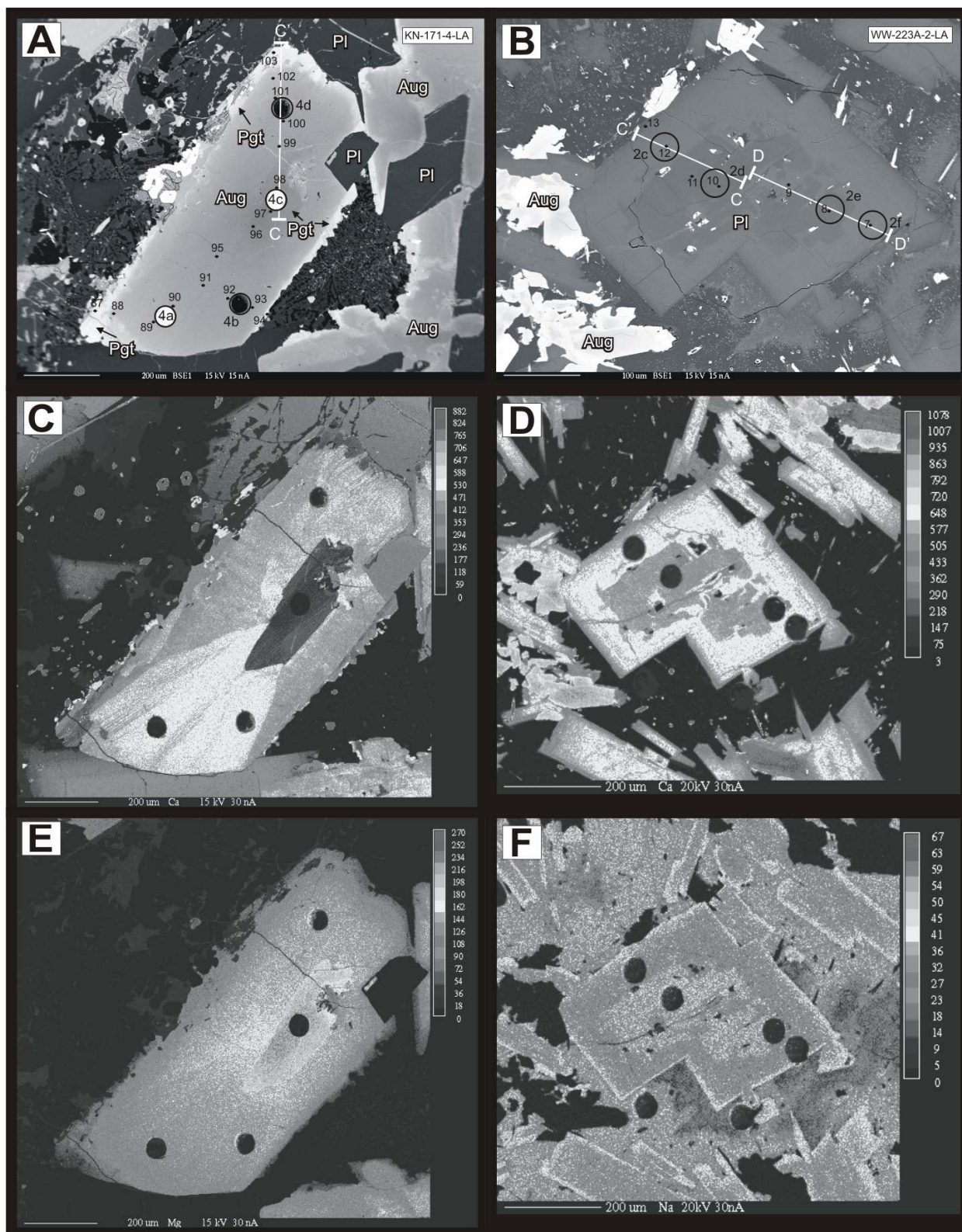


Figura 2 – Imagens de BSE de cristais de clinopiroxênio e plagioclásio. (A) cristal de clinopiroxênio com zonação reversa. (B) cristal de plagioclásio com zonação reversa. Círculos não preenchidos (análises de LA-ICP-MS), círculos preenchidos análises de EPMA. Abreviações recomendadas pela IUGS: PI=plagioclásio, Aug=augita, Pgt=pigeonita e Op=mineral opaco. Perfis B-B' e C-C' para cristal de clinopiroxênio e plagioclásio. Mapas de distribuição de raios-X característicos nos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio (C) e (D) Ca, (E) Mg e (F) Na mostrando os *spots* das análises de LA-ICP-MS.

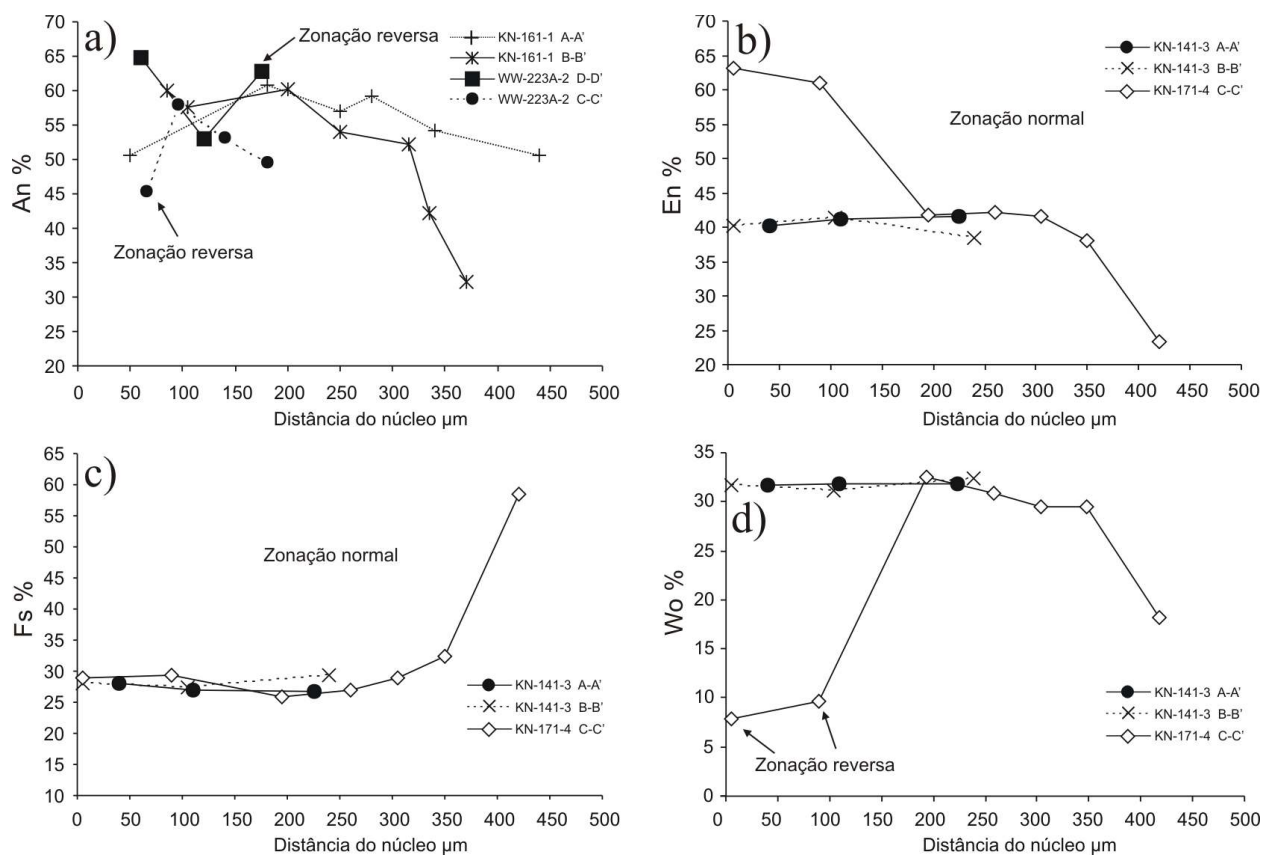


Figura 3 – Diagramas binários de distribuição de An, En, Fs e Wo % versus distância do núcleo (μm). (a) amostras de plagioclásios com variações de Ca em zonação reversa. (b) amostras de clinopiroxênio identificando zonação normal de Mg do núcleo para a borda. (c) variação normal da distribuição de Fe do núcleo para a borda em amostras de clinopiroxênio. (d) variação da distribuição de Ca em cristais de clinopiroxênio de zonação reversa.

Os valores das análises de EPMA e LA-ICP-MS do cristal de clinopiroxênio (KN-171-4-LA) (Tab. 2) mostram que este cristal possui zonação irregular dos elementos Ca (Fig. 2C) e Mg (Fig. 2E).

Tabela 2 – Elementos maiores (EPMA wt.%), elementos traço e ETR (LA-ICP-MS ppm) e seus respectivos coeficientes de partição K_D em zonas de núcleo, intermédio e borda de cristais de clinopiroxênio.

Amostra	KN-141-3-LA - Clinopiroxênio 3							KN-171-4-LA - Clinopiroxênio 4							
	Borda	Interm.	Núcleo	Rocha	K_D	K_D	K_D	Interm.	Interm.	Interm.	Média	Núcleo	Rocha	K_D	K_D
	3c aug	3b aug	3a aug	Total	Borda	Interm.	Núcleo	4a aug	4b aug	4d aug		4c pgt	Total	Interm.	Núcleo
SiO ₂	47,80	48,52	49,69	50,02	0,96	0,97	0,99	49,58	49,86	50,30	49,91	52,58	51,67	0,97	1,02
Al ₂ O ₃	0,86	1,25	1,49	13,00	0,07	0,10	0,11	1,34	1,80	1,50	1,55	0,81	12,85	0,12	0,06
FeOcalc	23,11	18,26	13,36	13,39	1,73	1,36	1,00	17,12	15,15	17,10	16,46	18,46	13,47	1,22	1,37
MgO	10,56	12,08	15,13	5,19	2,03	2,33	2,91	12,65	13,62	14,74	13,67	22,52	4,60	2,97	4,89
CaO	14,07	16,91	17,26	9,44	1,49	1,79	1,83	16,84	17,06	14,79	16,23	4,43	8,88	1,83	0,50
Na ₂ O	0,12	0,24	0,27	2,36	0,05	0,10	0,11	0,22	0,22	0,22	0,22	0,04	2,43	0,09	0,02
K ₂ O	0,01	0,01	0,00	1,07	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	0,00	0,00
TiO ₂	0,65	0,86	0,92	2,57	0,25	0,34	0,36	0,93	1,06	0,93	0,97	0,36	2,59	0,38	0,14
Total	100,00	100,00	100,00	100,37				100,00	100,00	100,00		100,00	100,20		
Sc	130,00	130,00	115,00	37,00	3,51	3,51	3,11	172,00	167,00	144,00	161,00	50,50	41,00	3,93	1,23
Ti	4673,00	6977,00	6555,00	15420,00	0,30	0,45	0,43	6705,00	7399,00	6218,00	6774,00	2399,00	15558,00	0,44	0,15
V	153,00	411,00	536,00	481,00	0,32	0,85	1,11	420,00	662,00	561,00	547,67	210,00	420,00	1,30	0,50
Cr	2,10	3,20	1,59	95,00	0,02	0,03	0,02	3,00	6,99	7,18	5,72	163,00	47,00	0,12	3,47
Co	55,40	57,40	55,40	49,00	1,13	1,17	1,13	67,90	64,20	67,40	66,50	84,90	42,00	1,58	2,02
Ni	33,60	65,50	87,40	34,00	0,99	1,93	2,57	59,60	89,90	90,90	80,13	212,00	16,00	5,01	13,25
Cu	1,00	1,50	0,95	202,00	0,00	0,01	0,00	1,00	0,72	0,78	0,83	1,30	229,00	0,00	0,01
Zn	129,00	76,90	52,40	99,00	1,30	0,78	0,53	78,20	62,90	64,10	68,40	93,60	105,00	0,65	0,89
Rb	0,07	0,10	0,08	22,80	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,06	0,05	0,06	20,74	0,00	0,00
Sr	13,80	20,20	15,70	370,87	0,04	0,05	0,04	14,10	12,90	9,07	12,02	1,09	230,27	0,05	0,00
Y	73,80	26,70	16,60	34,60	2,13	0,77	0,48	31,10	27,10	24,60	27,60	5,02	45,01	0,61	0,11
Zr	53,40	23,10	14,20	175,64	0,30	0,13	0,08	24,60	24,30	18,70	22,53	2,48	206,04	0,11	0,01
Nb	0,14	0,12	0,06	18,91	0,01	0,01	0,00	0,09	0,06	0,05	0,06	0,03	16,57	0,00	0,00
Mo	0,12	0,38	0,18	2,00	0,06	0,19	0,09	0,32	0,20	0,19	0,24	0,23	2,00	0,12	0,12
Cs	0,04	0,06	0,04	0,20	0,20	0,30	0,20	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,20	0,12	0,20
Ba	0,35	0,35	0,35	377,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,20	0,15	0,19	0,24	272,00	0,00	0,00

Interm= intermédio, aug=augita and pgt=pigeonita. FeOcalc = ferro total calculado.

Tabela 2 – Continuação.

Amostra	KN-141-3-LA - Clinopiroxênio 3							KN-171-4-LA - Clinopiroxênio 4							
	Borda	Interm.	Núcleo	Rocha	K _D	K _D	K _D	Interm.	Interm.	Interm.	Média	Núcleo	Rocha	K _D	K _D
	3c aug	3b aug	3a aug	Total	Borda	Interm.	Núcleo	4a aug	4b aug	4d aug		4c pgt	Total	Interm.	Núcleo
La	5,96	1,56	0,96	23,98	0,25	0,07	0,04	1,55	1,00	1,18	1,24	0,03	23,88	0,05	0,00
Ce	20,30	5,98	3,53	52,77	0,38	0,11	0,07	5,42	4,24	3,71	4,46	0,24	52,87	0,08	0,00
Pr	3,73	1,35	0,65	6,30	0,59	0,21	0,10	1,25	0,89	0,85	1,00	0,06	6,59	0,15	0,01
Nd	22,50	8,36	4,91	27,50	0,82	0,30	0,18	8,49	6,55	4,82	6,62	0,30	29,59	0,22	0,01
Sm	7,07	3,79	2,06	6,05	1,17	0,63	0,34	2,83	2,44	2,01	2,43	0,27	7,29	0,33	0,04
Eu	1,52	0,87	0,46	2,07	0,73	0,42	0,22	0,84	0,75	0,54	0,71	0,04	2,39	0,30	0,02
Gd	10,80	5,53	1,95	6,37	1,70	0,87	0,31	4,99	3,67	3,29	3,98	0,29	8,28	0,48	0,04
Tb	1,95	0,78	0,44	1,02	1,90	0,76	0,43	0,93	0,64	0,57	0,71	0,12	1,44	0,49	0,09
Dy	11,70	5,41	3,18	5,85	2,00	0,92	0,54	6,59	5,33	4,47	5,46	1,04	8,22	0,66	0,13
Ho	2,77	1,21	0,55	1,17	2,37	1,04	0,47	1,49	0,91	0,93	1,11	0,31	1,62	0,69	0,19
Er	7,45	3,19	1,69	3,44	2,16	0,93	0,49	3,84	2,88	2,45	3,06	0,81	4,94	0,62	0,16
Tm	1,17	0,33	0,18	0,49	2,40	0,68	0,37	0,55	0,33	0,35	0,41	0,09	0,70	0,59	0,13
Yb	6,99	2,87	1,36	3,05	2,29	0,94	0,45	3,60	2,42	2,43	2,82	0,54	4,30	0,66	0,13
Lu	1,49	0,38	0,26	0,43	3,47	0,89	0,61	0,45	0,38	0,28	0,37	0,07	0,62	0,60	0,11
Hf	1,89	1,24	0,87	4,61	0,41	0,27	0,19	1,06	1,04	1,00	1,03	0,20	5,51	0,19	0,04
Ta	0,02	0,04	0,02	1,08	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,03	1,02	0,03	0,03
Pb	4,82	0,97	0,20	3,00	1,61	0,32	0,07	1,29	0,56	2,09	1,31	2,78	15,00	0,09	0,19
Th	0,16	0,05	0,02	2,68	0,06	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	2,27	0,01	0,01
U	0,03	0,03	0,02	0,56	0,05	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,46	0,04	0,04

Interm= intermédio, aug=augita and pgt=pigeonita.

A tabela 3 mostra a distribuição dos elementos maiores e traços em cristais de plagioclásio com zonação normal e reversa. O fracionamento dos elementos maiores, representado pela amostra KN-161-1-LA, mostra que as concentrações de SiO_2 e Na_2O wt.% aumentam do núcleo para borda e concentrações de Al_2O_3 e CaO wt.% diminuem do núcleo para a borda do cristal. Contudo, a amostra WW-223A-2-LA possui zonação inversa, evidenciado pela diminuição das concentrações de Al_2O_3 , FeO , MgO e CaO wt.% da borda para o núcleo do cristal e aumento das concentrações de SiO_2 , Na_2O , K_2O e TiO_2 wt.% da borda para o núcleo.

Tabela 3 – Elementos maiores (EPMA wt.%), elementos traço e ETR (LA-ICP-MS ppm) e seus respectivos coeficientes de partição K_D em zonas de núcleo, intermédio e borda de cristais de plagioclásio.

Amostra	WW-223A-2-LA - plagioclásio 2									KN-161-1-LA - plagioclásio 1									
	Zona	Interm.	Interm.	Média	Núcleo	Núcleo	Média	Rocha Total	K_D	K_D	Borda	Interm.	Núcleo	Núcleo	Média	Rocha Total	K_D	K_D	K_D
		2c	2f		2d	2e			Interm.	Núcleo		1a	1b	1c			1d	Borda	Interm.
SiO ₂	52,37	51,77	52,07	54,76	54,02	54,39	54,76	0,95	0,99	55,53	53,54	52,43	53,81	53,12	51,96	1,07	1,03	1,02	
Al ₂ O ₃	27,90	28,55	28,22	26,70	27,23	26,96	12,29	2,30	2,19	25,98	27,01	28,07	26,92	27,49	13,09	1,98	2,06	2,10	
FeOcalc	0,89	1,02	0,95	0,64	0,63	0,64	13,34	0,07	0,05	0,55	0,62	0,53	0,53	0,53	13,18	0,04	0,05	0,04	
MgO	0,12	0,13	0,13	0,12	0,10	0,11	3,32	0,04	0,03	0,05	0,12	0,11	0,11	0,11	4,62	0,01	0,03	0,02	
CaO	12,25	13,02	12,64	10,47	11,22	10,85	7,38	1,71	1,47	9,01	11,12	12,17	10,65	11,41	8,81	1,02	1,26	1,30	
Na ₂ O	4,62	4,04	4,33	5,49	5,19	5,34	2,72	1,59	1,96	6,42	5,39	4,74	5,42	5,08	2,54	2,53	2,12	2,00	
K ₂ O	0,41	0,35	0,38	0,56	0,48	0,52	1,15	0,33	0,45	0,57	0,32	0,33	0,49	0,41	0,99	0,58	0,32	0,41	
TiO ₂	0,05	0,06	0,05	0,08	0,07	0,08	1,92	0,03	0,04	0,06	0,08	0,06	0,04	0,05	2,15	0,03	0,04	0,02	
Total	100,00	100,00		100,00	100,00		99,82			100,00	100,00	100,00	100,00		100,04				
Sc	1,00	0,84	0,92	1,08	0,87	0,97	39,00	0,02	0,02	2,52	0,74	0,86	0,79	0,83	39,00	0,06	0,02	0,02	
Ti	709,00	461,00	585,00	645,00	459,00	552,00	11520,00	0,05	0,05	551,00	690,00	523,00	437,00	480,00	12918,00	0,04	0,05	0,04	
V	6,36	4,36	5,36	3,26	2,36	2,81	550,00	0,01	0,01	1,57	6,01	6,54	5,07	5,81	377,00	0,00	0,02	0,02	
Co	2,32	1,57	1,95	2,91	1,63	2,27	47,80	0,04	0,05	1,05	0,90	0,81	0,74	0,78	48,00	0,02	0,02	0,02	
Ni	0,36	0,31	0,33	0,66	0,32	0,49	6,10	0,05	0,08	0,29	0,29	0,29	0,27	0,28	20,00	0,01	0,01	0,01	
Cu	20,40	11,80	16,10	27,50	10,80	19,15	140,70	0,11	0,14	2,17	2,48	3,73	3,08	3,41	208,00	0,01	0,01	0,02	
Zn	9,34	12,90	11,12	12,00	8,78	10,39	51,00	0,22	0,20	8,80	6,96	4,60	4,87	4,74	102,00	0,09	0,07	0,05	
Rb	27,90	12,30	20,10	20,60	9,62	15,11	61,70	0,33	0,24	1,02	0,57	0,54	0,61	0,57	24,77	0,04	0,02	0,02	
Sr	436,00	309,00	372,50	527,00	387,00	457,00	227,70	1,64	2,01	812,00	716,00	504,00	443,00	473,50	301,71	2,69	2,37	1,57	
Y	1,57	0,55	1,06	1,36	0,63	0,99	32,40	0,03	0,03	2,87	0,17	0,12	0,15	0,14	36,78	0,08	0,00	0,00	
Zr	19,60	5,09	12,35	10,80	3,65	7,23	179,60	0,07	0,04	1,47	0,06	0,03	0,03	0,03	173,96	0,01	0,00	0,00	
Nb	2,09	0,65	1,37	1,23	0,46	0,85	12,50	0,11	0,07	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	15,48	0,00	0,00	0,00	
Mo	0,16	0,09	0,13	0,19	0,09	0,14	1,60	0,08	0,09	0,16	0,16	0,16	0,10	0,13	2,00	0,08	0,08	0,07	
Cs	1,14	0,33	0,73	0,96	0,31	0,64	2,30	0,32	0,28	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,20	0,15	0,10	0,15	
Ba	183,00	115,00	149,00	237,00	161,00	199,00	454,70	0,33	0,44	418,00	140,00	79,00	77,80	78,40	356,00	1,17	0,39	0,22	

Interm= intermédio. FeOcalc = ferro total calculado.

Tabela 3 – Continuação.

Zona	WW-223A-2-LA - plagioclásio 2									KN-161-1-LA - plagioclásio 1								
	Interm.	Interm.	Média	Nucleo	Nucleo	Média	Rocha	K _D	K _D	Borda	Interm.	Nucleo	Nucleo	Média	Bulck	K _D	K _D	K _D
	2c	2f		2d	2e		Total	Interm.	Nucleo	1a	1b	1c	1d		Rock	Borda	Interm.	Nucleo
La	4,42	2,05	3,24	4,19	2,48	3,34	23,50	0,14	0,14	4,12	1,19	0,90	0,73	0,81	22,13	0,19	0,05	0,04
Ce	13,60	4,25	8,93	9,83	5,71	7,77	53,00	0,17	0,15	8,37	2,10	1,48	1,37	1,43	48,40	0,17	0,04	0,03
Pr	1,09	0,43	0,76	0,83	0,52	0,67	6,87	0,11	0,10	0,78	0,18	0,16	0,18	0,17	5,84	0,13	0,03	0,03
Nd	3,32	1,34	2,33	2,48	1,98	2,23	28,80	0,08	0,08	3,14	0,70	0,66	0,63	0,65	25,24	0,12	0,03	0,03
Sm	0,58	0,24	0,41	0,48	0,21	0,35	6,32	0,06	0,05	0,85	0,12	0,13	0,09	0,11	5,73	0,15	0,02	0,02
Eu	0,90	0,51	0,70	1,24	0,80	1,02	1,55	0,45	0,66	3,54	0,86	0,44	0,27	0,35	1,94	1,82	0,44	0,18
Gd	0,36	0,20	0,28	0,26	0,10	0,18	6,25	0,04	0,03	0,84	0,12	0,14	0,10	0,12	6,04	0,14	0,02	0,02
Tb	0,06	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	1,10	0,04	0,03	0,10	0,01	0,02	0,01	0,02	1,02	0,10	0,01	0,01
Dy	0,37	0,10	0,23	0,16	0,12	0,14	6,09	0,04	0,02	0,52	0,06	0,06	0,07	0,07	5,91	0,09	0,01	0,01
Ho	0,06	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	1,13	0,04	0,02	0,11	0,01	0,01	0,01	0,01	1,15	0,10	0,01	0,01
Er	0,21	0,06	0,13	0,09	0,05	0,07	3,20	0,04	0,02	0,27	0,04	0,04	0,02	0,03	3,58	0,08	0,01	0,01
Tm	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,45	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,51	0,05	0,02	0,02
Yb	0,15	0,07	0,11	0,13	0,03	0,08	3,12	0,04	0,03	0,24	0,05	0,05	0,04	0,05	3,21	0,07	0,02	0,01
Lu	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,44	0,04	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,47	0,10	0,02	0,03
Hf	0,26	0,10	0,18	0,22	0,07	0,14	4,80	0,04	0,03	0,08	0,05	0,04	0,05	0,05	4,42	0,02	0,01	0,01
Ta	0,11	0,03	0,07	0,05	0,03	0,04	0,70	0,10	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,91	0,01	0,01	0,01
Pb	6,60	8,29	7,45	6,97	5,52	6,25	1,40	5,32	4,46	1,73	1,24	1,49	4,23	2,86	13,00	0,13	0,10	0,22
Th	0,91	0,29	0,60	0,42	0,23	0,33	7,70	0,08	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	2,44	0,01	0,00	0,01
U	0,60	0,22	0,41	0,50	0,16	0,33	1,50	0,27	0,22	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,47	0,02	0,02	0,03

Interm= intermédio.

Nos elementos traços e terras raras, esta correlação também é identificada, principalmente nos elementos compatíveis no plagioclásio, $K_D > 1$ (Sr, Ba e Eu). Estes elementos possuem correlações positivas com o elemento Na em substituições no estado *subsolidus* no sistema

$\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^+\text{Si}^{4+}$. A semelhança das características físico-químicas destes elementos com o Na^+ (0.95 Å octaédrica) são identificadas quando comparamos a distribuição destes elementos nas zonas de borda, intermédio e núcleo dos cristais de plagioclásio estudados. Esta correlação de elementos maiores, traços e terras raras com as diferentes zonas dos minerais são mostradas na figura 3a.

A tabela 4 mostra os valores do coeficiente de partição para cristais de clinopiroxênio e plagioclásio em basaltos e andesitos basálticos.

Tabela 4 – Coeficientes de partição de clinopiroxênio e plagioclásio em basalto e andesito basáltico compilados por 37 autores. Em branco=não encontrado.

	Clinopiroxênio		Plagioclásio			Clinopiroxênio		Plagioclásio	
	Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico		Basalto	Andesito basáltico	Basalto	Andesito basáltico
Sc	1,42 ⁽¹⁾ -3,3 ⁽²⁾	2,2-3,5 ⁽³⁾	0,008 ⁽²⁾ -0,1 ⁽⁴⁾		Ce	0,017 ⁽²⁶⁾ -1,05 ⁽²⁸⁾	0,09 ⁽²⁹⁾ -0,58 ⁽²⁰⁾	0,016 ⁽¹⁷⁾ -0,2 ⁽¹¹⁾	0,06 ⁽⁸⁾ -0,14 ⁽⁷⁾
Ti	0,37 ⁽¹⁾ -0,45 ⁽⁵⁾	0,19-0,34 ⁽³⁾	0,038 ⁽⁶⁾	0,04-0,057 ⁽⁷⁾	Pr	0,04 ⁽³⁰⁾ -0,626 ⁽⁹⁾	0,635-1,012 ⁽²⁰⁾	0,063 ⁽¹⁹⁾ -0,17 ⁽¹¹⁾	0,035-0,13 ⁽⁷⁾
V	0,74 ⁽⁶⁾ -4,82 ⁽¹⁾	0,5-7,2 ⁽⁸⁾	0,01 ⁽⁶⁾	0,022-0,032 ⁽⁷⁾	Nd	0,06 ⁽³⁰⁾ -0,69 ⁽²⁸⁾	0,5 ⁽⁸⁾ -1,31 ⁽²⁰⁾	0,014 ⁽¹⁷⁾ -0,168 ⁽¹⁹⁾	0,026 ⁽⁷⁾ -0,15 ⁽⁸⁾
Cr	2,94-26,91 ⁽⁹⁾	9,7 ⁽³⁾ -70 ⁽⁸⁾	0,02 ⁽⁶⁾ -0,6 ⁽⁴⁾	0,075 ⁽⁷⁾	Sm	0,462 ⁽⁵⁾	0,50 ⁽³⁶⁾ -0,445 ⁽³⁷⁾	0,067 ⁽³⁶⁾ -0,072 ⁽³⁷⁾	0,0394 ⁽³⁷⁾
Mn	0,55-1,31 ⁽¹²⁾	1,2-1,8 ⁽³⁾	0,04 ⁽¹³⁾ -0,07 ⁽⁶⁾		Eu	0,2 ⁽³⁰⁾ -0,87 ⁽¹⁸⁾	0,09 ⁽⁸⁾ -1,2 ⁽²⁰⁾	0,062 ⁽¹⁹⁾ -1,526 ⁽¹⁸⁾	0,06 ⁽⁸⁾ -0,79 ⁽⁷⁾
Co	0,68-1,22 ⁽¹²⁾	1,2 ⁽¹⁰⁾ -2,4 ⁽³⁾	0,07-0,5 ⁽⁴⁾		Gd	0,24-0,84 ⁽³¹⁾	0,778-1,24 ⁽²⁰⁾	0,004 ⁽⁷⁾ -0,066 ⁽¹¹⁾	0,016 ⁽⁷⁾ -0,08 ⁽⁸⁾
Ni	1,2-10 ⁽¹⁴⁾	4 ⁽¹⁰⁾ -10 ⁽³⁾	0,04-0,5 ⁽⁴⁾		Tb	0,28-1,124 ⁽⁹⁾	0,57 ⁽¹⁰⁾ -1,33 ⁽²⁰⁾	0,013 ⁽²⁾ -0,11 ⁽⁴⁾	0,04-0,061 ⁽⁷⁾
Cu	0,071 ⁽²⁾ -0,36 ⁽¹⁵⁾	0,05 ⁽¹⁰⁾ -0,69 ⁽³⁾	0,004 ⁽²⁾ -0,17 ⁽⁶⁾	0,07-0,38 ⁽³⁾	Dy	0,256 ⁽³²⁾ -1,18 ⁽²⁸⁾	0,764-1,09 ⁽²⁰⁾	0,018 ⁽³³⁾ -0,314 ⁽¹⁹⁾	0,011 ⁽⁷⁾ -0,06 ⁽⁸⁾
Zn	0,5 ⁽⁶⁾	0,24-0,31 ⁽¹⁰⁾	0,11 ⁽⁶⁾ -0,18 ⁽¹³⁾		Ho	0,3-1 ⁽³⁰⁾	0,712-1,13 ⁽²⁰⁾	0,011 ⁽²⁾ -0,048 ⁽¹¹⁾	
Rb	0,011 ⁽¹¹⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,01-0,04 ⁽⁸⁾	0,016 ⁽¹⁶⁾ -0,3 ⁽⁴⁾	0,008 ⁽⁷⁾ -0,19 ⁽⁸⁾	Er	0,259 ⁽³²⁾ -1,17 ⁽²⁸⁾	0,615-0,922 ⁽²⁰⁾	0,018 ⁽¹⁹⁾ -0,041 ⁽¹¹⁾	0,005 ⁽⁷⁾ -0,06 ⁽²⁷⁾
Sr	0,04 ⁽¹⁷⁾ -0,44 ⁽¹⁸⁾	0,6-0,9 ⁽⁸⁾	1,55 ⁽¹⁷⁾ -10 ⁽⁴⁾	1,3 ⁽⁸⁾ -3,5 ⁽⁷⁾	Tm	0,2 ⁽³⁰⁾ -1,047 ⁽⁹⁾		0,036 ⁽¹¹⁾	
Y	0,29-1,71 ⁽⁹⁾	0,66-1,12 ⁽²⁰⁾	0,023-0,03 ⁽¹⁹⁾	0,01-0,038 ⁽⁷⁾	Yb	0,178 ⁽²³⁾ -1,14 ⁽³¹⁾	0,09-1,03 ⁽²⁰⁾	0,004 ⁽¹⁷⁾ -0,04 ⁽³⁴⁾	0,004 ⁽⁷⁾ -0,3 ⁽⁸⁾
Zr	0,001 ⁽⁹⁾ -0,7 ⁽²¹⁾	0,235-0,382 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽²²⁾ -0,27 ⁽⁴⁾	0,0009 ⁽⁷⁾	Lu	0,006 ⁽⁹⁾ -1,12 ⁽²⁸⁾	0,55-0,6 ⁽¹⁰⁾	0,007 ⁽¹⁹⁾ -0,037 ⁽³³⁾	0,031-0,043 ⁽²⁷⁾
Nb	0,004-0,065 ⁽²¹⁾	0,025-0,121 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽¹¹⁾	0,008-0,045 ⁽⁷⁾	Hf	0,004 ⁽⁹⁾ -0,48 ⁽⁴⁾	0,3 ⁽¹⁰⁾ -0,589 ⁽²⁰⁾	0,01 ⁽¹¹⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,02 ⁽¹⁰⁾
Mo				0,39 ⁽⁷⁾	Ta	0,011-0,261 ⁽²¹⁾	0,013 ⁽³⁶⁾	0,04-0,08 ⁽⁴⁾	0,027-0,11 ⁽⁷⁾
Cs	0,001 ⁽²³⁾ -0,13 ⁽⁴⁾	0,026-0,048 ⁽²⁰⁾	0,13 ⁽⁴⁾ -1 ⁽¹³⁾	0,022-0,067 ⁽⁷⁾	Pb	0,005 ⁽²⁴⁾ -0,014 ⁽⁵⁾	0,102-0,126 ⁽²⁰⁾	0,36 ⁽¹¹⁾ -0,76 ⁽¹³⁾	0,18-1,07 ⁽⁷⁾
Ba	0,0001 ⁽²⁴⁾ -0,05 ⁽⁵⁾	0,002 ⁽²⁵⁾ -0,2 ⁽⁸⁾	0,183 ⁽¹⁹⁾ -3,6 ⁽⁴⁾	0,03 ⁽⁸⁾ -1,45 ⁽⁷⁾	Th	0,0003 ⁽¹¹⁾ -0,04 ⁽⁴⁾	0,019-0,038 ⁽²⁰⁾	0,05-0,09 ⁽⁴⁾	0,01 ⁽¹⁰⁾ 0,19 ⁽⁷⁾
La	0,002 ⁽²⁶⁾ -0,21 ⁽⁹⁾	0,12 ⁽¹⁰⁾ -0,4 ⁽²⁰⁾	0,02 ⁽¹⁷⁾ -0,3 ⁽¹¹⁾	0,075 ⁽⁷⁾ -0,227 ⁽²⁷⁾	U	0,0003 ⁽²³⁾ -0,06 ⁽³⁵⁾	0,02 ⁽²⁰⁾ -0,04 ⁽¹⁰⁾	0,06-0,1 ⁽⁴⁾	0,01 ⁽¹⁰⁾ -0,34 ⁽⁷⁾

⁽¹⁾=Jenner *et al.* 1993; ⁽²⁾=Paster *et al.* 1974; ⁽³⁾=Ewart *et al.* 1973; ⁽⁴⁾=Villemant *et al.* 1981; ⁽⁵⁾=Hauri *et al.* 1994; ⁽⁶⁾=Bougault & Hekinian, 1974; ⁽⁷⁾=Dunn & Sen, 1994; ⁽⁸⁾=Reid, 1983; ⁽⁹⁾=Skulski *et al.* 1994; ⁽¹⁰⁾=Dostal *et al.* 1993; ⁽¹¹⁾=McKenzie & O'Nions, 1991; ⁽¹²⁾=Dale & Henderson, 1972; ⁽¹³⁾=Kravuchuk *et al.* 1981; ⁽¹⁴⁾=Duke, 1976; ⁽¹⁵⁾=Hart & Dunn, 1993; ⁽¹⁶⁾=Matsui *et al.* 1977; ⁽¹⁷⁾=McKay *et al.* 1994; ⁽¹⁸⁾=Sun *et al.* 1974; ⁽¹⁹⁾=Bindeman *et al.* 1998; ⁽²⁰⁾=Larsen, 1979; ⁽²¹⁾=Forsythe *et al.* 1994; ⁽²²⁾=McCallum & Charette, 1978; ⁽²³⁾=Watson *et al.* 1987; ⁽²⁴⁾=Beattie, 1993; ⁽²⁵⁾=Hart & Brooks, 1974; ⁽²⁶⁾=Frey, 1969; ⁽²⁷⁾=Drake & Weill, 1975; ⁽²⁸⁾=Nagasawa, 1973; ⁽²⁹⁾=Gaetani & Grove, 1995; ⁽³⁰⁾=Irving & Frey, 1984; ⁽³¹⁾=Hack *et al.* 1994; ⁽³²⁾=Sobolev *et al.* 1996; ⁽³³⁾=Schnetzler & Philpotts, 1970; ⁽³⁴⁾=Ringwood, 1970; ⁽³⁵⁾=Benjamin *et al.* 1978; ⁽³⁶⁾=Arth, 1976 e ⁽³⁷⁾=Fujimaki *et al.* 1984.

4. Conclusões

Fraturas, zonação química, inclusões minerais e alterações influenciam diretamente nos valores do coeficiente de partição quando analisamos o cristal por inteiro utilizando técnicas sem resolução espacial (XRF e AAS). Estes valores de K_D obtidos anteriormente as técnicas de micro-análises eram únicos para o cristal, não identificando, por exemplo, zonação química. Com resultados químicos de rocha total (AAS, XRF, ICP-ES e ICP-MS) e LA-ICP-MS de elementos traços e terras raras foram possíveis calcular o K_D para as diversas zonas do cristal, comparando com as análises de EPMA de elementos maiores interpretando o fracionamento destes minerais no sistema magmático.

A zonação irregular dos elementos Ca e Mg nas figuras 2C e 2E sugerem fracionamento perturbado por possíveis modificações das condições de T , P , fO_2 e composição química do líquido. Os valores de elementos maiores identificam que no início da cristalização deste cristal de clinopiroxênio houve a estabilidade de clinopiroxênio de baixo teor de Ca (pigeonita) e posterior estabilidade do clinopiroxênio de alto teor de Ca (augita) até este grão atingir o equilíbrio em mais baixa temperatura (pigeonita).

