

4 LITOGEOQUÍMICA

4.1 Introdução

As quarenta amostras de basalto enviadas para análise litogeoquímica foram selecionadas segundo critérios de campo e petrográficos. De acordo com estes critérios, somente amostras inalteradas a parcialmente alteradas, coletadas nas porções centrais dos diques, foram analisadas. Além disso, foram moídas apenas as frações da matriz das amostras porfíricas, uma vez que ela é a parte da rocha que mais se aproxima da composição original do magma. Outro problema relacionado à moagem e posterior análise das porções com fenocristais de amostras porfíricas é que isso acarreta em dispersão nos diagramas de variação (COX et al., 1979). Seguindo todos estes critérios, quarenta amostras foram enviadas para análises litogeoquímicas (óxidos e elementos traços, incluindo elementos terras raras). Os resultados foram obtidos pelo pacote 4litho no laboratório *Actlabs* (Canadá). Os dados litogeoquímicos e a descrição do método analítico utilizado encontram-se nos Anexos C e D, respectivamente.

Os dados geoquímicos produzidos incluem: 1) elementos maiores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 e a PF (perda ao fogo)), 2) elementos traços incompatíveis móveis (Ba, Rb e Sr), incompatíveis imóveis (Zr, Y e Nb), compatíveis (Ni, Cr, V, Sc), elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e U, Th, Hf e Pb (Tabela 4). Nesta dissertação, os elementos maiores foram expressos em percentagem de peso (%peso), enquanto que os elementos traços foram expressos em partes por milhão (ppm). A interpretação geoquímica foi baseada, fundamentalmente, na utilização de *softwares* adequados à discriminação de séries, classificação de rochas, cálculo da norma CIPW e interpretação petrogenética. Os métodos analíticos e valores de precisão e exatidão são apresentados no Anexo D.

Tabela 4 – Valores máximos, mínimos, médias, desvios-padrão e coeficientes de variação de óxidos e elementos dos diabásios do EDSM ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$ é ferro total sob a forma de ferro férrico; PF é a perda ao fogo e n é o número de amostras).

Amostra	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação	n
SiO_2	46,78	52,75	49,96	1,63	0,03	40
TiO_2	3,03	5,44	3,78	0,57	0,15	40
Al_2O_3	11,49	14,43	12,54	0,75	0,06	40
$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$	11,75	17,14	14,81	1,14	0,08	40
MnO	0,16	0,24	0,20	0,02	0,10	40
MgO	2,93	5,18	4,05	0,65	0,16	40
CaO	6,53	8,92	7,72	0,72	0,09	40
Na_2O	2,33	3,21	2,75	0,21	0,08	40
K_2O	1,28	2,33	1,79	0,31	0,17	40
P_2O_5	0,41	0,81	0,60	0,10	0,16	40
PF	0,33	4,04	1,42	0,78	0,55	40
Total	98,16	100,86	99,61	0,78	0,01	40
Ni	20,00	130,00	56,92	21,78	0,38	40
Cr	20,00	70,00	39,13	14,43	0,37	23
Sc	23,00	32,00	27,10	2,15	0,08	40
V	332,00	560,00	438,93	60,49	0,14	40
Ba	426,00	700,00	564,30	83,62	0,15	40
Sr	440,00	900,00	559,10	103,71	0,19	40
Rb	28,00	56,00	42,93	9,15	0,21	40
Y	26,00	47,00	38,58	6,15	0,16	40
Zr	157,00	331,00	233,55	44,12	0,19	40
Nb	16,00	30,00	23,85	3,61	0,15	40
La	27,50	199,00	45,16	25,95	0,57	40
Ce	60,10	310,00	95,24	37,83	0,40	40
Pr	8,37	29,60	12,69	3,32	0,26	40
Nd	32,10	87,50	46,89	9,36	0,20	40
Sm	7,10	13,60	10,18	1,50	0,15	40
Eu	2,45	3,91	3,23	0,33	0,10	40
Gd	6,10	10,90	9,08	1,29	0,14	40
Tb	1,00	1,80	1,51	0,22	0,15	40
Dy	5,30	10,10	8,16	1,27	0,16	40
Ho	1,00	1,80	1,50	0,23	0,16	40
Er	2,70	5,30	4,07	0,69	0,17	40
Tm	0,38	0,74	0,56	0,10	0,18	40
Yb	2,10	4,30	3,26	0,61	0,19	40
Lu	0,29	0,60	0,45	0,09	0,19	40
Pb	5,00	10,00	7,43	1,51	0,20	7
Th	2,40	8,90	4,22	1,25	0,30	40
U	0,60	1,60	1,08	0,28	0,26	40
Hf	3,50	9,00	6,44	1,24	0,19	40

O ferro de todas as amostras estudadas nesta dissertação de mestrado foi analisado como ferro total expresso sob a forma de ferro férrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$). Os valores de perda ao fogo (PF) podem ser indicativos do grau de alteração da rocha. Rochas com valores elevados de PF são, geralmente, mais alteradas do que aquelas com

valores mais baixos (VALENTE et. al., 2002). Os valores de perda ao fogo (PF) das amostras estudadas nesta dissertação de mestrado estão, em geral, abaixo de 2%peso (média $1,42 \pm 0,78\%$ peso) (Tabela 4). As amostras CB-NF-05, MA-NF-15, AR-NF-07d, AR-NF-07b, AR-NF-04c e MA-NF-14 apresentam valores de perda ao fogo maiores que 2%peso (2,2; 2,43; 2,56; 3,13; 3,5 e 4,04 respectivamente) (Anexo C). As amostras AR-NF-07b, IG-NF-02, MA-NF-07, CB-NF-07b, CB-NF-08b, CB-NF-01, CB-NF-05, MA-NF-16, CB-NF-06 e MA-NF-12 apresentam totais dos óxidos iguais a 98,54%peso, 98,57%peso, 98,58%peso, 98,59%peso, 98,66%peso, 98,72%peso, 98,79%peso, 98,88%peso, 98,89%peso, 98,9%peso e 98,96%peso respectivamente. Estas somas estão fora do intervalo (entre 99 e 101% peso) geralmente considerado satisfatório para análises geoquímicas de rocha total. Mesmo assim, estas amostras foram utilizadas neste trabalho, muito embora atenção especial tenha sido dada a elas no tocante à detecção de possíveis discrepâncias.

O cálculo de coeficientes de variação (isto é, o desvio padrão dividido pela média) foi feito para se ter uma estimativa da qualidade das análises (Tabela 4). Valores elevados de coeficientes de variação podem indicar:

- 1) Erro analítico (isso pode ser testado com dados de precisão e exatidão; Anexo D);
- 2) Alteração (isso pode ser testado pela checagem dos valores de PF e pelas variações dos elementos traços incompatíveis imóveis; p. ex. Y, Zr e Nb);
- 3) Existência de mais que uma suíte magmática.

