



# DIQUES E PLUGS ALCALINOS DA REGIÃO DO VALE DO RIBEIRA, DIVISA DOS ESTADOS DO PARANÁ E SÃO PAULO: CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS E GEOQUÍMICAS

E.M.G. Vasconcellos<sup>1</sup> & C.B. Gomes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geologia - Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19.011, CEP 81531-990, Curitiba, PR

<sup>2</sup>Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo, Caixa Postal 11.348, CEP 05422-970, São Paulo, SP

Recebido em 09/98; aprovado para publicação em 03/99

## ABSTRACT

*Several occurrences of alkaline rocks of phonolitic composition are found in the Ribeira Valley area as dikes, plugs and dikes. On the basis of petrographic and chemical data, the rocks are classified as peralkaline phonolites (the most common type), phonolites and trachyphonolites (Mato Preto), phonolitic nephelinites (Sete Quedas and one of the SQ-Dr. U dikes) and microsyenites (Itapirapuã).*

*The geochemistry of major, trace and rare earth elements (REE) points to the division of the rocks in two main groups: one MgO-rich (less evolved rocks), including phonolitic nephelinites, phonolites, microsyenites, peralkaline phonolites of Banhadão and also one of the various SQ-Dr. U dikes; and the other poor in MgO. In this second group, trace and REE-enriched rocks (Mato Preto), HREE-impooverished rocks (peralkaline phonolites of Barra do Ponta Grossa, Cerro Azul and Sete Quedas) and also rocks of intermediate composition (Barra do Teixeira, Morro do Chapéu and SQ-Dr. U dikes) may be distinguished.*

*Isotopic data place the l.s. phonolites into two distinct series: the first, having low initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (0.70483±3 to 0.70649±2), includes different rock-types; the second, showing higher values (0.70944±4 to 0.71051±3), relates to the Sete Quedas peralkaline phonolites and to one of the SQ-Dr. U dikes.*

## RESUMO

*Na região do Vale do Ribeira, são encontradas diversas ocorrências de rochas alcalinas de composição fonolítica como diques, "plugs" e diques. Com base em análises petrográficas e químicas, as rochas são classificadas como fonolitos peralcalinos (tipo mais comum), fonolitos e traquifonolitos (Mato Preto), nefelinitos fonolíticos (Sete Quedas e um dos diques da estrada SQ - Dr. U) e microssienitos (Itapirapuã).*

*O estudo da geoquímica de elementos maiores, traços e Terras Raras possibilita a separação das litologias estudadas em dois grupos principais: tipos ricos em MgO (menos evoluídos), incluindo nefelinitos fonolíticos, fonolitos, microssienitos e fonolitos peralcalinos do Banhadão e de um dos diques SQ - Dr. U; e tipos pobres em MgO. Este último conjunto, por sua vez, reúne rochas ricas em elementos traços e Terras Raras (Mato Preto), rochas empobrecidas em Terras Raras pesadas (fonolitos peralcalinos da Barra do Ponta Grossa, Cerro Azul e Sete Quedas) e rochas de composição intermediária (Barra do Teixeira, Morro do Chapéu e diques SQ - Dr. U).*

*Dados isotópicos permitem colocar os fonolitos l.s. em duas séries distintas: a primeira com valores mais baixos para a razão inicial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (0,70483±3 a 0,70649±2) e correspondendo à quase totalidade das litologias examinadas; e a segunda com valores mais elevados (0,70944±4 a 0,71051±3) e incluindo os fonolitos peralcalinos de Sete Quedas e de um dos diques SQ - Dr. U.*

## INTRODUÇÃO

A região do Vale do Ribeira, na divisa dos Estados do Paraná e São Paulo, é conhecida pelas diversas ocorrências de corpos alcalinos, incluindo desde complexos maiores, como os de Tunas, Banhadão, Itapirapuã e Mato Preto, até *plugs* menores, presentes na Barra do Ponta Grossa, Barra do Teixeira e Sete Quedas ou, ainda, diques associados aos complexos acima ou mesmo cortando as rochas graníticas do maciço Três Córregos.

Vários trabalhos petrológicos de detalhe, tendo por base as rochas plutônicas, principais constituintes dos complexos, foram realizados na região. Neste artigo, é dada ênfase às rochas de diques e *plugs*, associadas ou não aos corpos maiores. As ocorrências examinadas são aquelas encontradas às margens do rio Ribeira, ao norte do Lineamento Ribeira, excetuando-se, com isso, o complexo de Tunas (Fig. 1). Desse modo, além dos complexos e *plugs* citados, são também caracterizados os diques presentes nas localidades de Morro do Chapéu e Cerro Azul e na estrada Sete Quedas - Dr. Ulisses (antiga Vila Branca).

O acesso às áreas se dá, principalmente, pela BR-476, conhecida como "Estrada da Ribeira", e pela PR-092, também chamada de "Rodovia dos Minérios". Acessos secundários são feitos pelas estradas Cerro Azul-Tunas (PR-340), Cerro Azul-Mato Preto, Cerro Azul-Barra do Teixeira e, a partir desta, Sete Quedas-Dr. Ulisses (Fig. 1).

O principal objetivo deste trabalho é o de, a partir de estudos geoquímicos, correlacionar as diversas ocorrências citadas, analisando a sua geração e procurando entender o posicionamento dos tipos litológicos distintos (sienitos, carbonatitos, melteigitos, malignitos, nefelina sienitos, etc.) colocados lado a lado.

A fim de facilitar o entendimento serão empregadas abreviações como segue: Banhadão (BA), Barra do Ponta Grossa (PG), Barra do Teixeira (BT), Cerro Azul (CA), Itapirapuã (IT), Mato Preto (MP), Morro do Chapéu (MC), Sete Quedas (SQ) e diques (SQ36, SQ37, SQ39, SQ40 e SQ41), todos descritos na estrada Sete Quedas-Dr. Ulisses (SQ-Dr. U).

## MÉTODOS DE TRABALHO

Para a caracterização geológica dos diversos corpos, foram, inicialmente, efetuados levantamentos de campo visando à coleta de amostras dos tipos litológicos presentes. Em seguida, feitas análises petrográficas para classificação e definição mineralógica, textural e estrutural das rochas.

Após análise petrográfica, as rochas foram investigadas do ponto de vista químico, empregando-se a técnica da fluorescência de raios X para os elementos maiores, alguns traços e três Terras Raras (La, Ce e Nd). Do conjunto de amostras analisadas, apenas 14 foram selecionadas para fins de caracterização dos demais traços e Terras Raras por meio de ICP.

Para as análises por fluorescência de raios X, utilizou-se equipamento automático de marca Philips, modelo PW 1404, do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Trieste, Itália. Foram usadas curvas de padronização construídas com base em padrões internacionais (Bellieni *et al.*, 1983). Os elementos maiores (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P) e alguns traços (Cr, Ni, Rb, Nb, Sr, Zr e Y) foram analisados com tubo de Rh, enquanto as três Terras Raras, além de Ba, foram determinadas com tubo de W. A exatidão para os elementos maiores varia entre 2 e 5%; para os traços, ela é de 10%.

Análises de perda ao fogo (L.O.I.) por calcinação e de  $Fe_2O_3$  por titulação foram feitas no laboratório de química do Departamento de Mineralogia e Petrologia da Universidade de Pádua, Itália.

As amostras estudadas por ICP foram preparadas e analisadas pelo Dr. P. Censi, junto aos laboratórios do Instituto de Mineralogia, Petrografia e Geoquímica da Universidade de Palermo, Itália, empregando-se método analítico descrito em Caseta *et al.* (1990).

Com base nos estudos geoquímicos, foram selecionadas 13 amostras para estudo isotópico. As rochas foram primeiramente preparadas nos laboratórios do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Trieste, e as razões  $^{87}Sr/^{86}Sr$ , para rocha total, dosadas por espectrômetro de massa no Instituto de Geocronologia e Geoquímica Isotópica da Universidade de Pisa, Itália, seguindo-se metodologia fornecida em Petrini *et al.* (1987) e usando-se como constantes  $^{87}Rb=1,42 \times 10^{-11}$  e  $^{87}Rb/^{86}Sr=Rb/Sr \times 2,89362$ .

## GEOLOGIA

Os complexos, diques e *plugs* alcalinos ocorrem cortando rochas metassedimentares e metaígneas de idade Proterozóica dos Grupos Açungui e Setuva, além da intrusão batolítica de Três Córregos, com idade entre 510-640 Ma (Issler & Freire, 1985).

No campo, as rochas em estudo são classificadas como fonolitos l.s., caracterizados por sua granulação muito fina, coloração acinzentada ou esverdeada, e pela presença de fenocristais de feldspato ou nefelina de coloração rósea ou branca.

A separação dos diferentes tipos litológicos só pode ser feita com base em dados químicos, devido ao fato de as amostras mos-

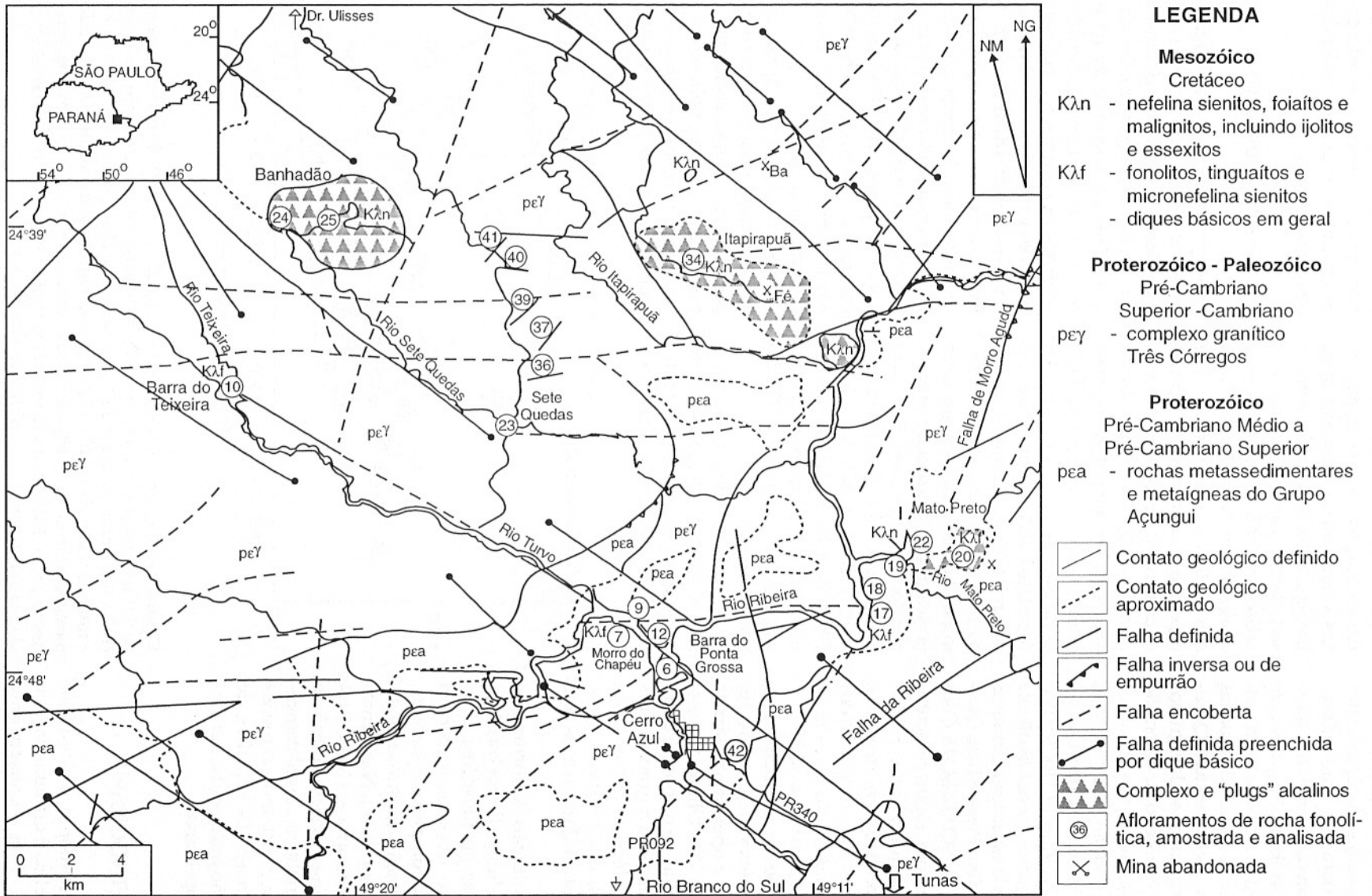


Figura 1 - Localização dos corpos alcalinos investigados (simplificado de Vasconcellos, 1995).