As técnicas de LA-ICP-MS e EPMA possuem um grande potencial de aplicação para a determinação do coeficiente de partição por zonas em minerais ígneos e metamórficos, e abre portas para o entendimento da cristalização em diferentes contextos de pressão, temperatura, fugacidade de oxigênio, fugacidade de enxofre e composição química do líquido.

Agradecimentos

O primeiro autor agradece o CNPq e CAPES pela bolsa de estudos. O projeto PRONEX-FAPERGS “Minerais Estratégicos do sul do Brasil”, coordenado por Léo A. Hartmann ofereceu apoio financeiro. O primeiro autor agradece a CPRM (Serviço Geológico do Brasil) pelo apoio, inclusive a cedência de algumas amostras de *sills* utilizadas neste estudo. Stuttgart Universität ofereceu apoio de infra-estrutura e pessoal.

Referências

- Arth, J.G. 1976. Behaviour of trace elements during magmatic processes – a summary of theoretical models and their applications. *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 4, 41-47.
- Beattie, P. 1993. The effect of partial melting of spinel peridotite on uranium series disequilibria: constraints from partitioning studies. *Earth and Planetary Science Letters* 177: 379-391. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90091-M.
- Benjamin, T., Heuser, W.R. & Burnett, D.S. 1978. Laboratory studies of actinide partitioning relevant to (super 244) Pu chronometry. In: *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference*. Merrill, R.B. (Editors), Pergamon, New York. 1: 1,393-1,406.
- Bindeman, I.N., Davis, A.M. & Drake, M.J. 1998. Ion microprobe study of plagioclases-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(7): 1,175-1,193. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00047-7.
- Bougault, H. & Hekinian, R. 1974. Rift valley in the Atlantic Ocean near 36 degrees 50'N; petrology and geochemistry of basalt rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 24(2): 249-261. DOI: 10.1016/0012-821X(74)90103-4.
- Dale, I.M. & Henderson, P. 1972. The Partition of Transition Elements in Phenocryst-Bearing Basalts and the Implications about Melt Structure. In: *Report of the ... session - International Geological Congress*. International Geological Congress (Editors). International Geological Congress. 105-111.
- Dostal, J., Dupuy, C., Carron, J.P., Deckerneizon, M. & Maury, R.C. 1983. Partition-Coefficients of Trace-Elements - Application to Volcanic-Rocks of St-Vincent, West-Indies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(3): 525-533. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90275-2.
- Drake, M.J. & Weill, D.F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and Other Rees between Plagioclases Feldspar and Magmatic Liquid - Experimental Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(5): 689-712. DOI: 10.1016/0016-7037(75)90011-3.

- Duke, J.M. 1976. Distribution of the period four transition elements among olivine, calcic clinopyroxene and mafic silicate liquid; experimental results. *Journal of Petrology* 17(4): 499-521.
- Dunn, T. & Sen, C. 1994. Mineral/Matrix Partition-Coefficients for Ortho-Pyroxene, Plagioclases, and Olivine in Basaltic to Andesitic Systems - a Combined Analytical and Experimental-Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2): 717-733. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90501-0.
- Ewart, A., Bryan, W.B. & Gill, J.B. 1973. Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S. W. Pacific. *Journal of Petrology* 14(3): 429-465.
- Forsythe, L.M., Nielsen, R.L. & Fisk, M.R. 1994. High-Field-Strength Element Partitioning between Pyroxene and Basaltic to Dacitic Magmas. *Chemical Geology* 117(1-4): 107-125. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90124-4.
- Frey, F.A. 1969. Rare earth abundances in a high-temperature peridotite intrusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33(11): 1,429-1,447. DOI: 10.1016/0016-7037(69)90183-5.
- Fujimaki, H., Tatsumoto, M. & Aoki, K. 1984. Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. *Proceedings of the fourteenth lunar and planetary science conference, Part 2. J. Geophys. Res.*, 89, suppl. B662-B672.
- Gaetani, G.A. & Grove, T.L. 1995. Partitioning of Rare-Earth Elements between Clinopyroxene and Silicate Melt - Crystal-Chemical Controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(10): 1,951-1,962. DOI: 10.1016/00167-0379(50)01190-.
- Hack, P.J., Nielsen, R.L. & Johnston, A.D. 1994. Experimentally determined rare-Earth element and Y partitioning behavior between clinopyroxene and basaltic liquids at pressures up to 20 kbar. *Chemical Geology* 117: 89-105. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90123-6.
- Hart, S.R. & Brooks, C. 1974. Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 1,799-1,806. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90163-X.
- Hart, S.R. & Dunn, T. 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113: 1-8.

- Hauri, E.H., Wagner, T.P. & Grove, T.L. 1994. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chemical Geology* 117: 149-166. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90126-0.
- Irving, A.J. & Frey, F.A. 1984. Trace-Element Abundances in Megacrysts and Their Host Basalts - Constraints on Partition-Coefficients and Megacryst Genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(6): 1,201-1,221. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90056-5.
- Jenner, G.A., Foley, S.F., Jackson, S.E., Green, T.H., Fryer, B.J. & Longerich, H.P. 1993. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(23-24): 5,099-5,103.
- Kravuchuk, I.K., Chernysheva, I. & Urosov, S. 1981. Element distribution between plagioclases and groundmass as an indicator for crystallization conditions of the basalts in the southern vent of Tolbachik. *Geochemistry International* 17: 18-24.
- Larsen, L.M. 1979. Distribution of Ree and Other Trace-Elements between Phenocrysts and Peralkaline Undersaturated Magmas, Exemplified by Rocks from the Gardar Igneous Province, South Greenland. *Lithos* 12(4): 303-315. DOI: 10.1016/0024-4937(79)90022-7.
- Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. & Banno, S. 1977. Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Tectonics* 100: 315-324.
- McCallum, I.S. & Charette, M.P. 1978. Zr and Nb partition coefficients: implications for the genesis of mare basalts, krep, and sea floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 859-869. DOI: 10.1016/0016-7037(78)90098-4.
- McKay, G., Le, L., Wagstaff, J. & Crozaz, G. 1994. Experimental partitioning of rare Earth elements and strontium: constraints on petrogenesis and redox conditions during crystallization of Antarctic angrite Lewis Cliff 86010. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2,911-2,919. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90124-4.
- McKenzie, D. & O'Nions, R.K. 1991. Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. *Journal of Petrology* 32: 1,021-1,091.

- Nagasawa, H. 1973. Rare-Earth distribution in alkali rocks from Oki-Dogo Island, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 39: 301-308.
- Paster, T.P., Schauwecker, D.S. & Haskin, L.A. 1974. The behavior of some trace elements during solidification of the Skaergaard layered series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(10): 1,549-1,577. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90174-4.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R. & Chenery, S.P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. - *Geostandards Newsletter*, 21, S. 115-144.
- Reid, F. 1983. Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 15(4): 315-338.
- Ringwood, A.E. 1970. Petrogenesis of Apollo 11 basalts and implications for lunar origin. *Journal of Geophysical Research* 75(32): 6,453-6,479.
- Schnetzler, C.C. & Philpotts, J.A. 1970. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts; II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34(3): 331-340. DOI: 10.1016/0016-7037(70)90110-9.
- Skulski, T., Minarik, W. & Watson, E.B. 1994. High-Pressure Experimental Trace-Element Partitioning between Clinopyroxene and Basaltic Melts. *Chemical Geology* 117(1-4): 127-147. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90125-2.
- Sobolev, A.V., Migdisov, A.A. & Portnyagin, M.V. 1996. Incompatible element partitioning between clinopyroxene and basalt liquid revealed by the study of melt inclusions in minerals from Troodos lavas, Cyprus. *Petrology* 4(3): 307-317.
- Sun, C.O., Williams, R.J. & Sun, S.S. 1974. Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclases-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(9): 1,415-1,433. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90096-9.
- Villemant, B., Jaffrezic, H., Joron, J.L. & Treuil, M. 1981. Distribution Coefficients of Major and Trace-Elements - Fractional Crystallization in the Alkali Basalt Series of Chaîne-Des-Puys (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(11): 1,997-2,016. DOI: 10.1016/0016-7037(81)90055-7.

Watson, E.B., Othman, D.B., Luck, J.M. & Hofmann, A.W. 1987. Partitioning of U, Pb, Cs, Yb, Hf, Re and Os between Chromian Diopsidic Pyroxene and Haplobasaltic Liquid. *Chemical Geology* 62(3-4): 191-208. DOI: 10.1016/0009-2541(87)90085-4.

**CAPÍTULO 6 – PETROLOGIC IMPLICATIONS OF
NERNST COEFFICIENT IN PLAGIOCLASE AND
CLINOPYROXENE OF BASALTIC SILLS IN
SERRA GERAL FORMATION, PARANÁ BASIN,
BRAZIL: A MICRO-ANALYTICAL APPROACH IN
PARTITION COEFFICIENTS AND TRACE
ELEMENT ZONATION**

Artigo submetido à Revista Brasileira de Geociências

De: Alberto Pio Fiori <fiori@ufpr.br>

Para: Leonardo Cardoso Renner <leorenner@gmail.com>

Data: 31 de dezembro de 2009 14:49

Assunto: [RBG] Agradecimento pela Submissão

Leonardo Cardoso Renner,

Agradecemos a submissão do seu manuscrito "PETROLOGIC IMPLICATIONS OF NERNST COEFFICIENT IN PLAGIOCLASE AND CLINOPYROXENE OF BASALTIC SILLS IN SERRA GERAL FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL: A MICRO-ANALYTICAL APPROACH IN PARTITION COEFFICIENTS AND TRACE ELEMENT ZONATION" para Revista Brasileira de Geociências. Através da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastando logar no sistema localizado em:

URL do Manuscrito:

<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/rbg/author/submission/16503>

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este email. Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Alberto Pio Fiori

Revista Brasileira de Geociências

—

Revista Brasileira de Geociências <http://www.ser.ufpr.br/rbg>

**PETROLOGIC IMPLICATIONS OF NERNST COEFFICIENT IN
PLAGIOCLASE AND CLINOPYROXENE OF BASALTIC SILLS IN SERRA
GERAL FORMATION, PARANÁ BASIN, BRAZIL: A MICRO-ANALYTICAL
APPROACH IN PARTITION COEFFICIENTS AND TRACE ELEMENT
ZONATION**

Leonardo Cardoso Renner^{1*}, Léo Afraneo Hartmann², Wilson Wildner³, Hans-Joachim Massonne⁴ and Thomas Theye⁴.

¹Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. e-mail: leorenner@gmail.com;

²Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil. e-mail: leo.hartmann@ufrgs.br;

³CPRM/SUREG-PA. Serviço Geológico do Brasil. Rua Banco da Província, 105 – Bairro Santa Teresa. 90840-030 Porto Alegre, RS, Brazil. e-mail: wwildner@pa.cprm.gov.br

⁴Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Stuttgart Universität. Azenbergstrasse 18, 70174 Stuttgart, Germany. e-mail: h-j.massone@mineralogie.uni-stuttgart.de and thomas.theye@mineralogie.uni-stuttgart.de

Autor correspondente:

* Leonardo Cardoso Renner, e-mail: leorenner@gmail.com

ABSTRACT

The large intracontinental Paraná-Etendeka magmatism has lithological representation in South America in the countries of Argentina, Paraguay, Uruguay and Brazil (RS, SC, SP, MS, MG and GO) and West Africa, Namibia. It has an approximate area of 1,200,000 km² in the South American and 500,000 km² in the African portion, Paraná-Etendeka (Cambrian-Ordovician). This magmatism was generated by the disruption of Gondwana (Jurassic and Cretaceous) due to partial melting of the lithospheric mantle (with or without crustal contribution) by the interaction of the plume Tristan da Cunha in the South Atlantic. The large area of magmatism (1,750 km long and 900 km wide) consists of lavas, sills and dikes with activity from 129 to 133 Ma that covered the Paraná Basin in some parts and is called Serra Geral Formation. It is composed of basalt and andesitic basalt (~95 vol.%), and rhyolites and rhyodacites (~5 vol.%). In the present study, detailed micro-analytical data (major and trace elements) in minerals from sills of Serra Geral Formation represents the first attempt to evaluate the partition coefficient of Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th and U among coexisting plagioclase, augite and pigeonite from 12 tholeiitic basaltic sills along the eastern border of the Paraná Basin, Brazil. These 12 samples are from the states of Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo and Goiás. Plagioclase/melt partition coefficients K_D were determined in core, intermediary and rim zones using LA-ICP-MS and the results were compared with the variations of the elements Ca, Al, Na and Si in those areas. Partition coefficients of Sr and Eu decrease with the Ca concentration increase in plagioclase and increase at the rim of mineral related to Na and Si increase and decrease of temperature. The K_D of Ni and V in clinopyroxene has positive correlations with Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} due to higher concentrations of those elements at the core and lower concentration towards the rim and negative correlations of K_D of Sc, Cr, Co, Pb and Lu, due to preferential substitutions by Fe^{2+} in sixfold coordination. The use of LA-ICP-MS and EPMA made possible the chemical quantification of major and trace elements and the determination of partition coefficients in coexisting plagioclase and clinopyroxene in basaltic melts.

KEYWORDS

Partition coefficient, plagioclase, clinopyroxene, Serra Geral Formation, LA-ICP-MS.

RESUMO

O volumoso magmatismo intracontinental Paraná-Etendeka possui representação litológica no Uruguai, Paraguai, Argentina e Brasil (RS, SC, SP, MS, MG e GO) na América do Sul e no Oeste da África, Namíbia. Com área aproximada de 1.200.000 km² na América do Sul e 500.000 km² na porção africana, Paraná-Etendeka (Cambriano-Ordoviciano). Este magmatismo foi gerado pela separação do Gondwana (Jurássico e Cretáceo) e fusão parcial do manto litosférico (com ou sem contribuição crustal) pela interação da Pluma Tristão da Cunha no Atlântico Sul. A grande área do magmatismo (1.750 km de comprimento por 900 km de largura) compreende lavas, *sills* e diques com atividade em 129 a 133 Ma que cobriram algumas partes da Bacia do Paraná chamada de Formação Serra Geral. Composta por basaltos e basaltos andesíticos (~95 vol.%), e riolitos e riodacitos (~5 vol.%). No presente estudo, dados detalhados de micro-análise (elementos maiores e traços) em minerais de *sills* da Formação Serra Geral representam a primeira tentativa de avaliar o coeficiente de partição de Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th e U entre plagioclásio, augita e pigeonita coexistentes em 12 *sills* basálticos toleíticos ao longo da borda leste da Bacia do Paraná, Brasil. Estas 12 amostras são dos estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás. Coeficientes de partição em plagioclásio foram comparados em zonas de núcleo, intermédio e borda usando LA-ICP-MS e os resultados foram comparados com as variações das áreas de distribuição dos elementos Ca, Al, Na e Si. O coeficiente de partição do Sr e Eu diminui com o aumento da concentração de Ca no plagioclásio e aumenta para a borda relacionado com o aumento da concentração de Na e Si e diminuição da temperatura. O K_D do Ni e V nos clinopiroxênios analisados possui correlações positivas para Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} devido a altas concentrações destes elementos no núcleo diminuindo para a borda e correlações negativas de K_D Sc, Cr, Co, Pb e Lu, devido a substituição preferencial pelo Fe^{2+} em coordenações octaédricas. O uso de LA-ICP-MS e EPMA possibilita a caracterização química de elementos maiores e traços e a determinação do coeficiente de partição em minerais coexistentes e o líquido.

PALAVRAS-CHAVE

Coeficiente de partição, plagioclásio, clinopiroxênio, Formação Serra Geral, LA-ICP-MS.

INTRODUCTION

Continental flood basalts are major igneous units and their investigation offers the possibility of understanding processes active in the mantle and crust. The Serra Geral Formation of South America has the Paraná magmatic province, constituted by basalts, basaltic andesites and acid rocks. Recent technological advances, such as the spot LA-ICP-MS analysis of selected small portions of crystals, open a window into processes related to the crystallization of the magmas. This is a detailed investigation of trace element content and zonation in plagioclase and clinopyroxene from Paraná province sills and dykes and of their partition coefficients with the liquid.

Micro-analytical data (EPMA and LA-ICP-MS) and partitioning coefficients of Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, Pb, Th and U between plagioclase and clinopyroxene in basalt and andesite basaltic melts is here intensely used in sills of Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil (Fig. 1). We also use chemical data to examine how variations in major components in the plagioclase and clinopyroxene influence K_D in basalt and basaltic andesite melts.

Plagioclase is affected by subsolidus reequilibration of $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^+\text{Si}^{4+}$ influencing in partition coefficients such as Sr, Eu, Ba and Pb in core, intermediary and rim zones. Clinopyroxene exerts major control on distributions of some trace elements and REE in substitutions of Fe and Mg (sixfold coordination), Ca (eightfold coordination) and Al (six or fourfold coordination).

The recent advances of micro-analytical techniques makes it possible to determine the concentration of major, trace and REE elements in diversity zones of minerals, characterizing the chemical order of crystallization and observing possible variable that can influence in mineral/melt partition coefficients such as T , P , $f\text{O}_2$ and bulk composition.

ANALYTICAL METHODS

Samples were collected during field trips in Rio Grande do Sul State, Brazil in 2005/2006 by CPRM (Geological Survey of Brazil) projects in the last five years. These samples are representative of sills in the Santiago and Alegrete regions west of Rio Grande do Sul State and sills of Agudo region central of Rio Grande do Sul State. The selected samples consist of two sills in the Rio Grande do Sul State. The other ten sills samples collected by CPRM are from Paraná, São Paulo and Goiás States in the Paraná Basin (Fig. 1).

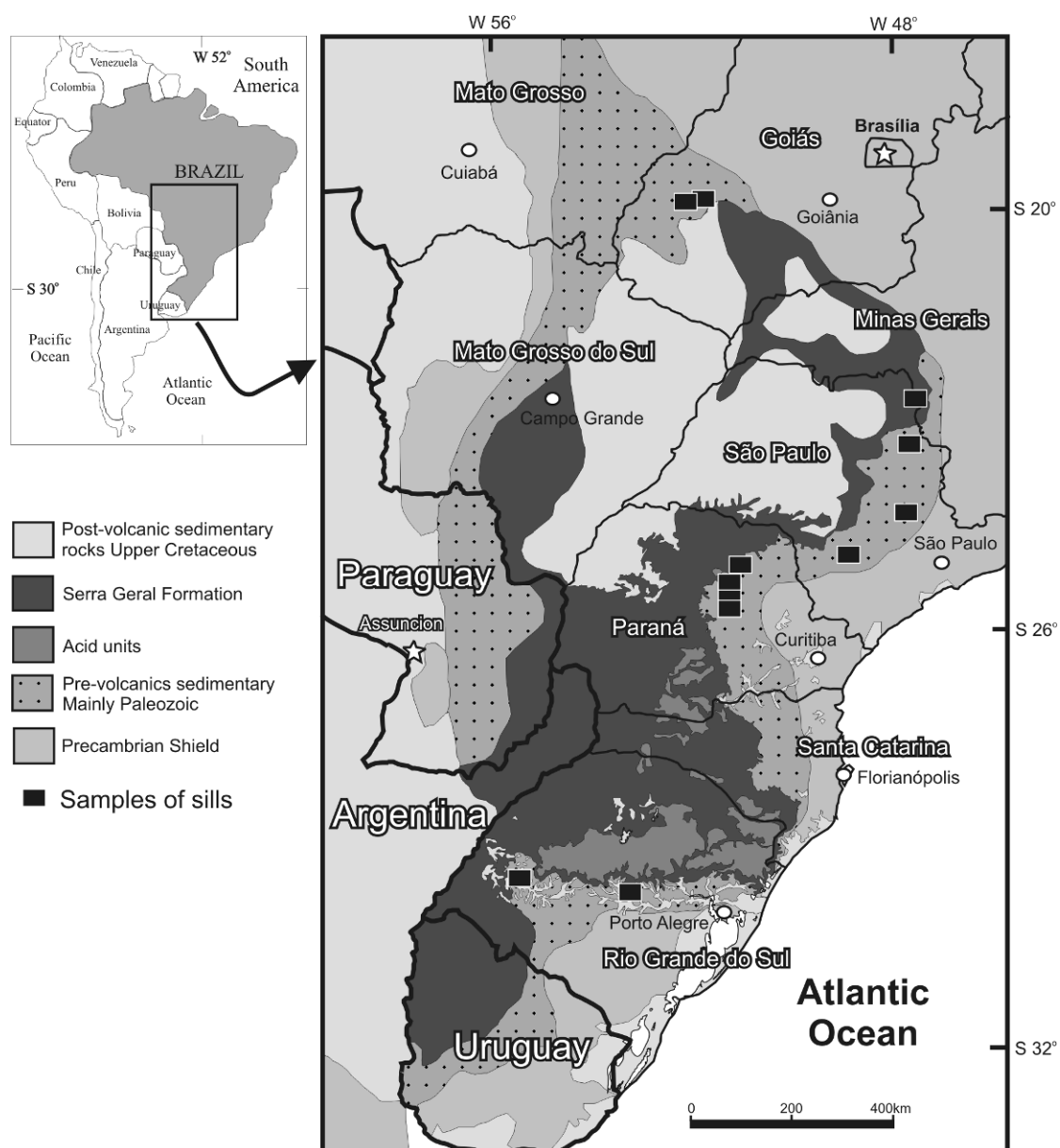


Figure 1. Geological map showing the general rocks and distribution of sill samples of Paraná Basin in South America. Modified from Bellieni *et al.* (1986), Melfi *et al.* (1988), Nardy *et al.* (2002) and Machado (2003).

Major and trace elements were analyzed in whole rocks by Inductively Coupled Plasma - Emission Spectrometer (ICP-ES) and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer (ICP-MS) at *Acme Analytical Laboratories Ltd.* in Canada. Chemical data of the analyzed samples are shown in Table 1.

Table 1 – Bulk rock chemical composition of major (wt.%) and trace elements (ppm) data for sills (basalt and basaltic andesite) in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil. Blank=not analyzed. Molar ratio of non-bridging oxygens to tetrahedrally coordinated cations defined by: $NBO = 2(MgO \text{ mol} + FeO \text{ mol} + CaO \text{ mol} + K_2O \text{ mol} + Na_2O \text{ mol}) + 0.25TiO_2 \text{ mol} - 2(Al_2O_3 \text{ mol} + Fe_2O_3 \text{ mol})$ and $T = 2(Al_2O_3 \text{ mol} + Fe_2O_3 \text{ mol} + P_2O_5 \text{ mol}) + 0.75TiO_2 \text{ mol} + SiO_2 \text{ mol}$. FeO mol and Fe_2O_3 mol calculated using Kilinc *et al.* (1983).

State	Rio Grande do Sul		São Paulo				Paraná				Goiás	
Sample	WW223A	P6220B	TM139	KN141	TM134	TM148	KN161	KN164	KN169	KN171	TM102	TM105
Type	Basaltic andesite			Basalt								
SiO ₂	54.76	52.59	54.28	50.02	50.93	51.16	51.96	51.35	52.06	51.67	48.86	50.18
TiO ₂	1.92	1.25	2.716	2.570	3.96	3.03	2.15	1.72	2.15	2.59	2.96	3.96
Al ₂ O ₃	12.29	13.22	12.31	13.00	12.47	13.37	13.09	13.16	12.81	12.85	14.02	12.01
Fe ₂ O ₃	14.99	13.49	13.47	15.05	14.80	13.37	14.81	13.35	15.22	15.14	14.32	16.28
MnO	0.19	0.18	0.18	0.21	0.17	0.20	0.21	0.20	0.22	0.21	0.18	0.21
MgO	3.32	5.25	2.63	5.19	4.23	3.06	4.62	6.27	4.62	4.60	5.36	3.81
CaO	7.38	8.63	6.57	9.44	7.89	7.22	8.81	10.12	8.71	8.88	9.82	7.80
Na ₂ O	2.72	2.21	2.83	2.36	2.56	3.28	2.54	2.23	2.47	2.43	2.48	2.66
K ₂ O	1.15	1.53	2.06	1.07	1.44	1.80	0.99	0.83	0.99	0.95	0.86	1.42
P ₂ O ₅	0.19	0.15	0.66	0.34	0.43	0.65	0.28	0.20	0.26	0.31	0.30	0.48
LOI	0.9	1.30	2.26	1.13	1.39	1.37	0.59	0.51	0.26	0.56	0.62	1.31
Total	99.82	99.81	99.96	100.37	100.27	98.52	100.04	99.95	99.78	100.20	99.80	100.12
FeO	13.34	12.00	11.98	13.39	13.17	11.89	13.18	11.88	13.54	13.47	12.74	14.48
NBO/T	-0.37	-0.32	-0.32	-0.35	-0.33	-0.33	-0.36	-0.31	-0.34	-0.36	-0.33	-0.34
Sc	39	42	23	37	33	24	39	42	41	41	33	32
Ti	11520	7500	16296	15420	23772	18216	12918	10356	12930	15558	17772	23760
V	550	399	228	481	461	238	377	378	409	420	581	445
Cr			<20	95	24	<20	51	131	51	47	106	<20
Co	47.8	50.2	31	49	43	31	48	40	43	42	48	41
Ni	6.1	14.9	<1	34	39	<1	20	49	18	16	55	<1
Cu	140	203	157	202	136	16	208	167	197	229	102	262
Zn	51	39	109	99	89	99	102	91	102	105	93	125
Rb	61.7	45.3	42	23	30	38	25	17	24	21	17	29
Sr	228	306	485	371	434	462	302	245	234	230	480	460
Y	32.4	24.6	53.4	34.6	39.3	43.6	36.8	30.5	40.0	45.0	25.8	41.4
Zr	179	119	360	176	249	268	174	137	187	206	151	260
Nb	12.5	8.1	31.3	18.9	23.6	29.9	15.5	11.2	17.0	16.6	23.0	26.8
Mo	1.6	0.9	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Cs	2.3	1.1	0.5	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.5	0.2	0.2	0.3
Ba	454	281	668	377	481	570	356	265	306	272	329	464
Ga	19	18	28	24	25	26	24	18	22	22	25	26
La	23.50	14.00	52.54	23.98	33.42	43.47	22.13	16.85	23.92	23.88	24.98	38.34
Ce	53.00	32.70	110.90	52.77	71.85	90.09	48.40	36.46	51.23	52.87	53.49	81.02
Pr	6.87	4.31	14.03	6.30	9.06	11.34	5.84	4.43	6.17	6.59	6.64	10.07
Nd	28.80	18.60	60.48	27.50	40.02	46.94	25.24	19.39	26.69	29.59	28.99	43.52
Sm	6.32	4.36	12.80	6.05	9.05	9.86	5.73	4.66	6.42	7.29	6.43	9.54
Eu	1.55	1.22	3.95	2.07	2.87	3.26	1.94	1.61	2.08	2.39	2.26	3.19
Gd	6.25	4.42	12.44	6.37	8.76	9.89	6.04	5.23	7.36	8.28	6.11	9.18
Tb	1.1	0.8	1.9	1.0	1.3	1.5	1.0	0.9	1.2	1.4	0.9	1.4
Dy	6.09	4.63	10.09	5.85	7.50	8.20	5.91	5.47	7.19	8.22	5.16	7.83
Ho	1.13	0.87	1.85	1.17	1.40	1.52	1.15	1.06	1.44	1.62	0.94	1.45
Er	3.20	2.46	5.29	3.44	4.15	4.40	3.58	3.29	4.41	4.94	2.78	4.29
Tm	0.45	0.36	0.71	0.48	0.56	0.61	0.51	0.47	0.64	0.69	0.36	0.58
Yb	3.12	2.41	4.44	3.05	3.40	3.64	3.21	2.86	3.96	4.30	2.22	3.49
Lu	0.44	0.34	0.58	0.42	0.47	0.50	0.46	0.41	0.55	0.62	0.30	0.47
Hf	4.8	3.4	9.4	4.6	6.7	7.1	4.4	3.7	5.2	5.5	4.3	6.9
Ta	0.70	0.50	2.00	1.08	1.58	1.86	0.91	0.71	1.00	1.02	1.04	1.76
W	0.4	1.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Pb	1.4	2	19	<3	23	<3	13	11	5	15	9	13
Th	7.70	3.90	4.57	2.67	3.10	3.66	2.43	1.89	2.57	2.26	1.96	3.38
U	1.50	1.10	0.92	0.56	0.64	0.73	0.46	0.36	0.48	0.45	0.40	0.70

Microanalyses of plagioclase and clinopyroxene of 12 samples of sills of the Paraná Basin were performed at the Institut für Mineralogie und Kristallchemie of the Universität Stuttgart in Germany. These analyses were made in thin sections coated by a thin film of carbon and inserted two by two and analyzed by a CAMEXA SX-100 probe, which is equipped with five high-resolution wavelength-dispersive (WDS) and one low-resolution energy-dispersive (EDS) spectrometers. Analytical conditions for plagioclase and clinopyroxene included a focused beam (beam diameter $\sim 1 \mu\text{m}$), Faraday current of 15 nA with an acceleration voltage of 15 kV. Spectrometer SP1 – TAP (Al and Si), SP2 – LLIF (Fe, Ni and Mn), SP3 – LPET (Ti and Cr), SP4 – TAP (Na and Mg) and SP5 – PET (K and Ca) and calibration standards were: Diopside for Si, Mg and Ca; Cordierite for Al; Fe_2O_3 for Fe; NiO for Ni; Rutile for Ti; Cr_2O_3 for Cr; Rhodochrosite for Mn; Albite for Na and Orthoclase for K. Counting times were 20 s on the peak for all these elements except Na with 10 s. Background counting time was 20 s for Al, Si, Mn and Fe, 10 s for Ni, Ti, Cr, Mg, K and Ca and 10 s for Na on each side of the background.

For the 12 samples, over 184 backscattering electron images were acquired by CAMECA SX-100 in the same laboratory. The images were acquired at 15 kV and 15 nA, varying the brightness, gamma and contrast to accentuate the textures in individual crystals. The elements analyzed in plagioclase and clinopyroxene crystals, including portions of the matrix, were: K_2O , FeO, Na_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO, CaO, Cr_2O_3 , NiO, MgO and SiO_2 , totalizing about 680 analyzed points, time analyses 2.5 minutes each.

Also characteristic X-ray distribution maps were made of K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti and Al for plagioclase and clinopyroxene in each sample, totaling 18 maps.

For the analysis of trace elements, two crystals of plagioclase and two crystals of clinopyroxene from each sample were analyzed for Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, Hf, Ta, Pb, Th and U and REE, totaling 217 points, by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) at the Institute of Mineralogy, University of Würzburg in Germany. The laser ablation microprobe was a New Wave (Merchantek) 266 LUV, 266 nm connected to a Quadrupole MS Agilent 7500i, plasma power 1250 W, carrier gas (Ar) 1.3 L/min, plasma gas (Ar) 14.9 L/min and auxiliary gas (Ar) 0.9 L/min. Instrument operation is shown in table 2.

Table 2 - Instrument operating parameters and protocols for LA-ICP-MS in plagioclase and clinopyroxene trace analyses.

<i>Laser parameters</i>	
Laser ablation	New Wave (Merchantek) 266 LUV
Wavelength	266 nm
Laser energy	$0.87^{-1} \cdot 10$ mJ
Laser density	44-53 J/cm ²
Repetition rate	10 Hz
Laser crater diameter	45-50 μ m
Ablation	Single spots
<i>ICP-MS parameters</i>	
ICP-MS	Agilent 7500i Quadrupole MS
Plasma power	1250 W
Carrier gas	Ar 1.3 L/min
Plasma gas	Ar 14.9 L/min
Auxiliary gas	Ar 0.9 L/min
<i>Analysis protocol</i>	
Scanning mode	Maximum peak
Acquisition mode	Time resolved analysis
Analysis duration	18 s measuring the instrumental + gas background 22 s measuring the mineral 0 s on delay for each analysis
External calibration	NIST 612, 50 ppm glass-standard*
Internal standard	SiO ₂ from Microprobe-measurements
Other standard	NIST 614 another chip NIST 612 glass-standard
Calculation	GLITTER Version 3.0

* Values after Pearce *et al.* 1997.

Ablations were made in single spots with 50 μ m diameter, repetition rate 10 Hz, laser energy = $0.87^{-1} \cdot 10$ mJ, laser density 44-53 J/cm². Time-resolved analyses were on the maximum peak 18 s, measuring the instrumental + gas background and 22 s measuring the mineral (0 s on delay) for each analysis.

External calibration via NIST 612, 50 ppm glass-standard, values after Pearce *et al.* (1997). Other standard used for reproducibility and accuracy: NIST 614, and another chip NIST 612 glass-standard. Internal standard is SiO₂ for EPMA measurements. The result was calculated via GLITTER version 3.0 On-line Interactive Data Reduction for the LA-ICP-MS, *Macquarie Research Ltd.*, 2000.

Nernst partition coefficient is used to know the distribution of trace elements between the mineral and a melt. It is defined by: $K_D = C_{\text{element } i}^{\text{mineral}} / C_{\text{element } i}^{\text{melt}}$ where K_D is the Nernst partition coefficient, and C is the concentration of element i in ppm or wt.%.

The backscattering images (BSE) by EPMA were used for the selection of the best places for analyses of trace elements and REE. Internal zonation was characterized as differences in composition of these elements in agreement with the growth of the plagioclase and clinopyroxene crystals.

PETROGRAPHY AND GEOCHEMISTRY

The sills were macroscopically analyzed and show colors ranging from light gray to dark gray, aphanitic fine-grained to phaneritic coarse-grained. Rocks are holocrystalline (75-99 %) with primary mineralogy which includes phenocrysts and microphenocrysts of plagioclase, clinopyroxene, opaque minerals and apatite as accessory. The secondary mineralogy comprehends clay minerals and carbonate, presence of alteration products of groundmass replaced by brown clay and Fe oxyhydroxide; chalcopyrite and native copper are common in most sills. Phenocrysts relative size in Rio Grande do Sul (clinopyroxene Fs_{13-71}) up to 2.2 mm, plagioclase (An_{22-83}) up to 2.6 mm and Fe-Ti oxides up to 1.5 mm (Fig. 2D), Paraná (clinopyroxene Fs_{15-73}) up to 10 mm, plagioclase (An_{9-64}) up to 10.2 mm and Fe-Ti oxides up to 4 mm (Figs. 2B and 2C), São Paulo (clinopyroxene Fs_{15-71}) up to 7 mm, plagioclase (An_{1-69}) up to 11 mm and Fe-Ti oxides up to 4.5 mm (Fig. 2A) and Goiás (clinopyroxene Fs_{14-71}) up to 9 mm, plagioclase (An_{4-63}) up to 5.2 mm and Fe-Ti oxides up to 2.7 mm).

Plagioclase and clinopyroxene are distinct in petrography (Fig. 2). The clinopyroxene color in plane-polarized light varies from yellow-light brown to dark brown, and plagioclase is colorless (Fig. 2B). Plagioclase in cross-polarized light varies from green-light blue to orange and blue, clinopyroxene change pink to brown (Fig. 2A, C and D). Those color variations are due to the thickness from $\sim 120 \mu\text{m}$ sections which were initially made for LA-ICP-MS and EPMA analyses, being later lowered for use in petrographic microscope.

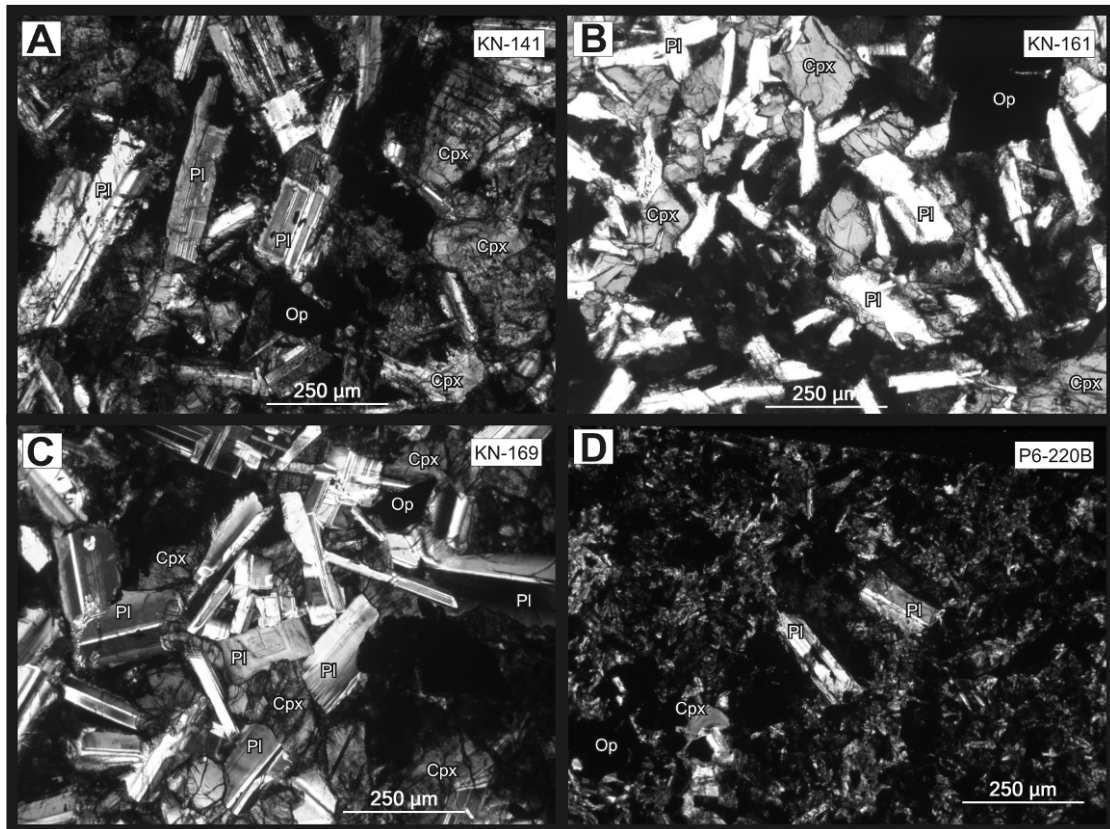


Figure 2 - Plane-polarized and cross-polarized light photomicroscopy of domains in clinopyroxene and plagioclase from sills of Serra Geral Formation. (A) plagioclase, clinopyroxene and opaque minerals texture from sills of São Paulo. (B) and (C) plagioclase, clinopyroxene and opaque minerals in contact with alteration products of groundmass and Fe oxyhydroxide. (D) Phenocrysts of plagioclase and clinopyroxene with groundmass of clinopyroxene, plagioclase and opaque minerals in sill of Rio Grande do Sul. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks: Pl=plagioclase; Cpx=clinopyroxene and Op=opaque minerals.