4.2 Discriminação de séries e classificações

As quarenta amostras de diabásio estudadas neste mestrado caracterizam uma série transicional, ou seja, plotam próximas à curva divisória entre os campos das séries alcalina e subalcalina (Figura 39). Estas amostras constituem uma série toleítica (Figura 40). A afinidade toleítica é corroborada pela presença de hiperstênio normativo (e ausência de nefelina) na norma CIPW em todas as amostras (Tabela 5).

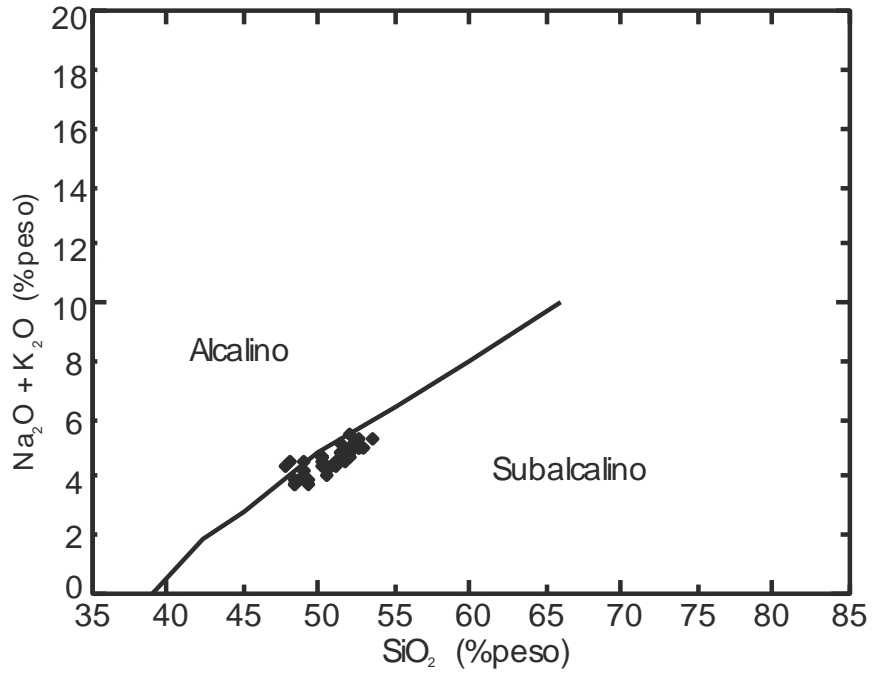


Figura 39 - Diagrama TAS (Total de Álcis versus Sílica) de discriminação de séries (IRVINE & BARAGAR, 1971) para os diabásios estudados. Dados recalculados para 100% em base anídrica.

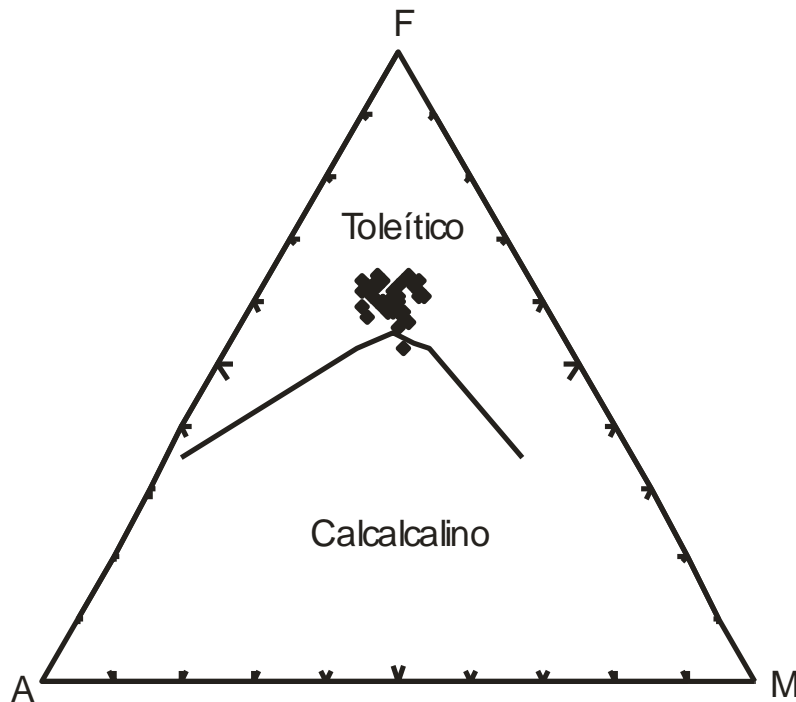


Figura 40 - Diagrama AFM de discriminação de séries toleítica e calcalalina (IRVINE & BARAGAR, 1971) para os diabásios estudados. A = $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; F = $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$; M = MgO (em % peso). Dados recalculados para 100% em base anídrica.

Tabela 5 - Valores máximos, mínimos, médias e desvios-padrão da norma CIPW. Todos os valores são expressos em %peso. Os minerais normativos são os seguintes: Q=quartzo, Hy=hiperstênio, Ol=olivina, Ne=nefelina, Or=ortoclásio, Ab=albita, An=anortita, Di=diopísídeo, Mt=magnetita, Il=ilmenita e Ap=apatita.

Amostra	Q	Hy	Ol	Ne	Or	Ab	An	Di	Mt	Il	Ap	Total
Mínimo	0,22	12,02	0	0	7,91	20,58	11,81	12,13	2,63	5,96	1,03	100,20
Máximo	6,97	20,94	0	0	14,3	28,00	22,99	20,09	3,86	10,69	1,98	100,25
Média	4,13	16,16	0	0	10,92	24,00	17,15	15,61	3,32	7,40	1,46	100,22
Desvio-padrão	1,84	2,11	0	0	1,88	1,77	2,57	1,91	0,26	1,12	0,24	0,01

Todas as amostras analisadas são classificadas, com base na norma CIPW, como quartzo-toleítos. As concentrações de hiperstênio normativo chegam a 20,94%peso, com valor médio de $16,16 \pm 2,11$ %peso (Tabela 5). Já os teores de quartzo normativo variam entre 0,22%peso e 6,97%peso ($4,13 \pm 1,84$ %peso).

A classificação com base na composição química, feita num diagrama TAS (LEMAITRE, 1989), mostra que os diques mapeados durante essa dissertação de mestrado são classificados como basaltos, traqui-basaltos, andesito-basaltos e traqui-andesito basálticos (Figura 41).