trarem-se muito semelhantes do ponto de vista macroscópico. Dificilmente, ocorrem bons afloramentos, aparecendo, na maioria das vezes, blocos rolados, em geral muito intemperizados. Macroscopicamente, as rochas são separadas apenas com base na cor e na textura. Quanto à cor, distinguem-se dois grupos principais: o primeiro, de coloração acinzentada, engloba os fonolitos l.s. do Banhadão, Cerro Azul, Itapirapuã, Morro do Chapéu e Sete Quedas, e os diques SQ36, SQ39 e SQ40; o segundo, menos freqüente e de coloração esverdeada, inclui as rochas de Mato Preto e Sete Quedas, e os diques SQ37 e SQ41. Com relação à textura, foram caracterizados tipos porfiríticos e não-porfiríticos, sendo o primeiro comum à maioria dos casos, à exceção dos diques de Mato Preto, do *plug* de Sete Quedas e do dique SQ39.

As relações dessas rochas com as encaixantes são, geralmente, indefinidas e apenas na estrada Sete Quedas - Dr. Ulisses foi possível observar-se o contato entre os fonolitos l.s. e o granito Três Córregos, além da presença de uma auréola de contato de, aproximadamente, 1-2 m em cada lado dos diques.

A delimitação da forma dos corpos alcalinos, diques ou *plugs* dá-se, apenas, por foto aérea. Contudo, quando os primeiros ocorrem cortando os complexos alcalinos, essa delimitação mostra-se, praticamente, impossível. Nas frentes de lavra de fluorita em Mato Preto, observam-se diques verticais de natureza fonolítica, completamente alterados, penetrando as rochas carbonatíticas. As relações de contato estão mascaradas pelo intenso intemperismo.

## PETROGRAFIA

Ao microscópio, a classificação das rochas é dificultada pela granulação fina e conseqüente

impossibilidade de realizar-se análise modal precisa. Assim, para se trabalhar com os diferentes tipos litológicos, foi feita, inicialmente, a sua classificação com base nas análises químicas, recorrendo-se ao diagrama de De La Roche *et al.* (1980) e aos valores do índice agpaítico. Considerando-se apenas os dados de R1 e R2 (De La Roche *et al.*, 1980), as rochas foram agrupadas em: fonolitos, tipo mais comum, divididos em fonolitos peralcalinos (IA maior que 1) e fonolitos (IA menor que 1); traquifonolitos, que aparecem somente no complexo de Mato Preto; nefelinitos fonolíticos, amostras projetadas no limite entre os campos dos fonolitos e nefelinitos do diagrama R1-R2, que ocorrem no *plug* de Sete Quedas e no dique SQ36 (Fig. 2). O nome nefelinito fonolítico é empregado em conformidade com Le Bas (1977) e Le Bas (1989).

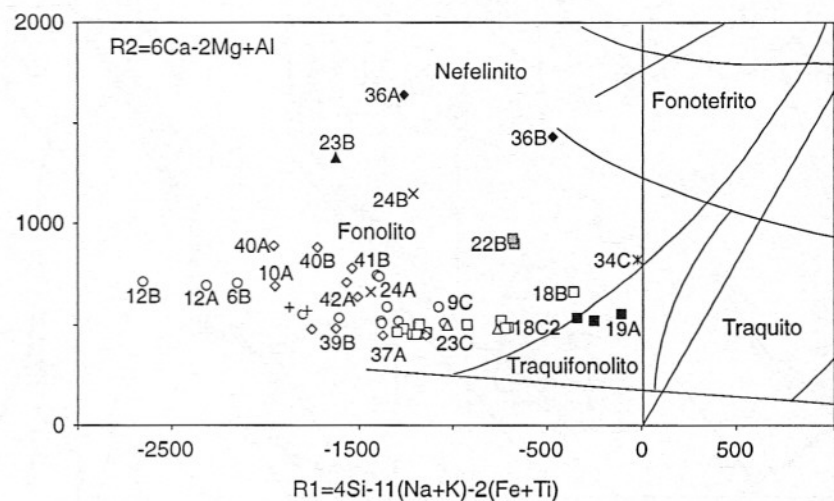
As rochas de dique, que ocorrem associadas ao complexo de Itapirapuã, são, quimicamente, classificadas como fonolitos

peralcalinos. Com base na análise petrográfica (ausência de nefelina modal), elas são aqui denominadas de microssienitos.

## Fonolitos peralcalinos

Representam o tipo litológico mais comum. São rochas de granulação muito fina a afanítica, de coloração gradando de esverdeada a acinzentada, com textura porfirítica a pouco porfirítica e subafírica, consistindo os fenocristais, principalmente, em feldspato idiomórfico a hipidiomórfico, de coloração esbranquiçada e hábito prismático, e em nefelina idiomórfica rósea, em seções quadráticas ou hexagonais. A presença de fluorita, de coloração violeta, é reconhecida em amostras da Barra do Teixeira e Morro do Chapéu.

Ao microscópio, os fonolitos peralcalinos possuem textura porfirítica em matriz holocristalina, traquítica ou, ainda, pobremente porfirítica ou mesmo subafírica em matriz hipocristalina. No comple-



**Figura 2** - Diagrama R1-R2 de De La Roche *et al.* (1980) para as rochas de diques e *plugs* alcalinos da região do Vale do Ribeira. Símbolos: círculo (PG e MC), cruz vertical (BT), cruz inclinada (BA), quadrado vazio (MP) e losango vazio (SQ - Dr. U/CA) representam fonolitos alcalinos; quadrado parcialmente cheio (MP), fonolitos; asterisco (IT), microssienitos; quadrado cheio (MP), traquifonolitos; losango (SQ - Dr. U) e triângulo (SQ) cheios correspondem a nefelinitos fonolíticos.



xo de Mato Preto, ocorrem tipos mais afaníticos com matriz rica em vidro. Os principais minerais observados são: feldspato alcalino, encontrado na matriz e também como fenocristais e microfenocristais idiomórficos a hipidiomórficos; nefelina, que aparece como fenocristais (geralmente substituídos por zeólitas fibrorradiadas) e microfenocristais hipidiomórficos a idiomórficos, em seções quadráticas ou hexagonais, ou na matriz, onde os cristais são muito finos, idiomórficos, em seções quadráticas, ou xenomórficos intersticiais; clinopiroxênio, que a exemplo dos cristais de feldspato e nefelina, está presente como fenocristais, microfenocristais e na matriz, em cristais de coloração variada entre tonalidades de verde e castanho; biotita, em geral na matriz das rochas, é reconhecida somente nos fonolitos peralcalinos da Barra do Teixeira, Cerro Azul, Mato Preto e Morro do Chapéu e em dois diques, SQ40 e SQ41, sendo, assim, a sua ocorrência bastante restrita.

Como acessórios são descritos: apatita idiomórfica, em pequenos cristais hexagonais presentes na matriz dos fonolitos peralcalinos ou como microfenocristais; titanita associada a fenocristais de clinopiroxênio ou, como no Morro do Chapéu, formando microfenocristais, com as bordas reabsorvidas pela matriz; zircão, de presença rara e como inclusão em fenocristais de feldspato.

Minerais secundários (carbonatos e fluorita) aparecem em microfaturas ou cavidades, ou ainda, no caso do primeiro, em finos agregados na matriz ou substituindo cristais de nefelina junto às zeólitas. Minerais opacos, definidos macroscopicamente como sulfetos, são raros e, quando presentes, exibem granulação fina; às vezes, são avermelhados e, em geral, associam-se aos fenocristais de clinopiroxênio ou preenchem fraturas nos carbonatos.

Vidro intersticial, em quantidade subordinada, é descrito na matriz da maioria dos fonolitos peralcalinos, ocorrendo em maior porcentagem naqueles do Mato Preto.

Melanita é encontrada apenas nas rochas do Banhadão, na forma de microfenocristais, fenocristais ou como agregados de cristais xenomórficos finos na matriz, representando, aproximadamente, 10% das rochas.

### Fonolitos

Fonolitos s.s., com  $IA < 1$ , estão presentes somente no complexo de Mato Preto. Assemelham-se muito aos fonolitos peralcalinos de coloração acinzentada, diferenciando-se, contudo, pela maior quantidade de fenocristais. Macroscopicamente, os fenocristais são de feldspato, clinopiroxênio e biotita, em meio a uma matriz muito fina a afanítica. Pequenos xenólitos de composição mais máfica são, também, identificados.

Ao microscópio, são rochas de textura porfirítica, com fenocristais de feldspato alcalino, clinopiroxênio, anfibólio e biotita envolvidos por matriz afanítica de coloração esverdeada de difícil caracterização e consistindo em feldspato alcalino, clinopiroxênio e nefelina. Como acessórios, aparecem apatita e titanita e, como minerais secundários, reconhecem-se sodalita e zeólitas de alteração da nefelina. A principal diferença mineralógica observada entre essas rochas e os fonolitos peralcalinos é a presença de anfibólio, não encontrado nestas últimas.

Nos fonolitos, distinguem-se, ainda, xenólitos de dimensões milimétricas, constituídos por: clinopiroxênio de granulação grossa e coloração castanho claro; olivina anédrica, incolor, passando a serpentina; e minerais opacos. Esses xenólitos acham-se envolvidos por uma matriz formada por:

anfibólio hipidiomórfico, castanho escuro, de pleocroísmo moderado; minerais opacos e feldspato intersticial. Eles podem ser também constituídos, essencialmente, de feldspato alcalino, plagioclásio de granulação variada e composição andesítica e, subordinadamente, de anfibólio castanho e minerais opacos.

### Traquifonolitos

A caracterização dos traquifonolitos só foi possível por meio de análises químicas, posto que essas rochas, tanto macro como microscopicamente, são muito semelhantes aos fonolitos peralcalinos.

Os traquifonolitos são encontrados somente no complexo de Mato Preto, apresentando-se como rochas de coloração esverdeada e granulação muito fina, com poucos fenocristais.