Backscattered electrons images (BSE) of two clinopyroxene samples (Figs. 3A and 3B) and two plagioclase samples (Figs. 3C and 3D) showing analyzed spots (laser ablation craters in A), red circles show location of laser ablation analyses and small filled circles show EPMA analyses. Clinopyroxene and plagioclase display chemical zoning in all crystals examined, but this zoning is either faded or banded in BSE images. In the BSE of clinopyroxene crystals (Fig. 3A), we can see a brighter rim and a diminishing intensity towards its core, identifying Fe increase from the core towards the rim, Ca and Mg decreasing concentration from core towards the rim. Thus we classify the clinopyroxene core as higher temperature augite and rim as being pigeonite of lower temperature (Fig. 3B). Figure 3 D shows plagioclase oscillatory zonations identified in some of the studied plagioclase samples. The zonations vary according to their chemical composition, core is Ca rich and darker rim is Na rich. The rim portions have higher Si, Na and K concentration and lower Al e Ca concentrations. In most of the samples,

plagioclase presents Ca concentration at the core higher than at rim identifying a normal crystallization from high to low temperature.

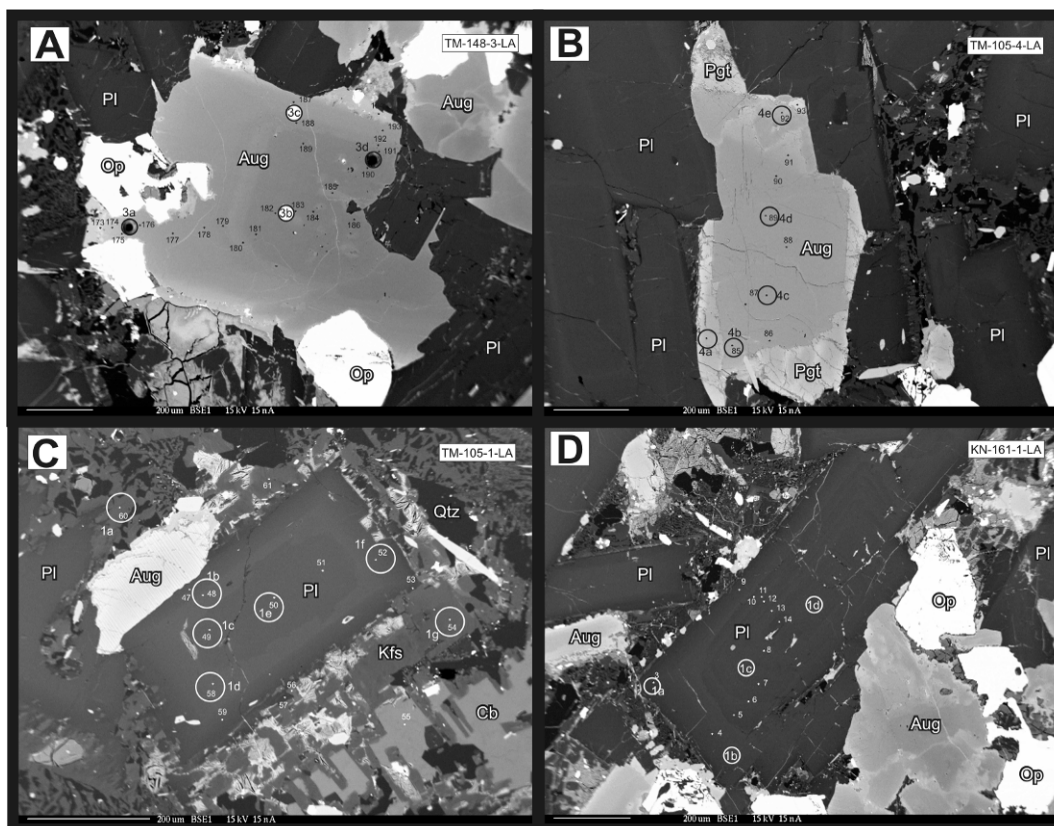


Figure 3 – Backscattered electron images of clinopyroxene (A) and (B) and plagioclase (C) and (D) analyzed in this study. Open circles show LA-ICP-MS analyses locations. The filled circles show EPMA analyses locations. (A) showing laser ablation craters. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks: Pl=plagioclase; Qtz=quartz; Kfs=feldspar-K; Aug=augite; Pgt=pigeonite; Op=opaque minerals and Cb=carbonate minerals.

Bulk rock analyses (Tab. 1) led to chemical classification of the studied rock into basalt and basaltic andesite based on alkali-silica diagram, Zanettin (1984) (Fig. 4). $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ versus SiO_2 wt.%. SiO_2 concentrations varying 48.6 to 54.7 wt.% and concentrations of $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ between 3 to 5 wt.%. Also using the major elements $A=(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, $F=(\text{FeO})$ and $M=(\text{MgO})$ in wt.% show the AFM diagram (Irvine & Baragar, 1971) (Fig. 5), all samples plot in tholeiitic magmas.

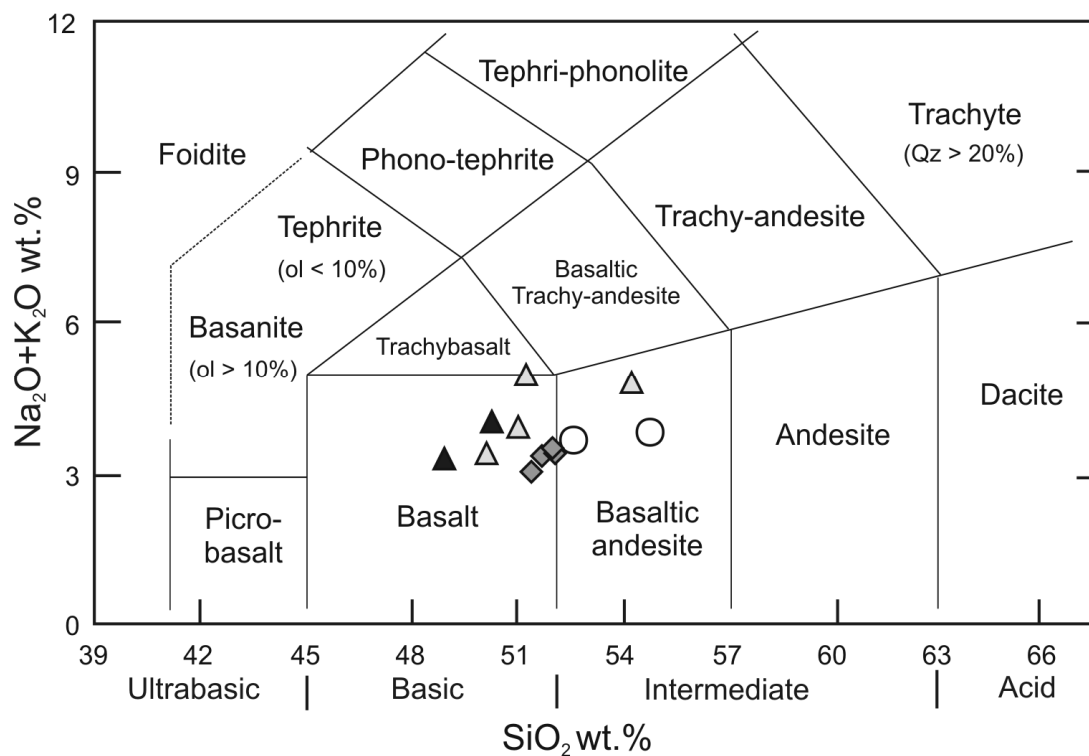


Figure 4. TAS Diagram by Zanettin (1984), modified from Le Bas *et al.* (1986) comparing the sills of São Paulo, Paraná and Goiás States with sills from Rio Grande do Sul State. Black triangle: sills of Goiás; gray triangle: sills of São Paulo; gray lozange: sills of Paraná and white circle: sills of Rio Grande do Sul.

The EPMA analyses of clinopyroxene and plagioclase crystals were made on the same areas where LA-ICP-MS analyses were carried out. We also performed analyses showing lines along minerals highlighting the chemical differences in core, intermediary and rim zones (Fig. 3).

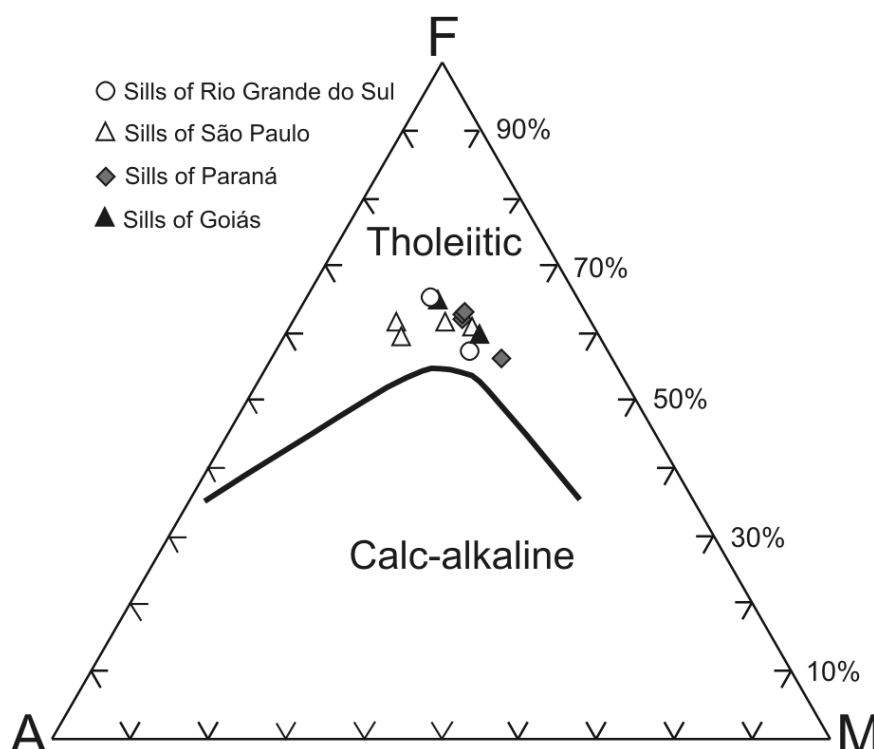


Figure 5 - AFM Diagram made by Irvine & Baragar (1971): $A=(Na_2O+K_2O)$, $F=(FeO_{total})$ and $M=(MgO)$ in wt.%. Comparing the sills of São Paulo, Paraná and Goiás States with sills from Rio Grande do Sul State.

Plagioclase

The microanalyses classified plagioclase according to Or-Ab-An diagram (Deer *et al.* 2003) (Fig. 6) in portions which vary from oligoclase to labradorite ($An_{20-68} Ab_{31-74} Or_{1-8}$). Table 3 shows the oxides Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K and Ti mean values analyzed by EPMA in plagioclase crystals. Plagioclase fractionation of crystals in those samples present the expected values, increasing values from core towards rim for Si, K and Na oxides and decreasing Al, Mg and Ca values from core towards rim. In most samples FeO and TiO_2 wt.% values have a decrease from core towards rim except WW223A and KN161 samples values which present different values. The plagioclase rims have values of those oxides with large variations related to core and intermediary zones, those variations can be related to the end of mineral crystallization and last stages of chemical/thermal balance of those elements.

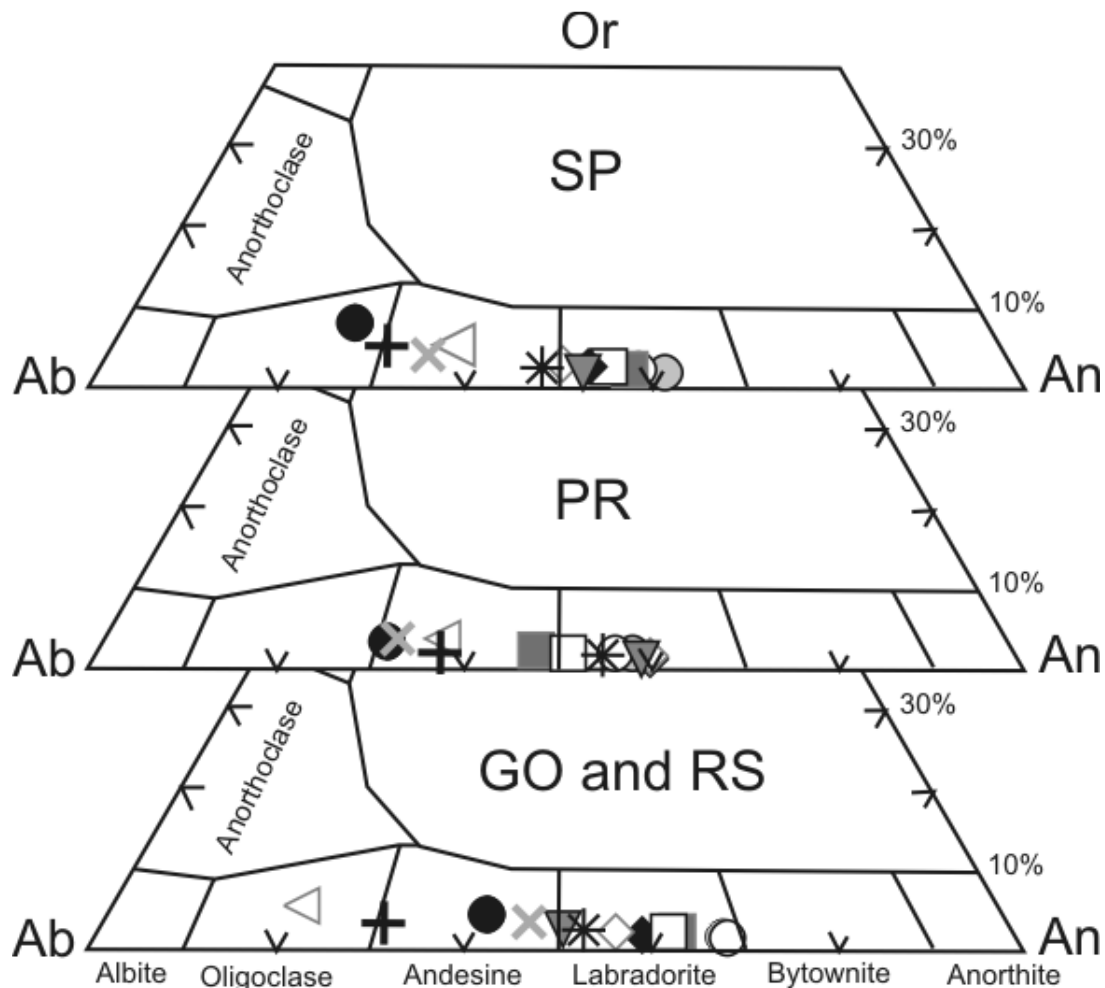


Figure 6 - Plagioclase composition ternary diagram (core to rim) Deer *et al* (2003). Caption plagioclase of São Paulo: black lozange (TM139 core), white lozange (TM139 interm), left triangle (TM139 rim), down triangle (TM148 core), asterisk (Tm148 interm), plus signal (TM148 rim), gray circle (KN141 core), white circle (KN141 interm), black circle (KN141 rim), gray square (TM134 core), white square (TM134 interm) and multiplication signal (TM134 rim). Paraná: black lozange (KN169 core), white lozange (KN169 interm), left triangle (KN169 rim), down triangle (KN171 core), asterisk (KN171 interm), plus signal (KN171 rim), gray circle (KN161 core), white circle (KN161 interm), black circle (KN161 rim), gray square (KN164 core), white square (KN164 interm) and multiplication signal (KN164 rim). Goiás: black lozange (TM102 core), white lozange (TM102 interm), left triangle (TM102 rim), down triangle (TM105 core), asterisk (TM105 interm) and plus signal (TM105 rim). Rio Grande do Sul: gray circle (P6220B core), white circle (P6220B interm), black circle (P6220B rim), gray square (WW223A core), white square (WW223A interm) and multiplication signal (WW223A rim). SP=São Paulo, PR=Paraná, GO=Goiás and RS=Rio Grande do Sul States.

Table 3 – Selected plagioclases major micro-analysis EPMA (wt.%) in core, intermediary and rim zones.

State Sample	Rio Grande do Sul												São Paulo												
	WW223A						P6220B						TM139					KN141							
	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	
Core	n=5	Interm	n=5	Rim	n=1	Core	n=2	Interm	n=3	Rim	n=2	Core	n=8	Interm	n=11	Rim	n=7	Core	n=4	Interm	n=8	Rim	n=2		
SiO ₂	51.51	3.68	51.71	0.12	55.44			49.62	1.14	49.4	1.45	56.42	7.57	53.85	1.01	54.41	1.50	57.63	0.16	50.56	3.11	51.38	3.42	59.96	0.72
Al ₂ O ₃	28.66	2.20	28.28	0.01	26.34			29.27	0.25	29.31	0.42	25.04	3.62	27.04	0.14	26.56	0.31	24.91	0.25	28.33	1.85	27.94	1.98	22.74	0.40
FeO	0.71	0.15	0.84	0.16	0.85			0.75	0.07	0.8	0.1	0.69	0.34	0.69	0.00	0.65	0.07	0.56	0.15	0.74	0.14	0.75	0.17	0.42	0.03
MgO	0.11	0.01	0.12	0.03	0.04			0.18	0.08	0.14	0.05	0.05	0.05	0.13	0.02	0.10	0.03	0.03	0.00	0.12	0.03	0.11	0.05	0.03	0.03
CaO	12.97	2.86	12.73	0.22	9.68			13.98	0.76	14.13	1.04	8.38	5.57	11.02	0.43	10.41	0.88	7.73	0.15	12.76	2.72	12.00	2.91	5.12	0.57
Na ₂ O	4.15	1.55	4.27	0.16	6.03			3.61	0.4	3.58	0.6	6.32	2.57	5.26	0.30	5.54	0.47	6.82	0.21	4.32	1.45	4.57	1.41	7.77	0.01
K ₂ O	0.39	0.20	0.35	0.00	0.61			0.22	0.02	0.22	0.08	0.71	0.56	0.45	0.02	0.50	0.07	0.91	0.12	0.28	0.13	0.33	0.17	1.38	0.71
TiO ₂	0.05	0.02	0.05	0.01	0.06			0.04	0.02	0.03	0.01	0.05	0.02	0.10	0.01	0.09	0.02	0.06	0.00	0.08	0.02	0.08	0.01	0.05	0.00
H ₂ O	1.41		1.64		0.94			2.3		2.36		2.31		1.43		1.71		1.31		2.78		2.84		2.51	
Total	100.00		100.00		100.00			100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Ab (%)	35.90		37.00		51.20			31.40		31.00		55.30		45.20		47.70		58.30		37.40		40.00		67.50	
An (%)	61.90		61.00		45.40			67.30		67.70		40.60		52.30		49.50		36.50		61.00		58.10		24.60	
Or (%)	2.20		2.00		3.40			1.30		1.30		4.10		2.50		2.80		5.10		1.60		1.90		7.90	

State Sample	São Paulo												Paraná											
	TM134						TM148						KN161					KN164						
	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Core	n=7	Interm	n=11	Rim	n=7	Core	n=13	Interm	n=25	Rim	n=14	Core	n=4	Interm	n=21	Rim	n=4	Core	n=9	Interm	n=12	Rim	n=9	
SiO ₂	52.86	1.14	53.39	1.76	58.67	0.95	54.32	0.43	55.47	0.61	60.39	0.95	52.31	1.14	52.62	0.13	58.84	0.72	56.15	5.99	55.25	3.43	60.37	2.29
Al ₂ O ₃	28.07	0.87	27.83	1.10	24.76	0.81	27.52	0.11	26.91	0.02	24.00	0.10	28.13	0.90	27.81	0.16	24.05	0.45	26.95	3.51	27.33	2.03	24.50	0.99
FeO	0.79	0.04	0.71	0.05	0.64	0.03	0.68	0.01	0.62	0.00	0.54	0.17	0.46	0.09	0.54	0.02	0.54	0.08	0.59	0.27	0.65	0.18	0.52	0.20
MgO	0.13	0.01	0.11	0.04	0.05	0.01	0.08	0.01	0.07	0.00	0.04	0.02	0.09	0.03	0.09	0.01	0.01	0.01	0.06	0.05	0.06	0.04	0.02	0.01
CaO	11.94	0.86	11.53	1.41	7.11	0.99	10.80	0.08	9.88	0.14	6.12	0.29	12.03	0.88	11.72	0.15	6.51	0.61	9.77	4.67	10.39	2.77	6.55	1.71
Na ₂ O	4.74	0.39	4.98	0.77	7.01	0.65	5.27	0.02	5.76	0.10	7.59	0.17	4.70	0.54	4.95	0.08	7.84	0.19	5.83	2.59	5.44	1.53	7.51	0.77
K ₂ O	0.36	0.07	0.40	0.09	0.68	0.20	0.32	0.02	0.41	0.04	0.84	0.15	0.35	0.09	0.34	0.01	0.65	0.18	0.41	0.25	0.39	0.18	0.68	0.14
TiO ₂	0.10	0.01	0.09	0.02	0.05	0.02	0.07	0.00	0.05	0.00	0.04	0.00	0.05	0.01	0.07	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00	0.05	0.02
H ₂ O	0.99		0.93		1.06		0.90		0.82		0.49		1.85		1.84		1.51		0.24		0.39		0.00	
Total	100.00		100.00		100.05		100.00		100.00		100.07		100.00		100.00		100.00		100.09		100.03		100.22	
Ab (%)	40.90		42.90		61.60		46.00		50.10		65.90		40.60		42.50		66.10		50.70		47.60		64.90	
An (%)	57.00		54.80		34.50		52.10		47.50		29.30		57.40		55.60		30.30		46.90		50.20		31.30	
Or (%)	2.00		2.30		3.90		1.80		2.30		4.80		2.00		1.90		3.60		2.40		2.20		3.90	

σ = standart deviation, Interm= intermediary and n=number of analyses. Continued on next page.

Table 3 – Continued.

State Sample	Paraná												Goiás											
	KN169						KN171						TM102						TM105					
	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ	Mean	σ
Core	n=5	Interm	n=14	Rim	n=7	Core	n=11	Interm	n=31	Rim	n=10	Core	n=4	Interm	n=14	Rim	n=1	Core	n=5	Interm	n=9	Rim	n=7	
SiO ₂	53.02	0.18	53.14	0.40	59.74	3.16	52.84	0.92	53.59	0.11	58.32	1.80	51.59	0.11	52.41	0.43	62.19		53.98	0.22	53.26	0.35	59.03	0.96
Al ₂ O ₃	28.75	0.09	28.60	0.26	25.10	1.75	28.28	0.43	27.67	0.01	25.07	1.03	28.34	0.11	27.83	0.14	22.66		26.81	0.34	27.26	0.27	24.04	0.11
FeO	0.73	0.03	0.72	0.03	0.52	0.13	0.73	0.02	0.75	0.05	0.54	0.11	0.55	0.08	0.62	0.06	0.35		0.63	0.00	0.65	0.01	0.43	0.10
MgO	0.14	0.00	0.13	0.01	0.03	0.02	0.13	0.01	0.11	0.02	0.03	0.01	0.09	0.01	0.06	0.00	0.01		0.09	0.00	0.06	0.01	0.02	0.00
CaO	12.40	0.05	12.31	0.32	7.52	2.31	12.07	0.62	11.29	0.02	7.56	1.49	12.26	0.03	11.69	0.20	4.36		10.51	0.12	10.91	0.00	6.40	0.43
Na ₂ O	4.48	0.06	4.46	0.09	6.92	1.08	4.56	0.30	5.03	0.01	7.06	0.75	4.61	0.09	4.96	0.01	8.84		5.59	0.01	5.31	0.05	7.91	0.19
K ₂ O	0.27	0.00	0.27	0.02	0.69	0.23	0.26	0.04	0.32	0.00	0.54	0.06	0.32	0.02	0.36	0.01	0.98		0.43	0.00	0.38	0.03	0.63	0.04
TiO ₂	0.07	0.00	0.07	0.00	0.04	0.02	0.08	0.01	0.08	0.00	0.05	0.00	0.10	0.01	0.10	0.01	0.02		0.10	0.00	0.09	0.01	0.04	0.01
H ₂ O	0.12		0.28		0.05		0.02		1.12		0.81		2.12		1.95		0.59		1.84		2.06		1.47	
Total	100.00		100.01		100.14		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Ab (%)	38.90		39.00		60.00		40.00		43.80		60.90		39.80		42.60		74.30		47.90		45.80		66.70	
An (%)	59.50		59.50		36.00		58.50		54.30		36.00		58.40		55.40		20.30		49.70		52.00		29.80	
Or (%)	1.50		1.60		3.90		1.50		1.80		3.10		1.80		2.00		5.40		2.40		2.20		3.50	

σ = standart deviation, Interm= intermediary and n=number of analyses.

The analyses of some major elements by EPMA (Fig. 7) made it possible to identify chemical variations related to crystallization of plagioclase at rim, intermediary and core zones. Negative correlations of CaO and SiO₂ show a normal fractioning of Ca oxides with larger concentrations in the core portions of the mineral and silica at the rim zones (Figs. 7a, 7d and 7g). The binary diagrams show a positive correlation between TiO₂ and Al₂O₃ in plagioclase, high concentrations of TiO₂ wt.% and Al₂O₃ wt.% at the core and low concentrations at the rim (Figs. 7b, 7e and 7h). Figures 7c, 7f and 7i show lower values for FeO wt.% and An % at rim and increase of concentration at the core, identifying positive correlations of those elements.

Figure 8 shows binary diagrams of An % versus FeO, TiO₂, K₂O and Al₂O₃ wt.%. The plagioclase fractionation is considered normal, shows by An % with Al₂O₃ and FeO wt.% positive correlations (Figs. 8a and 8d). In relation to Na negative correlations, we highlight the low values TiO₂ for the plagioclase sills collected in Rio Grande do Sul compared to those in other states (Fig. 8c).

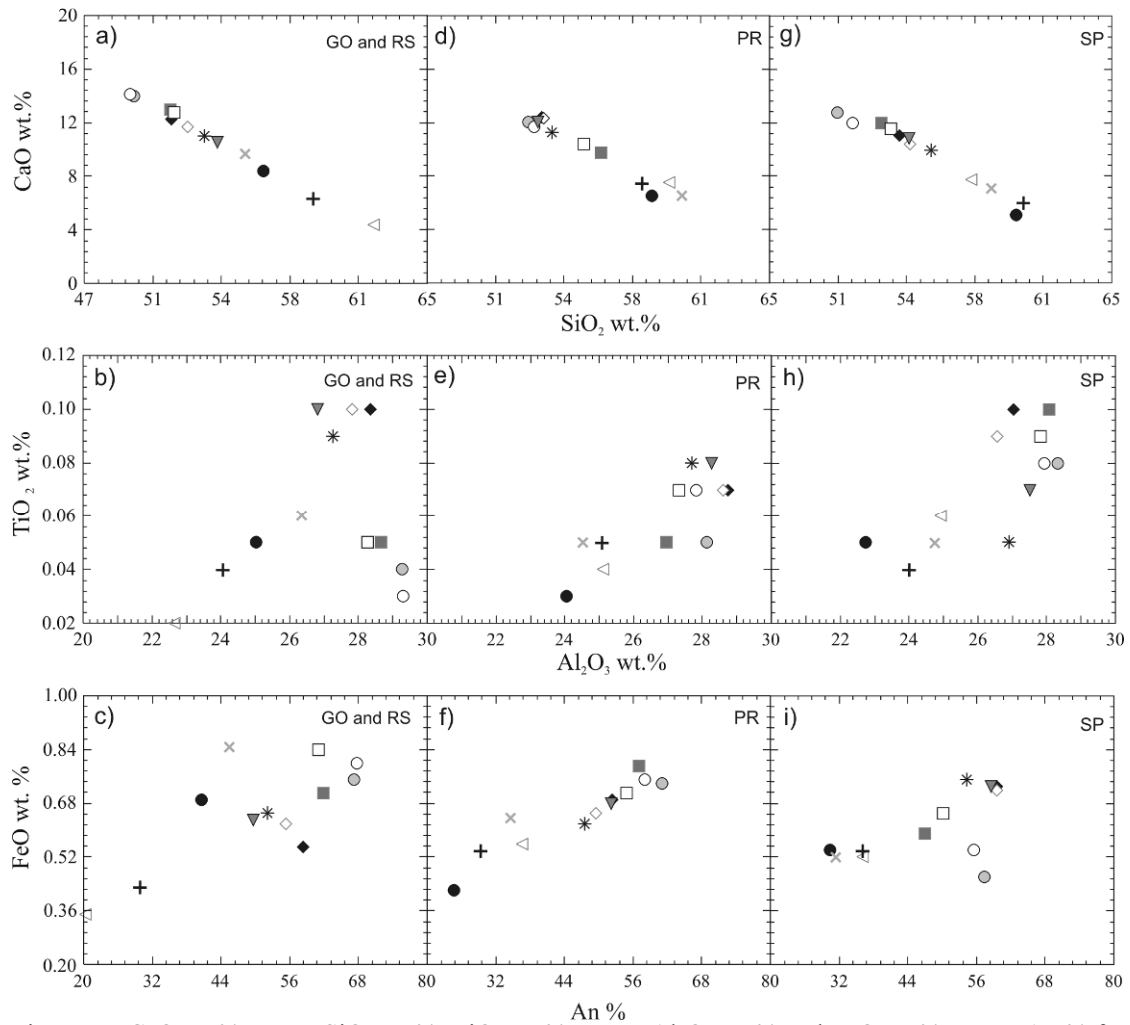


Figure 7 - CaO wt.% versus SiO₂ wt.%, TiO₂ wt.% versus Al₂O₃ wt.% and FeO wt.% versus An % for plagioclase average microanalyses from EPMA in core, intermediary and rim zones. Caption to plagioclase of São Paulo: black lozenge (TM139 core), white lozenge (TM139 interm), left triangle (TM139 rim), down triangle (TM148 core), asterisk (TM148 interm), plus signal (TM148 rim), gray circle (KN141 core), white circle (KN141 interm), black circle (KN141 rim), gray square (TM134 core), white square (TM134 interm) and multiplication signal (TM134 rim). Paraná: black lozenge (KN169 core), white lozenge (KN169 interm), left triangle (KN169 rim), down triangle (KN171 core), asterisk (KN171 interm), plus signal (KN171 rim), gray circle (KN161 core), white circle (KN161 interm), black circle (KN161 rim), gray square (KN164 core), white square (KN164 interm) and multiplication signal (KN164 rim). Goiás: black lozenge (TM102 core), white lozenge (TM102 interm), left triangle (TM102 rim), down triangle (TM105 core), asterisk (TM105 interm) and plus signal (TM105 rim). Rio Grande do Sul: gray circle (P6220B core), white circle (P6220B interm), black circle (P6220B rim), gray square (WW223A core), white square (WW223A interm) and multiplication signal (WW223A rim). SP=São Paulo, PR=Paraná, GO=Goiás and RS=Rio Grande do Sul States.

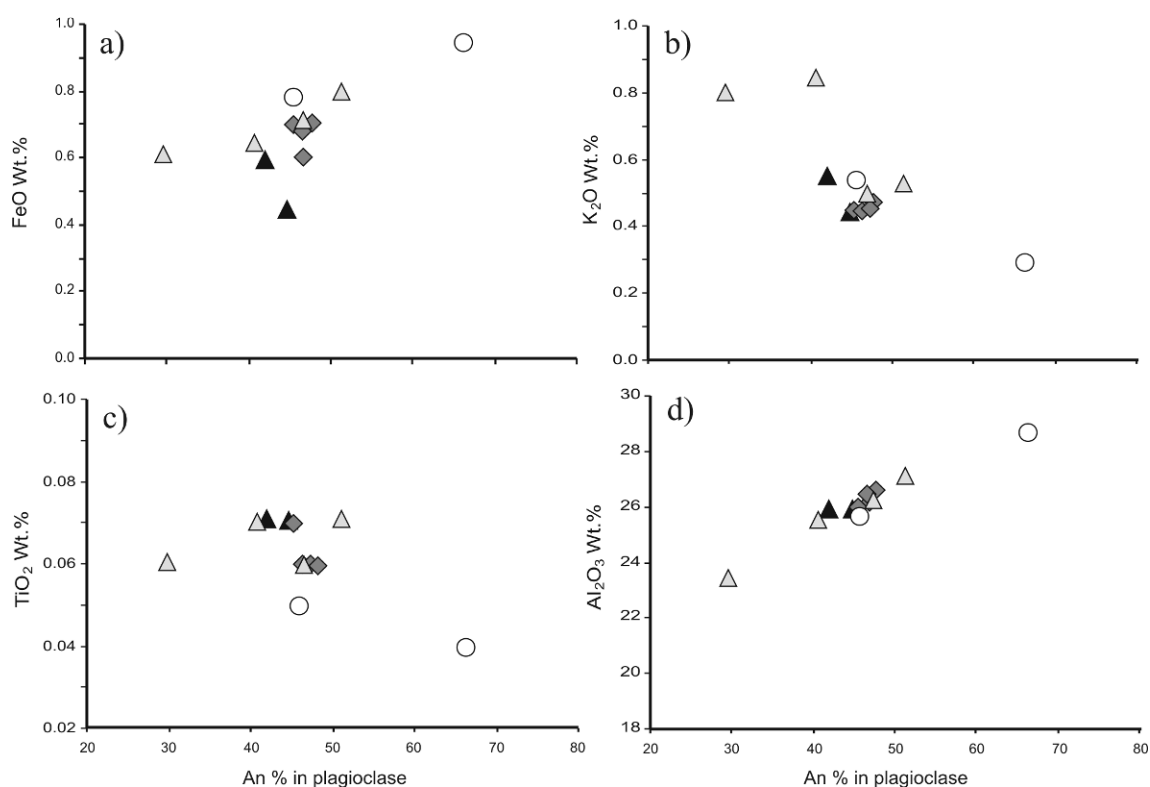


Figure 8 - Binary diagram show the distribution between FeO, K₂O, TiO₂ and Al₂O₃ wt.% and anorthite content in plagioclase average microanalyses from EPMA in sills of Serra Geral Formation, Paraná Basin. Black triangle: plagioclase of Goiás; gray triangle: São Paulo; gray lozenge: Paraná; white circle: Rio Grande do Sul.

Clinopyroxene

The microanalyses of clinopyroxene in sills classified the mineral into two chemical types: high-Ca (augite) and low-Ca (pigeonite), according to table 4. According to quadrilateral diagram from Morimoto (1988) and isotherms modified from Lindsley (1983) to P=1 kbar, the clinopyroxene core, intermediary and rim zones results were plotted (Fig. 9). Most clinopyroxene has pigeonite rims of lower temperatures (~700 °C to 950 °C), however, some clinopyroxene have augite rims, of temperature equivalent to those of pigeonite rims, showing that differences between the two chemical terms do not influence temperature in the several sills we studied. The core of the respective clinopyroxenes (augite and pigeonite) have the same behavior, different nuclei composition but similar temperatures (~1150 °C to 1100 °C), are very well represented by sills samples from Paraná State. No pigeonite nuclei were identified in sills samples from São Paulo, only low temperature rims.

Table 4 - Representative major elements EPMA (wt.%) compositions of clinopyroxene in core, intermediary and rim zones.

State Sample	Rio Grande do Sul															
	WW223A										P6220B					
	Mean Core Aug	σ n=3	Mean Core Pgt	σ n=2	Mean Interm Aug	σ n=1	Mean Interm Pgt	σ n=4	Mean Rim Pgt	σ n=4	Mean Core Aug	σ n=4	Mean Interm Aug	σ n=5	Mean Rim Aug	σ n=4
SiO ₂	50.12	0.31	51.51	0.46	51.01		49.73	1.39	48.27	0.62	50.73	0.29	49.03	0.52	47.4	0.68
Al ₂ O ₃	1.58	0.31	0.87	0.00	1.54		0.79	0.07	0.66	0.08	1.62	0.26	1.58	0.12	1.15	0.3
FeO	15.22	1.79	24.28	0.78	18.22		27.60	4.39	32.94	1.22	9.71	1.51	12.35	0.54	23.13	0.65
MnO	0.34	0.02	0.50	0.07	0.37		0.56	0.08	0.66	0.01	0.25	0.00	0.26	0.05	0.45	0.15
MgO	15.64	0.55	18.28	1.03	14.27		15.57	3.46	9.21	0.75	17.84	1.25	15.74	0.07	11.47	0.98
CaO	15.65	1.97	4.95	0.28	14.75		4.03	0.22	7.48	2.14	17.89	0.03	17.38	0.78	13.45	3.98
Na ₂ O	0.14	0.04	0.05	0.02	0.12		0.04	0.02	0.07	0.04	0.18	0.04	0.55	0.47	0.18	0.02
TiO ₂	0.59	0.05	0.36	0.03	0.61		0.36	0.05	0.48	0.03	0.33	0.12	0.41	0.1	0.72	0.04
NiO	0.02	0.03	0.00	0.00	0.06		0.02	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03
Cr ₂ O ₃	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03		0.01	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.05	0.01	0.01	0.01
H ₂ O	0.65		0.00		0.00		0.46		0.43		1.37		1.73		1.98	
Total	100.00		100.81		101.00		100.07		100.23		100.00		100.00		100.00	
Wo (%)	31.58		9.95		30.03		8.45		16.08		35.43		35.38		28.13	
En (%)	43.91		51.14		40.42		45.44		27.54		49.16		44.58		33.37	
Fs (%)	24.51		38.90		29.55		46.11		56.38		15.40		20.04		38.50	

State Sample	São Paulo															
	TM139								KN141							
	Mean Core Aug	σ n=8	Mean Interm Aug	σ n=9	Mean Rim Aug	σ n=1	Mean Rim Pgt	σ n=3	Mean Core Aug	σ n=6	Mean Interm Aug	σ n=9	Mean Rim Aug	σ n=1	Mean Rim Pgt	σ n=1
SiO ₂	49.07	0.72	49.42	0.50	47.50		48.56	0.51	49.56	0.29	49.15	0.52	47.80		48.39	
Al ₂ O ₃	2.23	0.06	1.65	0.11	0.74		0.67	0.16	1.78	0.19	1.31	0.07	0.86		0.23	
FeO	14.86	0.22	16.64	0.58	28.93		31.35	2.75	13.27	0.20	17.97	0.31	23.11		34.32	
MnO	0.36	0.01	0.43	0.02	0.76		0.83	0.04	0.32	0.02	0.47	0.01	0.66		0.95	
MgO	14.79	0.21	13.87	0.19	9.84		11.82	1.24	14.86	0.34	13.01	0.07	10.56		10.35	
CaO	16.36	0.49	16.13	0.23	10.42		5.85	1.03	17.77	0.27	15.97	0.37	14.07		4.46	
Na ₂ O	0.23	0.03	0.22	0.01	0.13		0.08	0.01	0.26	0.03	0.21	0.00	0.12		0.07	
TiO ₂	1.29	0.07	0.97	0.06	0.53		0.49	0.10	1.02	0.12	0.85	0.03	0.65		0.35	
NiO	0.02	0.01	0.01	0.02	0.00		0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04		0.03	
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00		0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01		0.00	
H ₂ O	0.82		0.70		1.12		0.43		1.14		1.04		2.10		0.84	
Total	100.03		100.07		100.00		100.09		100.00		100.00		100.00		100.00	
Wo (%)	33.51		33.08		22.03		12.34		36.22		32.95		29.73		9.61	
En (%)	42.15		39.58		28.95		34.68		42.15		37.35		31.05		31.04	
Fs (%)	24.34		27.34		49.02		52.98		21.63		29.71		39.22		59.35	

σ = standart deviation, Interm= intermediary, Aug=augite, Pgt=pigeonite and n=number of analyses. Continued on next page.