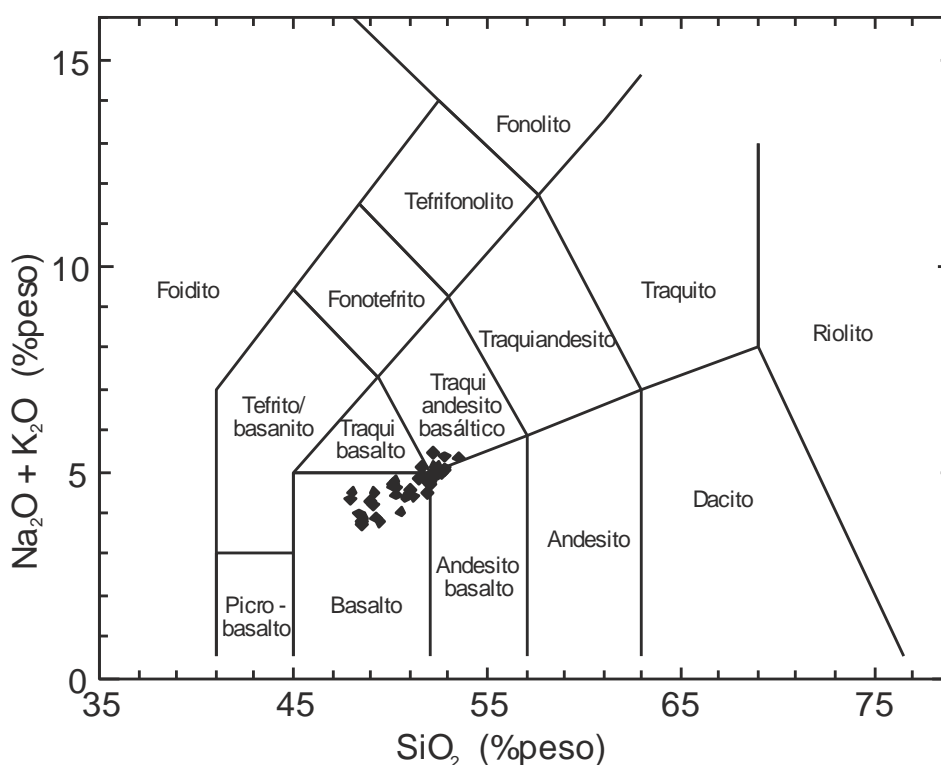


Figura 41 - Diagrama de classificação de rochas (LEMAITRE, 1989) para as amostras estudadas. Dados recalculados para 100% em base anídrica.

Como os álcalis são elementos relativamente móveis durante a atuação de processos secundários (ação intempérica e/ou hidrotermal), outros dois diagramas de classificação de rochas foram utilizados (Figuras 42A e 42B). Estes diagramas se baseiam em elementos considerados imóveis, tais como Zr, Nb, Y e TiO_2 (WINCHESTER & FLOYD, 1977). Nestes diagramas, as amostras também foram classificadas como basaltos e andesitos. O caráter transicional destas amostras também pode ser observado na Figura 42A.

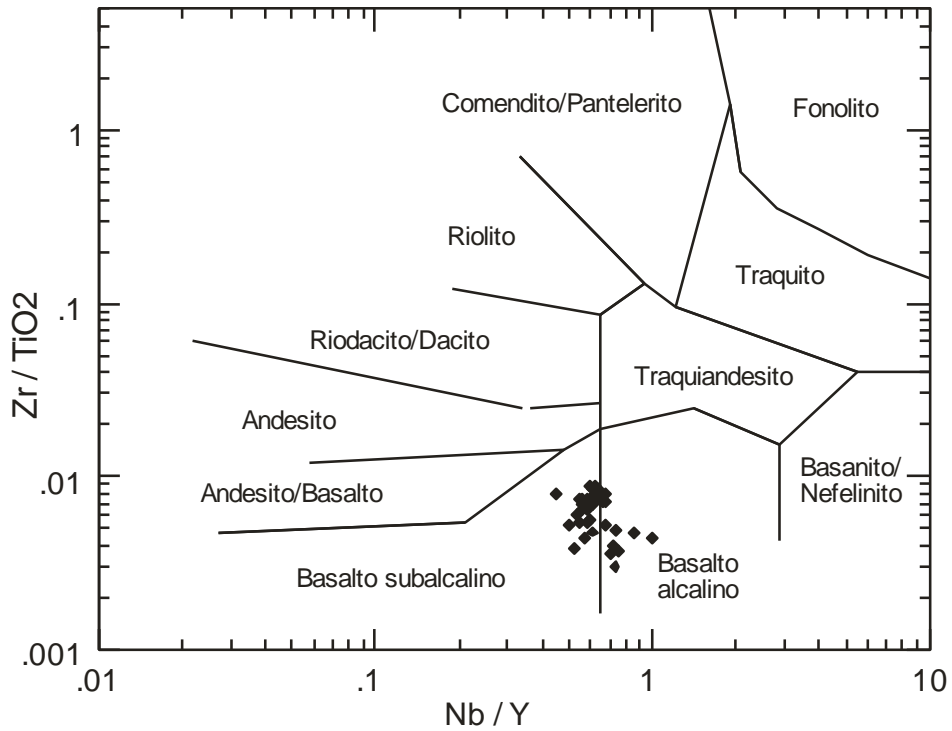
Com base nos critérios apresentados na literatura ($2\% \text{TiO}_2 < 2,00\% \text{TiO}_2$, $310 < \text{Ti/Y} < 310$; BELLINI et al., 1984; HERGT et al., 1991) as amostras foram classificadas como pertencentes a uma suíte de alto TiO_2 ($3,03\% \text{TiO}_2 < \text{TiO}_2 < 5,44\% \text{TiO}_2$ e $429 < \text{Ti/Y} < 1255$; Anexo C).

4.3 Discriminação dos processos evolutivos

A discriminação do processo evolutivo associados a presente suíte foi feita com base na análise regressiva pelos métodos dos mínimos quadrados. (Anexo E). Vale ressaltar que, a princípio, todas as amostras foram incluídas em uma única suíte de alto TiO_2 , à exceção da amostras IG-NF-02, cuja razão La/Yb (60,3) é muito maior que a média da suíte (12,8).