Em lâmina, a textura é, normalmente, subafírica em matriz traquítica hipocristalina, com os minerais fortemente orientados, definindo uma estrutura de fluxo. Essas rochas compõem-se, principalmente, de: feldspato alcalino, como fenocristais ou na matriz com orientação moderada; clinopiroxênio, observado somente na matriz ou como microfenocristais; e nefelina na matriz (mais comum) ou como fenocristais e microfenocristais. Na matriz, há, ainda, a presença de vidro intersticial e de carbonatos secundários na forma de finos agregados xenomórficos. Raros opacos ocorrem na matriz ou associados aos fenocristais de nefelina. Como acessório, tem-se titanita em microfenocristais hipidiomórficos.

### Nefelinitos fonolíticos

Estas rochas são descritas no *plug* de Sete Quedas e no dique SQ36, diferenciando-se das demais, em análise microscópica,

pela grande porcentagem de melanita. Em amostra de mão, são muito semelhantes aos fonolitos peralcalinos e exibem granulação muito fina, coloração acinzentada e textura porfirítica.

Microscopicamente, possuem textura porfirítica a subafírica em matriz holocristalina, com granulação variando de fina a muito fina. Contêm fenocristais e microfenocristais de feldspato alcalino, clinopiroxênio, nefelina, melanita e, em menor proporção, de biotita, imersos em matriz constituída de feldspato alcalino, clinopiroxênio, nefelina e melanita. Cancrinita e mineral do grupo da sodalita são os principais produtos de alteração da nefelina. Os acessórios mais comuns incluem apatita e titanita. Raros cristais de opacos descritos como sulfetos ocorrem somente na matriz, associados aos clinopiroxênios. Pseudomorfos de fenocristais de nefelina são, também, observados, completamente substituídos por zeólitas fibrorradiadas.

#### Microssienitos

Os microssienitos são diferenciados dos fonolitos peralcalinos apenas petrograficamente, uma vez que não possuem nefelina modal e mostram granulação um pouco mais grossa que a das outras rochas anteriormente descritas. Quimicamente, são classificados no campo dos fonolitos, com  $IA=1,095$ .

Essas rochas consistem, essencialmente, em feldspato alcalino e clinopiroxênio, que aparecem como fenocristais, microfenocristais ou formando a matriz. Como acessórios, reconhecem-se pequenos cristais hipidiomórficos a idiomórficos de titanita, apatita hipidiomórfica e zircão em cristais hipidiomórficos.

Carbonatos são encontrados preenchendo fraturas e associados a opacos.

## GEOQUÍMICA

Com o objetivo de caracterizar quimicamente as rochas de diques e *plugs* alcalinos do Vale do Ribeira, foram realizadas análises para elementos maiores, traço e Terras Raras (ETR), visando a definição de possíveis tendências e afinidades geoquímicas.

#### Elementos maiores

Foram analisados dez elementos maiores por fluorescência de raios X, sendo o  $FeO_{tot}$  obtido como FeO. A Tabela 1 relaciona os dados, estando os elementos maiores recalculados para 100% em base anidra. Ela contém, ainda, os índices agpaítico  $\{IA = (Na_2O + K_2O) / Al_2O_3 \text{ molar}\}$  e de diferenciação  $(ID = Or + Ab + Qz + Ne \text{ normativos})$ , além dos valores de  $mg^*$  ( $MgO / (MgO + FeO)$ ), de R1  $\{4 Si - 11 (Na + K) - 2(Fe + Ti)\}$  e R2  $(6 Ca - 2Mg + Al)$  e de  $Fe_2O_3$  e FeO, os dois últimos calculados a partir da razão 0,20.

O IA das rochas estudadas varia de 0,951 (nefelinitos fonolíticos) até 1,549 (fonolitos peralcalinos), sendo que, nos nefelinitos fonolíticos, ele se situa entre 0,951 e 1,180 (Sete Quedas e dique SQ-Dr.U); nos fonolitos peralcalinos, entre 1,039 (Mato Preto) e 1,549 (Barra do Ponta Grossa); nos fonolitos, entre 0,987 e 0,998 (Mato Preto), e nos traquifonolitos, entre 0,989 e 1,036 (Mato Preto). Embora esses índices sejam elevados, normalmente maiores que 1,0, essas rochas não possuem minerais agpaíticos, não podendo, assim, serem descritas como agpaíticas, como discutido por Ruberti (1984) para as alcalinas de Banhadão. No presente caso, são todas classificadas como miasquíticas, atribuindo-se o elevado teor de  $Na_2O$  (5,43 a 13,36%) à presença de zeólitas e sodalita, como produtos de

alteração de nefelina e feldspato alcalino.

Considerando-se os valores de  $mg^*$ , que variam de 3 a 26 nos fonolitos peralcalinos, de 24 a 31 nos traquifonolitos, de 28 no microssienito, de 40 a 42 nos fonolitos e de 40 a 48 nos nefelinitos fonolíticos, tem-se que, no geral, essas rochas exibem alto grau de evolução, com as últimas apresentando caráter mais primitivo que as demais.

Com base no diagrama  $K_2O$  vs.  $Na_2O$  e empregando-se os limites de Middlemost (1975), as rochas dos diques e *plugs* alcalinos do Vale do Ribeira são enquadradas em potássicas e sódicas (Fig. 3), com a razão  $Na_2O/K_2O$  colocando-se, comumente, entre 1:1 e 2:1. Razões menores que 1:1 foram obtidas em rochas do Banhadão e de Itapirapuã e em um dique de fonolito peralcalino do Mato Preto. Por outro lado, maiores que 2:1 estão presentes em diques da Barra do Ponta Grossa, Cerro Azul e Morro do Chapéu e em fonolitos peralcalinos do Mato Preto e de Sete Quedas (Fig. 3).

Com o objetivo de caracterizar a afinidade existente entre as rochas pesquisadas, bem como definir seus processos evolutivos, os dados químicos para os elementos maiores foram comparados com os valores do índice de diferenciação (ID) de Thornton & Tuttle (1960), empregando-se diagramas do tipo Harker (Fig. 4). A utilização desse índice como referência baseou-se na sua maior variação em relação a outros conhecidos e também à melhor visualização da distribuição dos elementos.

Inicialmente, com base nos diagramas, reconhecem-se dois agrupamentos litológicos distintos: o primeiro, formado pelas rochas mais primitivas, engloba os nefelinitos fonolíticos com  $ID < 60$ ; e o segundo, reunindo os tipos mais evoluídos, inclui desde traquifonolitos até fonolitos peralcalinos

**Tabela 1** - Composição química (elementos maiores, % em peso; traço, em ppm) de rochas de diques e *plugs* alcalinos da região do Vale de Ribeira. Da tabela constam também os valores de ID (índice de diferenciação, Thornton & Tuttle, 1960), IA (índice alcaítico,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , molar),  $\text{mg}^*$  ( $\text{MgO}/\text{MgO}+\text{FeO}$ ) e R1 e R2 (De La Roche *et al.*, 1980). Abreviações: f, fonolito; fp, fonolito peralcalino; m, microssienito; nf, nefelinito fonolítico; tf, traquifonolito.

Amostra	6A	6B	6C	12A	12B	7A1	7A2	7B	9A1	9A2	9A3	9B	9C
Localização	PG	PG	PG	PG	PG	MC	MC	MC	MC	MC	MC	MC	MC
Classificação	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp
SiO <sub>2</sub>	56,71	55,54	56,78	54,94	54,48	57,58	57,68	56,57	57,84	57,01	57,74	57,11	57,93
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,43	0,44	0,48	0,41	0,47	0,39	0,45	0,44	0,46	0,42	0,38	0,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,49	19,28	19,84	19,01	18,49	19,95	19,42	19,52	19,44	20,07	19,58	19,84	20,33
FeOt	3,23	3,07	3,14	3,39	3,25	3,98	4,23	3,91	4,34	4,00	4,25	4,14	4,14
MnO	0,25	0,24	0,25	0,25	0,26	0,19	0,21	0,18	0,21	0,20	0,21	0,22	0,25
MgO	0,17	0,13	0,15	0,20	0,18	0,22	0,15	0,10	0,14	0,24	0,08	0,13	0,11
CaO	3,32	3,01	3,21	2,94	3,20	1,76	1,24	1,55	1,24	1,73	1,13	1,31	0,98
Na <sub>2</sub> O	10,67	12,48	10,90	12,55	13,36	9,04	9,97	10,89	9,87	10,15	10,15	11,18	8,89
K <sub>2</sub> O	5,52	5,65	5,15	6,03	6,15	6,75	6,66	6,76	6,44	6,08	6,38	5,62	6,93
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,19	0,17	0,14	0,21	0,21	0,06	0,05	0,07	0,04	0,06	0,06	0,07	0,06
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
LOI	6,25	5,36	6,61	0,71	4,66	5,90	5,25	4,43	5,22	5,59	5,61	5,91	5,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07	2,25	1,87	2,63	2,21	2,44	3,32	2,60	3,32	2,96	3,24	3,22	3,42
FeO	1,37	1,04	1,46	1,02	1,26	1,78	1,24	1,57	1,35	1,34	1,33	1,24	1,06
ID	81,22	78,3	82,1	76,69	74,09	85,7	84,44	82,43	84,75	84,53	85,02	83,92	88,17
IA	1,207	1,382	1,185	1,429	1,549	1,112	1,216	1,293	1,194	1,160	1,205	1,234	1,088
$\text{mg}^*$	10	8	9	11	10	10	7	5	6	11	4	6	5
R1	-1403	-2149	-1391	-2313	-2653	-1075	-1383	-1799	-1289	-1351	-1379	-1605	-1043
R2	746	707	740	697	714	591	521	554	521	591	509	536	509
Cr	1	1	2	1	2	1	2	2	4	3	1	2	4
Ni	9	7	7	8	10	6	5	5	9	9	7	7	9
Ba	463	447	464	396	365	1161	369	860	585	770	559	354	442
Rb	120	112	96	114	133	156	177	156	168	142	158	138	181
Sr	1600	1436	1432	1242	1471	740	1072	1142	851	877	714	587	681
La	143	131	123	135	127	108	114	117	130	107	131	135	138
Ce	227	215	198	215	217	164	171	174	185	163	180	201	207
Nd	78	71	65	76	75	47	52	48	45	47	47	53	55
Zr	1513	1531	1398	1545	1659	577	984	712	904	764	912	942	1184
Y	31	30	28	30	32	27	34	27	29	27	28	33	38
Nb	522	529	446	509	534	165	206	170	183	166	180	188	273



Tabela 1 - (continuação)