Table 4 – Continued.

State Sample	Paraná																	
	KN169						KN171											
	Mean Core Aug	σ n=14	Mean Interm Aug	σ n=14	Mean Rim Pgt	σ n=10	Mean Core Aug	σ n=10	Mean Core Pgt	σ n=3	Mean Interm Aug	σ n=20	Mean Interm Pgt	σ n=2	Mean Rim Aug	σ n=3	Mean Rim Pgt	σ n=4
SiO ₂	50.35	0.29	49.61	0.38	48.01	0.44	50.30	0.35	52.33	0.45	49.87	0.47	51.20	0.09	48.49	0.80	47.51	0.23
Al ₂ O ₃	1.16	0.09	1.05	0.10	0.57	0.11	1.51	0.21	0.95	0.24	1.40	0.26	0.81	0.07	0.48	0.25	0.50	0.16
FeO	19.59	1.12	23.42	2.17	35.57	2.84	16.35	0.61	18.04	0.74	17.51	2.43	23.28	0.25	27.70	1.13	35.90	2.49
MnO	0.44	0.03	0.55	0.04	0.78	0.06	0.38	0.04	0.39	0.03	0.41	0.08	0.48	0.02	0.62	0.03	0.78	0.05
MgO	12.63	0.43	10.37	1.22	7.65	1.26	14.35	0.35	22.16	0.67	13.11	1.45	18.55	0.33	6.21	0.18	7.50	0.82
CaO	15.03	0.88	14.35	1.02	6.95	1.45	15.54	0.60	5.20	1.40	16.00	0.97	4.98	0.31	15.52	1.01	6.77	1.84
Na ₂ O	0.16	0.03	0.16	0.04	0.07	0.03	0.20	0.04	0.05	0.04	0.19	0.04	0.06	0.04	0.15	0.06	0.08	0.03
TiO ₂	0.74	0.06	0.71	0.07	0.49	0.06	0.89	0.12	0.40	0.06	0.89	0.10	0.48	0.01	0.36	0.21	0.50	0.05
NiO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr ₂ O ₃	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
H ₂ O	0.05		0.02		0.05		0.46		0.47		0.60		0.12		0.43		0.45	
Total	100.19		100.25		100.16		100.00		100.10		100.01		100.00		100.00		100.00	
Wo (%)	31.16		30.21		15.12		32.00		10.31		33.17		10.09		33.54		14.77	
En (%)	36.43		30.38		23.15		41.11		61.15		37.82		52.31		18.67		22.76	
Fs (%)	32.42		39.41		61.73		26.90		28.54		29.01		37.60		47.79		62.47	

State Sample	Goiás															
	TM102								TM105							
	Mean Core Aug	σ n=8	Mean Interm Aug	σ n=10	Mean Rim Aug	σ n=4	Mean Rim Pgt	σ n=1	Mean Core Aug	σ n=7	Mean Interm Aug	σ n=8	Mean Rim Aug	σ n=1	Mean Rim Pgt	σ n=2
SiO ₂	49.71	0.55	49.64	0.28	49.82	0.34	50.32		49.98	0.15	49.78	0.13	48.35		49.28	0.69
Al ₂ O ₃	2.26	0.24	2.04	0.32	1.23	0.53	0.58		1.42	0.02	1.22	0.04	0.42		0.66	0.23
FeO	10.34	0.47	11.32	0.86	16.09	3.42	23.46		14.62	0.12	16.62	0.57	22.50		26.95	4.65
MnO	0.25	0.03	0.27	0.04	0.37	0.05	0.55		0.39	0.02	0.43	0.01	0.55		0.71	0.13
MgO	15.81	0.40	15.34	0.36	12.30	2.70	20.17		14.17	0.22	13.15	0.31	8.31		14.09	2.52
CaO	18.95	0.47	18.71	0.34	17.64	1.21	3.13		17.51	0.23	16.93	0.25	18.11		6.78	1.36
Na ₂ O	0.27	0.02	0.29	0.02	0.57	0.63	0.04		0.24	0.02	0.21	0.01	0.24		0.09	0.07
TiO ₂	1.10	0.12	1.13	0.09	0.67	0.34	0.44		0.87	0.01	0.78	0.01	0.38		0.44	0.09
NiO	0.04	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.05		0.01	0.01	0.02	0.01	0.00		0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.14	0.07	0.05	0.06	0.01	0.01	0.02		0.00	0.00	0.01	0.00	0.00		0.00	0.00
H ₂ O	1.12		1.18		1.25		1.25		0.77		0.84		1.12		0.97	
Total	100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00		100.00	
Wo (%)	38.50		38.10		37.05		6.27		35.77		34.88		37.99		14.13	
En (%)	44.70		43.47		35.95		56.20		40.28		37.70		24.26		40.86	
Fs (%)	16.80		18.43		27.00		37.54		23.95		27.43		37.75		45.01	

σ = standart deviation, Interm= intermediary, Aug=augite and Pgt=pigeonite and n=number of analyses.

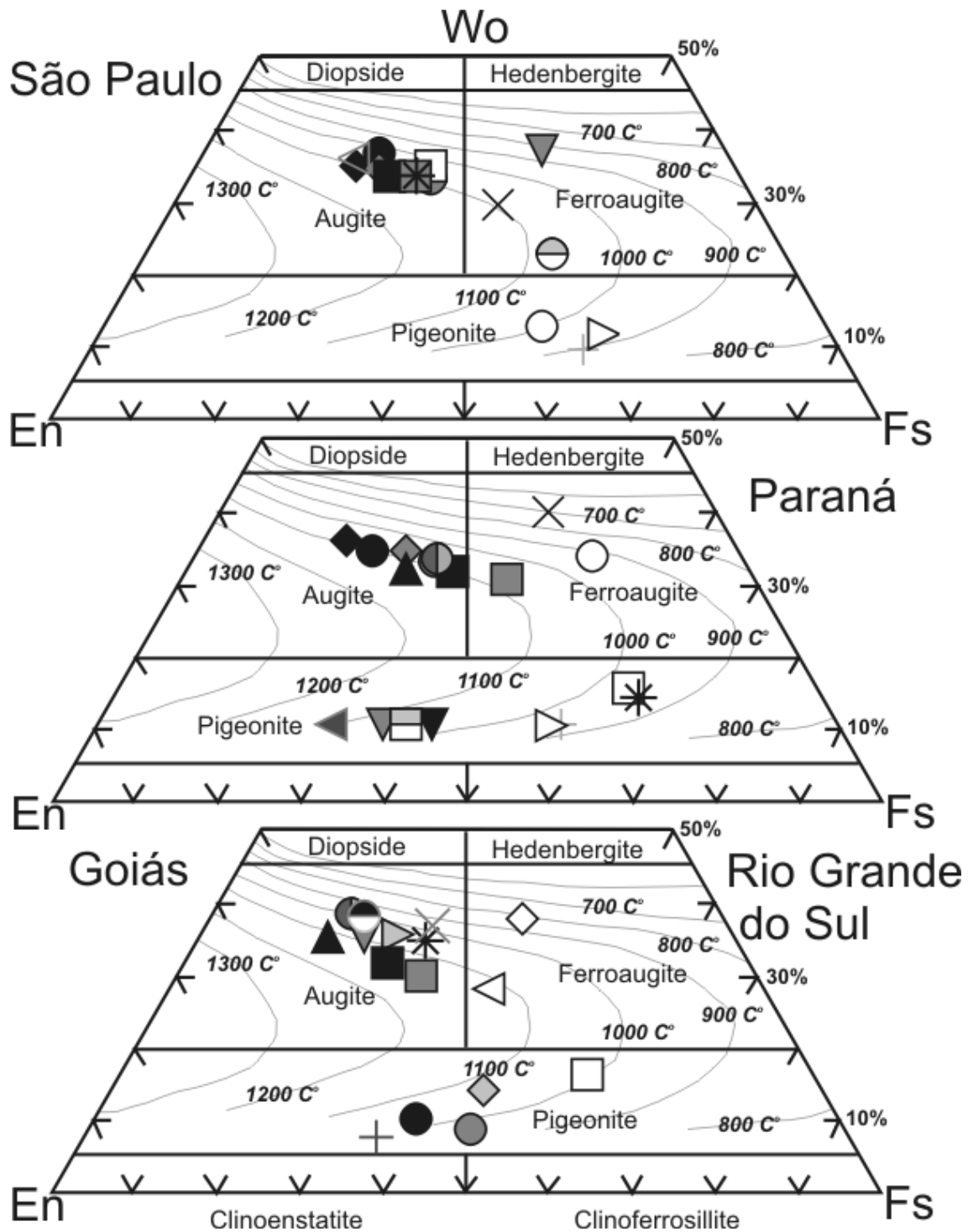


Figure 9 – Pyroxene classification quadrilateral diagram [Ca, Mg, Fe (Fe + Mn) in mol%] from Morinoto (1988). Caption to pyroxene of São Paulo: black square (TM139 core aug), gray square (TM139 interm aug), gray-white circle (TM139 rim aug), white circle (TM139 rim pgt), left triangle (TM148 core aug), asterisk (TM148 interm aug), down triangle (TM148 rim aug), right triangle (TM148 rim pgt), black circle (KN141 core aug), gray circle (KN141 interm aug), multiplication signal (KN141 rim aug), plus signal (KN141 rim pgt), black lozenge (TM134 core aug), gray lozenge (TM134 interm aug), white square (TM134 rim aug) and white-gray square (TM134 rim pgt). Paraná: black square (KN169 core aug), gray square (KN169 interm aug), white square (KN169 rim pgt), up triangle (KN171 core aug), left triangle (KN171 core pgt), gray-light gray circle (KN171 interm aug), asterisk (KN171 interm pgt) white circle (KN171 rim aug), gray-white square (KN171 rim pgt), black circle (KN161 core aug), gray circle (KN161 interm aug), multiplication signal (KN161 rim aug), plus signal (KN161 rim pgt) black lozenge (KN164 core aug), down black triangle (KN164 core pgt), gray lozenge (KN164 interm aug), down gray triangle (KN164 interm pgt) and right triangle (KN164 rim pgt). Goiás: gray-light gray circle (TM102 core aug), black-white circle (TM102 interm aug), multiplication signal (TM102 rim aug), plus signal (TM102 rim pgt), right triangle (TM105 core aug), asterisk (TM105 interm aug), white lozenge (TM105 rim aug) and gray lozenge (TM105 rim pgt). Rio Grande do Sul: black square (WW223A core aug), black circle (WW223A core pgt), gray square (WW223A interm aug), gray circle (WW223A interm pgt), white square (WW223A rim pgt), black up triangle (P6220B core aug), down gray triangle (P6220B interm aug) and left triangle (P6220B rim aug). Aug=augite and pgt=pigeonite. Isotherms modified Lindsley (1983) to P=1 kbar.

Figure 10 shows a positive correlation between Al_2O_3 wt.% and Wo %, TiO_2 wt.% and Al_2O_3 wt.% and negative correlation between MgO wt.% and Fs % from clinopyroxene microanalyses. According to Wo % values, we can separate clinopyroxene into two groups (augite > 22 Wo % and pigeonite < 22 Wo %) (Figs. 10a, 10d and 10g). Values above 1.0 wt.% Al_2O_3 classify the core and intermediary portions of the mineral, either augite or pigeonite. Figure 10b shows the values below 1 for TiO and Al_2O_3 wt.% in rims of augite and pigeonite in Goiás and Rio Grande do Sul States. Negative correlation is identified in diagrams of MgO wt.% versus Fs % in figures 10c, 10f and 10i. Figure 10c shows that higher MgO wt.% values are related to clinopyroxene nuclei and pigeonite nuclei to higher values. In figures 10c and 10f, there are two trends related to chemical compositions of core, intermediary and rim zones for augite and pigeonite. Figure 10i of São Paulo State does not represent two trends, but presents the highest Fs % values for augite and pigeonite.

The EPMA mean microanalyses of clinopyroxene crystals (Fig. 11) shows TiO_2 and Al_2O_3 wt.% variations versus En, Fs and Wo % contents for samples from Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo and Goiás. The highest concentration values for TiO_2 and Al_2O_3 wt.% found in clinopyroxene are in São Paulo State, followed by Goiás, Paraná and the lowest values are in Rio Grande do Sul. Positive correlations are found in Al_2O_3 wt.% versus En and Wo % diagram, figures 11b and 11f and TiO_2 wt.% versus Wo %, figure 11a and 11b. Lowest TiO_2 wt.% concentrations in clinopyroxene are evidence of low concentration of that oxide in other minerals as plagioclase and Ti-magnetite and ilmenite.

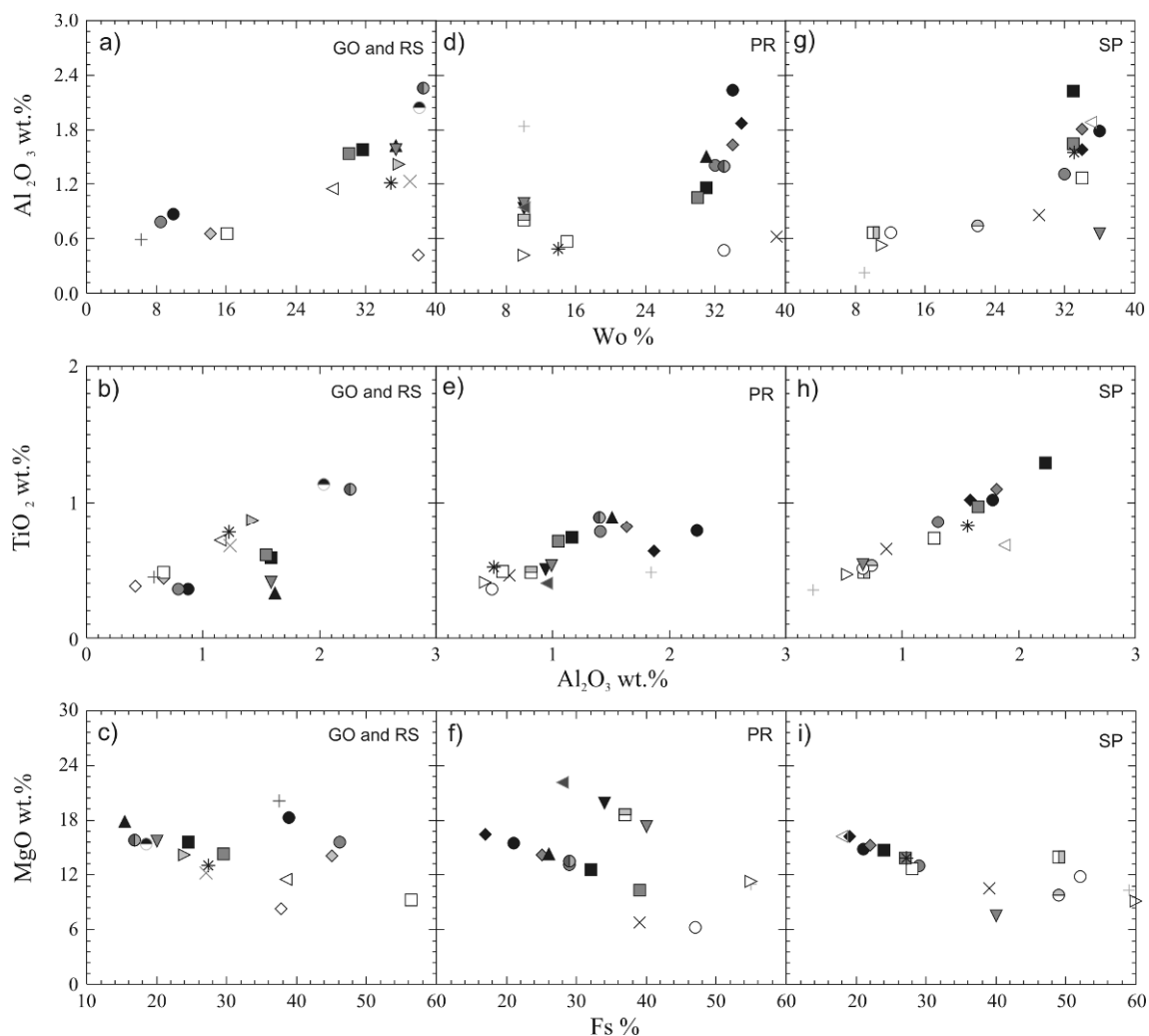


Figure 10 - Al_2O_3 wt.% versus Wo %, TiO_2 wt.% versus Al_2O_3 wt.% and MgO wt.% versus Fs % for clinopyroxene average microanalyses from EPMA in core, intermediary and rim zones. Caption to clinopyroxene of São Paulo: black square (TM139 core aug), gray square (TM139 interm aug), gray-white circle (TM139 rim aug), white circle (TM139 rim pgt), left triangle (TM148 core aug), asterisk (TM148 interm aug), down triangle (TM148 rim aug) right triangle (TM148 rim pgt), black circle (KN141 core aug), gray circle (KN141 interm aug), multiplication signal (KN141 rim aug), plus signal (KN141 rim pgt), black lozenge (TM134 core aug), gray lozenge (TM134 interm aug), white square (TM134 rim aug) and white-gray square (TM134 rim pgt). Paraná: black square (KN169 core aug), gray square (KN169 interm aug), white square (KN169 rim pgt), up black triangle (KN171 core aug), left triangle (KN171 core pgt), gray-light gray circle (KN171 interm aug), asterisk (KN171 interm pgt), white circle (KN171 rim aug), gray-white square (KN171 rim pgt), black circle (KN161 core aug), gray circle (KN161 interm aug), multiplication signal (KN161 rim aug), plus signal (KN161 rim pgt), black lozenge (KN164 core aug), down black triangle (KN164 core pgt), gray lozenge (KN164 interm aug), down gray triangle (KN164 interm pgt) and right triangle (KN164 rim pgt). Goiás: gray-light gray circle (TM102 core aug), black-white circle (TM102 interm aug), multiplication signal (TM102 rim aug), plus signal (TM102 rim pgt), right triangle (TM105 core aug), asterisk (TM105 interm aug), white lozenge (TM105 rim aug) and gray lozenge (TM105 rim pgt). Rio Grande do Sul: black square (WW223A core aug), black circle (WW223A core pgt), gray square (WW223A interm aug), gray circle (WW223A interm pgt), white square (WW223A rim pgt), black triangle (P6220B core aug), down gray triangle (P6220B interm aug) and left triangle (P6220B rim aug). Aug=augite and pgt=pigeonite.

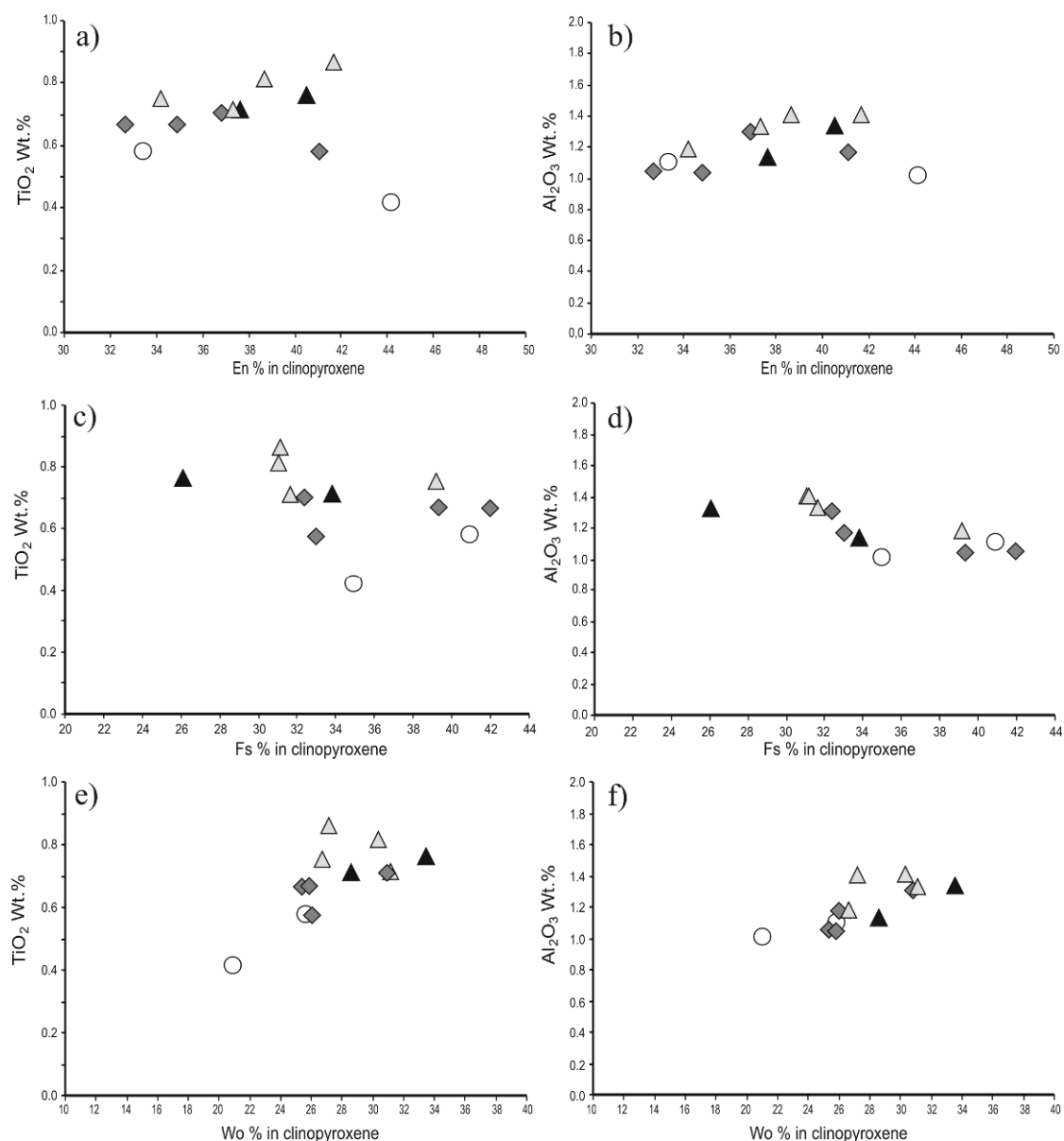


Figure 11 - Clinopyroxene average values of TiO_2 , and Al_2O_3 wt.% versus En, Fs and Wo % content in sills of Serra Geral Formation, Paraná Basin. Black triangle: clinopyroxene of Goiás; gray triangle: São Paulo; gray lozeng: Paraná; white circle: Rio Grande do Sul.

RESULTS - PARTITION COEFFICIENTS

The partition coefficients of trace elements in plagioclase and clinopyroxene crystals in sills of Serra Geral Formation in Paraná Basin describe the mineral/melt preference. The total rock analyses made it possible to quantify the elements concentration of the melt and the analyses results of LA-ICP-MS quantified the values in ppm of the trace elements of core, intermediary and rim zones in those minerals. Table 5 shows data compilation of partition coefficients studied by several authors in the 60s and 90s about elements in basaltic andesite and basalt. It is worth mentioning

that the K_D acquisition in those decades was carried out by separating minerals of interest from the rocks for further analyses by means of AAS and XRF according to available technology in that time.

The coefficient of partition in plagioclase and clinopyroxene crystals in this study are based on the use of advanced spot techniques of analyses, avoiding inclusions, zones and fractures which may interfere in the values, thus obtaining K_D not only in the grain as a whole but in several portions of the crystal, allowing the understanding of the grain genesis and trace elements interaction in the temperature and crystallization ranges in these minerals.

Characteristic X-ray maps were made with the help of EPMA which resulted in different maps: K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti and Al. In the present study, we selected one clinopyroxene crystal (KN141 - Ca and Mg elements) and one plagioclase crystal (KN161 - Ca and Na) to illustrate these maps. The characteristic X-ray map and backscattering images showing the EPMA analyses and LA-ICP-MS for different trace elements are shown in figure 12.

Table 5 – Mineral/melt partition coefficients for basalt and basaltic andesite liquids compiled from 37 published experimental studies. Blank = not found.

	Clinopyroxene		Plagioclase			Clinopyroxene		Plagioclase	
	Basalt	Basaltic andesite	Basalt	Basaltic andesite		Basalt	Basaltic andesite	Basalt	Basaltic andesite
Sc	1.42 ⁽¹⁾ -3.3 ⁽²⁾	2.2-3.5 ⁽³⁾	0.008 ⁽²⁾ -0.1 ⁽⁴⁾		Ce	0.017 ⁽²⁶⁾ -1.05 ⁽²⁸⁾	0.09 ⁽²⁹⁾ -0.58 ⁽²⁰⁾	0.016 ⁽¹⁷⁾ -0.2 ⁽¹¹⁾	0.06 ⁽⁸⁾ -0.14 ⁽⁷⁾
Ti	0.37 ⁽¹⁾ -0.45 ⁽⁵⁾	0.19-0.34 ⁽³⁾	0.038 ⁽⁶⁾	0.04-0.057 ⁽⁷⁾	Pr	0.04 ⁽³⁰⁾ -0.626 ⁽⁹⁾	0.635-1.012 ⁽²⁰⁾	0.063 ⁽¹⁹⁾ -0.17 ⁽¹¹⁾	0.035-0.13 ⁽⁷⁾
V	0.74 ⁽⁶⁾ -4.82 ⁽¹⁾	0.5-7.2 ⁽⁸⁾	0.01 ⁽⁶⁾	0.022-0.032 ⁽⁷⁾	Nd	0.06 ⁽³⁰⁾ -0.69 ⁽²⁸⁾	0.5 ⁽⁸⁾ -1.31 ⁽²⁰⁾	0.014 ⁽¹⁷⁾ -0.168 ⁽¹⁹⁾	0.026 ⁽⁷⁾ -0.15 ⁽⁸⁾
Cr	2.94-26.91 ⁽⁹⁾	9.7 ⁽³⁾ -70 ⁽⁸⁾	0.02 ⁽⁶⁾ -0.6 ⁽⁴⁾	0.075 ⁽⁷⁾	Sm	0.462 ⁽⁵⁾	0.50 ⁽³⁶⁾ -0.445 ⁽³⁷⁾	0.067 ⁽³⁶⁾ -0.072 ⁽³⁷⁾	0.0394 ⁽³⁷⁾
Mn	0.55-1.31 ⁽¹²⁾	1.2-1.8 ⁽³⁾	0.04 ⁽¹³⁾ -0.07 ⁽⁶⁾		Eu	0.2 ⁽³⁰⁾ -0.87 ⁽¹⁸⁾	0.09 ⁽⁸⁾ -1.2 ⁽²⁰⁾	0.062 ⁽¹⁹⁾ -1.526 ⁽¹⁸⁾	0.06 ⁽⁸⁾ -0.79 ⁽⁷⁾
Co	0.68-1.22 ⁽¹²⁾	1.2 ⁽¹⁰⁾ -2.4 ⁽³⁾	0.07-0.5 ⁽⁴⁾		Gd	0.24-0.84 ⁽³¹⁾	0.778-1.24 ⁽²⁰⁾	0.004 ⁽⁷⁾ -0.066 ⁽¹¹⁾	0.016 ⁽⁷⁾ -0.08 ⁽⁸⁾
Ni	1.2-10 ⁽¹⁴⁾	4 ⁽¹⁰⁾ -10 ⁽³⁾	0.04-0.5 ⁽⁴⁾		Tb	0.28-1.124 ⁽⁹⁾	0.57 ⁽¹⁰⁾ -1.33 ⁽²⁰⁾	0.013 ⁽²⁾ -0.11 ⁽⁴⁾	0.04-0.061 ⁽⁷⁾
Cu	0.071 ⁽²⁾ -0.36 ⁽¹⁵⁾	0.05 ⁽¹⁰⁾ -0.69 ⁽³⁾	0.004 ⁽²⁾ -0.17 ⁽⁶⁾	0.07-0.38 ⁽³⁾	Dy	0.256 ⁽³²⁾ -1.18 ⁽²⁸⁾	0.764-1.09 ⁽²⁰⁾	0.018 ⁽³³⁾ -0.314 ⁽¹⁹⁾	0.011 ⁽⁷⁾ -0.06 ⁽⁸⁾
Zn	0.5 ⁽⁶⁾	0.24-0.31 ⁽¹⁰⁾	0.11 ⁽⁶⁾ -0.18 ⁽¹³⁾		Ho	0.3-1 ⁽³⁰⁾	0.712-1.13 ⁽²⁰⁾	0.011 ⁽²⁾ -0.048 ⁽¹¹⁾	
Rb	0.011 ⁽¹¹⁾ -0.13 ⁽⁴⁾	0.01-0.04 ⁽⁸⁾	0.016 ⁽¹⁶⁾ -0.3 ⁽⁴⁾	0.008 ⁽⁷⁾ -0.19 ⁽⁸⁾	Er	0.259 ⁽³²⁾ -1.17 ⁽²⁸⁾	0.615-0.922 ⁽²⁰⁾	0.018 ⁽¹⁹⁾ -0.041 ⁽¹¹⁾	0.005 ⁽⁷⁾ -0.06 ⁽²⁷⁾
Sr	0.04 ⁽¹⁷⁾ -0.44 ⁽¹⁸⁾	0.6-0.9 ⁽⁸⁾	1.55 ⁽¹⁷⁾ -10 ⁽⁴⁾	1.3 ⁽⁸⁾ -3.5 ⁽⁷⁾	Tm	0.2 ⁽³⁰⁾ -1.047 ⁽⁹⁾		0.036 ⁽¹¹⁾	
Y	0.29-1.71 ⁽⁹⁾	0.66-1.12 ⁽²⁰⁾	0.023-0.03 ⁽¹⁹⁾	0.01-0.038 ⁽⁷⁾	Yb	0.178 ⁽²³⁾ -1.14 ⁽³¹⁾	0.09-1.03 ⁽²⁰⁾	0.004 ⁽¹⁷⁾ -0.04 ⁽³⁴⁾	0.004 ⁽⁷⁾ -0.3 ⁽⁸⁾
Zr	0.001 ⁽⁹⁾ -0.7 ⁽²¹⁾	0.235-0.382 ⁽²⁰⁾	0.01 ⁽²²⁾ -0.27 ⁽⁴⁾	0.0009 ⁽⁷⁾	Lu	0.006 ⁽⁹⁾ -1.12 ⁽²⁸⁾	0.55-0.6 ⁽¹⁰⁾	0.007 ⁽¹⁹⁾ -0.037 ⁽³³⁾	0.031-0.043 ⁽²⁷⁾
Nb	0.004-0.065 ⁽²¹⁾	0.025-0.121 ⁽²⁰⁾	0.01 ⁽¹¹⁾	0.008-0.045 ⁽⁷⁾	Hf	0.004 ⁽⁹⁾ -0.48 ⁽⁴⁾	0.3 ⁽¹⁰⁾ -0.589 ⁽²⁰⁾	0.01 ⁽¹¹⁾ -0.13 ⁽⁴⁾	0.02 ⁽¹⁰⁾
Mo				0.39 ⁽⁷⁾	Ta	0.011-0.261 ⁽²¹⁾	0.013 ⁽³⁶⁾	0.04-0.08 ⁽⁴⁾	0.027-0.11 ⁽⁷⁾
Cs	0.001 ⁽²³⁾ -0.13 ⁽⁴⁾	0.026-0.048 ⁽²⁰⁾	0.13 ⁽⁴⁾ -1 ⁽¹³⁾	0.022-0.067 ⁽⁷⁾	Pb	0.005 ⁽²⁴⁾ -0.014 ⁽⁵⁾	0.102-0.126 ⁽²⁰⁾	0.36 ⁽¹¹⁾ -0.76 ⁽¹³⁾	0.18-1.07 ⁽⁷⁾
Ba	0.0001 ⁽²⁴⁾ -0.05 ⁽⁵⁾	0.002 ⁽²⁵⁾ -0.2 ⁽⁸⁾	0.183 ⁽¹⁹⁾ -3.6 ⁽⁴⁾	0.03 ⁽⁸⁾ -1.45 ⁽⁷⁾	Th	0.0003 ⁽¹¹⁾ -0.04 ⁽⁴⁾	0.019-0.038 ⁽²⁰⁾	0.05-0.09 ⁽⁴⁾	0.01 ⁽¹⁰⁾ 0.19 ⁽⁷⁾
La	0.002 ⁽²⁶⁾ -0.21 ⁽⁹⁾	0.12 ⁽¹⁰⁾ -0.4 ⁽²⁰⁾	0.02 ⁽¹⁷⁾ -0.3 ⁽¹¹⁾	0.075 ⁽⁷⁾ -0.227 ⁽²⁷⁾	U	0.0003 ⁽²³⁾ -0.06 ⁽³⁵⁾	0.02 ⁽²⁰⁾ -0.04 ⁽¹⁰⁾	0.06-0.1 ⁽⁴⁾	0.01 ⁽¹⁰⁾ -0.34 ⁽⁷⁾

⁽¹⁾=Jenner *et al.* 1993; ⁽²⁾=Paster *et al.* 1974; ⁽³⁾=Ewart *et al.* 1973; ⁽⁴⁾=Villemant *et al.* 1981; ⁽⁵⁾=Hauri *et al.* 1994; ⁽⁶⁾=Bougault & Hekinian, 1974; ⁽⁷⁾=Dunn & Sen, 1994; ⁽⁸⁾=Reid, 1983; ⁽⁹⁾=Skulski *et al.* 1994; ⁽¹⁰⁾=Dostal *et al.* 1993; ⁽¹¹⁾=McKenzie & O'Nions, 1991; ⁽¹²⁾=Dale & Henderson, 1972; ⁽¹³⁾=Kravuchuk *et al.* 1981; ⁽¹⁴⁾=Duke, 1976; ⁽¹⁵⁾=Hart & Dunn, 1993; ⁽¹⁶⁾=Matsui *et al.* 1977; ⁽¹⁷⁾=McKay *et al.* 1994; ⁽¹⁸⁾=Sun *et al.* 1974; ⁽¹⁹⁾=Bindeman *et al.* 1998; ⁽²⁰⁾=Larsen, 1979; ⁽²¹⁾=Forsythe *et al.* 1994; ⁽²²⁾=McCallum & Charette, 1978; ⁽²³⁾=Watson *et al.* 1987; ⁽²⁴⁾=Beattie, 1993; ⁽²⁵⁾=Hart & Brooks, 1974; ⁽²⁶⁾=Frey, 1969; ⁽²⁷⁾=Drake & Weill, 1975; ⁽²⁸⁾=Nagasawa, 1973; ⁽²⁹⁾=Gaetani & Grove, 1995; ⁽³⁰⁾=Irving & Frey, 1984; ⁽³¹⁾=Hack *et al.* 1994; ⁽³²⁾=Sobolev *et al.* 1996; ⁽³³⁾=Schnetzler & Philpotts, 1970; ⁽³⁴⁾=Ringwood, 1970; ⁽³⁵⁾=Benjamin *et al.* 1978, ⁽³⁶⁾=Arth, 1976 and ⁽³⁷⁾=Fujimaki *et al.* 1984.