Diagramas de variação para MgO foram elaborados para elementos maiores (Figura 43), elementos traços incompatíveis móveis (Ba, Rb e Sr), incompatíveis imóveis (Zr, Y e Nb) e compatíveis Ni, Cr, Sc e V (Figura 44). Funções lineares e polinomiais foram calculadas e suas respectivas curvas e equações inseridas nos diagramas. Os valores dos quadrados dos coeficientes de correlação de Pearson também foram calculados, tanto para as funções lineares ($(R^2)_L$) quanto para as funções polinomiais ($(R^2)_P$), bem como seus respectivos níveis de significância (NS_L e NS_P) para um total de amostras ($n=40$), tomando-se como grau de liberdade o valor de $n - 1$. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

A)



B)

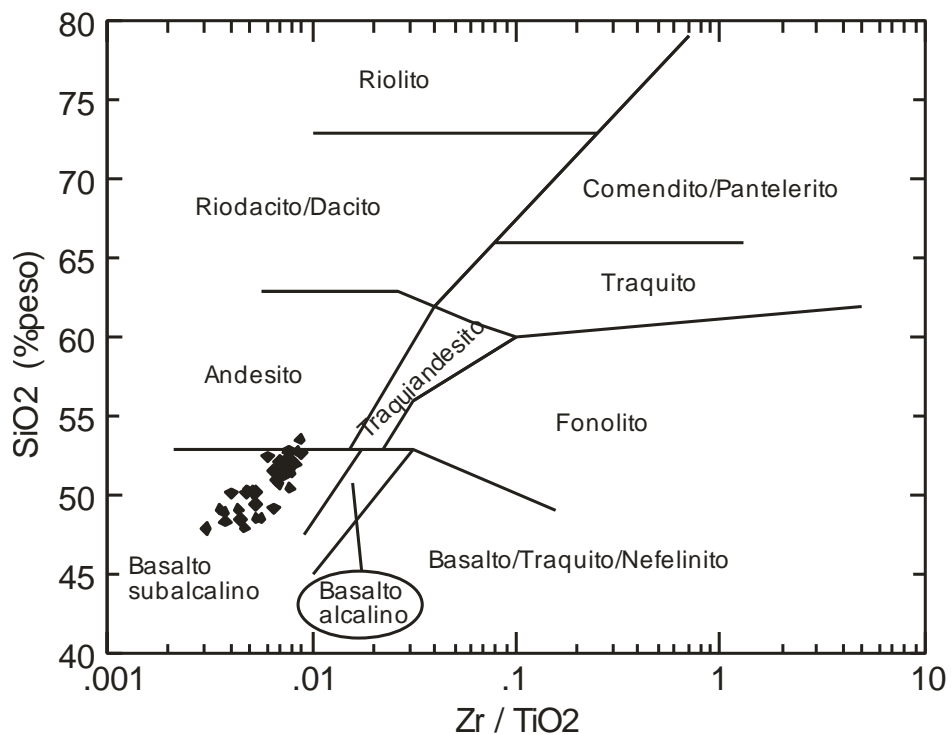


Figura 42 - Diagramas de classificação de rochas para as amostras estudadas (WINCHESTER & FLOYD, 1977). (a) - Nb/Y versus Zr/TiO_2 ; (b) - Zr/TiO_2 versus SiO_2 .

Os valores de níveis de significância obtidos para correlações lineares e polinomiais (acima de 95%) são praticamente idênticos para a maioria dos óxidos e elementos. Nestes casos, os valores de níveis de significância para as correlações polinomiais não têm significado petrogenético mas decorrem do fato de que as mesmas são funções lineares elevadas ao quadrado. Ou seja, quanto maior a potência da função no espaço xy maior o seu R^2 . Assim, nos casos em que as funções lineares já apresentam níveis de significância superiores a 95%, como no caso apresentado na Tabela 6, os valores referentes às funções polinomiais (de segundo grau ou superiores) não devem ser consideradas.

Tabela 6 – Valores dos quadrados de coeficientes de correlação de Pearson (R^2) e níveis de significância (NS) para os basaltos da área estudada. $(R^2)_L$ = coeficiente de correlação linear, $(R^2)_P$ = coeficiente de correlação polinomial, NS_L = nível de significância para a correlação linear e NS_P = nível de significância para a correlação polinomial. Elementos, óxidos e valores em vermelho estão relacionados à dispersão e não têm significado petrogenético.

Elemento	$(R^2)_L$	NS_L	$(R^2)_P$	NS_P
SiO ₂	0,65	>99,9%	0,66	>99,9%
TiO ₂	0,13	95 - 99%	0,13	95 - 99%
Al ₂ O ₃	0,09	95 - 99%	0,15	95 - 99%
Fe ₂ O ₃ [†]	0,00	<80%	0,04	<80%
CaO	0,87	>99,9%	0,87	>99,9%
Na ₂ O	0,34	>99,9%	0,39	>99,9%
K ₂ O	0,80	>99,9%	0,81	>99,9%
P ₂ O ₅	0,07	90 - 95%	0,09	90 - 95%
Ni	0,42	>99,9%	0,42	>99,9%
Cr	0,33	>99,9%	0,41	>99,9%
Rb	0,79	>99,9%	0,79	>99,9%
Ba	0,69	>99,9%	0,7	>99,9%
Sr	0,30	>99,9%	0,35	>99,9%
Y	0,61	>99,9%	0,65	>99,9%
Zr	0,49	>99,9%	0,49	>99,9%
Nb	0,53	>99,9%	0,55	>99,9%
Sc	0,18	99 - 99,9%	0,33	>99,9%
V	0,30	>99,9%	0,33	>99,9%

Isto claro, a análise estatística indica que é possível que todas as amostras pertençam a uma única suíte que teria evoluído por cristalização fracionada sem assimilação concomitante ou por AFC (isto é, AFC, *Assimilation and Fractional Crystallisation*, DEPAOLO, 1981) sem mudanças de assembleia fracionante, haja vista a ausência de hiatos composicionais (Figuras 43 e 44), bem como aos níveis de significância obtidos para correlações lineares, tendo havido dispersão apenas para Fe_2O_3 ^t e P_2O_5 (Tabela 6).

Com base nos diagramas de variação para óxidos, elementos traços (Figuras 43 e 44), além dos valores de coeficientes de partição de elementos traços (K_d) (ROLLINSON, 1993) foi possível sugerir a seguinte assembleia fracionante:

- a) Olivina (associada ao comportamento incompatível de SiO_2 aliada a compatibilidade de Ni; $K_{d_{Ni}}=5,9-29$);
- b) Augita (associada ao comportamento compatível de CaO; Cr, Sc e V; $K_{d_{Cr}}=34$; $K_{d_{Sc}}=1,7-3,2$; $K_{d_V}=1,35$);
- c) Plagioclásio (associada ao comportamento compatível de CaO e; $K_{d_Sr}=1,83$); e
- d) Ti-magnetita e/ou ilmenita (associada ao comportamento compatível de Ti, Cr e V; $K_{d_{Ti}}=7,5$; $K_{d_{Cr}}=153$; $K_{d_V}=26$).