Amostra	10A	10B	17A	17B	18A	18B	18C	18C2	19A	19B	19C	20A	20B
Localização	BT	BT	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP	MP
Classificação	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	tf	tf	tf	fp	fp
SiO <sub>2</sub>	56,07	55,54	58,46	58,61	58,95	57,97	60,12	60,10	60,56	60,26	60,63	58,14	58,21
TiO <sub>2</sub>	0,57	0,58	0,39	0,23	0,23	0,46	0,23	0,23	0,27	0,28	0,28	0,19	0,19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,89	19,24	19,08	19,99	18,91	18,02	18,42	18,52	18,92	18,87	18,79	19,94	19,28
FeOt	3,68	4,16	4,44	4,97	4,89	6,03	5,00	4,94	4,43	4,51	4,51	5,30	5,15
MnO	0,16	0,18	0,27	0,38	0,44	0,38	0,43	0,42	0,24	0,26	0,25	0,42	0,41
MgO	0,19	0,17	0,13	0,12	0,08	0,43	0,12	0,12	0,68	0,80	0,95	0,29	0,32
CaO	1,60	1,88	0,94	1,17	0,82	2,71	1,13	1,09	1,10	1,19	1,30	0,91	0,93
Na <sub>2</sub> O	10,29	9,93	10,04	9,14	10,38	6,58	9,59	9,68	7,74	8,20	7,52	9,76	10,62
K <sub>2</sub> O	7,45	8,19	6,23	5,38	5,30	7,29	4,95	4,89	6,01	5,60	5,74	5,04	4,88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,13	0,02	0,01	0,00	0,13	0,01	0,01	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01
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	100,00
LOI	4,51	2,94	4,52	6,56	5,77	4,10	4,77	4,74	6,13	6,14	6,29	6,02	5,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56	3,32	3,93	4,38	3,86	4,23	4,38	4,09	3,71	3,50	3,78	4,28	4,20
FeO	1,38	1,17	0,90	1,03	1,42	2,22	1,06	1,26	1,09	1,36	1,11	1,45	1,37
ID	83,21	80,75	84,84	87,34	84,71	81,34	85,1	85,33	88,58	87,19	88,22	86,33	84,19
IA	1,256	1,310	1,219	1,043	1,206	1,039	1,147	1,146	1,017	1,036	0,989	1,079	1,180
mg*	10	8	6	5	3	13	5	5	24	27	31	10	12
R1	-1777	-1871	-1261	-744	-1140	-359	-704	-721	-250	-340	-107	-924	-1183
R2	571	587	481	523	463	665	488	486	523	537	555	503	494
Cr	2	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ni	5	7	8	11	8	7	14	11	11	11	10	11	10
Ba	502	498	54	169	97	2180	130	143	1172	940	1142	282	139
Rb	159	156	327	457	420	252	423	431	294	301	319	347	312
Sr	708	704	312	175	130	1201	364	338	765	928	1045	273	266
La	64	65	190	697	541	185	475	458	349	336	384	624	509
Ce	106	133	276	790	730	287	638	626	406	397	432	758	733
Nd	39	45	63	207	162	78	151	145	87	86	92	206	181
Zr	1220	1619	1306	2623	2113	858	2385	2459	1224	1446	1658	2136	1955
Y	21	27	44	128	112	24	113	115	73	56	66	135	115
Nb	337	380	440	788	835	1111	1113	1148	378	461	671	671	608

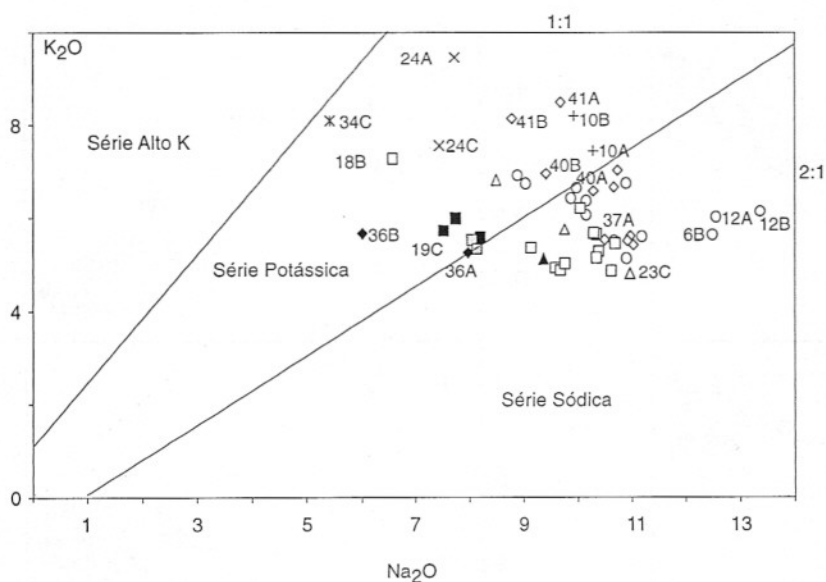
Tabela 1 - (continuação)

Amostra	20C	22A	22B	22C	22D1	22D2	23A	23B	23C	23D	24A	24C	34C
Localização	MP	MP	MP	MP	MP	MP	SQ	SQ	SQ	SQ	BA	BA	IT
Classificação	fp	f	f	fp	fp	fp	fp	nf	fp	fp	fp	fp	ms
SiO <sub>2</sub>	57,90	54,72	54,39	58,71	58,88	58,97	58,69	47,52	59,78	59,66	54,99	50,83	59,29
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,80	0,81	0,28	0,28	0,28	0,37	1,01	0,35	0,36	0,49	0,83	0,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,11	19,30	19,40	19,13	19,00	18,98	19,78	18,05	19,25	19,10	19,60	19,06	16,16
FeOt	5,39	5,11	5,19	4,50	4,71	4,66	4,19	8,34	3,75	4,13	4,74	5,86	4,59
MnO	0,46	0,19	0,19	0,32	0,29	0,30	0,24	0,33	0,27	0,26	0,19	0,20	0,20
MgO	0,39	1,60	1,76	0,05	0,10	0,10	0,18	1,36	0,10	0,23	0,19	0,87	0,86
CaO	1,03	4,15	4,27	0,82	0,72	0,72	0,97	8,48	0,70	0,90	2,53	6,82	4,33
Na <sub>2</sub> O	10,34	8,04	8,13	10,69	10,34	10,29	9,76	9,38	10,97	8,50	7,73	7,45	5,43
K <sub>2</sub> O	5,17	5,55	5,35	5,47	5,67	5,69	5,76	5,13	4,81	6,82	9,46	7,55	8,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,54	0,51	0,03	0,01	0,01	0,06	0,39	0,02	0,04	0,08	0,53	0,26
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99
LOI	8,75	4,02	4,18	4,33	5,57	5,51	5,74	3,97	5,74	4,97	0,89	0,86	0,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,33	2,13	2,18	3,41	3,87	3,77	3,48	6,14	3,06	3,21	3,98	4,57	2,17
FeO	1,49	3,19	3,23	1,43	1,23	1,27	1,06	2,81	1,00	1,24	1,16	1,75	2,64
ID	83,34	79,36	78,4	84,97	85,1	85,23	87,15	58,96	86,81	87,59	81,23	70,56	77,85
IA	1,183	0,997	0,988	1,229	1,218	1,216	1,127	1,163	1,208	1,119	1,171	1,072	1,095
mg*	13	40	42	2	4	4	8	26	5	11	8	24	28
R1	-1179	-670	-680	-1297	-1214	-1193	-1029	-1622	-1152	-763	-1437	-1208	-18
R2	504	902	925	466	455	454	501	1329	458	482	665	1147	823
Cr	1	57	75	1	1	1	1	13	1	1	1	4	17
Ni	14	26	33	10	9	10	11	8	9	9	7	14	12
Ba	222	2007	2112	103	91	59	69	857	225	142	924	1432	1278
Rb	372	147	142	329	351	346	191	125	288	229	194	136	190
Sr	267	2004	2015	220	193	192	850	1592	334	752	1086	1361	1643
La	614	173	173	315	345	350	87	150	69	95	108	108	55
Ce	857	254	252	432	451	450	147	235	111	146	212	213	96
Nd	212	72	74	95	97	99	49	84	36	52	76	82	34
Zr	2161	361	352	1490	1600	1703	1503	497	3192	1528	931	603	517
Y	132	32	32	58	64	86	35	57	34	36	27	42	21
Nb	696	216	209	539	637	697	409	361	711	454	430	383	176

Tabela 1 - (conclusão)

Amostra	36A	36B	37A	37B	39A	39B	40A	40B	41A	41B	42A	42B
Localização	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	CA	CA
Classificação	nf	nf	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp	fp
SiO <sub>2</sub>	46,12	48,84	59,92	59,33	57,60	57,84	51,62	51,82	54,36	54,46	56,83	56,19
TiO <sub>2</sub>	1,57	1,37	0,43	0,45	0,42	0,41	1,29	1,29	0,58	0,58	0,57	0,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,96	16,88	19,10	18,96	18,52	18,90	18,29	18,66	18,75	19,09	19,50	19,38
FeOt	8,09	7,85	3,53	3,63	4,31	4,17	5,96	6,03	4,66	4,55	3,93	3,87
MnO	0,26	0,26	0,20	0,24	0,23	0,23	0,24	0,24	0,21	0,18	0,12	0,12
MgO	2,57	3,39	0,11	0,10	0,07	0,05	0,98	0,94	0,22	0,35	0,25	0,30
CaO	11,21	8,70	0,65	0,66	1,05	1,03	4,52	4,39	2,93	3,63	2,28	2,95
Na <sub>2</sub> O	7,98	6,03	10,50	10,98	10,74	10,67	10,29	9,42	9,69	8,79	10,92	11,03
K <sub>2</sub> O	5,27	5,67	5,54	5,62	7,03	6,67	6,59	6,96	8,49	8,14	5,52	5,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,96	1,00	0,02	0,03	0,03	0,03	0,22	0,25	0,11	0,23	0,08	0,18
Total	99,99	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
LOI	1,93	3,10	1,16	1,70	3,01	3,33	4,64	4,19	2,84	2,54	5,77	5,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,03	5,94	2,91	2,99	3,44	3,30	4,32	4,54	3,31	3,02	2,81	2,52
FeO	2,66	2,50	0,91	0,94	1,21	1,20	2,07	1,94	1,68	1,83	1,40	1,60
ID	52,99	59,83	87,12	85,67	81,81	83,19	69,46	71,48	76,59	77,55	81,78	79,92
IA	1,180	0,951	1,218	1,274	1,365	1,311	1,316	1,234	1,340	1,219	1,228	1,240
mg*	40	48	6	6	3	3	26	25	9	14	12	14
R1	-1258	-467	-1142	-1373	-1751	-1622	-1954	-1720	-1948	-1537	-1506	-1565
R2	1640	1430	450	448	479	483	891	882	692	780	639	711
Cr	3	6	1	1	1	4	5	3	4	4	7	2
Ni	14	14	9	8	5	7	8	14	5	7	4	4
Ba	1276	2945	155	128	250	245	1407	1422	1496	1441	1065	1181
Rb	92	131	213	231	199	185	137	140	207	191	146	144
Sr	1918	1360	203	240	1079	1064	2216	2189	1185	992	752	893
La	135	149	82	108	122	117	148	156	102	57	54	68
Ce	225	244	107	153	176	174	256	264	149	104	96	108
Nd	91	92	43	47	48	46	88	91	61	39	31	40
Zr	482	438	1443	1655	770	720	753	741	640	527	1103	947
Y	68	47	38	44	40	38	48	47	50	28	15	16
Nb	291	259	311	350	164	142	357	355	316	260	565	432





**Figura 3** - Diagrama  $K_2O$  vs.  $Na_2O$  (Middlemost, 1975) para as rochas investigadas. As linhas pontilhadas indicam as razões  $Na_2O/K_2O$ . Símbolos como na Figura 2.

(Fig. 4). Essa variação é dada pelo aumento marcante em  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  e diminuição em  $TiO_2$ ,  $FeO_{tot}$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  e  $P_2O_5$  do primeiro ao segundo grupo, indicando uma possível evolução de nefelinitos fonolíticos a traqui-fonolitos e, por último, a fonolitos peralcalinos.

Os diagramas para  $Na_2O$  e  $K_2O$  são algo difusos, porém, o comportamento do  $Na_2O$  guarda alguma semelhança com o do  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ , com a concentração aumentando das rochas menos evoluídas para as mais evoluídas; o teor de  $K_2O$  é variável, com pequena elevação no sentido das rochas do segundo grupo.