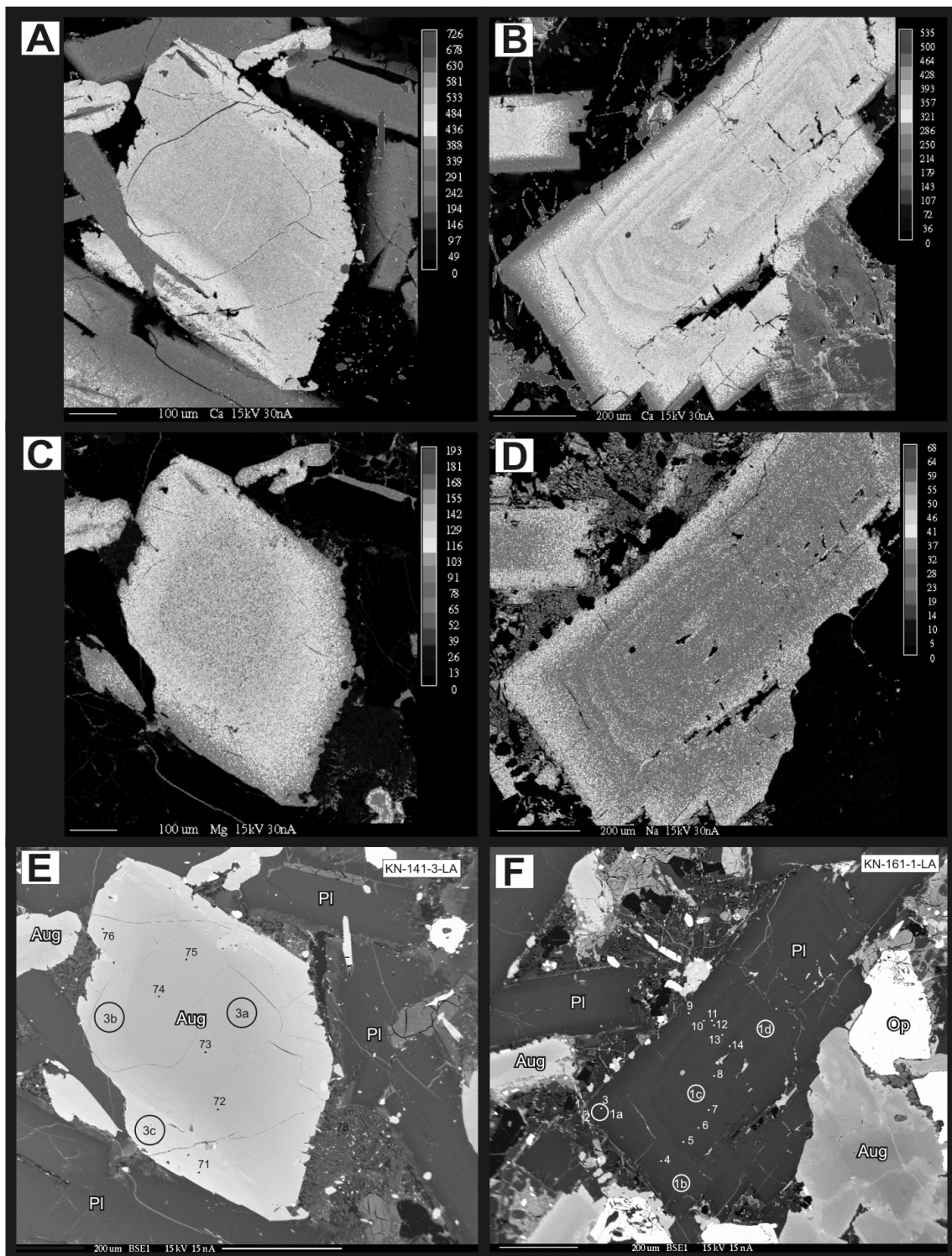


Figure 12 - Characteristic X-ray map composition of clinopyroxene (A)=Ca and (C)=Mg and plagioclase (B)=Ca and (D)=Na before EPMA and LA-ICP-MS microanalyses. Backscattered electron images of clinopyroxene (E) and plagioclase (F). Open circles show LA-ICP-MS analyses locations. The filled circles show EPMA analyses locations. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks: Pl=plagioclase; Cpx=clinopyroxene; Op=opaque minerals and Ap=apatite.

Plagioclase

In the studied rocks, plagioclase has zonation in most of the analyzed crystals, identifying core, intermediary and rim. Those zonations were previously identified by microscope and backscattering images.

The LA-ICP-MS microanalyses in core, intermediary and rim zones in plagioclase crystals of Serra Geral Formation sills, Paraná Basin, were able to identify variations in the partition coefficient shown in table 6. In that table only an average of two plagioclase crystals analyzed in KN161 of Paraná state and the mean of two augite crystals (KN141) of São Paulo state and discussed as follows.

The element with better compatibility with plagioclase is Sr, followed by Ba, Eu and Pb (LILE) with compatible values at rim in some of the plagioclase.

Table 7 shows the plagioclase compatible elements in the different analyzed samples. The mean values for partition coefficients for plagioclase analyses are shown in figure 13a and for plagioclase of KN161 sample in table 8.

Table 6 – Laser Ablation ICP-MS (ppm) analyses and partition coefficients (K_D) of core, intermediary and rim zones in plagioclase from Paraná State and augite from São Paulo States.

State	Paraná - plagioclase										São Paulo - augite									
Sample	KN161										KN141									
	Analyses					Partition Coefficient (K_D)					Analyses (ppm)					Partition Coefficient (K_D)				
	Core	Interm	Rim	Mean	σ	Core	Interm	Rim	Mean	σ	Core	Interm	Rim	Mean	σ	Core	Interm	Rim	Mean	σ
	(n=3)	(n=3)	(n=1)			(n=2)	(n=2)	(n=1)												
Sc	0.81	0.78	2.52	1.37	1.00	0.02	0.02	0.06	0.03	0.03	127.00	127.00	130.00	128.00	1.73	3.43	3.43	3.51	3.46	0.05
Ti	497.33	648.33	551.00	565.56	76.55	0.04	0.05	0.04	0.04	0.01	7239.50	7128.00	4673.00	6346.83	1450.65	0.47	0.46	0.30	0.41	0.09
V	5.75	4.01	1.57	3.78	2.10	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	552.00	520.00	153.00	408.33	221.70	1.15	1.08	0.32	0.85	0.46
Cr	0.95	1.40	1.30	1.22	0.24	0.02	0.03	0.03	0.02	0.00	2.25	29.25	2.10	11.20	15.63	0.02	0.31	0.02	0.12	0.16
Co	0.67	0.88	1.05	0.87	0.19	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	54.55	55.60	55.40	55.18	0.56	1.11	1.13	1.13	1.13	0.01
Ni	0.26	0.32	0.29	0.29	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	80.75	83.25	33.60	65.87	27.97	2.77	2.45	0.99	2.07	0.95
Cu	2.89	1.96	2.17	2.34	0.48	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.89	1.40	1.00	1.10	0.27	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Zn	4.67	7.68	8.80	7.05	2.13	0.05	0.07	0.09	0.07	0.02	54.30	64.30	129.00	82.53	40.55	0.53	0.65	1.30	0.83	0.42
Rb	0.59	0.65	1.02	0.75	0.23	0.02	0.03	0.04	0.03	0.01	0.10	0.08	0.07	0.08	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sr	496.67	695.33	812.00	668.00	159.43	1.68	2.32	2.69	2.23	0.51	17.45	19.00	13.80	16.75	2.67	0.05	0.05	0.04	0.04	0.01
Y	0.14	0.17	2.87	1.06	1.57	0.00	0.00	0.08	0.03	0.04	17.90	21.90	73.80	37.87	31.18	0.49	0.63	2.13	1.08	0.91
Zr	0.03	0.05	1.47	0.52	0.83	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	17.10	20.45	53.40	30.32	20.06	0.09	0.12	0.30	0.17	0.12
Nb	0.03	0.04	0.07	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.10	0.14	0.10	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Mo	0.12	0.11	0.16	0.13	0.03	0.06	0.06	0.08	0.07	0.01	0.24	0.30	0.12	0.22	0.09	0.10	0.15	0.06	0.10	0.04
Cs	0.03	0.02	0.03	0.03	0.01	0.15	0.10	0.15	0.13	0.03	0.05	0.06	0.04	0.05	0.01	0.23	0.28	0.20	0.23	0.04
Ba	80.40	174.33	418.00	224.24	174.25	0.23	0.47	1.17	0.62	0.49	0.36	0.35	0.35	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La	0.82	1.40	4.12	2.11	1.76	0.04	0.06	0.19	0.09	0.08	1.17	1.28	5.96	2.80	2.74	0.04	0.05	0.25	0.11	0.12
Ce	1.39	2.43	8.37	4.06	3.77	0.03	0.05	0.17	0.08	0.08	4.14	5.15	20.30	9.86	9.05	0.07	0.10	0.38	0.19	0.17
Pr	0.15	0.22	0.78	0.38	0.34	0.02	0.04	0.13	0.06	0.06	0.72	1.10	3.73	1.85	1.64	0.12	0.17	0.59	0.30	0.26
Nd	0.61	0.73	3.14	1.49	1.43	0.02	0.03	0.12	0.06	0.06	5.55	6.70	22.50	11.58	9.47	0.18	0.24	0.82	0.41	0.35
Sm	0.12	0.15	0.85	0.37	0.41	0.02	0.03	0.15	0.06	0.07	2.27	2.97	7.07	4.10	2.59	0.35	0.49	1.17	0.67	0.44
Eu	0.37	1.28	3.54	1.73	1.63	0.19	0.60	1.82	0.87	0.85	0.60	0.77	1.52	0.96	0.49	0.27	0.37	0.73	0.46	0.24
Gd	0.10	0.12	0.84	0.35	0.42	0.01	0.02	0.14	0.06	0.07	2.50	4.33	10.80	5.88	4.36	0.40	0.68	1.70	0.92	0.68
Tb	0.01	0.02	0.10	0.04	0.05	0.01	0.01	0.10	0.04	0.05	0.43	0.63	1.95	1.00	0.83	0.45	0.62	1.90	0.99	0.79
Dy	0.06	0.07	0.52	0.21	0.26	0.01	0.01	0.09	0.04	0.04	3.71	4.12	11.70	6.51	4.50	0.51	0.70	2.00	1.07	0.81
Ho	0.01	0.01	0.11	0.04	0.06	0.01	0.01	0.10	0.04	0.05	0.65	0.94	2.77	1.46	1.15	0.52	0.81	2.37	1.23	1.00
Er	0.03	0.04	0.27	0.12	0.14	0.01	0.01	0.08	0.03	0.04	1.93	2.47	7.45	3.95	3.05	0.50	0.72	2.16	1.13	0.91
Tm	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.03	0.02	0.26	0.30	1.17	0.57	0.52	0.46	0.61	2.40	1.16	1.08
Yb	0.05	0.07	0.24	0.12	0.10	0.02	0.02	0.07	0.04	0.03	1.68	2.43	6.99	3.70	2.88	0.55	0.80	2.29	1.21	0.94
Lu	0.02	0.01	0.05	0.03	0.02	0.04	0.03	0.10	0.05	0.04	0.28	0.33	1.49	0.70	0.68	0.63	0.77	3.47	1.62	1.60
Hf	0.05	0.04	0.08	0.06	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.97	1.00	1.89	1.29	0.52	0.18	0.22	0.41	0.27	0.12
Ta	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01
Pb	2.14	1.45	1.73	1.77	0.35	0.14	0.11	0.13	0.13	0.02	1.19	1.31	4.82	2.44	2.06	0.31	0.44	1.61	0.78	0.72
Th	0.03	0.01	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	0.05	0.16	0.08	0.07	0.01	0.02	0.06	0.03	0.03
U	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.03	0.01	0.04	0.04	0.05	0.04	0.01

σ = standart deviation, Interm= intermediary and n=number of analyses

Table 7 – Compatible elements zone in plagioclase crystals. Blank=not analyzed.

Element Zone	Sr			Eu			Ba			Pb		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A	2.13	1.91								3.18	3.51	
P6220B	1.1	1.136	1.16							1.16	1.83	1.11
KN141	1.83	3.57		0.19	1.08							
TM134	2.57	0.33	2.95									
TM139	2.2	2.3	2.78	0.28	0.34	1.57	0.31	0.31	1.58			
TM148	1.92	1.43	1.77	1.08	0.57	1.07				1	2.53	2.3
KN164*	2.31	2.27	2.21	1.61	1.36	2.49	1.52	1.15	2.73			
KN169	1.84	2.22	2.88	0.24	0.76	2.1	0.26	0.49	1.19	1.78	1.4	1.66
KN171	1.84	1.97	2.51	0.32	0.37	1.23						
TM102	2.01	2.05	2.25	0.3	0.52	1.25	0.4	0.48	1.03			
TM105	2.5	2.54	2.06	0.42	0.64	1.48	0.54	0.47	1.11	0.16	0.1	1.8

*KN164 (La core=0.24, La interm=0.55, La rim=1.76; Ce core =0.18, Ce interm=0.48, Ce rim =1.62; Pr core =0.14, Pr interm=0.42, Pr rim =1.44; Nd core =0.1, Nd interm=0.37, Nd rim =1.53; Sm core =0.05, Sm interm=0.28, Sm rim =1.02).

Table 8 – Average partition coefficients from plagioclase sills in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil. Blank=not analyzed.

State Sample Type	Plagioclase											
	Rio Grande do Sul		São Paulo				Paraná				Goiás	
	WW223A	P6220B	TM139	KN141	TM134	TM148	KN161	KN164	KN169	KN171	TM102	TM105
	Basaltic andesite			Basalt								
Sc	0.02	0.02	0.07	0.03	0.01	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Ti	0.04	0.04	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
V	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
Cr			0.06	0.02	0.04	0.06	0.02	0.01	0.03	0.03	0.01	0.05
Co	0.04	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	0.04
Ni	0.06	0.09	0.28	0.01	0.02	0.37	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.40
Cu	0.07	0.01	0.01	0.01	0.04	0.12	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01
Zn	0.18	0.19	0.11	0.07	0.06	0.09	0.07	0.09	0.07	0.07	0.07	0.10
Rb	0.15	0.01	0.06	0.02	0.04	0.02	0.03	0.42	0.02	0.02	0.03	0.05
Sr	2.02	1.13	2.43	2.70	1.95	1.71	2.23	2.26	2.32	2.10	2.11	2.37
Y	0.02	0.01	0.07	0.01	0.01	0.00	0.03	0.21	0.01	0.00	0.01	0.01
Zr	0.03	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	0.07	0.15	0.06	0.07	0.04	0.06	0.07	0.09	0.05	0.06	0.05	0.06
Cs	0.15	0.02	0.03	0.14	0.05	0.04	0.13	0.27	0.03	0.07	0.12	0.09
Ba	0.32	0.21	0.73	0.51	0.36	0.59	0.62	1.80	0.65	0.45	0.64	0.71
La	0.11	0.06	0.10	0.08	0.06	0.07	0.09	0.85	0.07	0.05	0.10	0.07
Ce	0.11	0.05	0.09	0.06	0.05	0.05	0.08	0.76	0.06	0.04	0.08	0.06
Pr	0.08	0.03	0.08	0.05	0.04	0.03	0.06	0.67	0.04	0.03	0.06	0.04
Nd	0.06	0.03	0.07	0.04	0.03	0.03	0.06	0.67	0.03	0.03	0.05	0.04
Sm	0.05	0.02	0.07	0.03	0.02	0.02	0.06	0.45	0.02	0.02	0.03	0.02
Eu	0.51	0.43	0.73	0.64	0.46	0.90	0.87	1.82	1.03	0.64	0.69	0.85
Gd	0.03	0.03	0.07	0.03	0.02	0.01	0.06	0.36	0.01	0.01	0.02	0.01
Tb	0.02	0.02	0.06	0.02	0.01	0.01	0.04	0.27	0.01	0.01	0.01	0.01
Dy	0.02	0.01	0.07	0.01	0.01	0.01	0.04	0.28	0.01	0.01	0.01	0.01
Ho	0.02	0.02	0.07	0.02	0.01	0.01	0.04	0.24	0.01	0.01	0.02	0.01
Er	0.02	0.01	0.07	0.02	0.01	0.01	0.03	0.20	0.01	0.01	0.02	0.01
Tm	0.03	0.04	0.08	0.04	0.01	0.02	0.03	0.16	0.02	0.01	0.04	0.02
Yb	0.02	0.02	0.07	0.04	0.02	0.01	0.04	0.13	0.01	0.01	0.03	0.02
Lu	0.03	0.04	0.09	0.03	0.02	0.02	0.05	0.13	0.02	0.02	0.04	0.02
Hf	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01
Ta	0.05	0.03	0.10	0.02	0.01	0.01	0.02	0.07	0.01	0.01	0.02	0.01
Pb	3.34	1.36	0.12	0.53	0.15	1.94	0.13	0.47	1.61	0.14	0.23	0.69
Th	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.14	0.01	0.01	0.01	0.00
U	0.13	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.14	0.03	0.02	0.04	0.02

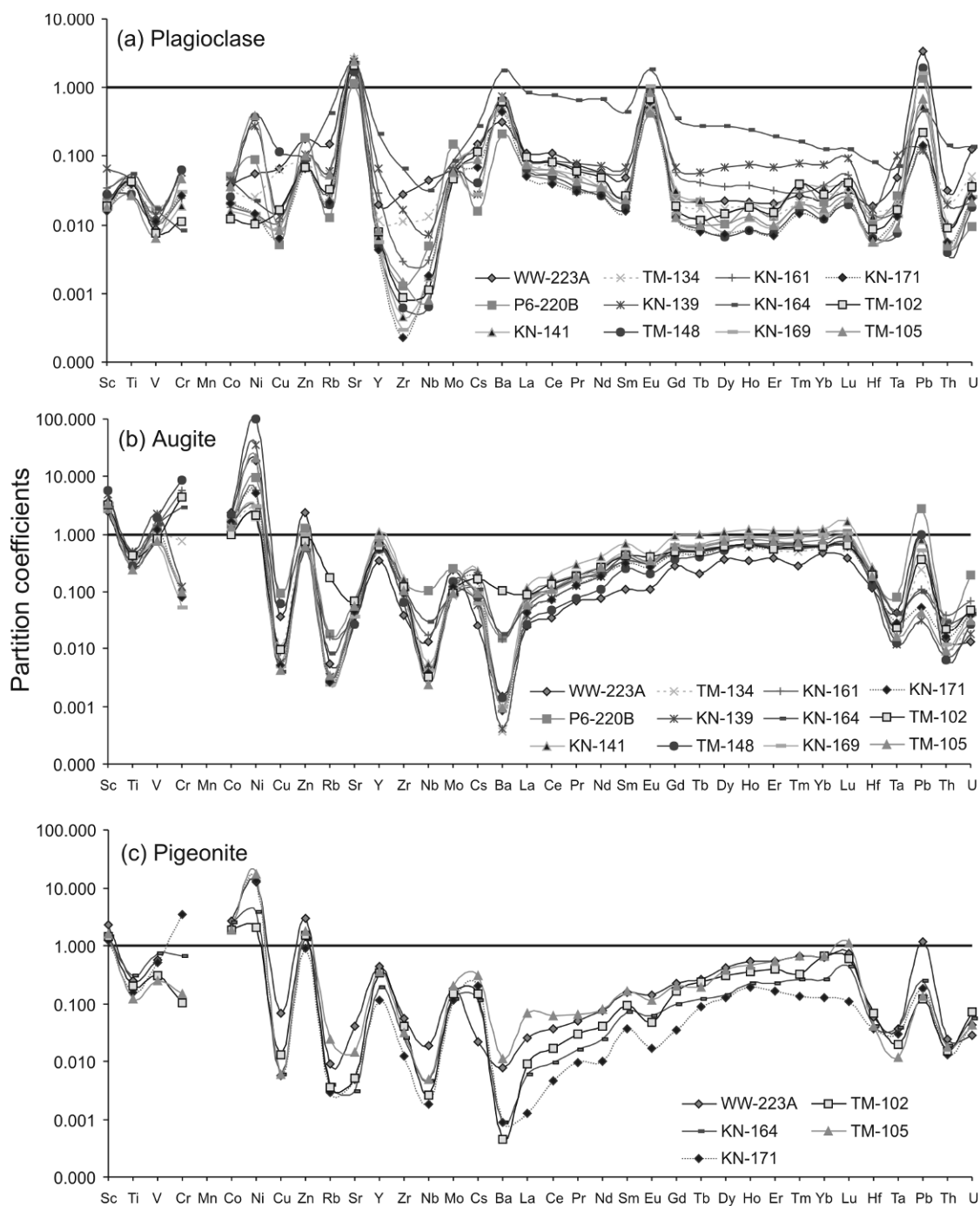


Figure 13 – Trace elements and REE average partition coefficients determined for a) plagioclase, b) augite and c) pigeonite. The line delineates compatible and incompatible element.

The concentrations in variation in elements Sr, Ba, Eu and Pb from core to rim are common for all the plagioclases with a normal crystallization. This fact occurs because of the valence similarity and ionic radius between the Ca^{2+} (0.99 Å in eightfold coordination) and Na^+ (0.95 Å in eightfold coordination) with this elements. Ca low concentrations at rim of plagioclase minerals (Fig. 12B) would correlate to low K_D for

Sr and Eu, but in analyses of those rims we have found opposite, we found high Na concentrations (Fig. 12D) related to larger K_D at rim.

Figure 13a shows partition coefficients in plagioclase; only two samples (KN164 and KN161) have negative anomalies of REE, different from the other samples which have low and positive REE concentrations.

With the objective of identifying the zones to which the element K_D is related, binary diagrams (Fig. 14) show the distribution in core, intermediary and rim for Ca and Na. The partition coefficients of Sr, Eu, Ba and Pb versus An % content in plagioclase crystals, and higher values of An are in the core of the crystal, the lowest values of An are related to the rim of the mineral. Figure 14a shows the K_D Sr, consistent element in all samples with negative correlation in most of them, that is, the K_D Sr increase from core to rim, except from TM105 sample, this suggests that for Sr the substitution element is related mostly by replacement of Na instead of Ca. The partition coefficient of Eu (Fig. 14b) shows that only half of the samples are compatible with this element in plagioclase, showing negative correlation with the An content, and the higher values of K_D Eu are related to the rim of this mineral, with affinity for Na. This case resembles the diagram K_D Ba versus An%, with higher values for the rim. Pb has compatibility in only five samples (core to rim), with negative correlations to neutral (Fig. 14d). Because the valence of Pb^{4+} (0.84 Å in sixfold coordination) is very different from the physical and chemical characteristics of Ca and Na, no satisfactory correlation of these elements was found in plagioclase, only with melt composition. Other variables can modify the partition coefficient in plagioclase and clinopyroxene, such as temperature, pressure, liquid composition, melt composition and fO_2 .

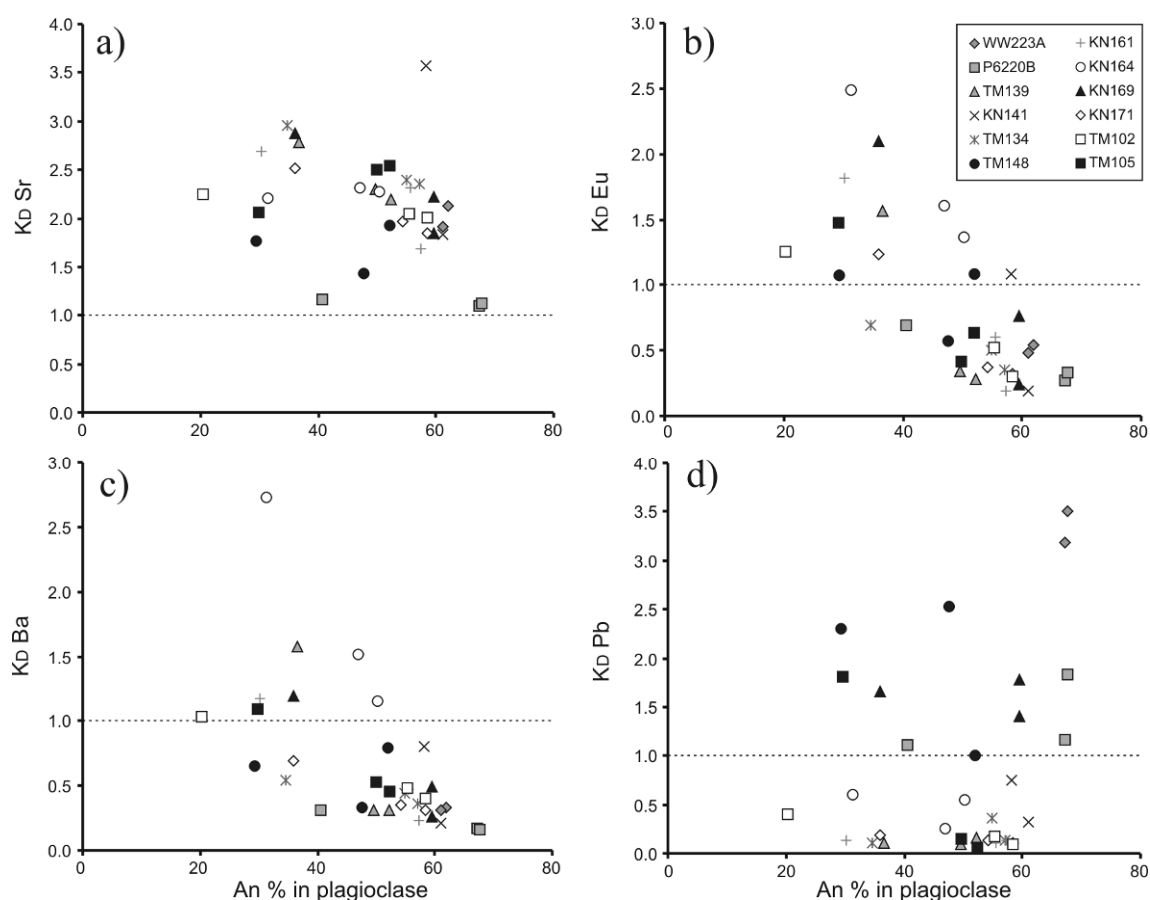


Figure 14 - Calculated partition coefficient (LA-ICP-MS) for a) Sr, b) Eu, c) Ba and d) Pb versus An % plagioclase microanalyses (EPMA). The dashed line delineates the field among the compatible element zone and incompatible element zone.

Clinopyroxene

Clinopyroxene has a larger number of elements compared with plagioclase in the same sample. This is because of the variety between the various stages of clinopyroxene and diverse elements of its chemical formula ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) in quadrilateral representation.

The substitution of trace elements is mainly for Fe^{2+} (0.64 Å in sixfold coordination), Mg^{2+} (0.65 Å in sixfold coordination), Ca^{2+} (0.99 Å in eightfold coordination) and Al^{3+} (0.50 Å in six or fourfold coordination). Different concentrations of Ca and Mg in the crystal of clinopyroxene are shown in figures 12A and 12C where the core of the clinopyroxene has the highest concentrations of Mg and Ca with reduction to the rim. Figure 12E shows the difference in brightness, dark to the core and lighter for the rim due to the larger concentrations of Fe. In the same figure, the LA-ICP-MS spots and EPMA points are also shown.

Table 9 shows the analyzed compatible elements in augite crystals. Table 8 shows the K_D values for augite crystals in KN141 sample.

Table 9 – Compatible elements zone in augite crystals. Blank=not analyzed.

Element Zone	Sc			Co			Ni			Zn		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A	2.52			2.32			19.18			2.43		
P6220B	2.51	2.61	3.34	1.3	1.38	1.7	11.56	10.44	7	0.9	1.16	1.73
TM134	2.83	3.13	2.89	1.29	1.32	1.39	3.11	2.71	1.7			
TM139	5.33	5	4.59	1.86	1.71	1.86	49.4	37.45	20.33			
TM148	5.52	5.52	5.96	1.88	2.41	2.2	145.5	100.05	49.8			
KN161	3.3	3.06	3.18	1.28	1.45	1.37	6.66	4.68	5.67			
KN164	2.87	2.92	2.89	1.45	1.69	1.57	3.07	2.64	2.86			
KN169*	3.39	3.51	3.45	1.68	1.79	1.73	3.34	2.91	3.13	0.8	1.2	1
KN171	3.47	3.73	3.6	1.77	1.58	1.67	5.68	4.52	5.1			
TM102	2.95	3.31	3.24	0.92	1.03	0.94	2.51	2.28	1.78	0.45	0.45	1.34
TM105	3.41	3.58	3.5	1.4	1.27	1.33	25	16.67	20.83			

Element Zone	V			Cr			Pb			Tm		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A							0.99					
P6220B	1.12	1.25	1.39				3.3	2.77	2.2	0.74	0.96	1.04
TM134	0.94	1.04	0.86	0.55	1.64	0.11						
TM139	2.68	2.38	1.82									
TM148	2.37	2.32	1.07	23.39	2.12	0.17	1.05	1.19	0.73			
KN161	1.56	1.33	1.45	9.26	1.45	5.81						
KN164	1.49	1.46	1.47	4.92	1.07	3						
KN169*										0.65	1.1	0.88
KN171	1.28	1.17	1.23									
TM102				8.83	4.32	0.39						
TM105												

Element Zone	Lu			Yb			Ho			Er		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A												
P6220B	0.93	1.2	0.99	0.98	1.18	0.98				0.76	0.87	1.05
TM134												
TM139												
TM148	0.49	0.76	1.27				0.39	0.54	1.1	0.43	0.57	1.07
KN161												
KN164												
KN169*	0.78	1.34	1.06	0.72	1.14	0.93	0.71	1.1	0.9	0.69	1	0.84
KN171												
TM102												
TM105	0.69	1.11	0.9									

*KN169 (Y core=0.65, Y interm=1.10, Y rim=0.87; Dy core=0.62, Dy interm=1.07, Dy rim=0.84).

A few crystals of clinopyroxene have rim of pigeonite and rare cases of core and intermediary zones, with values of CaO wt.% < 7. These areas of pigeonite were analyzed for trace elements, so it was possible to calculate the K_D of these elements. However, the difficulty in analyzing the rim of pigeonite is due to the size of the

diameter of the laser ablation spot (~50 μm). Figure 3A shows a very thin rim of pigeonite and figure 3B shows a thicker rim.

Table 10 shows the compatible elements values for these pigeonite zones.

Table 10 – Compatible elements zone in pigeonite crystals. Blank= not analyzed.

Element Zone	Sc			Co			Ni			Zn		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A	2.16	2.36		2.74	2.66		13.48	12.08		2.92	3.12	
KN164	1.42	1.5		2.56	2.57		4.11	3.58		1.26	1.38	
KN171	1.23			2.02			13.25					
TM102			1.45			1.87			2.11			1.51
TM105			1.56			1.9			17			1.78

Element Zone	Pb			Cr			Lu		
	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim	Core	Interm	Rim
WW223A	1.29	1.06							
KN164									
KN171				3.47					
TM102									
TM105									1.13

Observing figure 13 and tables 9 and 10 it is possible to identify which clinopyroxene samples have higher concentrations of HREE than LREE, however, the higher values of K_D of REE are found in the analyzed augite and smaller values of K_D for the pigeonite.

Figure 15 shows K_D values of Sc, Cr, Ni, Co, V, Zn, Pb and Lu versus En % concentrations in clinopyroxene crystals. En% shows positive correlation with Ca and Al and negative correlation with Fe. Was thus identify the possible replacement of these elements with the Mg, Ca and Al concentrations in accordance with the crystal core, intermediary and rim. The partition coefficients have positive correlations with En concentrations in clinopyroxene: K_D Ni and K_D V (Fig. 15c and 15e). The negative correlations are: K_D Sc, K_D Cr, K_D Co, K_D Pb and K_D Lu (Fig. 15a, 15b, 15d, 15g and 15h). The above values of $K_D > 1$ for Sc, Ni and Co show that these elements are compatible with the substitutions studied in clinopyroxene with Mg and Fe. The values of K_D Sc (Sc^{3+} 0.81 Å in sixfold coordination) suggest substitution for Fe, related increase in K_D Sc to the rim mineral, except the TM139 and TM105 samples suggest that Mg substitution identified by the increase in K_D Sc values in the core (Fig. 15a). Distributions of partition coefficients are similar to figure 15d when compared to figure 15a. Figure 15e (K_D V) has positive correlations with En % (except P6220B, TM102 and TM134 samples negative correlations). Given the physical and chemical properties

of V^{5+} (0.52 Å in sixfold coordination), this element has a higher probability of substitution for Al^{3+} (0.50 Å in sixfold coordination) than Fe and Mg. The diagram in figure 15f shows increase in the $K_D Zn^{2+}$ (0.74 Å in sixfold coordination) of the core to the rim, due to probable substitution for the Fe (except TM102 sample with significant increase in rim areas and intermediate for the core, substitution with Mg). The diagram $K_D Lu^{3+}$ (0.85 in sixfold coordination) versus En % represents a similarity with the other elements HREE, suggesting negative correlations with the substitution for Fe.

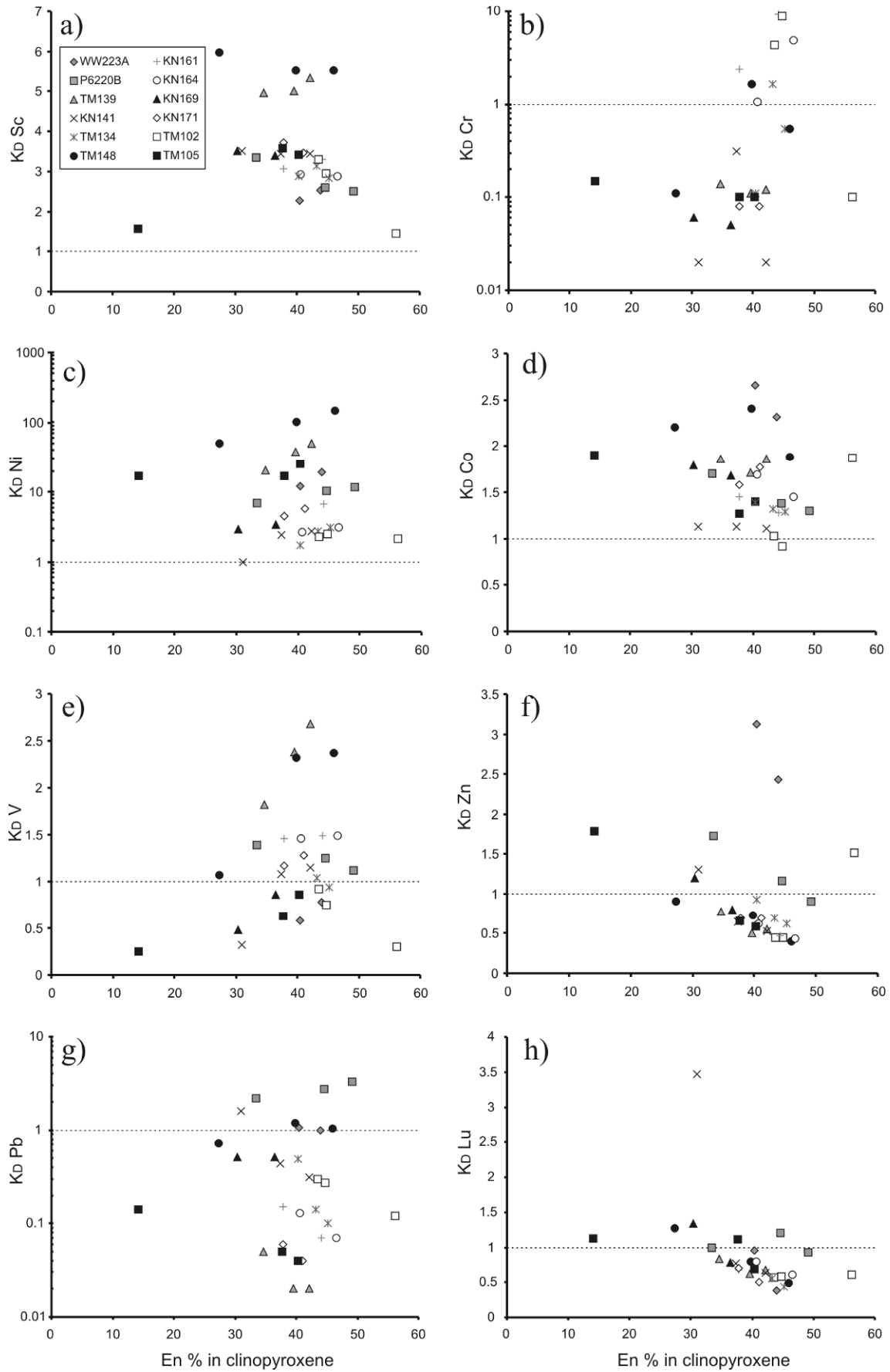


Figure 15 - Calculated partition coefficient (LA-ICP-MS) for a) Sc, b) Cr, c) Ni, d) Co, e) V, f) Zn, g) Pb and h) Lu versus En % clinopyroxene microanalyses (EPMA). The dashed line delineates the field among the compatible element zone and incompatible element zone.

CONCLUSIONS

Based on geochemical relationships and in situ partition coefficients using Laser-ablation ICP-MS of plagioclase and clinopyroxene from sills in Serra Geral Formation, Paraná Basin, Brazil, we have identified change in composition of major and trace elements in core, intermediary and rim zones of these minerals.

Plagioclase is generally regarded to control partition coefficient of elements such as Sr, Eu, Ba and Pb. The crystallization of this mineral reflects the variations of major elements such as K₂O, Al₂O₃, CaO and Na₂O wt.% showing typical concentrations of basic and intermediary tholeiitic magmas.

According to mineral cooling the Ca²⁺Al³⁺ ↔ Na⁺Si⁴⁺ cation change by means of slow diffusion aiming at a rebalancing in NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ system, starting the crystallization in *liquidus* until its entire crystallization in the *solidus* line in binary system (1 atm) from Bowen (1928). The more Ca terms (anorthite, bytownite and labradorite) are formed in higher temperatures while the more Na (albite, oligoclase and andesine) in lower temperatures. Those differences in composition of terms of solid solutions give the terms not only elements chemical changes Ca and Na, but also partition coefficient values for diverse trace elements and REE.

Plagioclase has positive correlations of Na₂O to the K_D Sr, Eu and Ba with higher values at the rim, suggesting a greater proportion of substitution of these elements for Na. An explanation for that fact would be high Na and K concentrations at plagioclase minerals rim. Explanation could be that the magma oxidation state can affect the partition coefficient of Eu, low *f*O₂ increasing, because the ratio Eu²⁺/Eu³⁺ increasing with fusion, and the Eu²⁺ is much more compatible than Eu³⁺ in plagioclase basaltic (Best, 2003).

The compositional variations of major elements such as Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ in clinopyroxene influence the K_D of elements such as Sc, V, Cr, Co, Ni, Zn, Y, HREE and Pb in eightfold, sixfold and fourfold coordination.

The separation of the sills into high-Ti (TiO₂ ≥ 2%) and low-Ti (TiO₂ ≤ 2%) is not only due to the abundance of Ti-magnetites and ilmenites, but also by lower concentrations of this element in plagioclase, as shown in this work.

The major elements and trace elements in core, intermediary and rim zones when combined with detailed chemical mapping provides new insights into how plagioclase and clinopyroxene grew in basic and intermediary sills in Paraná Basin, Brazil.

Additional studies in plagioclase and clinopyroxene are required to evaluate their genesis. We suggest the analyses of variables such T , P , fO_2 .

ACKNOWLEDGEMENTS

The first author wishes to thank CNPq and CAPES for the doctoral scholarship in Brazil and Germany, PRONEX-FAPERGS/CNPq (“Strategic Minerals”) for financial support. CPRM (Geological Survey Brazil) provided support and some sill samples. Stuttgart University provided Electron Microprobe facility and overall support.