As fases fracionantes, em equilíbrio com líquidos basálticos, identificadas na petrografia (Capítulo 3 PETROGRAFIA) são as mesmas sugeridas pela análise dos diagramas de variação (Figuras 43 e 44) com exceção da Ti-magnetita e/ou ilmenita. A ausência de óxidos de Fe-Ti na assembleia de fenocristais (Capítulo 3 PETROGRAFIA) pode ser explicada pela decantação destas fases em câmara magmática como resultado de sua elevada densidade ($\sim 4,7-5,2 \text{ g/cm}^3$) comparativamente à densidade média de líquidos basálticos (p.ex.: $2,60 \text{ g/cm}^3$ para fusões de basaltos toleíticos de *Columbia River* a 1250°C ; MURASE & MCBIRNEY, 1973). Desta forma, a assembleia fracionante utilizada para as modelagens litogeoquímicas foi estimada (em %vol.) em 10% de olivina, 35% de augita, 50% de plagioclásio e 5% de Ti-magnetita e/ou ilmenita.

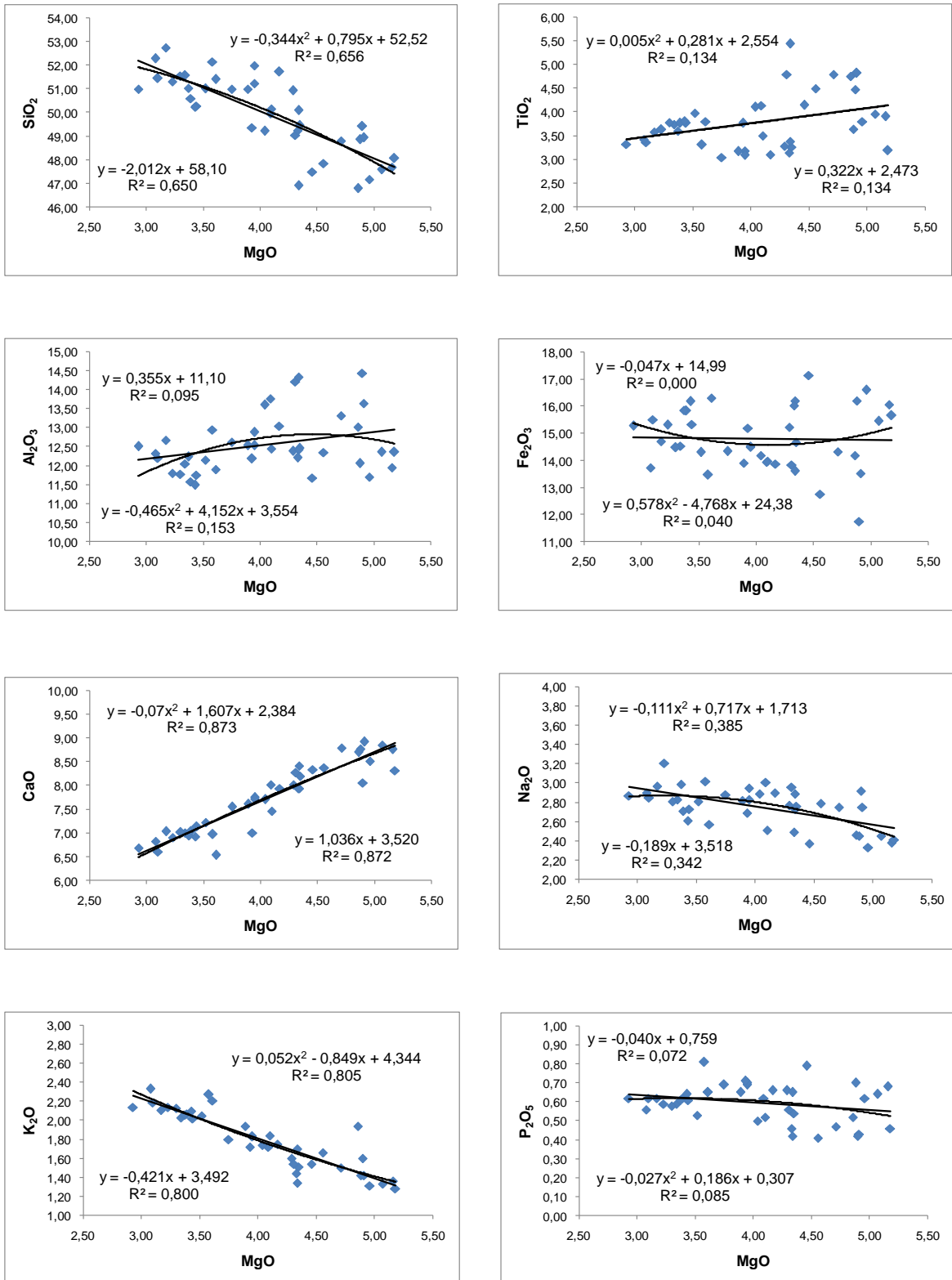


Figura 43 - Diagramas de variação para elementos maiores para os diabásios da área estudada. As curvas lineares e polinomiais, suas respectivas equações e quadrados dos coeficientes de correlação (R^2) são mostrados no diagrama.