Para o  $MnO$ , uma nova distinção é sugerida, com os fonolitos peralcalinos do Mato Preto destacando-se pela maior riqueza no elemento.

Outra divisão pode ser feita com base no teor de  $MgO$ , onde se distinguem rochas mais ricas ( $>0,68\%$ ) e mais pobres ( $<0,68\%$ ) nesse elemento. As primeiras incluem os nefelinitos fonolíticos, tanto de Sete Quedas quanto do

dique SQ36; os fonolitos peralcalinos do Banhadão e SQ40; o microssienito de Itapirapuã; e os fonolitos s.s. e traquifonolitos do Mato Preto. As demais rochas são classificadas como pobres em  $MgO$ .

#### Elementos traço

Oito elementos traço (Cr, Ni, Ba, Rb, Sr, Zr, Y e Nb) foram analisados, além de três ETR (La, Ce e Nd), por fluorescência de raios X, em 57 amostras de rochas de diques e *plugs* (Tabela 1); em apenas 14 delas, foram feitas análises, por ICP, de mais dezessete elementos traço e de doze ETR (Tabela 2).

Inicialmente, foram considerados apenas os dados fornecidos por fluorescência de raios X, devido à melhor distribuição dos elementos em maior quantidade de amostras. Posteriormente, para maior detalhamento, são comparados os resultados obtidos por ICP.

Novamente, para os elementos traço, utilizou-se o ID como parâmetro de variação, em diagra-

mas do tipo Harker (Fig. 5). As rochas do Mato Preto destacam-se das demais na maior parte dos gráficos, apresentando maior enriquecimento em Rb, Zr, Nb e Y. Para Rb, Zr e Nb, nota-se aumento na concentração desses elementos a partir das rochas menos evoluídas para as mais evoluídas.

Com relação ao Y e ao Ni, a variação é um pouco diferente, havendo empobrecimento no sentido dos nefelinitos fonolíticos para os fonolitos peralcalinos, exceção feita às rochas do Mato Preto, que, uma vez mais, mostram grande enriquecimento nesses elementos.

Ba e Sr, de maneira geral, diminuem das rochas menos evoluídas para as mais evoluídas, sendo que, neste caso, os fonolitos do Mato Preto não se destacam das demais litologias.

Cr tem pouca expressão, exibindo, em geral, valores muito baixos (1-17 ppm), com a maioria das rochas entre 1 e 5 ppm, excluídos os fonolitos do Mato Preto, que possuem teores entre 57 e 75 ppm. Esse grande aumento nos fonolitos deve-se, provavelmente, à presença de Ti-magnetita e da maior porcentagem de clinopiroxênio modal nessas rochas.

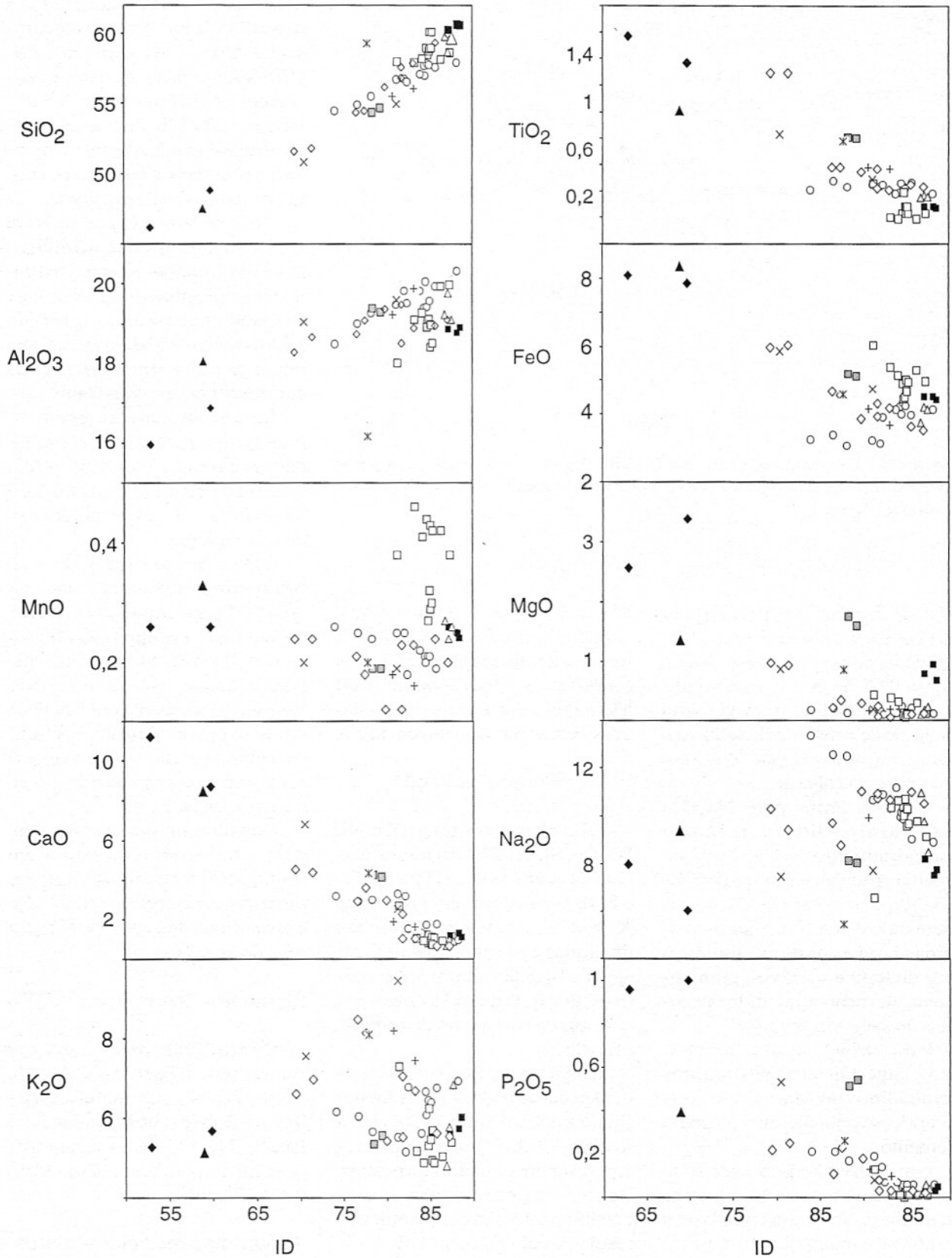
Considerando-se a separação das rochas em ricas e pobres em  $MgO$ , verifica-se que as primeiras são mais enriquecidas em Ni e Sr, e empobrecidas em Zr e Nb, em relação às segundas.

#### Elementos Terras Raras (ETR)

Os três ETR analisados por fluorescência de raios X (La, Ce e Nd) mostram variações semelhantes àquelas observadas para Rb, Zr, Nb e Y, com maior enriquecimento para as rochas do Mato Preto (Fig. 6).

#### Diagramas multielementares

A caracterização das rochas investigadas por meio desses grá-

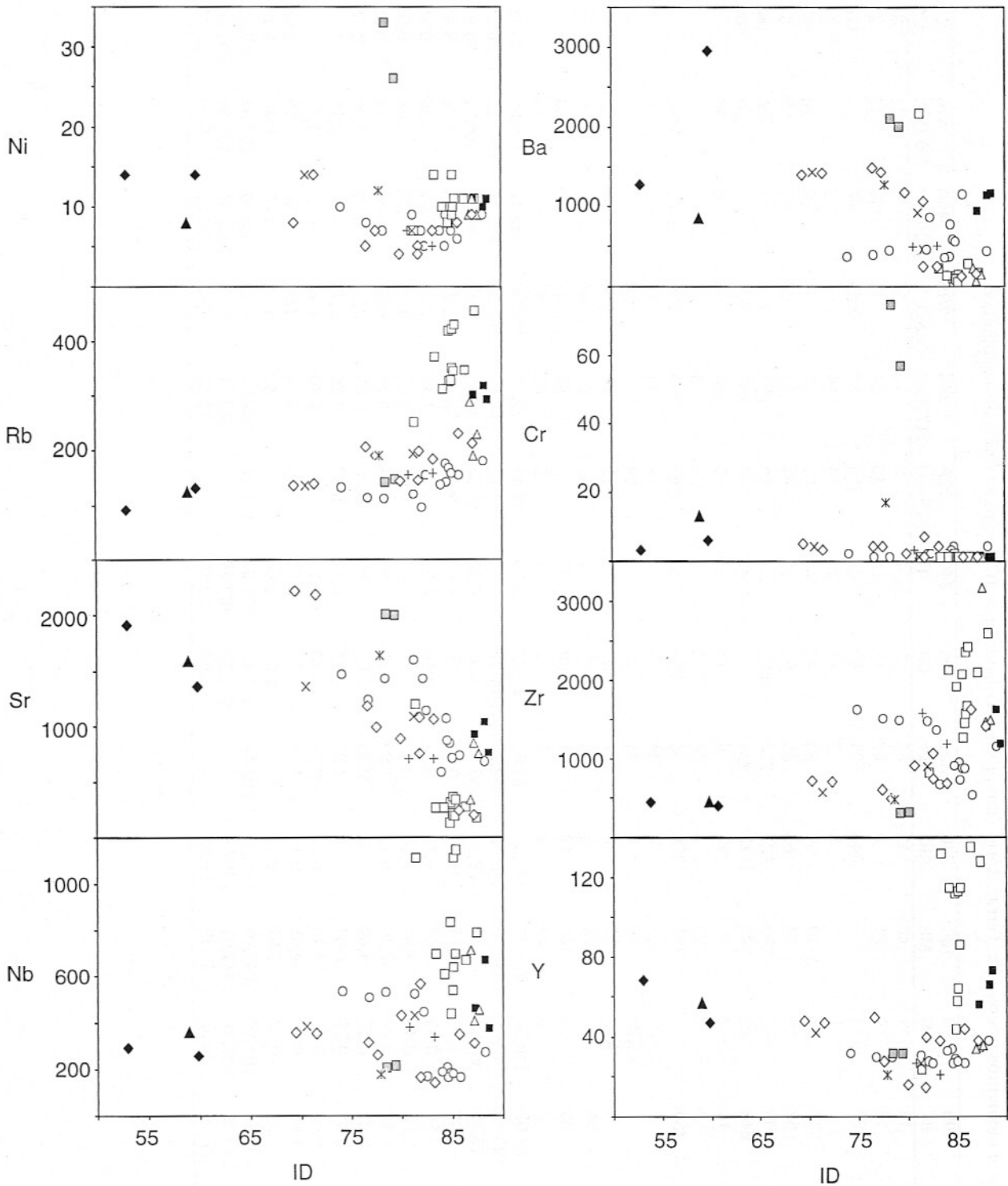


**Figura 4** - Diagramas de variação reunindo elementos maiores (% em peso) e valores de ID para as rochas investigadas. Símbolos como na Figura 2.

**Tabela 2** - Concentração de elementos traços e de Terras Raras (em ppm), analisados por ICP, para as rochas investigadas.