REFERENCES

- Arth J.G. 1976. Behaviour of trace elements during magmatic processes – a summary of theoretical models and their applications *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 4, 41-47.
- Beattie P. 1993. The effect of partial melting of spinel peridotite on uranium series disequilibria: constraints from partitioning studies. *Earth and Planetary Science Letters* 177: 379-391. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90091-M.
- Bellieni G., Comin-Chiaramonti P., Marques L.S., Melfi A.J., Nardy A.J.R., Paratrechas C., Le Bas, M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A. Zannetin B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, p. 745-750.
- Benjamin T., Heuser W.R. & Burnett D.S. 1978. Laboratory studies of actinide partitioning relevant to (super 244) Pu chronometry. In: *Proceedings of the Lunar and Planetary Science Conference*. Merrill, R.B. (Editors), Pergamon, New York. 1: 1,393-1,406.
- Best M.G. 2003. *Igneous and metamorphic petrology*. Blackwell Science Ltd. 2nd ed.
- Bindeman I.N., Davis A.M., Drake M.J. 1998. Ion microprobe study of plagioclases-basalt partition experiments at natural concentration levels of trace elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(7): 1,175-1,193. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00047-7.
- Bougault H. & Hekinian R. 1974. Rift valley in the Atlantic Ocean near 36 degrees 50'N; petrology and geochemistry of basalt rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 24(2): 249-261. DOI: 10.1016/0012-821X(74)90103-4.

- Bowen N.L. 1928. The evolution of the igneous rocks. Princeton, NJ, Princeton University.
- Dale I.M. & Henderson P. 1972. The Partition of Transition Elements in Phenocryst-Bearing Basalts and the Implications about Melt Structure. In: Report of the ... session - International Geological Congress. International Geological Congress (Editors). International Geological Congress. 105-111.
- Deer A.A.W., Howie R.A., Zussman J. 2003. *Minerais constituintes das rochas – uma introdução*. Longmans, Green and Co. Ltda., 652p.
- Dostal J., Dupuy C., Carron J.P., Deckerneizon M., Maury R.C. 1983. Partition-Coefficients of Trace-Elements - Application to Volcanic-Rocks of St-Vincent, West-Indies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(3): 525-533. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90275-2.
- Drake M.J. & Weill D.F. 1975. Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and Other Rare between Plagioclases Feldspar and Magmatic Liquid - Experimental Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(5): 689-712. DOI: 10.1016/0016-7037(75)90011-3.
- Duke J.M. 1976. Distribution of the period four transition elements among olivine, calcic clinopyroxene and mafic silicate liquid; experimental results. *Journal of Petrology* 17(4): 499-521.
- Dunn T. & Sen C. 1994. Mineral/Matrix Partition-Coefficients for Ortho-Pyroxene, Plagioclases, and Olivine in Basaltic to Andesitic Systems - a Combined Analytical and Experimental-Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(2): 717-733. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90501-0.
- Ewart A., Bryan W.B., Gill J.B. 1973. Mineralogy and Geochemistry of the Younger Volcanic Islands of Tonga, S. W. Pacific. *Journal of Petrology* 14(3): 429-465.
- Forsythe L.M., Nielsen R.L., Fisk M.R. 1994. High-Field-Strength Element Partitioning between Pyroxene and Basaltic to Dacitic Magmas. *Chemical Geology* 117(1-4): 107-125. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90124-4.
- Frey F.A. 1969. Rare earth abundances in a high-temperature peridotite intrusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33(11): 1,429-1,447. DOI: 10.1016/0016-7037(69)90183-5.

- Fujimaki H., Tatsumoto M., Aoki K. 1984. Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. Proceedings of the fourteenth lunar and planetary science conference, Part 2. *J. Geophys. Res.*, 89, suppl. B662-B672.
- Gaetani G.A. & Grove T.L. 1995. Partitioning of Rare-Earth Elements between Clinopyroxene and Silicate Melt - Crystal-Chemical Controls. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(10): 1,951-1,962. DOI: 10.1016/00167-0379(50)01190-.
- Hack P.J, Nielsen R.L., Johnston A.D. 1994. Experimentally determined rare-Earth element and Y partitioning behavior between clinopyroxene and basaltic liquids at pressures up to 20 kbar. *Chemical Geology* 117: 89-105. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90123-6.
- Hart S.R. & Brooks C. 1974. Clinopyroxene-matrix partitioning of K, Rb, Cs, Sr and Ba. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38: 1,799-1,806. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90163-X.
- Hart S.R. & Dunn T. 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 113: 1-8.
- Hauri E.H., Wagner T.P., Grove T.L. 1994. Experimental and natural partitioning of Th, U, Pb and other trace elements between garnet, clinopyroxene and basaltic melts. *Chemical Geology* 117: 149-166. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90126-0.
- Irving A.J. & Frey F.A. 1984. Trace-Element Abundances in Megacrysts and Their Host Basalts - Constraints on Partition-Coefficients and Megacryst Genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(6): 1,201-1,221. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90056-5.
- Irvine T.N. & Baragar W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 8, p. 523-548.
- Jenner G.A., Foley S.F., Jackson S.E., Green T.H., Fryer B.J., Longrich H.P. 1993. Determination of partition coefficients for trace elements in high pressure-temperature experimental run products by laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(23-24): 5,099-5,103.

- Kravuchuk I.K., Chernysheva I., Urosov S. 1981. Element distribution between plagioclases and groundmass as an indicator for crystallization conditions of the basalts in the southern vent of Tolbachik. *Geochemistry International* 17: 18-24.
- Kilinc A., Carmichael I.S.E., Rivers M.L., Sack R.O. 1983. The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air. *Contrib. Mineral. Petr.* 83, 136-140.
- Larsen L.M. 1979. Distribution of Ree and Other Trace-Elements between Phenocrysts and Peralkaline Undersaturated Magmas, Exemplified by Rocks from the Gardar Igneous Province, South Greenland. *Lithos* 12(4): 303-315. DOI: 10.1016/0024-4937(79)90022-7.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zannetin B. 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, p. 745-750.
- Lindsley D. 1983. Pyroxene thermometry. *American Mineralogist*, v. 68, p. 477-493.
- Machado F.B., (2003) Geologia e possíveis zonas de efusão do magmatismo ácido cretácico da Bacia do Paraná. Rio Claro, 2003. 124p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso – Geologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
- Matsui Y., Onuma N., Nagasawa H., Higuchi H., Banno S. 1977. Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Tectonics* 100: 315-324.
- McCallum I.S. & Charette M.P. 1978. Zr and Nb partition coefficients: implications for the genesis of mare basalts, krep, and sea floor basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 859-869. DOI: 10.1016/0016-7037(78)90098-4.
- McDonough W.F., Sun S., Ringwood A.E., Jagoutz E., Hofmann A.W. 1991. K, Rb and Cs in the earth and moon and the evolution of the earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Ross Taylor Symposium volume.
- McKay G., Le L., Wagstaff J., Crozaz G. 1994. Experimental partitioning of rare Earth elements and strontium: constraints on petrogenesis and redox conditions during crystallization of Antarctic angrite Lewis Cliff 86010. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2,911-2,919. DOI: 10.1016/0016-7037(94)90124-4.

- McKenzie D. & O'Nions R.K. 1991. Partial melt distributions from inversion of rare Earth element concentrations. *Journal of Petrology* 32: 1,021-1,091.
- Melfi A.J., Piccirillo E.M., Nardy A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - an introduction. In: Piccirillo E.M., Melfi A.J. (eds) *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 600p.
- Morimoto N. 1988. Nomenclature of Pyroxene. *Min. Mag.*, 52:535-50.
- Nagasawa H. 1973. Rare-Earth distribution in alkali rocks from Oki-Dogo Island, Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 39: 301-308.
- Nardy A.J.R., Oliveira M.A.F., De Betancourt R.H.S., Verdugo D.R.H., Machado F.B. 2002. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Rev. Geociências*, 21:15-32.
- Paster T.P., Schauwecker D.S., Haskin L.A. 1974. The behavior of some trace elements during solidification of the Skaergaard layered series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(10): 1,549-1,577. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90174-4.
- Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M. 1992. Chemical Stratigraphy of the Paraná Lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, 55:119-139.
- Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. - *Geostandards Newsletter*, 21, S. 115-144.
- Reid F. 1983. Origin of the Rhyolitic Rocks of the Taupo Volcanic Zone, New-Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 15(4): 315-338.
- Ringwood A.E. 1970. Petrogenesis of Apollo 11 basalts and implications for lunar origin. *Journal of Geophysical Research* 75(32): 6,453-6,479.
- Rollinson H.R. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. London: Pearson. 1 vol. Longman, Edinburgh Gate. 352p.
- Schnetzler C.C. & Philpotts J.A. 1970. Partition coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts; II.

Geochimica et Cosmochimica Acta 34(3): 331-340. DOI: 10.1016/0016-7037(70)90110-9.

Skulski T., Minarik W., Watson E.B. 1994. High-Pressure Experimental Trace-Element Partitioning between Clinopyroxene and Basaltic Melts. *Chemical Geology* 117(1-4): 127-147. DOI: 10.1016/0009-2541(94)90125-2.

Sobolev A.V., Migdisov A.A., Portnyagin M.V. 1996. Incompatible element partitioning between clinopyroxene and basalt liquid revealed by the study of melt inclusions in minerals from Troodos lavas, Cyprus. *Petrology* 4(3): 307-317.

Sun C.O., Williams R.J., Sun S.S. 1974. Distribution coefficients of Eu and Sr for plagioclases-liquid and clinopyroxene-liquid equilibria in oceanic ridge basalt; an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38(9): 1,415-1,433. DOI: 10.1016/0016-7037(74)90096-9.

Sum S.S. & McDonough W.F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: Saunders A. D. and Norry M. J. (eds), *Magmatism in ocean basins*. Geol. Soc. London. Spec. Pub. 42, pp. 313-3145.

Villemant B., Jaffrezic H., Joron J.L., Treuil M. 1981. Distribution Coefficients of Major and Trace-Elements - Fractional Crystallization in the Alkali Basalt Series of Chaine-Des-Puys (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45(11): 1,997-2,016. DOI: 10.1016/0016-7037(81)90055-7.

Watson E.B., Othman D.B., Luck J.M., Hofmann A.W. 1987. Partitioning of U, Pb, Cs, Yb, Hf, Re and Os between Chromian Diopsidic Pyroxene and Haplobasaltic Liquid. *Chemical Geology* 62(3-4): 191-208. DOI: 10.1016/0009-2541(87)90085-4.

Zannetin B. 1984. Proposed new chemical classification of volcanic rocks. *Episodes*, v. 7, p. 19-20.

CAPÍTULO 7 – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os *sills* estudados pertencem à Formação Serra Geral da Bacia do Paraná e são encontrados em sua maioria entre sedimentos pré-vulcânicos Paleozóicos nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás.

A geoquímica de rocha total classifica os *sills* estudados pertencentes à série sub-alcalina toleítica continental, variando entre basalto a andesito basáltico. Separados em dois grupos químicos distintos: *sills* do Rio Grande do Sul (baixo $\text{TiO}_2 < 2 \text{ wt.}\%$) e *sills* do Paraná, São Paulo e Goiás (alto $\text{TiO}_2 > 2 \text{ wt.}\%$).

Os *sills* andesito basálticos do RS são mais diferenciados com concentrações inferiores de TiO_2 , P_2O_5 , Nb, Sr, Zr, Zn, Y e Pb e concentrações superiores de Rb, Th, U, e Cs. Em relação aos ETR os *sills* do RS possuem em média os valores mais baixos, destacamos as análises de ETR de SP com os maiores valores.

Petrograficamente os *sills* do RS podem ser separados dos *sills* do PR, SP e GO por apresentar granulação mais fina, grãos menores de clinopiroxênio, plagioclásio e minerais opacos, modal reduzida para plagioclásios mais sódicos e modal elevada para plagioclásios mais cálcicos. Ocorrência de cobre nativo restrita aos *sills* do RS.

Devido à falta de dados em relação às espessuras dos *sills* e determinação de geotermômetros não é conclusiva que a temperatura dos magmas do RS seja maior que o PR, SP e GO e que a variação composicional dos plagioclásios é relacionada somente com a composição química do líquido original.

O emprego EPMA (elementos maiores) e mapas de raios-X característicos foram de grande importância para a caracterização química dos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio nas porções de núcleo, intermédio e borda. Os plagioclásios com maiores concentrações de CaO (An_{22-83}) e FeO ocorrem nos *sills* do RS nas porções de núcleo e intermédio. Baixas concentrações de TiO_2 são comuns nos plagioclásios do RS. Os clinopiroxênios dos *sills* do RS são caracterizados quimicamente por concentrações elevadas de FeO (Fs_{13-71}) e concentrações baixas da CaO (Wo_{5-40}) e TiO_2 . Os minerais de exsoluções de ilmenita e magnetita não demonstram discrepâncias químicas entre

os *sills* estudados. Por outro lado, cristais de apatita do RS possuem valores maiores de Ce_2O_3 quando comparados as apatitas contidas nos *sills* de PR, SP e GO.

A determinação dos coeficientes de partição de elementos traços em porções de núcleo, intermédio e borda dos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio dos *sills* estudados demonstram que os valores então obtidos por diversos autores até o ano de 2000 eram únicos para o cristal como um todo. Portanto não evitando áreas de possíveis contaminações por diferentes fases contidas no mineral.

Usando a técnica de LA-ICP-MS (*spots* com 80 a 20 μm de diâmetro) na determinação da concentração de elementos traços evitamos áreas (fraturas, zonação mineral e inclusões) que possam gerar contaminação nos resultados. Além disso, foi possível calcular o coeficiente de partição de elementos traços nas zonas de borda, intermédio e núcleo.

Neste estudo foi demonstrado que o K_D reflete o fracionamento químico do mineral de acordo com as características químicas do líquido conforme o mineral se cristaliza. Os valores de K_D de núcleo, intermédio e borda possuem valores específicos que são relacionados com substituições químicas de elementos maiores na estrutura cristalina em sítios específicos. Os elementos compatíveis para os cristais de plagioclásio e suas respectivas porções de maior substituição são: Sr, Eu e Ba (borda > Na) e para os cristais de clinopiroxênio são: Ni (centro > Mg) e V (centro > Al) e Sc, Cr, Co e Lu (borda > Fe).

As concentrações elevadas de CaO wt.% nos *sills* do RS correspondem aos valores dos coeficientes de partição do Eu e Ba menores para os plagioclásios quando comparadas aos mesmos coeficientes de partição para os *sills* do PR, SP e GO, devido a preferência do Eu^{2+} e Ba^{2+} na substituição do Na no sistema $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Os clinopiroxênios do RS possuem valores elevados de FeO que reflete no valor do K_D Zn alto quando comparado aos valores encontrados nos *sills* do PR, SP e GO. Contudo, encontramos os valores mais baixos de K_D Sc nos *sills* do RS, nos quais, teoricamente, deveriam ter os valores mais elevados devido a substituição preferencial do Sc para com o Fe no sistema $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaFeSi}_2\text{O}_6\text{-Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.

Identificamos que os *sills* do RS possuem as concentrações mais baixas de Pb na rocha total, mas os maiores valores de K_D Pb nos plagioclásios e clinopiroxênios.

Com base no exposto acima, concluímos que os valores dos coeficientes de partição são independentes dos valores das concentrações da rocha total e sim refletem

apenas a compatibilidade e incompatibilidade dos elementos com as concentrações químicas dos plagioclásios e clinopiroxênios.

Concluimos que os *sills* coletados e estudados nos Estados do Rio Grande do Sul, Paraná, São Paulo e Goiás sugerem fontes mantélicas quimicamente distintas. A variação dos elementos maiores, traços, elementos incompatíveis de rocha total, distribuição dos elementos traços e K_D dos cristais de clinopiroxênio e plagioclásio sugerem dois tipos diferentes de fontes magmáticas.

Os *sills* do RS podem ter sido gerados por *sills* mais profundos provenientes da base da crosta que tenham sofrido interação da pluma Tristão da Cunha, a qual forneceu calor para a fusão parcial e fracionamento através de decompressão. Para os *sills* dos Estados do Paraná, São Paulo e Goiás sugerimos fontes quimicamente semelhantes com pouca interação crustal da pluma Tristão da Cunha promovendo magmas menos diferenciados. A ocorrência restrita de magmas picríticos em *sills* ou em derrames na Formação Serra Geral juntamente com a grande variedade das composições químicas destes *sills* sugerem fontes mantélicas distintas ou múltiplas.

Contudo, mais estudos deverão ser realizados, principalmente isótopos estáveis e instáveis e a influencia de fatores como fO_2 , P, T, fS , além da composição química do líquido na distribuição do coeficiente de partição de minerais vulcânicos que podem indicar as verdadeiras fontes para os *sills* da Formação Serra Geral.

REFERÊNCIAS

- ARTH, J. G. Behaviour of trace elements during magmatic processes – a summary of theoretical models and their applications **Journal. Res. U.S. Geol. Surv**, 4, 41-47, 1976.
- BELLIENI, G. ; COMIN-CHIARAMONTI, P. ; MARQUES, L. S. ; MELFI, A. J. ; NARDY, A. J. R. ; PARATRECHAS, C. ; LE BAS, M. J. ; LE MAITRE, R. W. ; STRECKEISEN, A. ; ZANNETIN, B. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. **Journal of Petrology**, v. 27, p. 745-750, 1986..
- BELLIENI, G. ; COMIN-CHIARAMONTI, P. ; MARQUES, L. S. ; MELFI, A. J. ; PICCIRILO, E. M., ; NARDY, A. J. R. ; ROISENBERG, A. High- and low-Ti flood basalts from the Paraná plateou (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **Neues Jarhr. Miner. Abh.**, v.150, p.272-306, 1984.
- BEST, M. G. **Igneous and metamorphic petrology**. Blackwell Science Ltd. 2nd ed, 2003.
- BOWEN, N. L. **The evolution of the igneous rocks**. Princeton, NJ, Princeton University, 1928.
- COFFIN, M. F. ; ELDHOLM, O. Large igneous provinces: crustal structure, dimensions, and external consequences, **Reviews of Geophysics**, 32, 1-36, 1994.
- COFFIN, M. F. ; ELDHOLM, O. Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces. In: Storey, B.C., Alabaster, T., Pankhurst, R.J. (Eds.), **Magmatism and the Causes of Continental Break-up. Geol. Soc. London Spec. Publ.** 68, 17–30, 1992.
- DECKART, K. ; FÉRAUD, G. ; MARQUES, L. S. ; BERTRAND, H. New time constraints on dyke swarms related to the Paraná-Etendeka magmatic province, and subsequent South Atlantic opening, southeastern Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 80, p. 67-83, 1998.
- FERREIRA, F. J .F. **Alinhamentos estruturais-magnéticos da região centro-oriental da Bacia do Paraná e seu significado tectônico. In: Geologia da Bacia do**

Paraná - reavaliação da potencialidade e prospectividade em hidrocarbonetos. São Paulo, Paulipetro - Consórcio CESP/IPT. p. 143-166, 1982.

FODOR, R. V. ; CORWIN, C. ; ROISENBERG, A. Petrology of Serra Geral (Paraná) continental flood basalts, southern Brazil: crustal contamination, source material, and South Atlantic magmatism. **Contributions to Mineralogy and Petrology** 91:54-65, 1985.

FORMOSO, M. L. L. ; NARDI, L. V. S. ; HARTMANN, L. A. **Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil.** CPRM/DNPM, Rio de Janeiro, 1989. Sociedade Brasileira de Geoquímica, 152p.

FUJIMAKI, H. ; TATSUMOTO, M ; AOKI, K. Partition coefficients of Hf, Zr, and REE between phenocrysts and groundmasses. Proceedings of the fourteenth lunar and planetary science conference, Part 2. **J. Geophys. Res.**, 89, suppl. B662-B672, 1984.

GALLAGHER, K. ; HAWKESWORTH, C. J. Mantle plumes, continental magmatism and asymmetry in the South Atlantic, **Earth Planet. Sci. Lett.**, 123, 105-117, 1994.

IRVINE, T. N. ; BARAGAR, W. R. A. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. **Canadian Journal of Earth Sciences**, v. 8, p. 523-548, 1971.

MACHADO, F. B. **Geologia e possíveis zonas de efusão do magmatismo ácido cretáceo da Bacia do Paraná.** 2003. 124p. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Curso de Geologia, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.

MANTOVANI, M. S. M. ; MARQUES, L. S. ; SOUZA, M. A. ; ATALLA, L. ; CIVETA, L. ; INONOCENTI, F. Trace element and Strontium Isotope Constrains of the Origin and Evolution of Paraná Continental Flood Basalts of Santa Catarina State (Southern Brazil). **Journal of Petrology**, v. 26, p. 187-209, 1985.

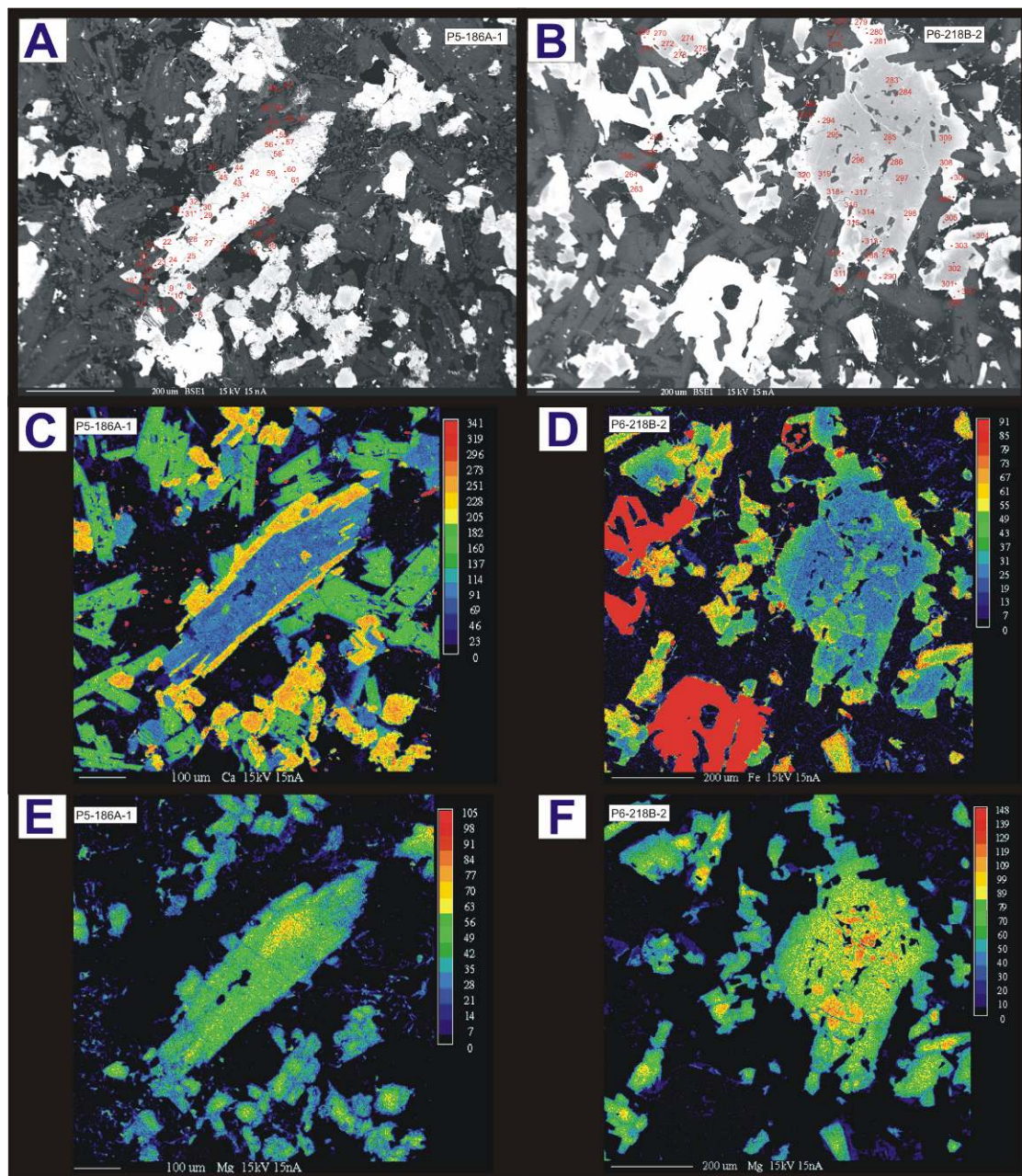
MELFI, A. J. ; PICCIRILLO, E. M. ; NARDY, A. J. R. (1988). Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - an introduction. In: Piccirillo E.M., Melfi A.J. (Ed.) **The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects.** São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 600p.

- MILANI, E.J ; ZALAN, P.V. **An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. Episodes**, 1999. 22:199-205.
- MORGAN, J. P. ; RESTON, T. J. ; RANERO, C.R. Contemporaneous mass extinctions, continental flood basalts, and ‘impact signals’: are mantle plume-induced lithospheric gas explosions the causal link? **Earth and Planetary Science Letters**, 217: 263-284, 2004.
- NARDY, A. J. R. ; OLIVEIRA, M. A. F. ; DE BETANCOURT, R. H. S. ; VERDUGO, D. R. H. ; MACHADO, F. B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. **Rev. Geociências**, 21:15-32, 2002.
- PEARCE, N. J. G. ; PERKINS, W. T. ; WESTGATE, J. A. ; GORTON, M. P. ; JACKSON, S. E. ; NEAL, C. R. ; CHENERY, S. P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. - **Geostandards Newsletter**, 21, S. 115-144, 1997.
- 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**, 55:119-139, 1992.
- PICCIRILLO, E. M. ; MELFI, A. J. **The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects**. Instituto Astronômico e Geofísico – University of São Paulo, 1988. 600p., São Paulo.
- ROLLINSON, H. R. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**. London: Pearson. 1 vol. Longman, Edinburgh Gate, 1993. 352p.
- SHETH, H. C. Flood basalts and large igneous provinces from deep mantle plumes: fact, fiction, and fallacy. **Tectonophysics**, 311: 1-29, 1999.
- SIGURDSSON, H. ; HOUGHTON, B. **Encyclopedia of Volcanoes**. Boston : Academic Press, 1417p., 1999.
- TAYLOR, S. R. ; MCLENNAN, S. M. **The continental crust: its composition and evolution**. Blackwell, Oxford, 1985.
- VIDOTTI, R. M. ; EBINGER, C. J. ; FAIRHEAD, J. D. **Lithosphere structure beneath the Paraná Province from gravity studies: is there a buried rift system?** EOS Supplement, AGU Fall Meeting, December 11-15, San Francisco, CA, 1995. F608, T41D-11.

WILDNER, W. ; RAMGRAB, G. E. ; LOPES, R. C. ; IGLESIAS, C. M. F. **Mapa geológico do Estado do Rio Grande do Sul.** Ministério de Minas e Energia. Porto Alegre : CPRM, 2008, 1 map. Escala 1:750.000. 1 CD-ROM.

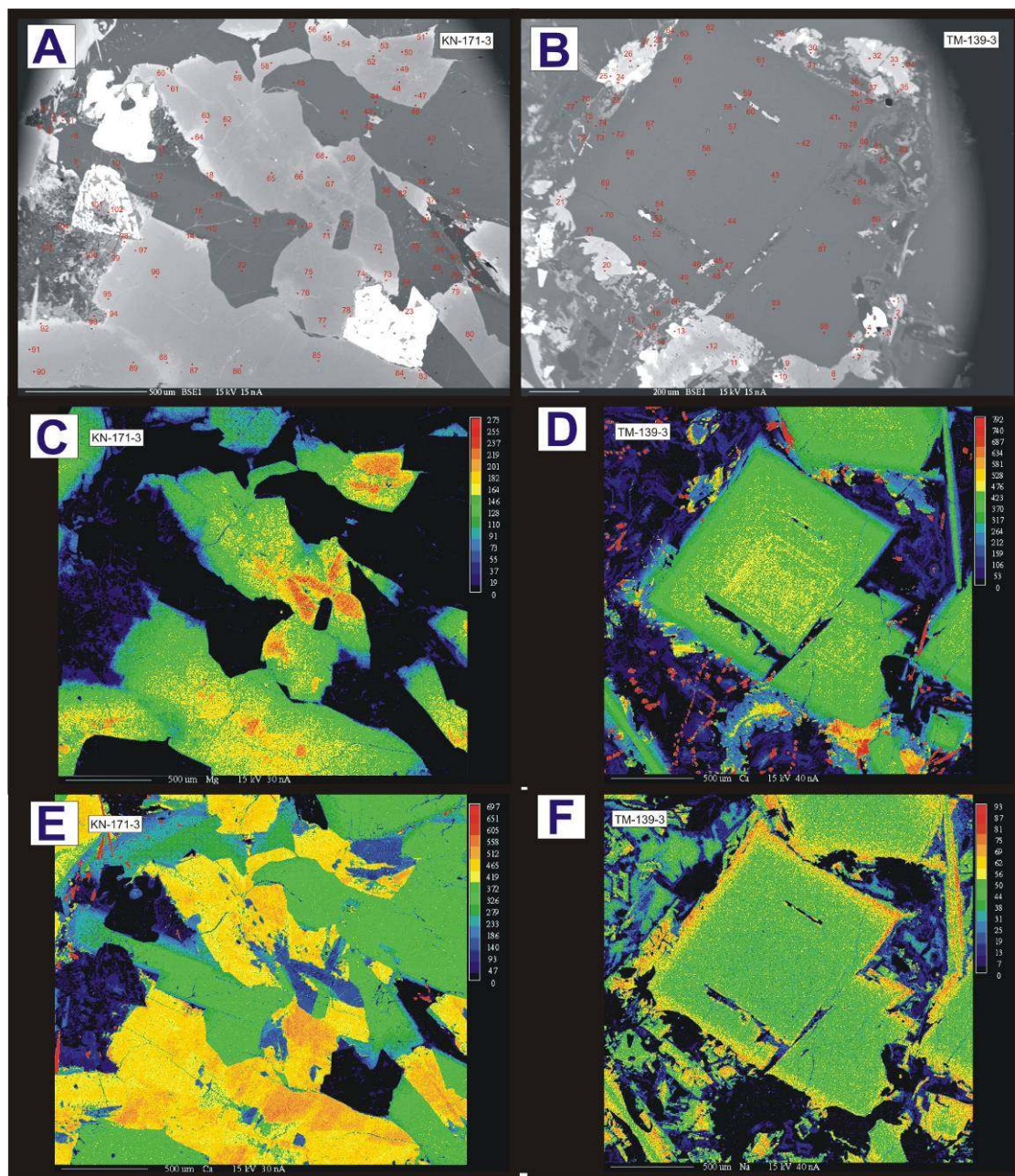
ANEXO I

Amostra P5186A e P6218B - clinopiroxênios



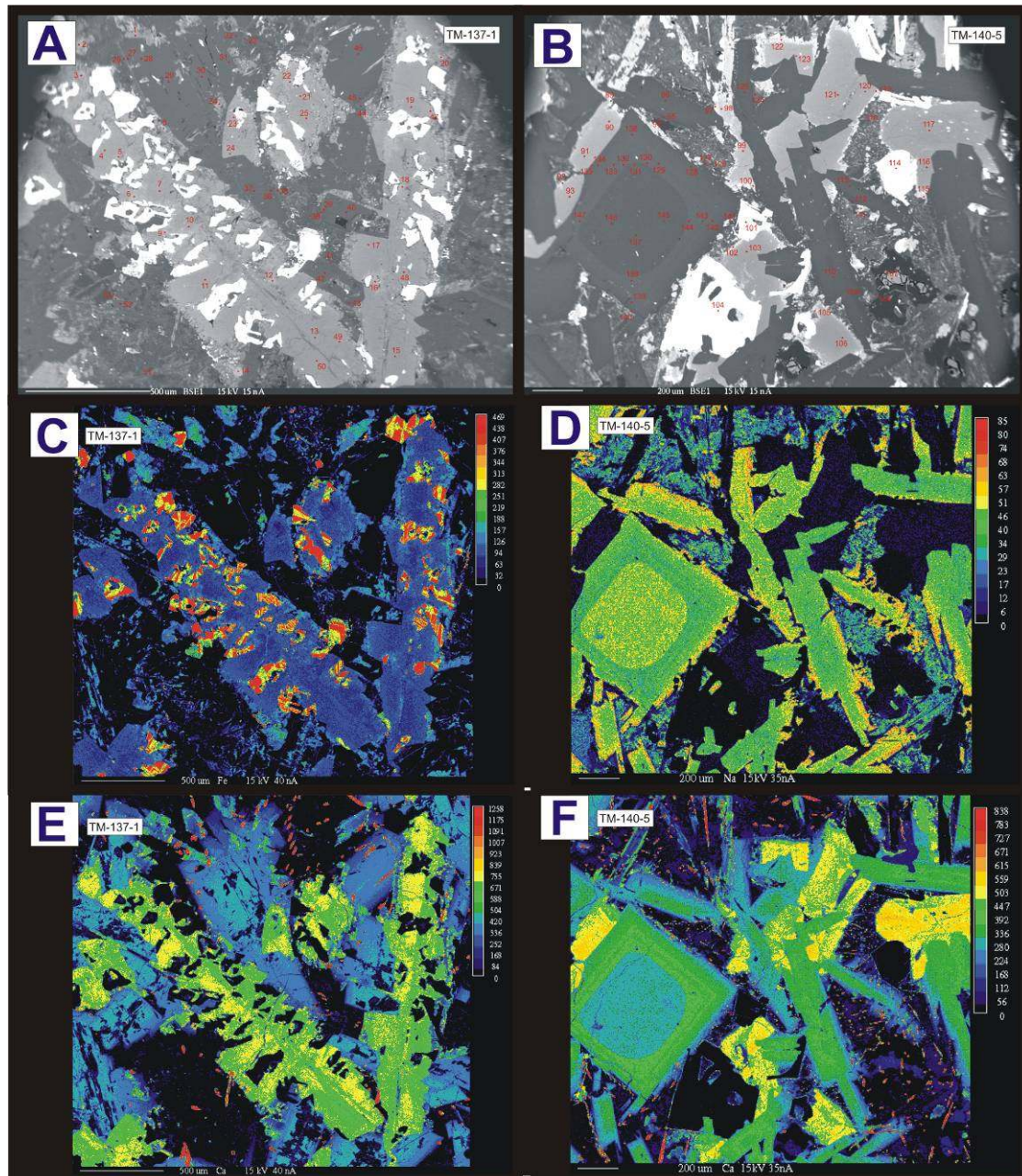
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) e B) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA, C) Ca, D) Fe, E) e F) Mg.

Amostra KN171 e TM139 – clinopiroxênio e plagioclásio



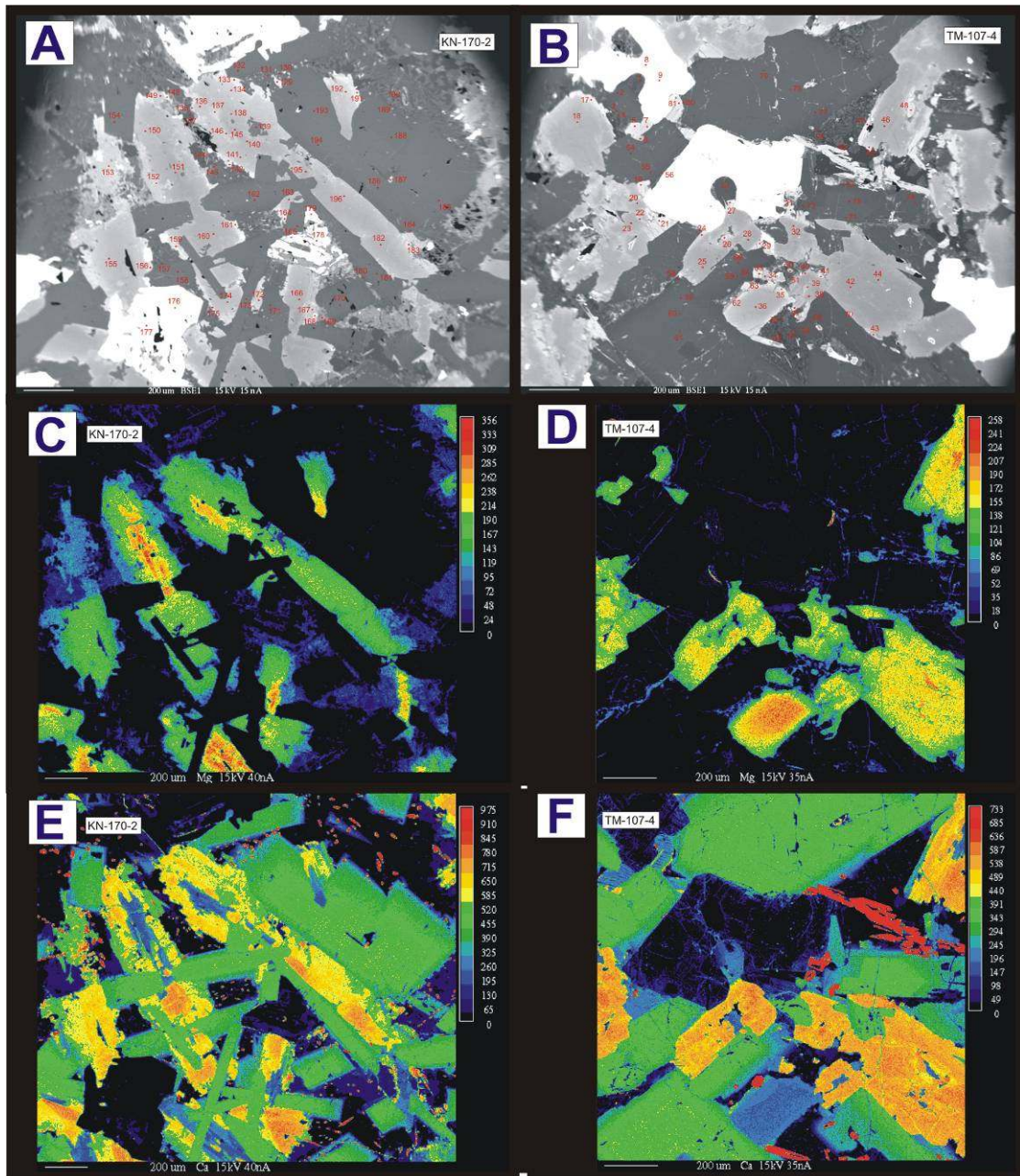
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) e B) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA, C) Mg, D) e E) Ca e F) Na.

Amostra TM137 e TM140 – clinopiroxênio e plagioclásio



Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) e B) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA, C) Fe, D) Na, E) e F) Ca.