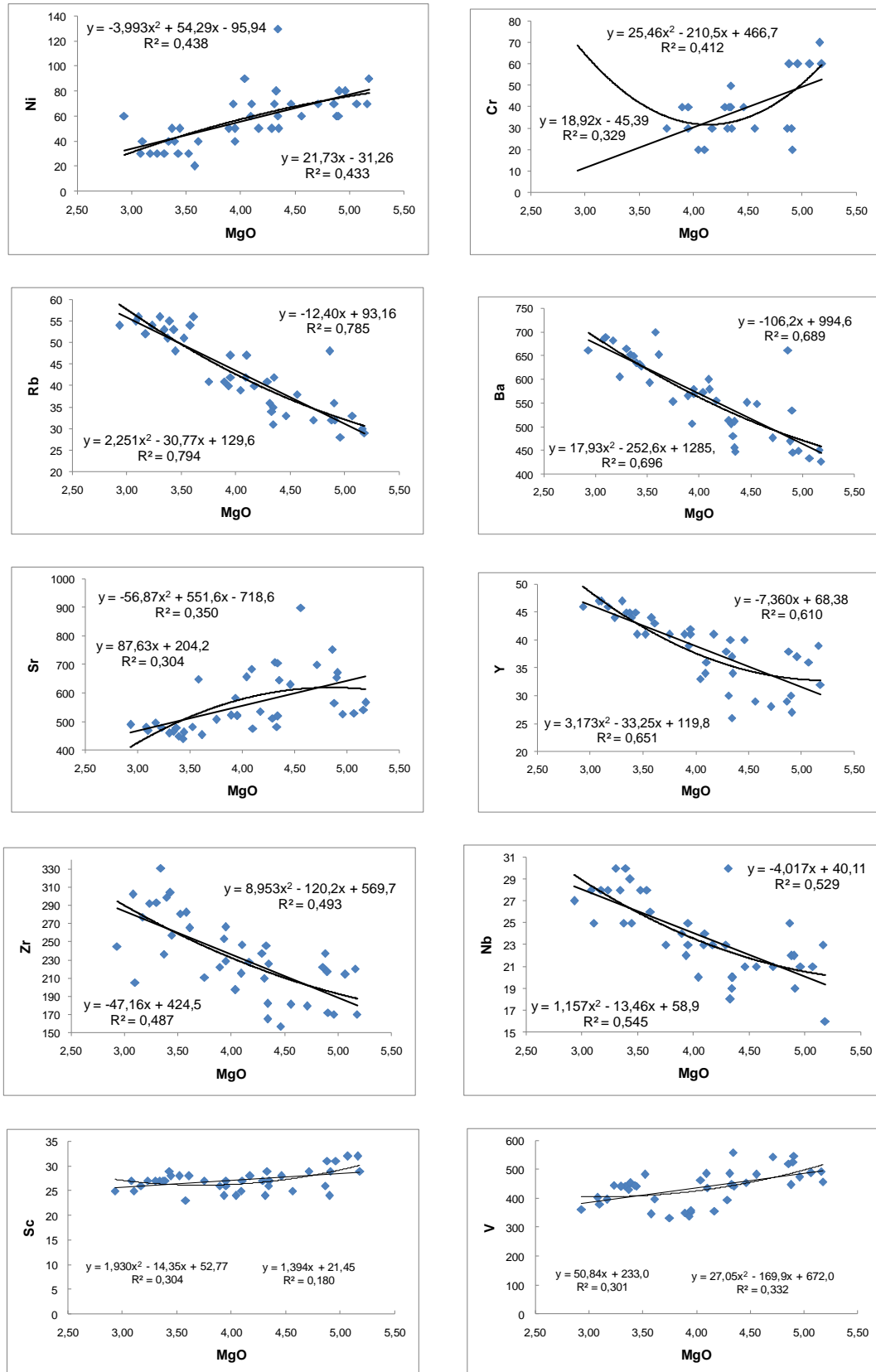


Figura 44 – Diagramas de variação para elementos traços para os diabásios da área estudada. As curvas lineares e polinomiais, suas respectivas equações e quadrados dos coeficientes de correlação (R^2) são mostrados no diagrama.

4.4 Modelagem dos processos evolutivos

A hipótese de que todas as amostras pertençam a uma única suíte e que esta tenha evoluído por cristalização fracionada sem assimilação concomitante foi testada por modelagem utilizando-se a equação de Rayleigh. A equação de fracionamento de Rayleigh (WOOD & FRASER, 1976) pode ser expressa, na sua forma simplificada, por:

$$C_L/C_O = F^{(D-1)} \quad (\text{equação 1}), \text{ onde:}$$

C_L = concentração do elemento traço no líquido evoluído;

C_O = concentração do elemento traço no líquido primário ou parental;

F = quantidade de líquido remanescente (sendo $1-F$, portanto, a quantidade de cristalização fracionada), e

D = coeficiente de partição total, sendo $D = \sum_{i=1}^n W_i \cdot Kd_i$, onde W é a proporção de fracionamento da fase i e Kd_i é o coeficiente de partição cristal/líquido para líquidos (basálticos) da fase i .

A assembleia fracionante utilizada nesta modelagem foi a mesma descrita na seção 4.3.

A modelagem para o processo evolutivo envolvendo cristalização fracionada para a presente suíte foi feita para cinco elementos traços incompatíveis imóveis, quais sejam: Nb, La, Zr, Ti e Y. O valor de Kd utilizado para cada elemento nas distintas fases minerais em equilíbrio com líquido basáltico foi retirado de Rollinson (1993) e serão apresentados na tabela a seguir (Tabela 7). As amostras representativas dos líquidos parental (com maiores teores de MgO, Ni e Cr e menores teores de SiO_2) e evoluído (com menores teores de MgO, Ni e Cr e maiores teores de SiO_2) utilizados para a modelagem desta suíte foram MA-NF-02 e MA-NF-16, respectivamente.

Tabela 7 - Valores de Kd para Nb, La, Zr, Ti e Y em diferentes fases minerais.

Kd	Olivina	Clinopiroxênio	Plagioclásio	Óxido de Fe-Ti
Nb	0,01	0,005	0,01	0,4
La	0,0067	0,056	0,1477	1,5
Zr	0,012	0,1	0,048	0,1
Ti	0,02	0,4	0,04	7,5
Y	0,01	0,9	0,03	0,2

Os resultados dos modelos de cristalização fracionada (Tabela 8) mostram que os teores de Nb, La, Zr, Ti e Y medidos são iguais aos teores modelados quando os valores de cristalização fracionada são 42%, 36%, 33%, 13% e 44%, respectivamente.

Tabela 8 - Resultados dos testes de modelagem de cristalização fracionada, mostrando as concentrações de dos elementos traços incompatíveis no líquido mais evoluído medido ($C_L^{(medido)}$) (amostra MA-NF-16), no líquido mais evoluído modelo ($C_L^{(modelo)}$) e a quantidade (%) de cristalização fracionada.

Elemento	$C_L^{(medido)}$	$C_L^{(modelo)}$	%
Nb	27	27	42
La	45,4	45,2	36
Zr	245	247	33
Ti	19861	20340	13
Y	46	46	44

A modelagem geoquímica para o processo de cristalização fracionada sem assimilação concomitante mostra que as variações dos teores dos elementos traços selecionados não podem ser explicados pela mesma quantidade de cristalização fracionada. Desta forma, este processo evolutivo não se aplica à suíte estudada.