Amostra	9C	10B	12B	19C	23B	23C	24A	34C	36A	37A	39A	40A	41A	42A
Localização	MC	BT	PG	MP	SQ	SQ	BA	IT	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	SQ-Dr.U	CA
Li	65	15	11	40	13	65	3	7	35	29	35	19	13	34
Be	25	16	19	21	9	47	15	3	19	24	11	13	12	23
V	328	22	14		343	91	83	38	359	38	166	87		176
Cr	8		1		2	5	7	27	14	10	2	2		17
Co	23	37	45	19	40	23	45	57	55	62	33	36	18	30
Ga	51	52	38	74	53	65	65	62	41	51	47	73	77	34
Rb	189	160	143	295	127	263	202	212	85	245	218	137	195	144
Sr	449	618	146	793	1172	134	903	1349	848	209	752	1547	693	109
Y	13	14	2	30	27	6	11	11	6	24	16	20	21	1
Cs	3	2	8	23	3	14	2	1	1	3	6	3	5	4
Ba	207	450		781	708	18	786	1088	457	114	260	1161	1238	6
Hf	14		29	12	3	36	7	1	7	14	12	4	4	9
Ta	12		220	14	8	24	6		14		24	9	2	45
W	112	14	412	33	46	114	67	73	153	43	253	59	29	111
Pb	64	16	26	48	15	62	11	17	19	39	44	28	35	10
Th	26	33	7	103	18	35	69	12	3	40	47	33	64	3
U	13	8	8	20	4	17	9	2	2	12	13	5	11	12
La	118,24	66,98	118,35	380,31	151,03	58,36	122,72	62,39	116,81	79,92	108,99	148,42	110,58	49,63
Ce	197,53	120,73	199,61	445,30	242,70	102,70	240,39		204,78	89,50	161,06	253,44	143,57	98,21
Nd	62,31	33,75	68,57	87,81	76,39	33,71	61,68	35,50	86,32	28,54	44,87	69,51	51,71	29,97
Sm	3,86	5,31	1,33	7,11	13,50	5,87	7,74	5,97	2,85	5,84	5,36	10,84	8,22	3,68
Eu	1,55	1,96	0,43	3,04	5,39	0,37	3,45	3,64	1,53	1,71	2,51	5,23	5,36	0,31
Tb	0,96	1,08	0,41	1,91	2,68	0,32	1,59	1,22	0,55	1,36	1,97	2,12	1,89	0,08
Dy	4,39	4,14	0,77	7,36	9,12	1,59	5,25	4,40	2,39	5,76	5,93	8,38	7,78	0,08
Ho	0,83	0,69	0,37	1,49	1,60	0,34	0,65	0,81	0,44	2,09	2,04	1,25	1,26	0,18
Er	2,76	2,03	0,73	4,94	4,63	1,23	2,14	2,27	0,80	3,25	3,93	3,99	4,25	
Tm	0,57	0,48	0,27	1,10	0,81	0,27	0,30	0,58		0,76	1,40	0,57	0,71	
Yb	2,98	1,96	0,48	4,65	3,17	1,38	1,71	2,53	1,00	3,38	3,62	2,93	3,03	0,68
Lu	0,46	0,24	0,52	0,91	0,54		0,24	0,60		0,56	1,51	0,49	0,48	0,17
Total	396,44	239,35	391,84	945,93	511,56	206,14	447,86	119,91	417,47	222,67	343,19	507,17	338,84	182,99
La/Lu	257,04	279,08	227,60	417,92	279,68		511,33	103,98		142,71	72,18	302,90	230,38	291,94
(La/Lu) <sub>CN</sub>	27,21	30,86	23,87	43,82	28,65		56,57	10,58		15,18	7,49	31,93	23,80	32,00



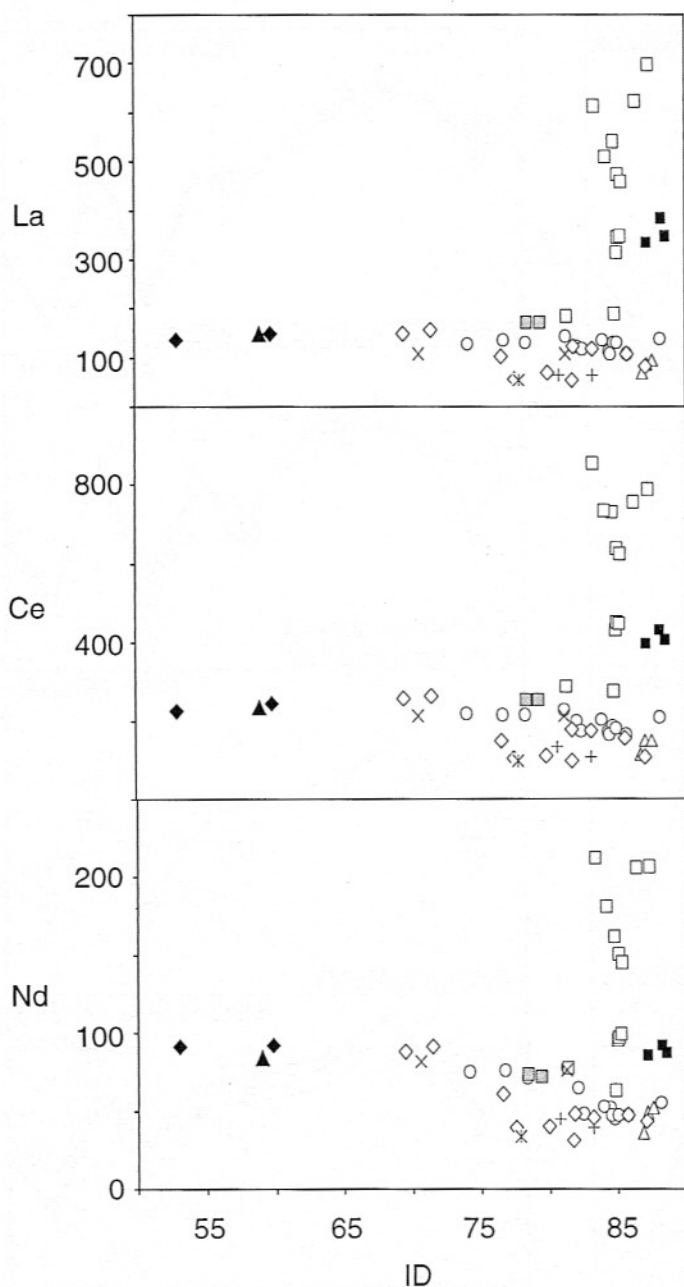


**Figura 5** - Diagramas de variação reunindo elementos traço (em ppm) e valores de ID para as rochas investigadas. Símbolos como na Figura 2.

o padrão geral para os dois conjuntos seja mantido. Este segundo agrupamento de rochas exibe pro-

nunciadas anomalias negativas em Ba, Sr e P e menores em K. A anomalia negativa em Ti, típica dos

demais diagramas, não está evidenciada. Anomalias positivas são verificadas em U, Ta, Nd, Hf e Zr,



**Figura 6** - Diagramas de variação reunindo elementos Terras Raras (em ppm) e valores de ID para as rochas investigadas. Símbolos como na Figura 2.

ficou é feita para os elementos traço e ETR analisados por fluorescência de raios X, visando uma melhor definição quanto à sua co-geneticidade. Os valores obtidos foram normalizados para o manto primitivo de Wood *et al.* (1979) (Fig. 7).

No geral, as rochas exibem

padrões muito similares, existindo, entretanto, pequenas distinções. Os fonolitos peralcalinos da Barra do Ponta Grossa, Morro do Chapéu, Barra do Teixeira, Cerro Azul, Sete Quedas e os diques SQ37, SQ39 e SQ41 apresentam anomalias negativas, de intensidades variadas, em Ba, Sr, P e Ti, além de

fortes anomalias positivas em Nb e Zr, e mais suaves em Nd (Fig. 7).

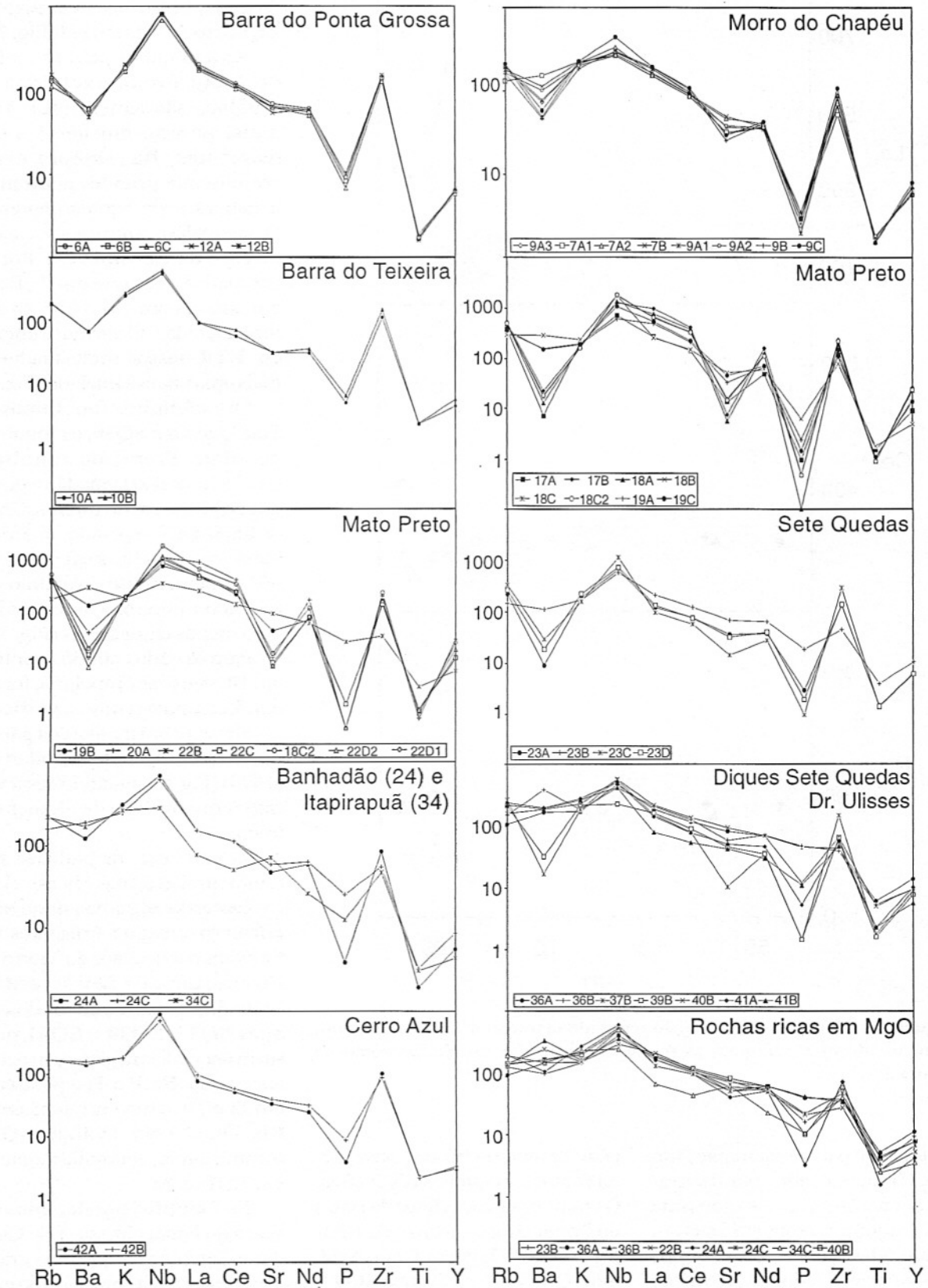
As anomalias para as rochas do Mato Preto, excluídos os fonolitos, são semelhantes às demais, porém, em geral, mais marcantes. Ba, embora exiba comumente grandes anomalias negativas, pode, também, apresentar anomalia positiva, suave, como no caso da amostra 18B. Fortes anomalias negativas em Sr, P e Ti e positivas em Nb, Nd e Zr são reconhecidas. O enriquecimento em ETR nessas rochas acha-se mais uma vez evidenciado (Fig. 7).