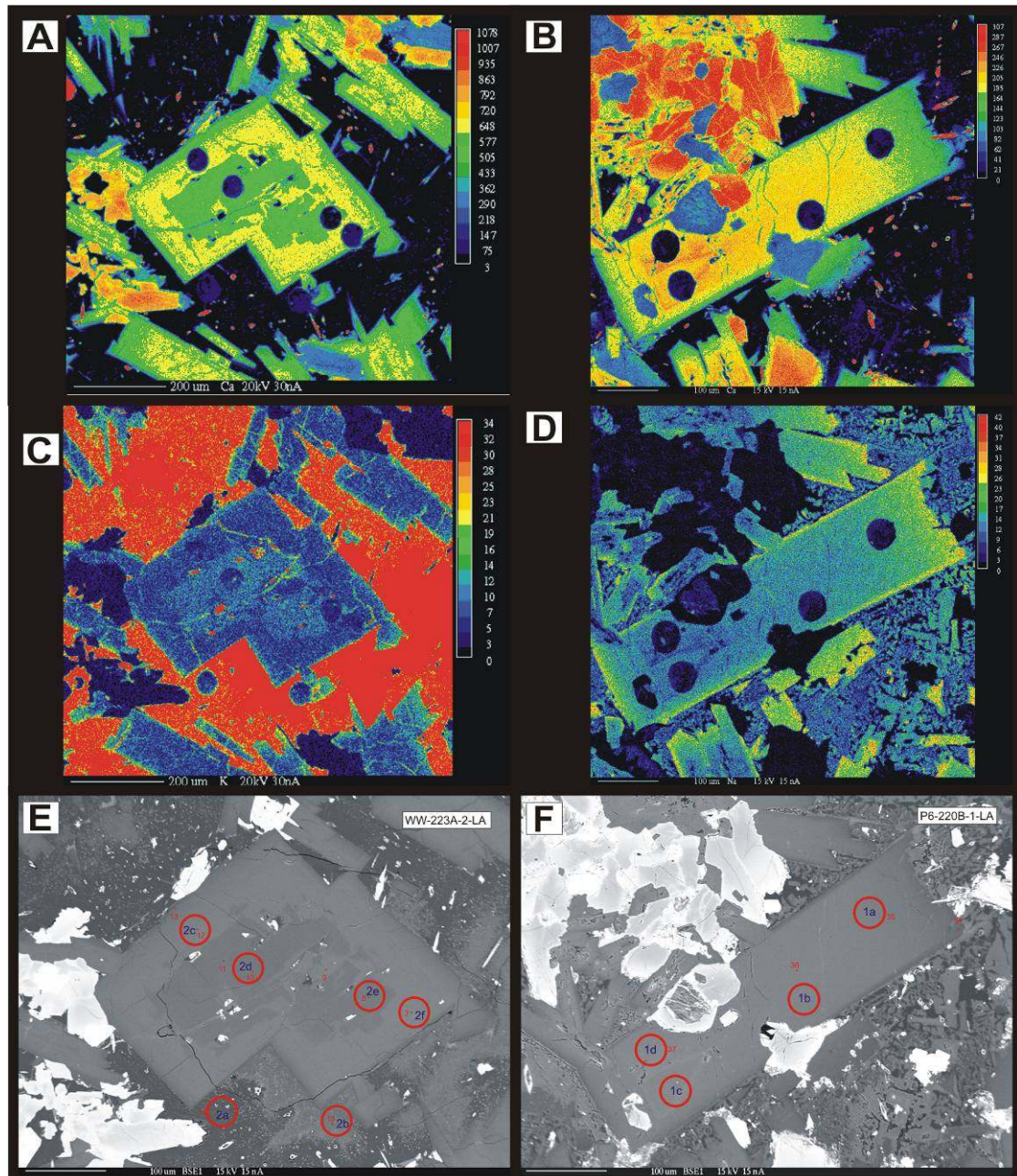
Amostra KN170 e TM107 – clinopiroxênios



Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) e B) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA, C) e D) Mg, E e F) Ca.

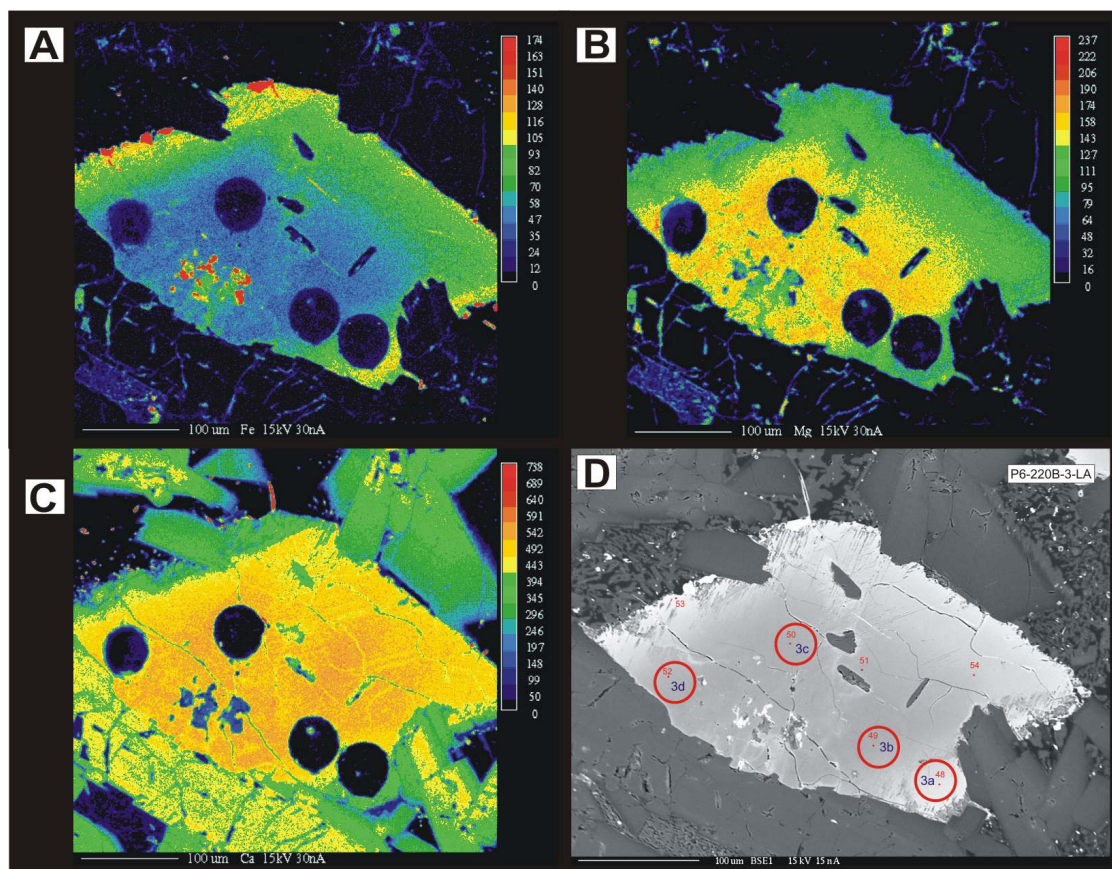
ANEXO II

Amostra P6220B e WW223A - plagioclásios



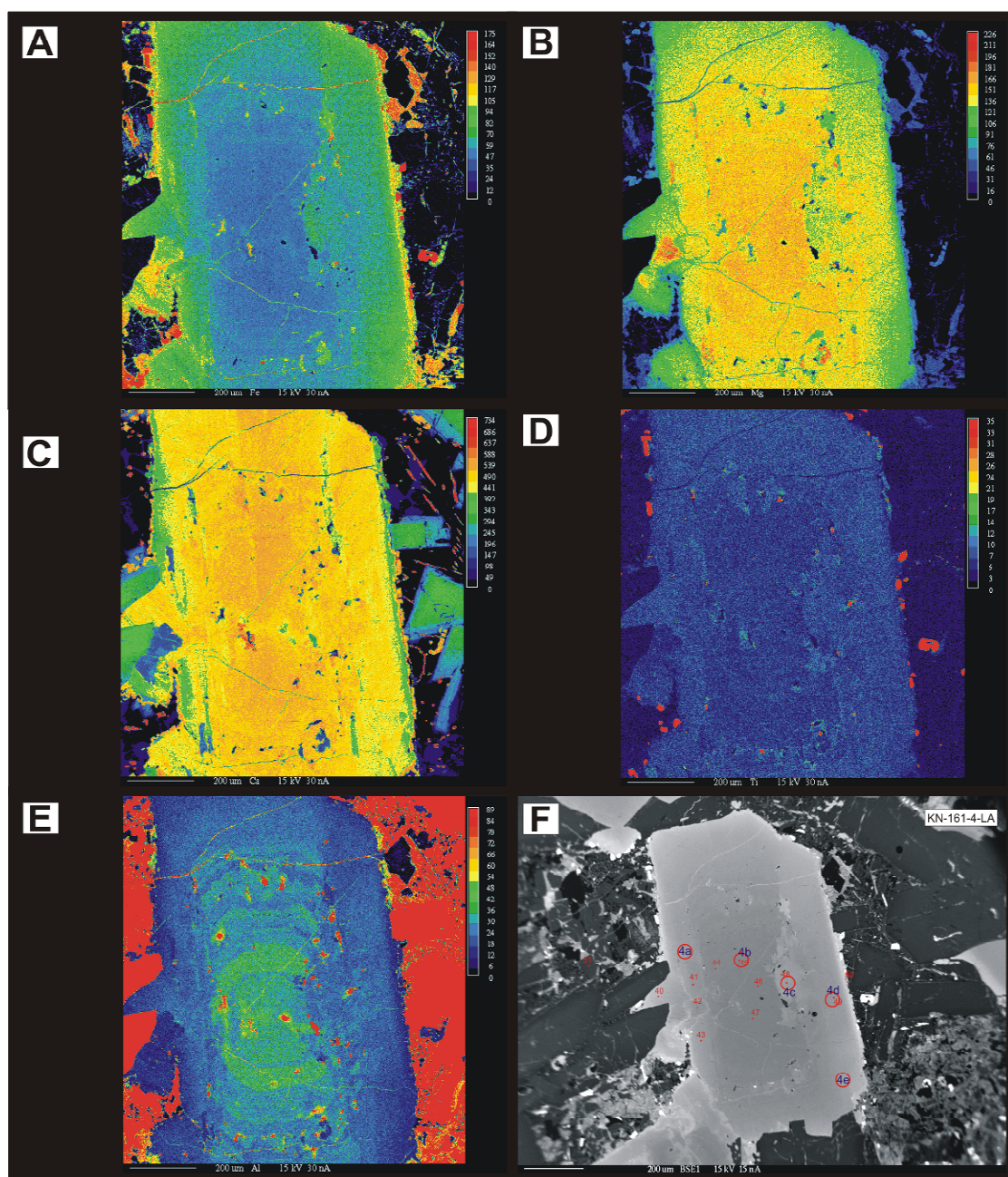
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) e B) Ca, C) K, D) Na, E) e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra P6220B - clinopiroxênio



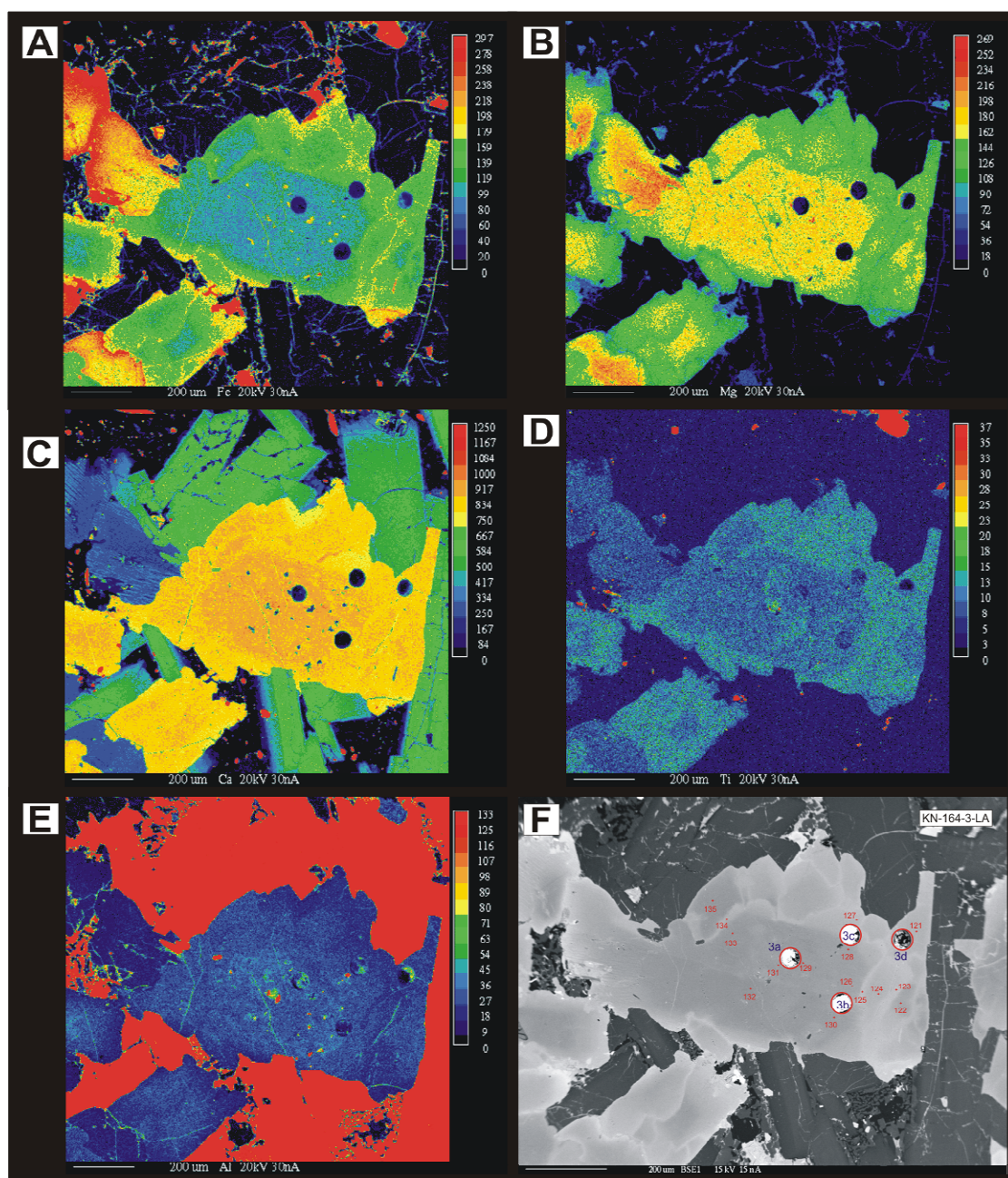
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca e D) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra KN161 - clinopiroxênio



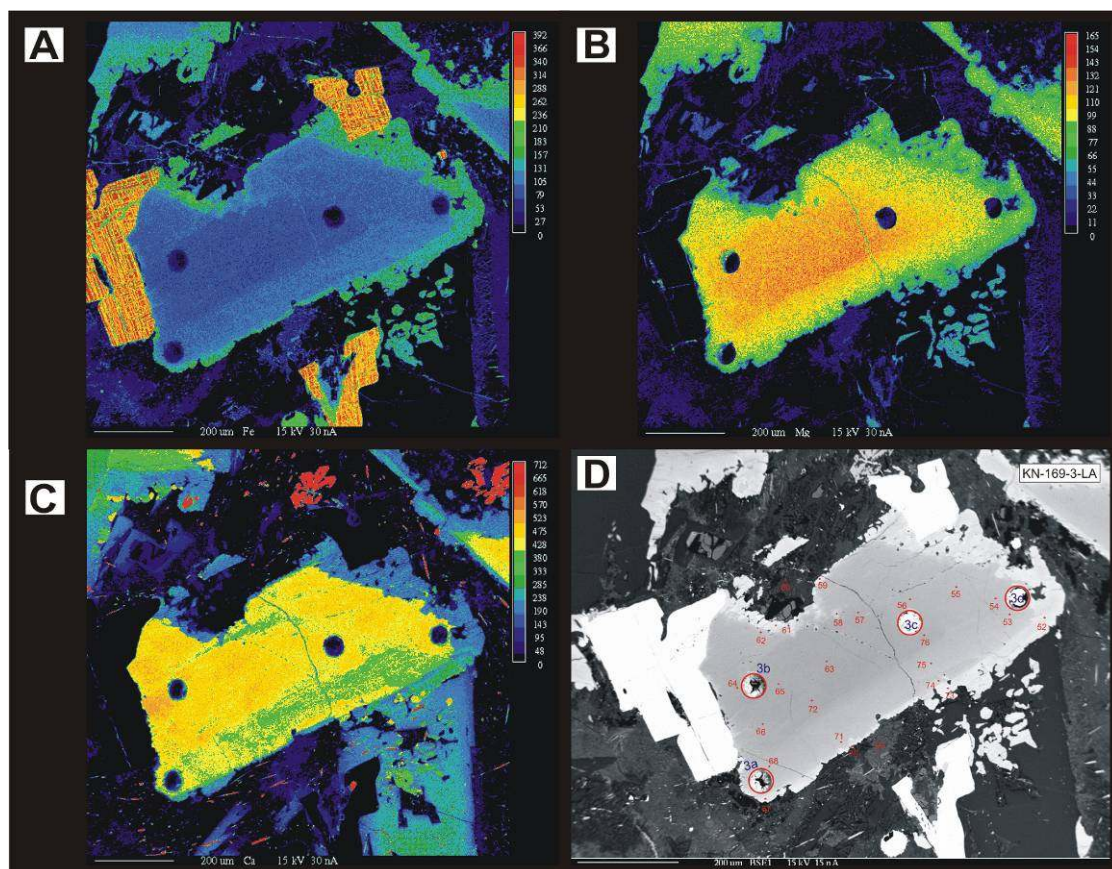
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca, D) Ti, E) Al e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra KN164 - clinopiroxênio



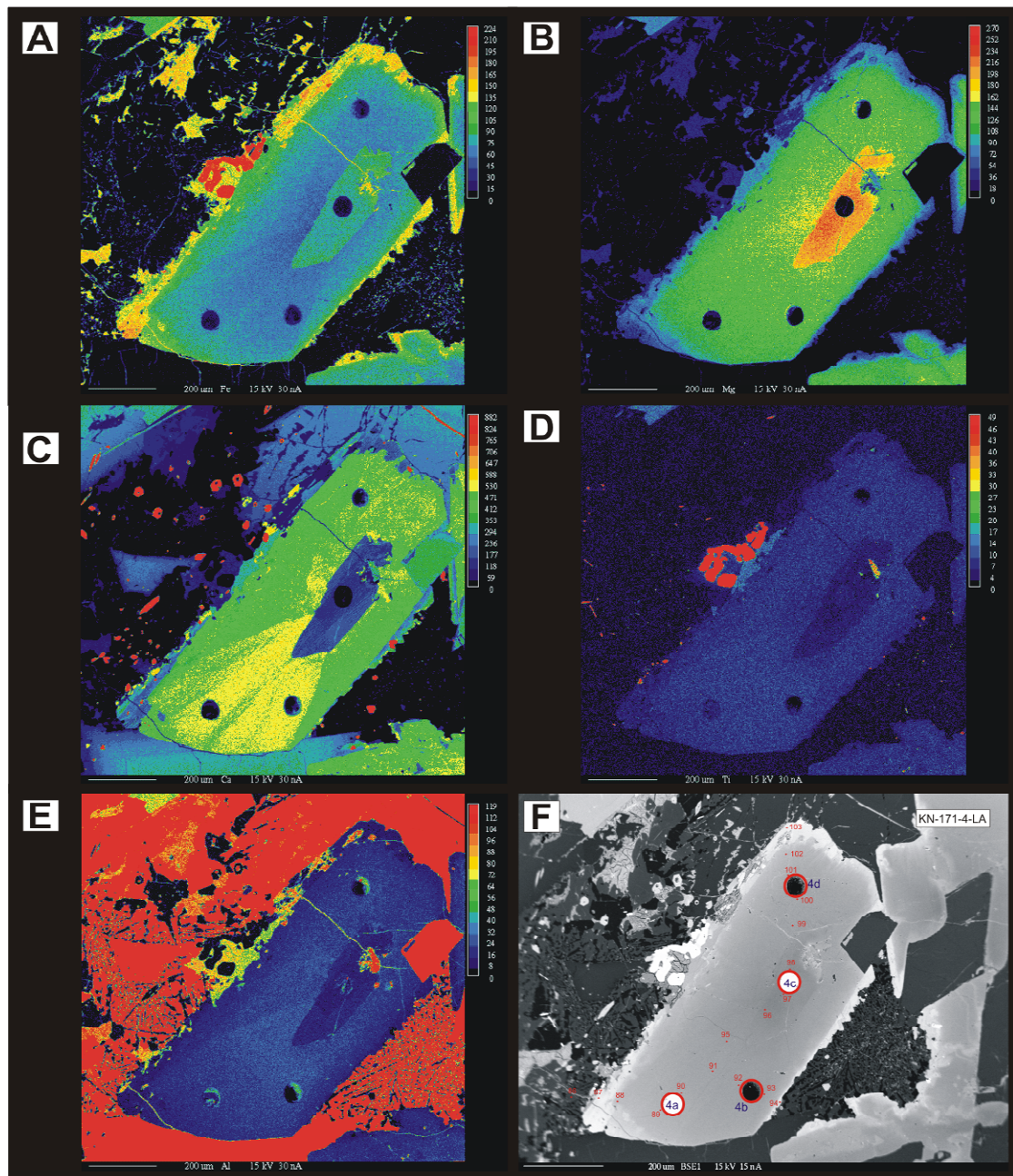
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca, D) Ti, E) Al e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra KN169 - clinopiroxênio



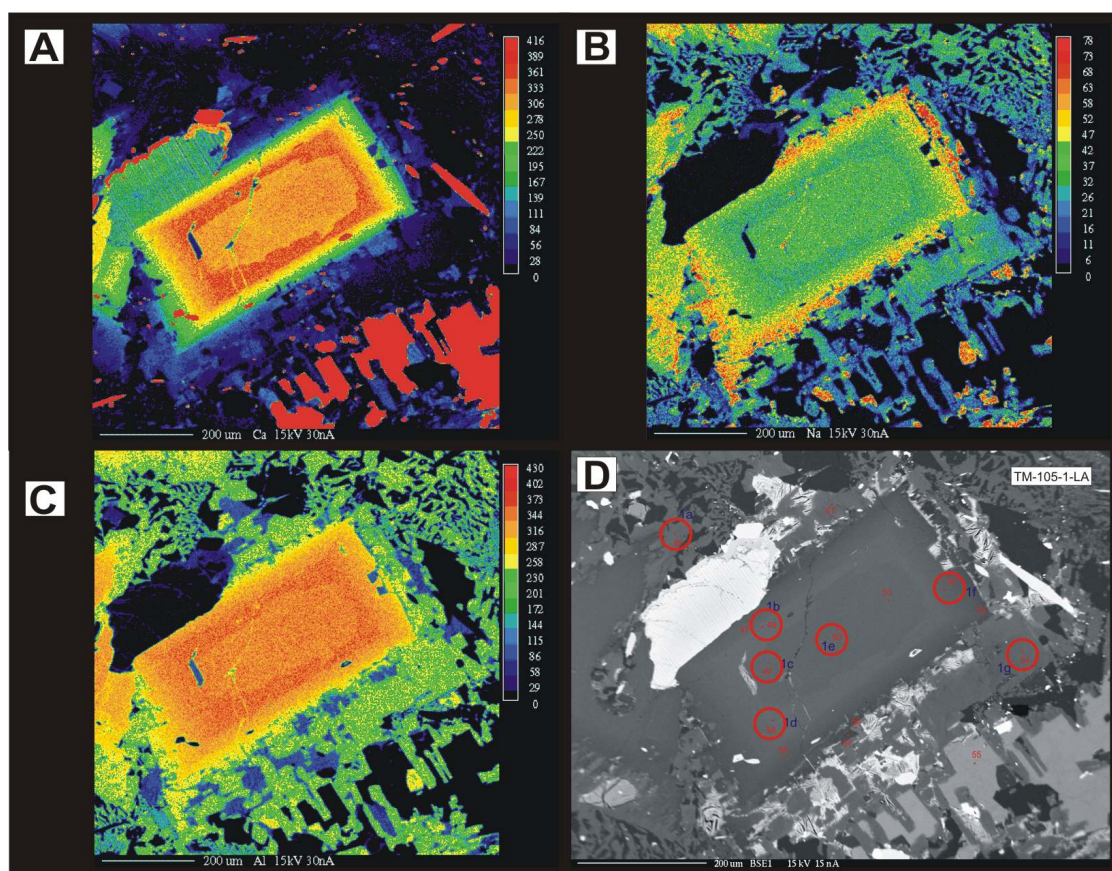
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca e D) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra KN171 - clinopiroxênio



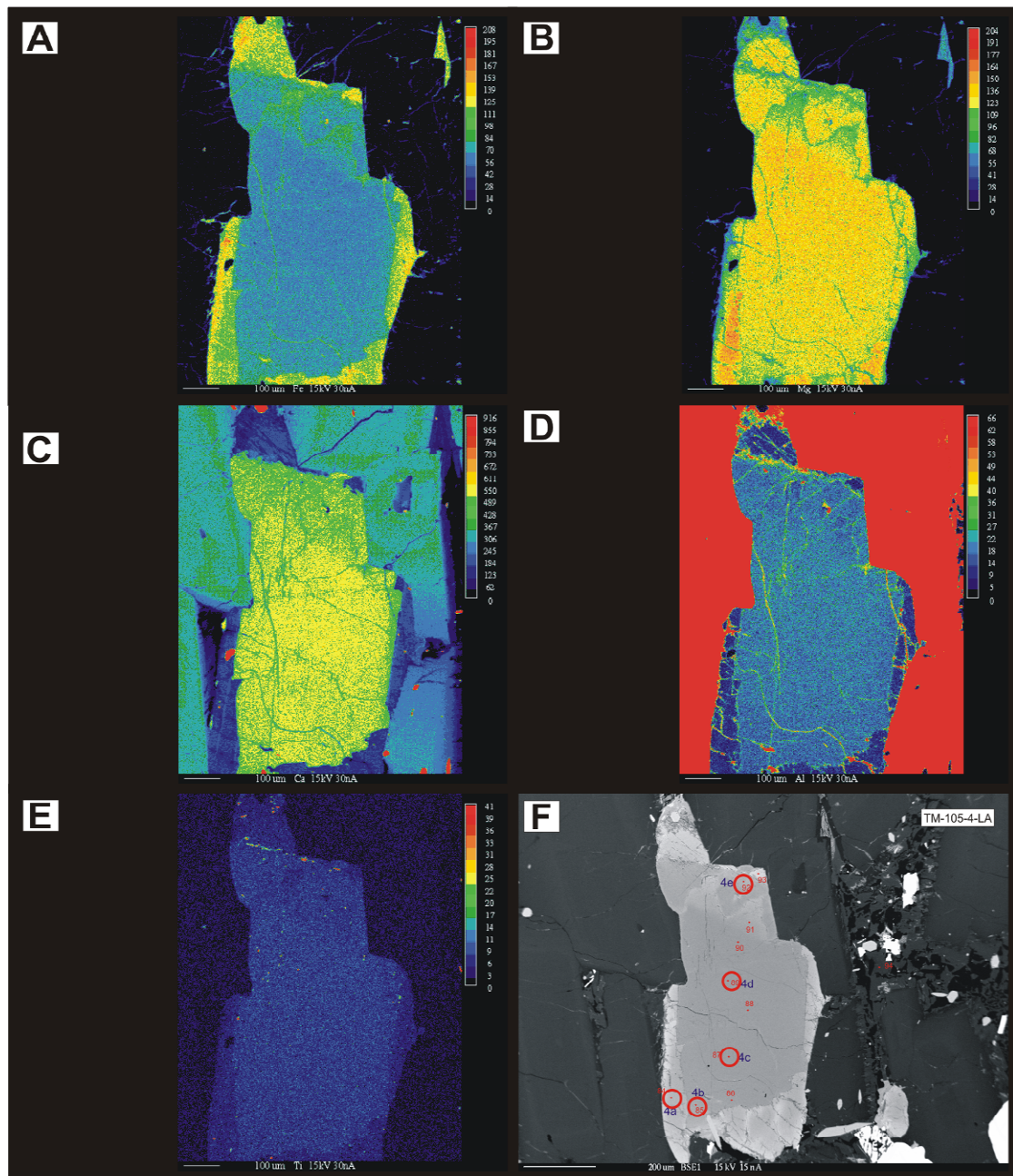
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca, D) Ti, E) Al e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra TM105 - plagioclásio



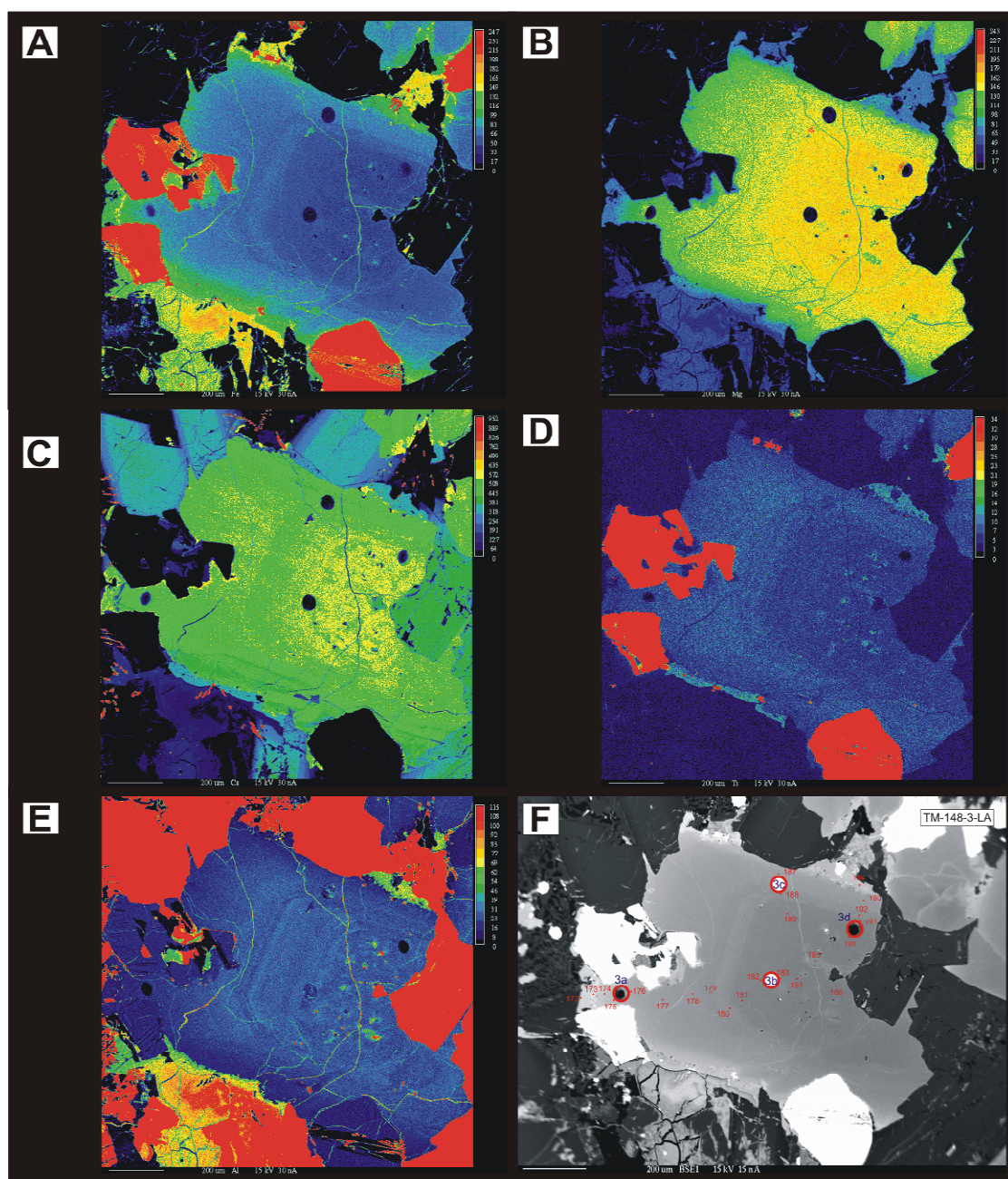
Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Ca, B) Na, C) Al e D) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra TM105 - clinopiroxênio



Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca, D) Al, E) Ti e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

Amostra TM148 - clinopiroxênio



Mapa de raios-X característico mostrando a distribuição dos elementos em A) Fe, B) Mg, C) Ca, D) Ti, E) Al e F) imagem de BSE mostrando os pontos de EPMA e *spots* de LA-ICP-MS.

ANEXO III

Neste anexo foram reunidos os trabalhos preliminares apresentados em simpósios e congressos nacionais durante o doutorado.

RENNER, L. C., HARTMANN, L., WILDNER, W. Major and trace element evolution in augite, pigeonite and plagioclase from sills along the eastern border of the Paraná Basin In: 44° Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba. 44° Congresso Brasileiro de Geologia - O Planeta Terra em nossas mãos - Anais., 2008. v.1. p.525 – 525

RENNER, L. C., HARTMANN, L. A., WILDNER, W. Caracterização geoquímica de sills da região de Manoel Viana e Agudo, porção sul da Formação Serra Geral e comparação com os sills da porção leste e norte da Bacia do Paraná In: IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados, 2008, Foz do Iguaçu.

RENNER, L. C., ROLIM, S., HARTMANN, L., ROSENSTENGEL, L., ZWIRTES, S. Interpretação do Mapa de Anomalia Bouguer do Estado do Rio Grande do Sul In: 43° Congresso Brasileiro de Geologia, 2006, Aracajú. 43° Congresso Brasileiro de Geologia., 2006. v.1.

44° Congresso Brasileiro de Geologia - resumo

Realizado nos dias 26 a 31 de outubro de 2008 em Curitiba/PR. Apresentação na forma de pôster.

Major and trace element evolution in augite, pigeonite and plagioclase from sills along the eastern border of the Paraná Basin

Leonardo Cardoso Rennera, Léo Afraneo Hartmannb, Wilson Wildnerc

aPrograma de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500. 91501-970. Porto Alegre, RS. Brazil. leorenner@gmail.com

bInstituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500. 91501-970. Porto Alegre, RS. Brazil.

cCPRM/SUREG-PA. Geological Survey of Brazil. Rua Banco da Província, 105. 90840-030 Porto Alegre, RS. Brazil.

The objective of this work is to compare and explain the distributions of major, trace elements and REE in pyroxene (augite and pigeonite) and plagioclase from basaltic sills of the eastern portion of the Paraná Basin. The main techniques used are EPMA (Universität Stuttgart) and LA-ICP-MS (Universität Würzburg), particularly 2,000 quantitative analyses of K₂O, FeO, Na₂O, Al₂O₃, TiO₂, MnO, CaO, Cr₂O₃, NiO, MgO and SiO₂ in minerals and 18 characteristic x-ray distribution of K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti and Al; 17 BSE images were also obtained. Two pyroxene and two plagioclase grains were analyzed in each thin section for Li, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th and U, adding up to 217 analyzed spots. The evaluation of this large database is underway, but preliminary observation show the Th and U contents of plagioclase from Rio Grande do Sul sills are ten times higher than the other samples to the north. Normalized to primitive mantle, plagioclase has the expected negative anomaly of Sr, Ba and Eu, but a new contribution is the positive anomaly of Y, Zr and Nb. The pyroxenes have positive anomalies of Ti, Y, Zr and HREE but negative anomalies of Rb, Nb and Ba. Partition coefficients of trace elements indicate complex evolving conditions of the magmas from generation in the mantle through magmatic fractionation

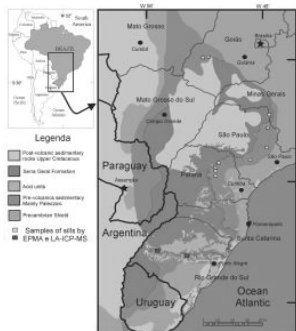
and possible crustal contamination. This is a novel contribution to the geochemical behaviour of trace elements in continental basaltic magmas.



MAJOR AND TRACE ELEMENT EVOLUTION IN AUGITE, PIGEONITE AND PLAGIOCLASE FROM SILLS ALONG THE EASTERN BORDER OF THE PARANÁ BASIN

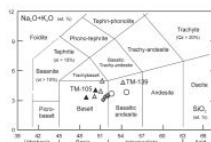


^aLeonardo Cardoso Renner, ^bLéo Afraneo Hartmann, ^cWilson Wildner



Abstract

The objective of this work is to compare and explain the distributions of major, trace elements and REE in pyroxene (augite and pigeonite) and plagioclase from basaltic sills of the eastern portion of the Paraná Basin. The main techniques used are EPMA (Electron Microprobe) and LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), particularly 2,000 quantitative analyses of K₂O, FeO, Na₂O, Al₂O₃, TiO₂, MnO, CaO, Co₂O, NiO, MgO and SiO₂ in minerals and 18 characteristic trace elements (Rb, Cs, Sr, Ba, Pb, Bi, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U), adding up to 217 analyzed spots. The evolution of this large database is underway, but preliminary observations show the Th and U contents of plagioclase from Rio Grande do Sul sills are ten times higher than the other samples to the north. Normalized to primitive mantle, plagioclase has the expected negative anomaly of Sr, Ba and Eu, but a new contribution to the positive anomaly of Y, Zr and Nb. The pyroxenes have positive anomalies of Ti, Y, Zr and HfREE but negative anomalies of Rb, Nb and Ba. Partition coefficients of trace elements indicate complex evolving conditions of the magmas from generation in the mantle through magmatic fractionation and possible crustal contamination. This is a novel contribution to the geochemical behaviour of trace elements in continental basaltic magmas.



Resultados

Os elementos traço e REE analisados nas regiões de núcleo, intermediária e borda do grego de piróxeno apresentado, pertencente a um sill no Estado de Goiás possuem correlações muito fortes relacionadas às variações destas mesmas regiões do mineral com os elementos maiores. Os coeficientes de partição calculados mostram uma diminuição dos elementos Sr, Ti, Cr, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Hf, Ta e Th do centro para borda e tendência de diminuição do Kd dos elementos V, Cs, Pb, Nd, Eu, Gd, Tb e Yb do centro para borda. Alguns destes elementos estão relacionados com a diminuição do Kd do centro para borda dos elementos maiores como o Al₂O₃, CaO e TiO₂ e as mesmas tendências de diminuição se aplicam para o Na₂O. Neste mesmo mineral são identificados os elementos Cu, Zn, Mo, Yb e U com Kd que aumentam do centro para borda, juntamente com o SiO₂, FeO, Mn e U com tendência para MgO.