Alternativamente, o processo de cristalização fracionada com assimilação concomitante (AFC) foi testado para a suíte em questão. A equação de AFC (DEPAOLO, 1981) pode ser expressa, na sua forma simplificada, por:

$C_L^c/C_L^u = (r/(r-1+D)) \cdot (C_c/C_L^u \cdot (1-f)) + f$ (equação 2), onde:

C_L^c = concentração do elemento traço no líquido contaminado;

C_L^u = concentração de elemento traço no líquido parental;

C_c = concentração do elemento traço no líquido contaminante;

r = taxa de assimilação e cristalização;

D = coeficiente de partição total, sendo $D = \sum_{i=1}^n W_i \cdot Kd_i$, onde W é a proporção de fracionamento da fase i e Kd_i é o coeficiente de partição cristal/líquido para líquidos (basálticos) da fase i ; e

$f = F-1(R-1+D)/(r-1)$; onde F é a fração de líquido residual e D é o coeficiente de partição total.

A modelagem para o processo evolutivo envolvendo AFC para a presente suíte foi feita para os mesmos cinco elementos traços incompatíveis imóveis utilizados na modelagem para cristalização fracionada, quais sejam: Nb, La, Zr, Ti, Y. Os valores de Kd utilizados para cada elemento nas distintas fases minerais em equilíbrio com líquido basáltico foi retirado de Rollinson (1993) (Tabela 7), sendo os mesmos utilizados para a modelagem de cristalização fracionada discutida anteriormente. Valores de $r=0,3$ foram utilizados na modelagem para um contaminante representativo da crosta superior, com base nos critérios de Taylor (1980). As concentrações (em ppm) de Nb, La, Zr, Ti e Y utilizados na modelagem para representar um contaminante da crosta superior foram 25, 30, 240, 3597 e 22, respectivamente (TAYLOR & MCLENNAN; 1985). As amostras MA-NF-02 e MA-NF-16 foram consideradas representativas dos líquidos menos e mais contaminados, respectivamente, à semelhança do exposto na modelagem do processo de cristalização fracionada.

Os resultados dos modelos de AFC (Tabela 9) mostram que para os teores dos elementos traços medidos serem iguais aos modelados, o líquido basáltico deve ser submetido a diferentes taxas de cristalização fracionada com assimilação concomitante. Os valores de AFC que aparecem na Tabela 9 são uma simplificação. Na verdade, eles representam valores de F . Assim, por exemplo, no caso do elemento Nb, seria necessário 30% de cristalização fracionada e assimilação concomitante de uma rocha encaixante com teores de Nb compilados de Taylor &

McLennan (1985), em câmara magmática localizada na crosta continental superior ($r=0,3$; TAYLOR, 1985) para explicar as variações dos teores deste elemento entre os líquidos parental e mais evoluído da série toleítica estudada. As variações dos valores de AFC são em muito superiores aos valores de precisão e exatidão para estes elementos (Anexo D).

Tabela 9 - Resultados dos testes de modelagem de AFC, mostrando as concentrações de dos elementos traços incompatíveis no líquido contaminado medido (C_L^c (medido)) (amostra MA-NF-16), no líquido contaminado modelo (C_L^c (modelo)) e a quantidade (%) de cristalização fracionada com assimilação concomitante.

Elemento	C_L^c (Medido)	C_L^c (modelo)	AFC (%)
Nb	27	27	70
La	45,4	46,2	70
Zr	245	242	78
Ti	19861	20391	78
Y	46	45	59

As concentrações dos elementos traços modelados para diferentes quantidades de cristalização fracionada com assimilação concomitante permitiram a construção de diagramas com a curva para esse processo evolutivo. As amostras estudadas nesta dissertação e a curvas para AFC estão plotadas nos diagramas abaixo (Figuras 45 e 46).

As Figuras 45 e 46 mostram que o *trend* gerado pelas amostras coincide apenas parcialmente com a curva modelada para AFC. Mais uma vez, o modelo mostra que as variações dos teores dos elementos traços incompatíveis da presente suíte não podem ser explicados pelo processo de cristalização fracionada concomitantemente à assimilação, à semelhança do concluído em relação à cristalização fracionada sem assimilação concomitante. Logo, conclui-se que os diabásios da suíte de alto-TiO₂ estudada não constituem uma única suíte. Esta hipótese será testada a seguir.

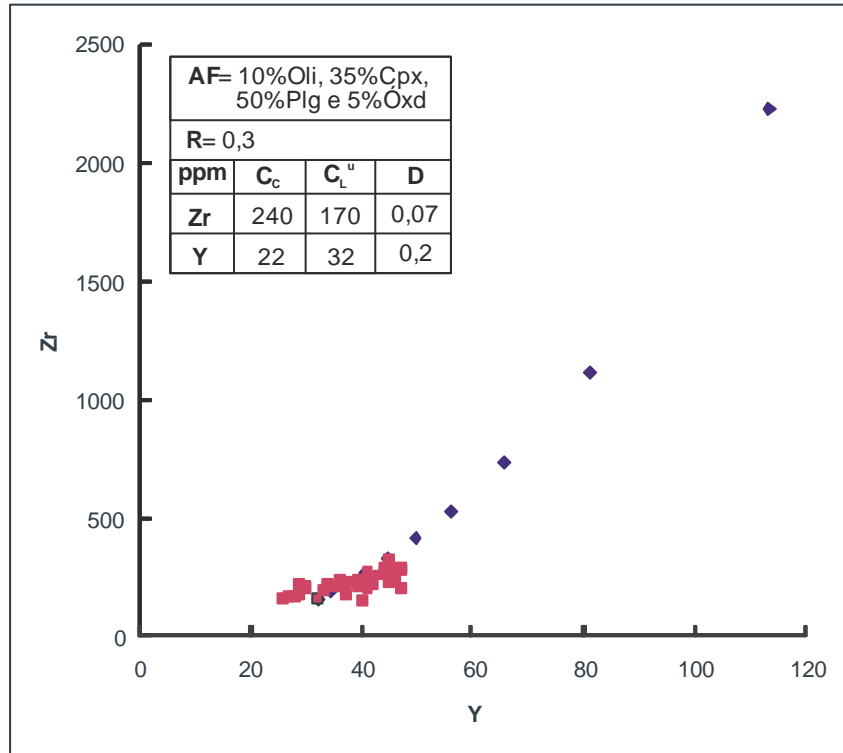


Figura 45 - Diagrama Y versus Zr com curva de AFC (losangos) a intervalos de 0,10F e diabásios da área de estudo (quadrados). *Insert:* Dados do modelo, onde AF= Assembleia Fracionante, Oli= Olivina, Cpx= clinopiroxênio, Plg= Plagioclásio e Óxd= Óxidos.