Os nefelinitos fonolíticos de Sete Quedas e SQ36, os fonolitos peralcalinos do Banhadão e do dique SQ40, além do microssienito de Itapirapuã, separados anteriormente como rochas ricas em MgO, não diferem muito do padrão geral, sendo, porém, suas anomalias bem menos expressivas (Fig. 7).

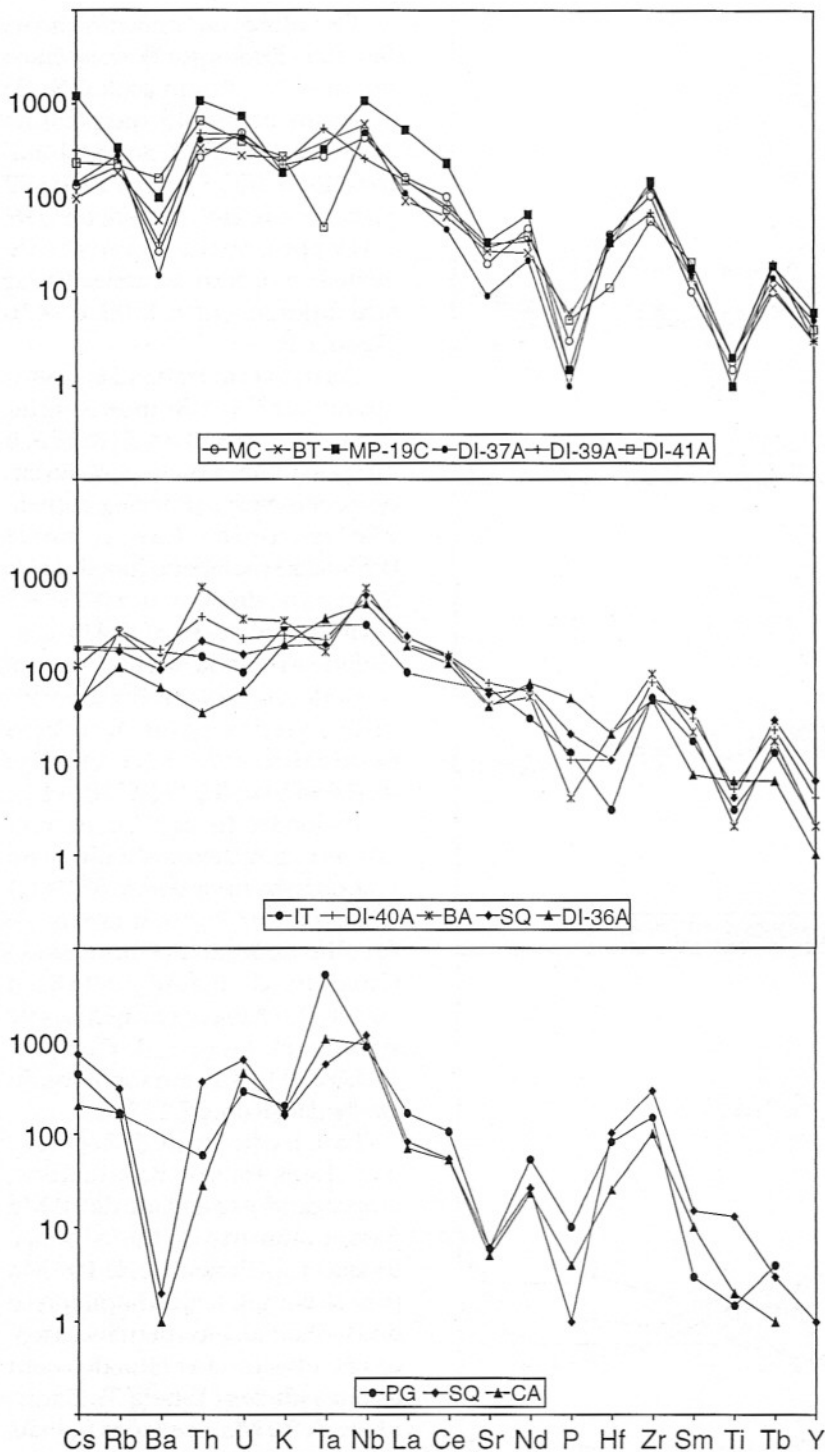
Para os dados obtidos por ICP em 14 amostras (Tabela 2), foram confeccionados novos gráficos, igualmente normalizados para o manto primitivo de Wood *et al.* (1979) (Fig. 8), reunindo desta vez maior quantidade de elementos traço.

Novamente, os padrões são muito similares, mas é possível reconhecer-se algumas pequenas diferenças em grupos distintos. Os fonolitos peralcalinos do Morro do Chapéu, Barra do Teixeira e Mato Preto, juntamente com os dos diques SQ37, SQ39 e SQ41 possuem anomalias negativas marcantes em Ba, Sr, P e Ti e positivas em Zr e Tb, e menos intensas em Rb, Th, U e Nb. O dique SQ41 mostra, ainda, anomalia negativa em Ta (Fig. 8).

Os fonolitos peralcalinos da Barra do Ponta Grossa, Sete Quedas e Cerro Azul, que, nos gráficos anteriores, faziam parte do grupo acima descrito, podem agora ser separados face à presença de anomalias mais marcantes, ainda que



**Figura 7** - Gráficos mostrando o comportamento dos elementos incompatíveis, analisados por fluorescência de raios X, para as rochas investigadas. Valores normalizados para o manto primitivo de Wood *et al.* (1979).



**Figura 8** - Gráficos mostrando o comportamento dos elementos incompatíveis, analisados por ICP, para as rochas investigadas. Valores normalizados para o manto primitivo (Wood *et al.*, 1979).

sendo, porém, mais intensas em Ta, Nd e Zr (Fig. 8).

O grupo formado pelas rochas ricas em MgO possui anomalias

mais suaves ou quase inexistentes em relação aos dois anteriores.

Estas rochas são caracterizadas por pequenas anomalias negativas

em P e Ti, além de positivas em Th, Nb, Nd, Zr e Tb. O nefelinito fonolítico SQ36 exibe algumas particularidades, anomalia negativa em Th e Hf, aliada ao maior empobrecimento em vários elementos traço (Fig. 8).

Com base na distribuição dos ETR (Tabela 2) normalizados para os condritos de Bonyton (1984), as rochas podem ser colocadas em apenas dois grupos distintos (Fig. 9). O primeiro deles é formado pelos fonolitos peralcalinos do Morro do Chapéu, Barra do Teixeira e Banhadão e dos diques SQ37, SQ39, SQ40 e SQ41, além do traquifonolito do Mato Preto, do microssienito de Itapirapuã e do nefelinito fonolítico de Sete Quedas. Estas rochas são enriquecidas em Terras Raras leves (ETRL), sendo que as rochas do Mato Preto e do dique SQ40 contêm os valores mais elevados. O traquifonolito também se destaca pelos teores mais altos em Terras Raras pesadas (ETRP) (Fig. 9).

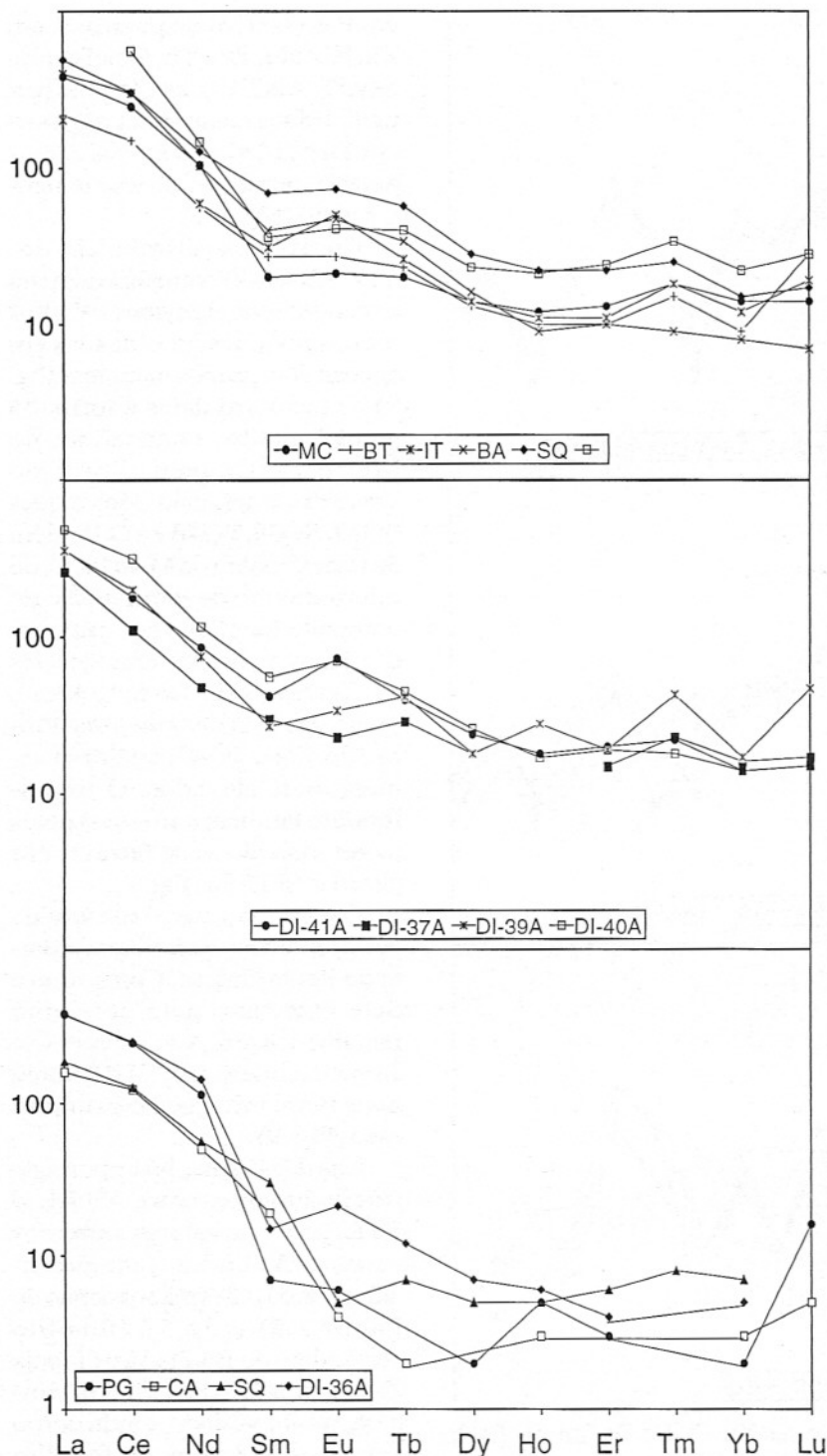
O segundo grupo é constituído pelos fonolitos peralcalinos da Barra do Ponta Grossa, Cerro Azul e Sete Quedas e pelo nefelinito fonolítico SQ36. Aqui, observa-se empobrecimento em ETRP muito mais marcante que no primeiro caso (Fig. 9).