No plagioclásio apresentado de um sill situado no estado do Paraná com Kd do elemento Ca e dos elementos maiores como o Al₂O₃, FeO, MgO, CaO e TiO₂ possuem uma diminuição do centro para borda, seguindo a mesma tendência de Ti, V e Ni. Em contrapartida, o Kd dos elementos Zr, Rb, Sr, Ce e REE aumentam do centro para borda, seguidos pela mesma tendência os elementos Cr, Y, Ba, Th, Dy e Eu. Os Kd dos elementos maiores que possuem estas mesmas características são o SrO, Na₂O e K₂O. Foram identificadas as relações diretas do Kd do Sr, Y e heavy REE com o CaO e Ti com o Al₂O₃ no piróxênio apresentado.

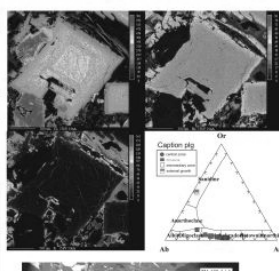
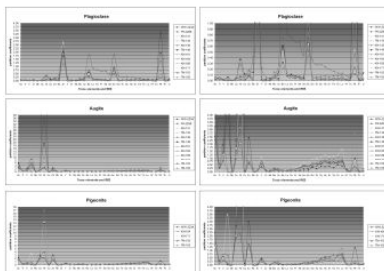
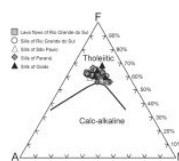


Table with 15 columns: Element, São Paulo (TM-130, TM-134, TM-138), Paraná (KN-104, KN-109, KN-171), Rio Grande do Sul (PR-220B, WW-223A), Goiás (TM-105, TM-122). Rows list various elements like Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb, Bi, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U.

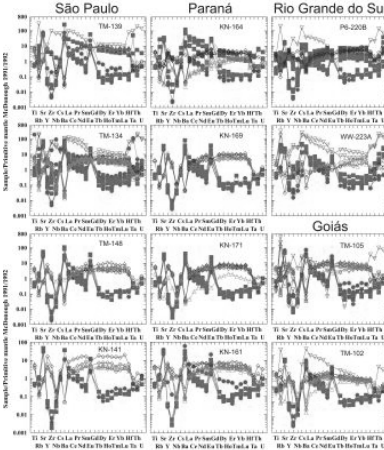
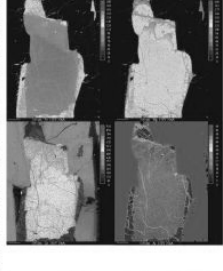
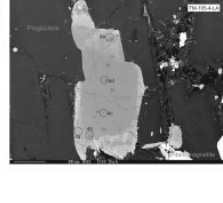
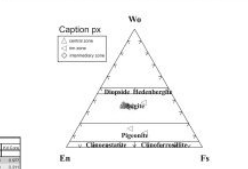


Table with 15 columns: Element, São Paulo (TM-130, TM-134, TM-138), Paraná (KN-104, KN-109, KN-171), Rio Grande do Sul (PR-220B, WW-223A), Goiás (TM-105, TM-122). Rows list various elements like Rb, Cs, Sr, Ba, Pb, Bi, Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Y, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U.



Conclusions

Foram identificadas as relações diretas do Kd do Sr, Y e heavy REE com o CaO e Ti com o Al₂O₃ no piróxênio apresentado. No momento estas interpretações são meramente preliminares e relacionadas à composição química dos sills, a próxima etapa deste estudo será a correlação com parâmetros como a temperatura, pressão, fugacidade de oxigênio, ordem de cristalização, grau de polimerização do magma, entre outros.

Agradecimentos

O autor gostaria de agradecer ao CNPq e CAPES pelas bolsas de doutorado no Brasil e no exterior e também ao PRONEX-FAPERGS pelo apoio financeiro. Obrigada especial ao Serviço Geológico do Brasil (CPRM) por prover parte das amostras estudadas.



Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil. Instituto de Geociências, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil. (CPRM/SURGE-PA, Geological Survey of Brazil, Rua Bianco da Silva, 105, 50840-000 Porto Alegre, RS, Brazil. E-mails: leorenner@gmail.com, leo.hartmann@ufrgs.br, wildner@pa.cprm.gov.br

IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados – resumo expandido

Realizado nos dias 08 a 11 de abril de 2008 em Foz do Iguaçu/PR. Apresentação na forma oral.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SILLS DA REGIÃO DE MANOEL VIANA E AGUDO, PORÇÃO SUL DA FORMAÇÃO SERRA GERAL E COMPARAÇÃO COM OS SILLS DA PORÇÃO LESTE E NORTE DA BACIA DO PARANÁ

Leonardo Cardoso Renner¹, Léo Afraneo Hartmann², Wilson Wildner³

1 Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. CEP 91509-900. Porto Alegre, RS. E-mail: leorenner@gmail.com;

2 Instituto de Geociências, UFRGS. Av. Bento Gonçalves, 9500 - Bairro Agronomia. CEP 91509-900. Porto Alegre, RS. E-mail: leo.hartmann@ufrgs.br;

3 Serviço Geológico do Brasil, CPRM/SUREG-PA. Rua Banco da Província, 105 – Bairro Santa Teresa. CEP 90840-030. Porto Alegre, RS. E-mail: wwildner@pa.cprm.gov.br

Resumo – As rochas vulcânicas da porção oeste e centro (regiões de Manoel Viana e Agudo) do Estado do Rio Grande do Sul caracterizam-se por derrames e sills da Formação Gramado e Formação Caxias de composição andesito basáltico recobrimdo os arenitos da Fm. Botucatu e Fm. Guará e entre os sedimentos da Fm. Santa Maria. Estas amostras foram comparadas geoquimicamente com 25 amostras de sills do Grupo Serra Geral e um banco de dados de geoquímica de 240 sills coletadas por projetos da CPRM (Serviço Geológico do Brasil) nos Estados do Paraná, São Paulo e Goiás situados entre os sedimentos pré-vulcânicos da Bacia do Paraná permitem o entendimento de alguns aspectos da evolução do magmatismo desse grande evento cretáceo.

Os dados geoquímicos mostram que os sills do Rio Grande do Sul fazem parte da porção denominada de associação vulcânica Baixo Ti, $TiO_2 \leq 2\%$ e os sills do Paraná, São Paulo e Goiás são Alto Ti, $TiO_2 \geq 2\%$. As discrepâncias nas comparações de óxidos como P_2O_5 e elementos como Rb, Sr, Th, Ga e Nb sugerem processos de

evolução magmática e fontes diferentes tanto para os Estados do Rio Grande do Sul e Goiás.

Palavras-Chave: Formação Serra Geral; derrames basálticos e sills.

Abstract – The volcanic rocks in western and central (Manoel Viana and Agudo regions) of Rio Grande do Sul State occurs as magma flows and sills of Gramado Formation and Caxias Formation of basaltic andesite composition covering the sandstones of Botucatu Formation and Guará Formation and among sediments of Santa Maria Formation. These samples were geochemically compared to other 25 sills of Serra Geral Group and a data base of 240 geochemistry of sills collected by CPRM (Brazil Geological Survey) Projects in Paraná, São Paulo and Goiás States located among pre-volcanic sediments of Paraná Basin they allow the agreement of some aspects of the magmatism evolution of this great Cretaceous event.

The geochemical data show that sills of the Rio Grande do Sul is part of denominated of volcanic association Low Ti, $TiO_2 \leq 2\%$ and the sills of Paraná, São Paulo and Goiás are High Ti, $TiO_2 \geq 2\%$. The discrepancies in the oxide comparisons as P_2O_5 and elements as Rb, Sr, Th, Ga and Nb suggest different processes of magmatic evolution and sources for the States of the Rio Grande do Sul and Goiás States.

Keywords: Serra Geral Formation, basaltic flows and sills.

1. Introdução

As rochas vulcânicas efusivas e hipabissais (sills) situadas nas regiões de Manoel Viana (Municípios de Unistalda, Santiago, São Francisco de Assis, Manoel Viana e Alegrete) na porção oeste, e na região do Município de Agudo no centro do Estado do Rio Grande do Sul, até o presente momento haviam sido muito pouco estudadas do ponto de vista litogeoquímico.

No Grupo Serra Geral, região de Manoel Viana há tanto rochas efusivas, quanto rochas hipabissais, estas situadas entre os sedimentos da Fm. Botucatu e Fm. Guará. Enquanto na região de Agudo, há apenas sills que situam-se entre os sedimentos pré-vulcânicos da Fm. Santa Maria. Ambas as rochas fazem parte do grande magmatismo intracontinental desenvolvido em um sistema de falhas profundas relacionadas à abertura do Continente Gondwânico separando as bacias do Paraná e Etendeka.

As rochas aqui estudadas compreendem 1 amostra de rocha efusiva e 13 de hipabissal (sills), de composição andesito basáltico, nas regiões de Manoel Viana e na

região de Agudo nas porções oeste e centro do Rio Grande do Sul, respectivamente. Além de 25 amostras de sills de basaltos e um banco de 240 amostras geoquímicas de sills da Bacia do Paraná coletados por projetos da CPRM nos Estados do Paraná, São Paulo e Goiás nos últimos 5 anos.

Foram feitos estudos de mapeamento geológico (RS), petrografia e análise de rocha total das 39 amostras, gerando dados que puderam inserir as rochas do oeste e centro do RS e os demais sills do entorno da bacia em um contexto científico atual, os quais ora se apresenta.

2. Geologia local

Sob o ponto de vista geológico, as áreas de estudo inserem-se na porção oeste e central do Rio Grande do Sul. Sendo delimitadas pelos paralelos 28°50'0" e 29°47'0" de latitude sul e os meridianos 54°48'0" e 55°42'0" de longitude oeste na região de Santiago e Alegrete e paralelos 29°45'15" e 29°45'35" de latitude sul e os meridianos 52°59'15" e 53°0'45" de longitude oeste para a região de Agudo. A maior área de estudo, com cerca de 10.000 km², está localizada entre as cidades de Alegrete e Santiago e a menor, com cerca de 300 km², na região de Agudo.

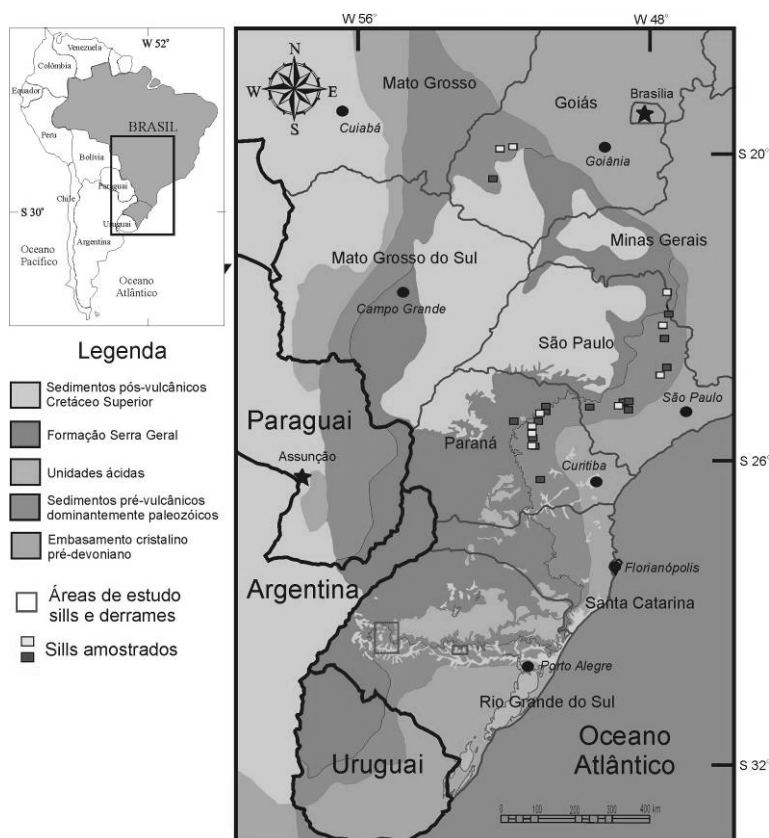


Figura 1 - Esboço geológico da Bacia do Paraná, modificado de Melfi *et al.* (1988), Bellieni *et al.* (1986b), Nardy *et al.* (2002) e Machado (2003).

A localização das amostras coletadas nos outros estados e as áreas de estudo no Rio Grande do Sul são ilustradas na figura 1.

As rochas situadas a oeste e norte do Município de Santiago são caracterizadas por derrames de composição intermediária de cor cinza com espessuras variando de 10 a 30 m de altura sobrepostos horizontalmente aos sedimentos da Fm. Botucatu e Fm. Guará. As rochas hipabissais (sills) da porção oeste possuem formas tabulares com mais de 400 m de extensão lateral em alguns casos, possuem espessuras variando de 5 a 30 m. Os sills situados no centro do Estado na região de Agudo estão entre os sedimentos da Fm. Santa Maria possuem extensão lateral entre 100 a 500 m, espessura entre 10 a 40 m.

3. Petrografia

As rochas efusivas (amostra P1-Pe1C) provenientes da porção Oeste do RS possuem cor cinza a cinza escura, afanítica a fanerítica muito fina, textura intersetal, fenocristais de plagioclásio e piroxênio são observados em alguns afloramentos com tamanho máximo de 1 a 1,5 mm, respectivamente. Estes derrames são compostos por plagioclásios (comumente andesina), piroxênios (augita e pigeonita), quartzo granofírico (raras amostras), minerais opacos (Ti-magnetita e ilmenita) com tamanho máximo de 0,3 mm e apatita, possui porção microgranular variando entre 15 a 35% da rocha (Figura 2A).

Já os sills do RS são caracterizados pela cor cinza a cinza escuro, por vezes esverdeado, afanítica e fanerítica fina, textura intergranular e intersetal em alguns casos, possuem fenocristais de piroxênio com tamanho máximo de 1,5 mm (Figura 2B) e plagioclásio com tamanho máximo de 2 mm, minerais opacos (Ti-magnetita e ilmenita – na maioria em exsoluções) com tamanho máximo de 0,8 mm. Os piroxênios encontrados são classificados como augita e pigeonita e os plagioclásio como labradorita e andesina. Também foi observado intercrescimento de feldspato alcalino no entorno de grãos de plagioclásio e na matriz. É comum a presença de apatita e quartzo granofírico; e rara a presença de pequenos grãos de calcopirita, cobre nativo e bornita.

As amostras de sills, na sua maioria classificados como sendo basaltos, coletados nos outros estados possuem granulação mais grossa quando comparadas às de sills estudados no RS (Figura 2C). Possuem cor variando entre cinza claro e escuro, com presença de fenocristais de piroxênio com tamanho máximo de 3 mm, caracterizados na sua maioria por mais augita e menos pigeonita (Figura 2D), fenocristais de plagioclásio com tamanho máximo de 4 mm variando entre andesina e labradorita. Os minerais opacos presentes nestas amostras são de Ti-magnetita e ilmenita em exsoluções ou

somente grão de ilmenita com tamanho máximo de 3 mm. Outros minerais opacos são identificados como sendo calcopirita, pirita, bornita e cobre nativo, mas a sua ocorrência é restrita e em pequenos grãos. Foram encontradas em todas as amostras estudadas grãos de apatita e em poucas amostras há presença de grãos de olivina.

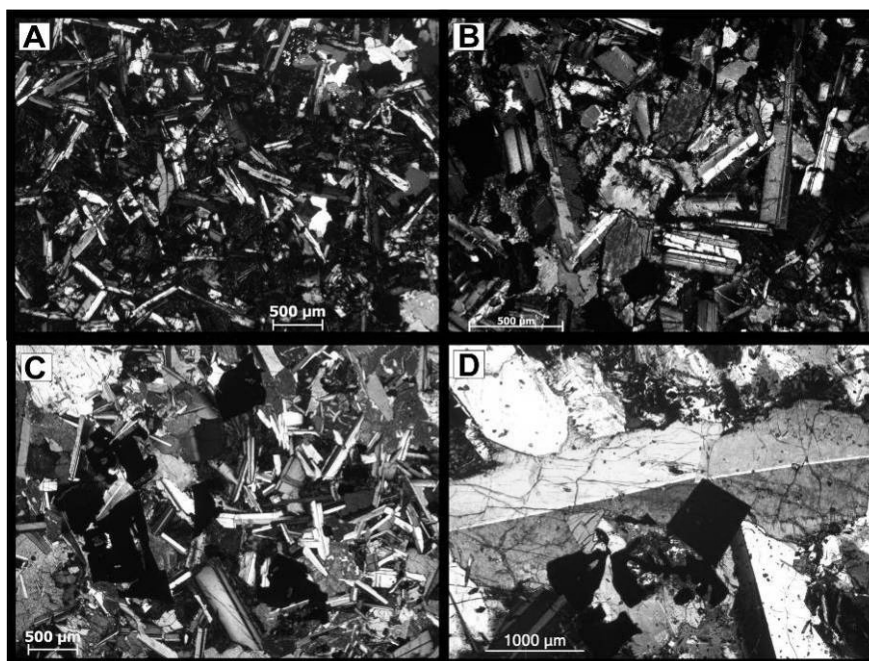


Figura 2 – Fotomicrografia comparando os aspectos petrográficos dos derrames e *sills* do oeste do RS com os *sills* coletados em outras partes da Bacia do Paraná. Em (A) textura intersetal e fenocristais imersos em porção microgranular de amostra de derrame. Em (B) fenocristais de piroxênio e plagioclásio em amostra de *sill* no oeste do RS. Em (C e D) mostra o tamanho médio dos grãos – textura intergranular - e fenocristal de piroxênio e grãos de minerais opacos encontrados nas amostras de *sills* dos outros estados.

4. Geoquímica e discussão

Das amostras estudadas no Rio Grande do Sul foram selecionadas 14 amostras, 1 (um) derrame e 13 (treze) *sills*, para análises; além das 25 amostras de *sills* coletadas por projetos da CPRM. Totalizando as 39 amostras deste estudo.

Os resultados obtidos com as análises químicas de rochas coletadas no Rio Grande do Sul mostram uma variação entre 52 a 57% SiO₂ e 3 a 6% Na₂O + K₂O. As amostras de Goiás variam entre 48 e 51,5% SiO₂ e 3 a 4,5% Na₂O + K₂O. Os *sills* de São Paulo obtiveram dados entre 50 e 54% SiO₂ e 3 a 5% Na₂O + K₂O, já as amostras do Paraná são entre 51 e 54% SiO₂ e 3 a 4,5% Na₂O + K₂O. Situando entre os campos de andesito basáltico e basalto respectivamente, conforme mostra a figura 3.

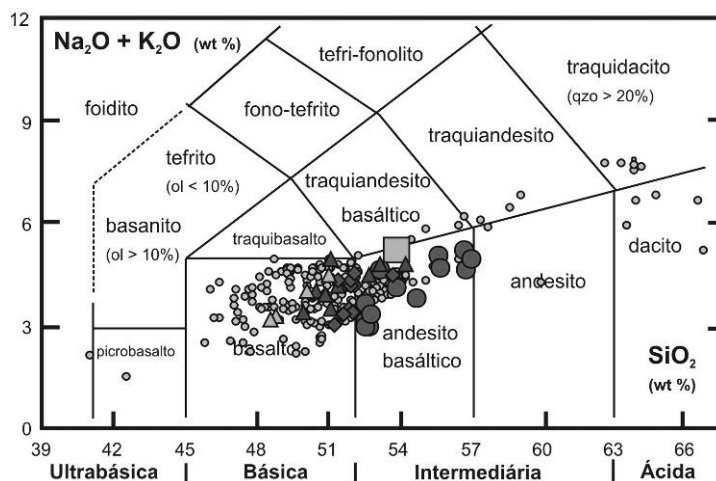


Figura 3 - Diagrama do tipo TAS segundo Zanettin (1984), modificado por Le Bas *et al.* (1986) os *sills* dos Estados de São Paulo, Paraná e Goiás com os *sills* e derrame do Rio Grande do Sul. Círculos vermelhos - *sills* do RS, quadrado verde - derrame do RS, triângulos azuis - *sills* de SP, losangos marrons - *sills* do PR, triângulos azuis claros - *sills* de GO e círculos cinzas - outros *sills* da Bacia do Paraná.

Segundo Peate (1992) as unidades geoquímicas do Grupo Serra Geral são divididas em dois grandes grupos: Alto Ti, $TiO_2 \geq 2\%$ e Baixo Ti, $TiO_2 \leq 2\%$.

Ainda de acordo com a separação em unidades geoquímicas proposta por Peate *et al.* (1992), as rochas deste estudo são classificadas em Baixo Ti, $TiO_2 \leq 2\%$, para as rochas do Rio Grande do Sul, e Alto Ti, $TiO_2 \geq 2\%$, para os outros estados. As rochas do Rio Grande do Sul situam-se nas unidades geoquímicas de Gramado, Ribeira, Esmeralda e parte do Paranapanema; enquanto as rochas dos demais estados situam-se nas unidades Ribeira, Esmeralda, Parnapanema, Pitanga e Urubici, figura 4, de acordo

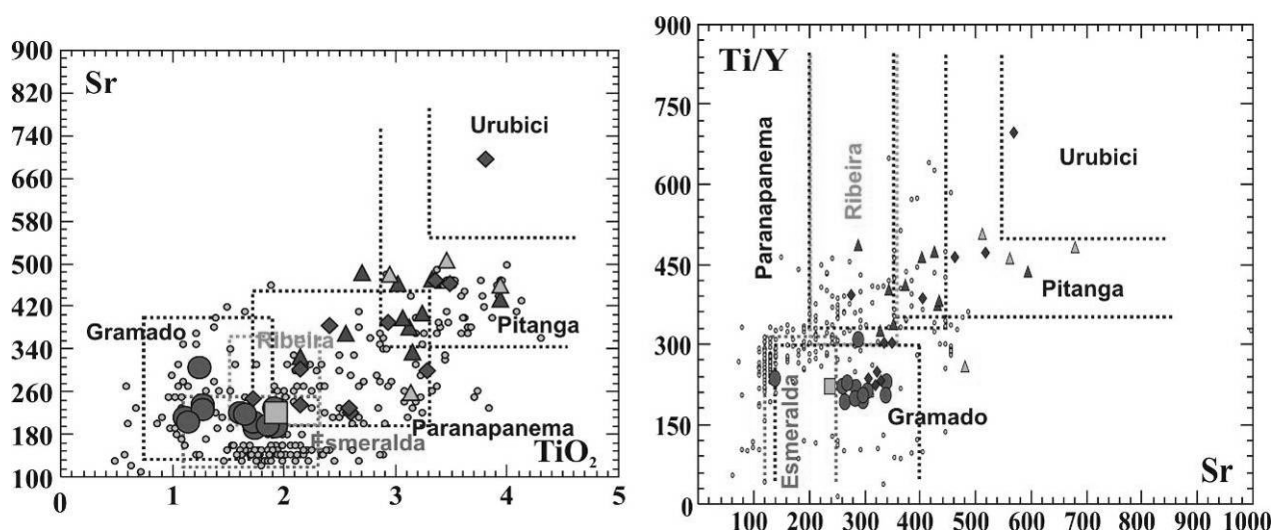


Figura 4 - Diagramas discriminatórios Sr vs TiO_2 e Ti/Y vs Sr para os *sills* dos Estados de São Paulo, Paraná e Goiás com os *sills* e derrame do Rio Grande do Sul da Fm. Serra Geral, campos definidos por Peate *et al.* (1992). Círculos vermelhos - *sills* do RS, quadrado verde - derrame do RS, triângulos azuis - *sills* de SP, losangos marrons - *sills* do PR, triângulos azuis claros - *sills* de GO e círculos cinzas - outros *sills* da Bacia do Paraná.

As análises geoquímicas possibilitaram a elaboração de diagramas binários de óxidos versus MgO e diagramas binários de elementos versus SiO₂, comparando a assinatura geoquímica entre as amostras estudadas (Fig. 5 e 6).

As amostras analisadas possuem variabilidade composicional com teores de MgO entre 2% e 6,5% e de SiO₂ entre 52 e 57%.

Pode-se observar que na medida em que o grau de evolução aumenta, isto é, com a diminuição de MgO, há uma diminuição nas concentrações de CaO, indicando fracionamento do plagioclásio e piroxênio; e um aumento nas concentrações de Na₂O e SiO₂ e principalmente os diagramas de TiO₂ e P₂O₅ versus MgO que sugerem magmas muito distintos. Os diagramas também sugerem que fases como a ilmenita, apatita e plagioclásio mais sódico (encontrado nas bordas dos minerais) são mais tardios. Os teores de FeO aumentam com a diferenciação, não cristalizando magnetita ou ilmenita no começo, só no fim da cristalização. O diagrama P₂O₅ versus MgO também sugere que a apatita cristaliza no final da cristalização da rocha.

Os diagramas de variação de elementos incompatíveis Rb, Sr, Th, Ba, Ga, Hf, Y, Zr e Nb ppm versus SiO₂ (Fig. 6) mostram um enriquecimento à medida que o grau de evolução do magma aumenta, sugerindo para o Rb, Ba e Th a cristalização na fase final dos feldspatos.

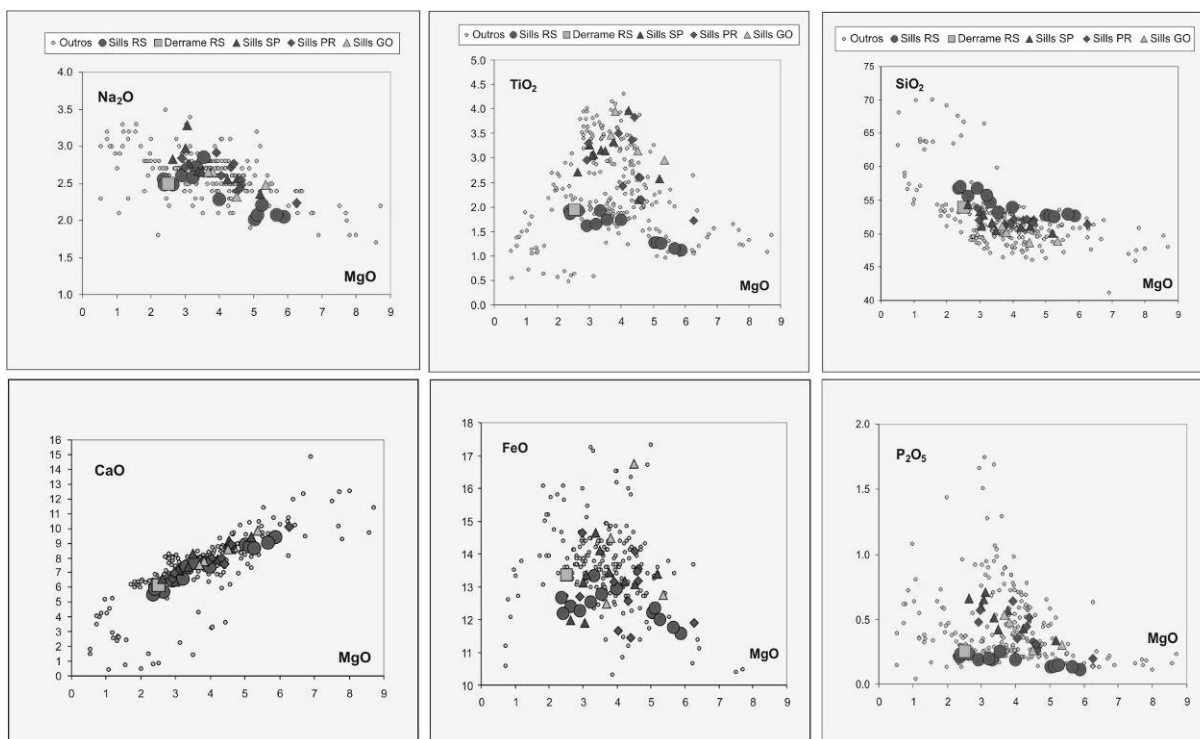


Figura 5 – Diagramas binários de variação química Na₂O, TiO₂, SiO₂, CaO, FeO e P₂O₅ % em função de MgO % das rochas estudadas.

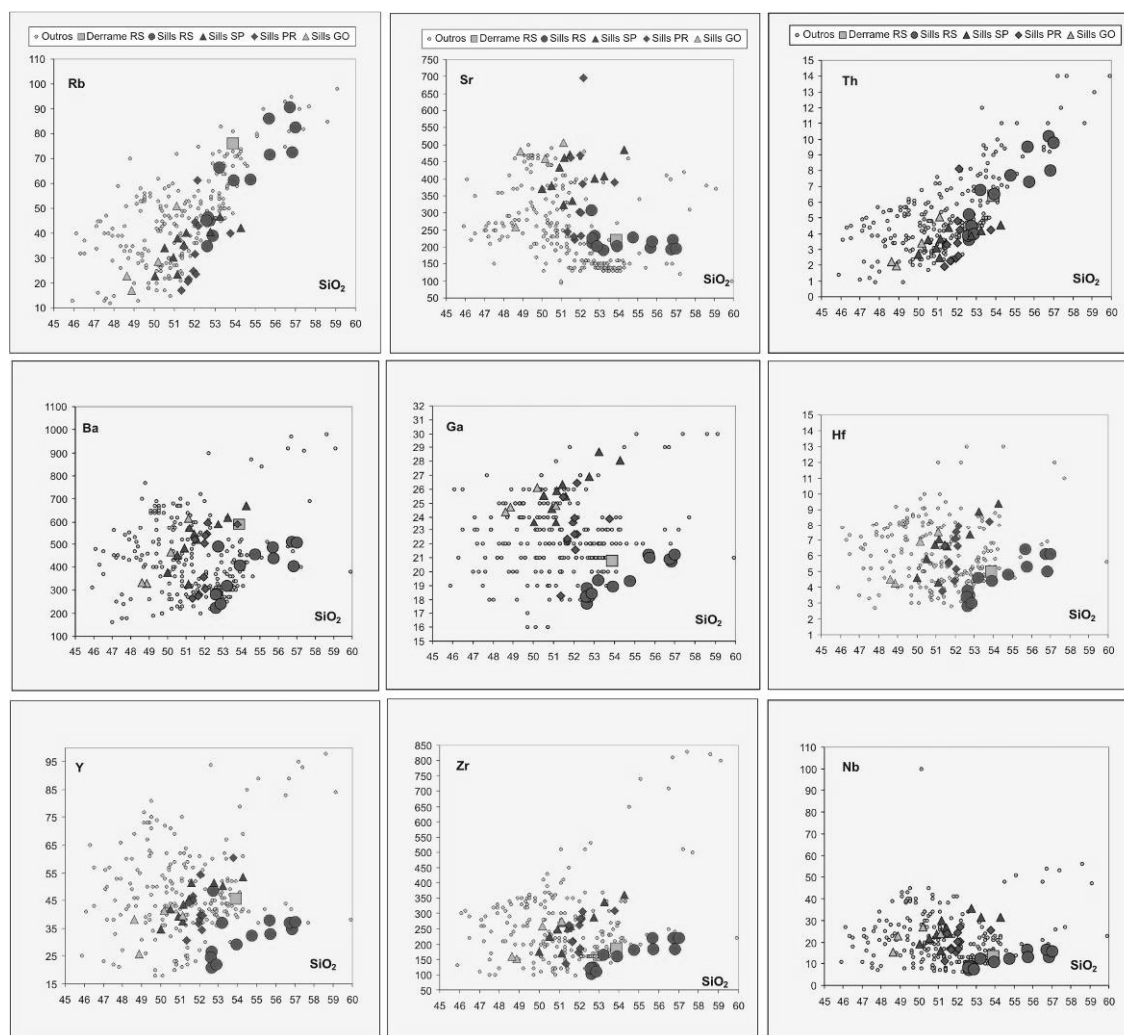


Figura 6 – Diagramas binários de variação química Rb, Sr, Th, Ba, Ga, Hf, Y, Zr e Nb ppm em função de SiO₂ % das rochas estudadas.

Exceto o diagrama de variação Sr versus SiO₂, que mostra um empobrecimento para as rochas dos outros estados e permanece levemente constante para as rochas do Rio Grande do Sul, sugerindo o fracionamento do plagioclásio.

4. Conclusões

As rochas estudadas no Rio Grande do Sul são caracterizadas quimicamente com pertencentes à associação Baixo Ti, TiO₂ ≤ 2% Formação Gramado, exceto os derrames a oeste de Santiago que pertencem a Formação Caxias. Enquanto as rochas dos estados do Paraná, São Paulo e Goiás apresentam afinidade química para à associação Alto Ti, TiO₂ ≥ 2%.

Os diagramas binários de Sr versus SiO₂ dos basaltos de Goiás sugerem para estas rochas um sistema com contaminação crustal, no qual é característico das porções periféricas do magmatismo na Bacia do Paraná. Contudo, este processo se difere em

muito quando comparamos os diagramas químicos das rochas do Rio Grande do Sul que sugerem uma bi modalidade dos magmas, pois apresentam grandes variações de concentrações químicas sugerindo representar a evolução de um líquido o que indica que estas rochas são conjuntos magmáticos distintos..

Os derrames não apresentaram características que pudessem relacionar a geoquímica dos sills da mesma área como fonte de alimentação para os derrames, é necessário um estudo mais aprofundado para a caracterização genética destes magmas.

Os processos de diferenciação magmática e contaminação crustal são únicos para a porção oeste do Rio Grande do Sul sendo rochas mais silicosas e com baixas concentrações de Sr e P₂O₅ e altas concentrações de Rb e Th.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos projetos PRONEX-FAPERGS/CNPq e ao CNPq e CAPES pelas bolsas de doutorado no Brasil e no exterior.

6. Referências

BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., NARDY A.J.R., PAPTRECHAS C.

LE BAS, M.J., LE MAITRE, R.W., STRECKEISEN, A., ZANNETIN, B. A chemical classification of volcanic rocks based on total alkali-silica diagram. *Journal of Petrology*, v. 27, p. 745-750, 1986.

MACHADO, F.B. Geologia e possíveis zonas de efusão do magmatismo ácido cretácico da Bacia do Paraná. Rio Claro, 2003. 124p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso – Geologia) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista. 2003.

MELFI A.J., PICCIRILLO E.M., NARDY A.J.R. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin - an introduction. In: Piccirillo E.M., Melfi A.J. (eds) *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects*. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico, 600p., 1988.

NARDY A.J.R., OLIVEIRA M.A.F. DE; BETANCOURT R.H.S., VERDUGO D.R.H, MACHADO F.B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. *Rev. Geociências*, 21:15-32., 2002.

PEATE, D., HAWKESWORTH, C.J., MANTOVANI, M.S.M. chemical Stratigraphy of the Paraná Lavas (South América): Classification os Magma Types and their Spatial Distribution. *Buttelin of Volcanology*, v. 55, p. 119-139, 1992.

PICCIRILLO E.M., ROISENBERG A. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal fo Petrology*, 27:915-944., 1986b.

ZANETTIN, B. Proposed new chemical classification of volcanic rocks. *Episodes*, v. 7, p. 19-20, 1984.

43° Congresso Brasileiro de Geologia – resumo

Realizado nos dias 03 a 08 de setembro de 2006 em Aracajú/SE. Apresentação na forma oral por Simone Zwirtes.

Interpretação do Mapa de Anomalia Bouguer do Estado do Rio Grande do Sul.

*L. C. Renner 1, S. B. A. Rolim 2, L. A. Hartmann 3, L. M. Rosenstengel 4 e S. Zwirtes 4
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Caixa Postal
15001, CEP 91509-900, Porto Alegre/RS.*

1 Curso de Pós-graduação em Geociências, e-mail: leorenner@ibest.com.br

2 Departamento de Geodésia, e-mail: silvia.rolim@ufrgs.br

3 Departamento de Geologia, e-mail: leo.hartmann@ufrgs.br

*4 Curso de Graduação em Geologia, e-mail: neni_manara@hotmail.com e
simonezgeo@yahoo.com.br*

A utilização de dados gravimétricos terrestres obtidos por diversos projetos de pesquisa dos departamentos de Geologia e Geodésia do Instituto de Geociências da UFRGS, juntamente com os dados do Projeto Base de Dados do Sistema Geodésico Brasileiro atualizados em 2004 (IBGE) possibilitou a reinterpretação gravimétrica das principais unidades geotectônicas do Estado do Rio Grande do Sul (RS). Atualmente, há um total de 4.000 estações gravimétricas apuradas em diversas regiões do Estado do RS, com as variáveis corrigidas para valores de anomalia Bouguer. Com base em novas ferramentas de aquisição e processamento de dados, além de medidas, foi possível o detalhamento de estruturas regionais já mapeadas em projetos desenvolvidos na década de 1980, bem

como a identificação de novas feições de grande amplitude gravimétrica. A partir do banco de dados gravimétricos foi gerada uma grade regular com espaçamento médio de 1 km (1/4 do espaçamento médio entre os registros), interpolada pelo método de vizinho mais próximo. Foi removida uma superfície de tendência relativa à variação gravimétrica regional, obtendo-se um mapa de anomalia Bouguer residual. Posteriormente, filtros derivativos e de continuação para cima foram aplicados para identificação e delimitação das unidades do Escudo Sul-rio-grandense. As principais estruturas identificadas foram a Zona de Cisalhamento Transcorrente Dorsal de Canguçu (NE-SW), Lineamento de Ibaré (NW-SE) e as suturas de São Gabriel (N-S) e Caçapava do Sul (NE-SW). O limite entre as unidades do Escudo Sul-rio-grandense e os derrames associados ao evento Formação Serra Geral (Bacia do Paraná) está representado por um arco de baixo relevo gravimétrico com concavidade direcionada para SE, amplitude e largura aproximadas de 500 km e 70 km, respectivamente. Foi identificada uma zona de baixo relevo gravimétrico na porção oeste do Estado do RS, de direção aproximada NW-SE e extensão de 180 km e largura de 40 km. Esta zona de baixo relevo gravimétrico está associada a um conjunto de alinhamentos de mesma direção denominado neste trabalho “Sistema de Falhas Santiago”. Com base nos resultados obtidos e em modelagens 2D e 3D associadas, espera-se ampliar o conhecimento da arquitetura dos domínios geotectônicos do Estado do RS.