Nas duas séries, há importante fracionamento entre ETRL e ETRP, com os valores extremos para a razão  $La/Lu_{CN}$  compreendidos entre 10,58 (microssienito de Itapirapuã) e 56,57 (fonolito peralcalino do Banhadão) (Tabela 2). O somatório dos ETR é, também, muito variado, tendo como extremos 182 ppm, no fonolito peralcalino de Cerro Azul, e 945 ppm, no traquifonolito do Mato Preto (Tabela 2).

## GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

As amostras selecionadas para o estudo dos ETR foram também





**Figura 9** - Gráficos mostrando o comportamento dos elementos Terras Raras, analisados por ICP, para as rochas investigadas. Valores normalizados para os condritos (Boyton, 1984).

analisadas para os isótopos de Sr, com os dados obtidos para  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constando da Tabela 3. A ra-

ção inicial ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )<sub>0</sub> foi calculada, tomando-se por base dados da literatura.

Os valores da concentração de Sr e Rb, obtidos por fluorescência de raios X, variam para o Sr de 203 ppm, no fonolito peralcalino SQ37, a 1918 ppm, no nefelinito fonolítico SQ36; para o Rb de 92 ppm, no nefelinito fonolítico SQ36, a 319 ppm, no traquifonolito do Mato Preto, com as razões Rb/Sr situando-se entre 0,05 e 0,86 (Tabela 3).

As rochas investigadas possuem razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  muito variadas, de  $0,70483 \pm 3$  a  $0,71051 \pm 3$ , o que possibilita a sua separação em dois conjuntos: o primeiro, com razão isotópica baixa, entre  $0,70483 \pm 3$  (nefelinito fonolítico de Sete Quedas) e  $0,70649 \pm 2$  (fonolito peralcalino SQ41), e incluindo a maioria das litologias; o segundo, com alta razão, e constituído apenas pelos fonolitos peralcalinos de Sete Quedas ( $0,70944 \pm 4$ ) e SQ37 ( $0,71051 \pm 3$ ).

As idades, todas K/Ar, atribuídas aos complexos alcalinos do Vale do Ribeira variam de  $63,2 \pm 1,3$  Ma e  $71,7 \pm 7,7$  (em amostra de fonolito do Mato Preto, segundo Cordani & Hasui, 1968) a  $108,4 \pm 2,8$  Ma (em tinguaitos de Itapirapuã, Gomes & Cordani, 1965) e  $111 \pm 3,1$  (em fonolitos do Banhadão, Ruberti, 1984).

Para o cálculo de  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ , os valores foram aproximados, empregando-se a idade de 70 Ma para as amostras do Mato Preto e da Barra do Teixeira, e de 100 Ma para os complexos de Itapirapuã e do Banhadão. Nos demais casos, os cálculos foram efetuados com as duas idades (Tabela 3). Para a idade de 70 Ma, as razões iniciais variam de 0,70461, no nefelinito fonolítico de Sete Quedas, a 0,70749, no fonolito peralcalino SQ37. Para a de 100 Ma, a razão inicial é, respectivamente, para os dois complexos citados (Itapirapuã e Banhadão) de 0,70570 e 0,70478. Tentativamente, procurou-se obter uma isócrona de referência para essas rochas, entretanto, os núme-

**Tabela 3** - Razão isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  para as rochas investigadas.

Amostra	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$	
						70 Ma	100 Ma
9C (MC)	181	681	0,2657	0,7688	0,70641±1	0,70564	0,70531
10B (BT)	156	704	0,2216	0,6412	0,70601±1	0,70546	0,70519
12B (PG)	133	1471	0,0904	0,2616	0,70515±1	0,70489	0,70478
19C (MP)	319	1045	0,3053	0,8834	0,70569±2	0,70481	0,70444
23B (SQ)	125	1592	0,0785	0,2271	0,70483±3	0,70461	0,70451
23C (SQ)	288	334	0,8623	2,4952	0,70944±1	0,70696	0,70589
24A (BA)	194	1086	0,1786	0,5168	0,70551±1	0,70500	0,70478
34C (IT)	190	1643	0,1156	0,3345	0,70617±1	0,70584	0,70570
36A (SQ-Dr.U)	92	1918	0,0480	0,1389	0,70538±1	0,70524	0,70518
37A (SQ-Dr.U)	213	203	1,0493	3,0363	0,71051±3	0,70749	0,70620
39A (SQ-Dr.U)	199	1079	0,1844	0,5336	0,70600±1	0,70547	0,70524
41A (SQ-Dr.U)	207	1185	0,1747	0,5055	0,70649±2	0,70599	0,70577
42A (CA)	146	752	0,1941	0,5617	0,70542±5	0,70486	0,70462

ros encontrados não foram satisfatórios.

Analisando-se o diagrama  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  vs. Sr (ppm) (Fig. 10), nota-se que o grupo com baixa razão isotópica apresenta alinhamento aproximado dos pontos, em torno de 0,706; os valores mais altos de Sr são encontrados nas amostras de nefelinito fonolítico, que contêm as razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mais baixas. Os dois pontos com a menor concentração de Sr são os que possuem a maior razão. Com base em De Paolo (1981), traçou-se uma hipérbole de união entre os dois grupos para fins de examinar uma possível ação de processos de contaminação sobre essas rochas.

Comparando-se os dados isotópicos com a química das rochas, verifica-se que, para as maiores razões isotópicas, correspondem os valores mais elevados de  $\text{SiO}_2$ . Relacionando esses resultados com aqueles de Petrini *et al.* (1987) para os basaltos toleíticos pobres em Ti da Bacia do Paraná, tem-se como necessária a presença de um agente contaminador rico em sílica, de provável composição granítica, associado às rochas alcalinas. No Vale do Ribeira, onde a maioria das alcalinas encontra-se encaixada no

granito Três Córregos, essa possibilidade poderia ser examinada recorrendo-se às equações de De Paolo (1981). Infelizmente, contudo, não se dispõem de dados isotópicos referentes ao material granítico.

#### RELAÇÕES COGENÉTICAS ENTRE OS FONOLITOS L.S. DOS DIFERENTES DIQUES E PLUGS

Os dados geoquímicos obtidos possibilitam caracterizar a existência de grupos distintos para as rochas pesquisadas. Uma primeira grande divisão, feita com base no teor de MgO, permite distinguir rochas mais ricas (>0,68%), e aqui consideradas como sendo mais primitivas (nefelinitos fonolíticos, fonolitos, microssienito e alguns fonolitos peralcalinos, por exemplo, do Banhadão e SQ40) e mais pobres (<0,68%) nesse elemento, e tidas como mais evoluídas (demais fonolitos peralcalinos, sendo ainda que os traquifonolitos do Mato Preto encontram-se no limite entre esses dois conjuntos).

A segunda divisão é dada pelo comportamento do MnO e de al-

guns elementos traço (Rb, Zr, Nb e Y) e LREE (La, Ce e Nd), onde, a partir do grupo empobrecido em MgO, as rochas são reunidas em: ricas em MnO, nos elementos traço acima e em LREE (traquifonolitos e fonolitos peralcalinos do Mato Preto) e empobrecidas nesses elementos (demais fonolitos peralcalinos).

Esta segunda divisão é visualizada nos diagramas de variação e, também, nos diagramas multielementares, que, além de destacarem o comportamento dos elementos citados acima, mostram enriquecimento em Cs, Th, U e Tb. Estes últimos gráficos procuram, ainda, ressaltar as diferenças existentes entre as rochas ricas e pobres em MgO.

A partir da Figura 8, um novo conjunto de rochas, formado pelos fonolitos peralcalinos da Barra do Ponta Grossa, Cerro Azul e Sete Quedas, é caracterizado por anomalias mais marcantes que as observadas nas demais rochas do grupo com baixo MgO. Esse novo comportamento é, também, visível nos padrões de distribuição dos ETR (Fig. 9), sendo marcado por rochas exibindo fracionamento menor em ETR médias e pesadas. Ainda com base nestes elementos,



ção laboratorial. Ao Prof. E.M. Trieste, pela atenção especial e bolsista E.M.G.V., durante a sua  
 Piccirillo, da Universidade de ajuda valiosa prestadas à então permanência na Itália.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELLIENI, G.; BROTZU, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; ERNESTO, M.; MELFI, A.J.; PACCA, I.G.; PICCIRILLO, E.M.; STOLFA, D. (1983) Petrological and paleomagnetic data on the plateau basalt to rhyolite sequences of southern Paraná basin (Brazil). *An. Acad. Bras. ciênc.*, **55**:355-383.
- BOYNTON, W.V. (1984) Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. *In*: P. Henderson (Ed.) Rare earth element geochemistry. Elsevier, p.63-114.
- CASSETTA, B.; GIARETTA, A.; MEZZACASA, G. (1990) Determination of rare earth and other trace elements in rock samples by ICP - mass spectrometry: comparison with other techniques. *Atom. Spec.*, **11**:222-228.
- CORDANI, U.G. & HASUI, Y. (1968) Idades K-Ar de rochas alcalinas do primeiro planalto do Estado do Paraná. *In*: Congr. Bras. Geol., 23, Belo Horizonte. SBG, Resumos, p.149-153.
- DE LA ROCHE, H.; LETERRIER, J.; GRANDCLAUDE, P.; MARCHAL, M. (1980) A classification of volcanic and plutonic rocks using  $R_1R_2$  - diagram and major element analyses - its relationships with current nomenclature. *Chem. Geol.*, **29**:183-210.
- DE PAOLO, D.J. (1981) Trace elements and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **53**:189-202.
- GOMES, C.B. & CORDANI, U.G. (1965) Geocronologia do maciço alcalino de Itapirapuã (SP). *An. Acad. Bras. ciênc.*, **37**:497-501.
- ISSLER, R.S. & FREIRE, F.A. (1985) A diversidade dos granitos da região Sul do Brasil. *In*: Simp. Sul-Bras. Geol., 2, Florianópolis. SBG, p.89-101.
- LE BAS, M.J. (1977) Carbonatite-nephelinite volcanism. John Wiley & Sons, 347p.
- LE BAS, M.J. (1989) Nephelinitic and basanitic rocks. *J. Petrol.*, **30**:1299-1312.
- MIDDLEMOST, E.A.K. (1975) The basalt clan. *Earth-Sci. Rev.*, **11**:337-364.
- PETRINI, R.; CIVETTA, L.; PICCIRILLO, E.M.; BELLINI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J. (1987) Mantle heterogeneity and crustal contamination in the genesis of low-Ti continental flood basalts from Paraná plateau (Brazil): Sr-Nd isotope and geochemical evidence. *J. Petrol.*, **28**:701-726.
- RUBERTI, E. (1984) Petrologia do maciço alcalino do Banhadão, PR. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 248p.
- THORNTON, C.P. & TUTTLE, O.F. (1960) Chemistry of igneous rocks. 1. Differentiation index. *Amer. J. Sci.*, **258**:664-684.
- VASCONCELLOS, E.M.G. (1995) Petrologia e geoquímica de diques e *plugs* alcalinos da região do Vale do Ribeira, divisa dos Estados do Paraná e São Paulo. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 202p.
- WOOD, D.A.; JORON, J.L.; TREUIL, M.; NORRY, M.; TARNEY, J. (1979) Elemental and Sr isotope variations in basic lavas from Iceland and surrounding ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**:319-339.