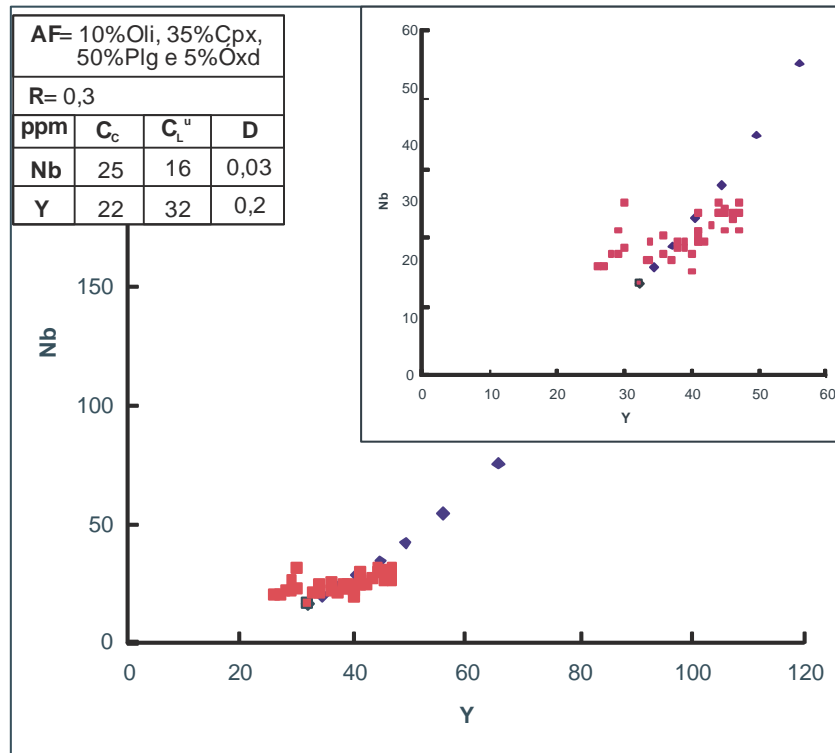


Figura 46 - Diagrama Y versus Nb com curva de AFC (losangos) a intervalos de 0,10F e diabásios da área de estudo (quadrados). *Insert:* Detalhe do diagrama para $0,3 < F < 1,0$ e dados do modelo, onde AF= Assembleia Fracionante, Oli= Olivina, Cpx= clinopiroxênio, Plg= Plagioclásio e Óxd= Óxidos.

4.5 Discriminação das suítes de alto TiO_2

Nas seções anteriores, testes de modelagem geoquímica demonstraram que as amostras de diabásios de alto TiO_2 da área de estudo não são cogenéticas por processos evolutivos envolvendo cristalização fracionada, com ou sem assimilação concomitante. A ausência de hiato composicional (Figuras 43 e 44) também exclui a possibilidade de uma relação por mistura magmática ou assimilação sem cristalização fracionada. Deste modo, o mais provável é que os diabásios de alto TiO_2 da área de estudo estejam relacionados a mais de uma suíte magmática.

A Figura 47 apresenta as amostras de diabásio da área de estudo plotadas num diagrama de MgO versus La/Yb , à exceção da amostra IG-NF-02 ($\text{La/Yb} \sim 60$).

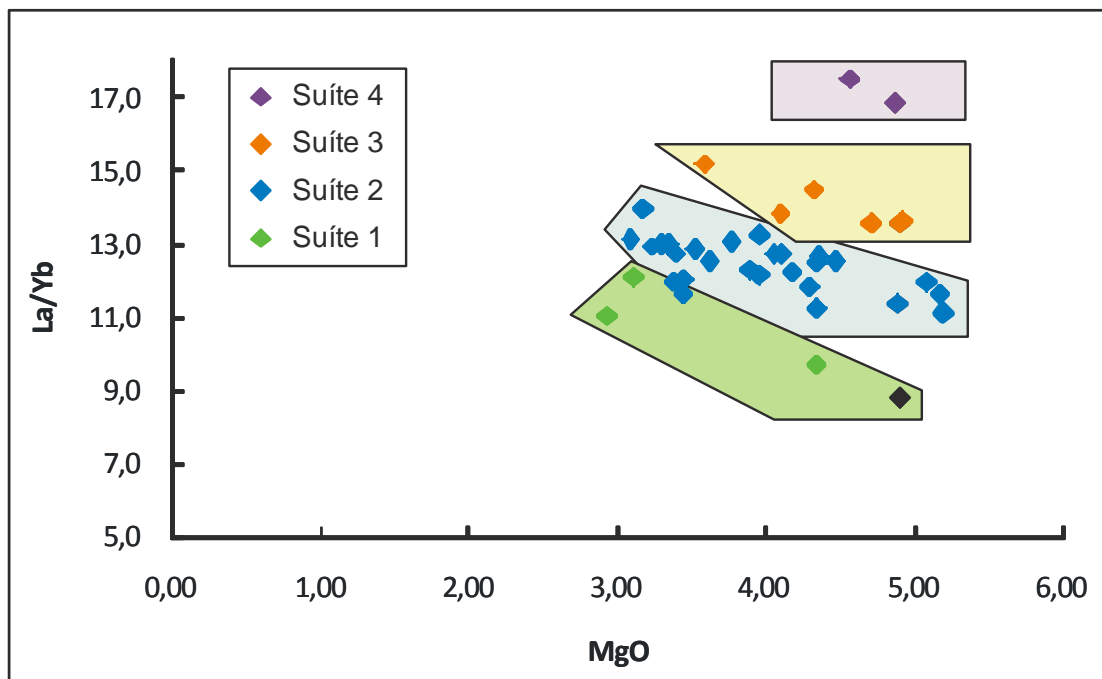


Figura 47 - Amostras de diabásio da área de estudo plotadas no diagrama MgO x La/Yb . As áreas coloridas representam possíveis suítes de alto TiO_2 . A amostra IG-NF-02 não está plotada no diagrama. O losango preto representa uma composição calculada.

O diagrama mostra uma ampla variação de razões La/Yb para valores muito semelhantes de MgO , o que indica a não co-geneticidade de todos os diabásios estudados. Foram discriminadas, tentativamente, quatro suítes, sendo uma quinta

suíte constituída por apenas uma amostra (IG-NF-02; La/Yb~60) não representada no diagrama da Figura 47.

O diagrama mostra que amostras com MgO~5%peso têm valores de razões La/Yb entre aproximadamente 11 e 17 (suítes 2, 3 e 4). Esse grupo de amostras também não pode ser cogenético, por processos envolvendo cristalização fracionada, com aquelas mais evoluídas (MgO~4%peso), porém com razão La/Yb<11. Assim, a análise do diagrama indica a possível existência de uma suíte de diabásios com razões La/Yb<11 desassociada daquelas com razões La/Yb>11. Nas suítes 2, 3 e 4, três amostras com MgO~5%peso, ou seja, com o mesmo grau de evolução, têm distintos valores de La/Yb. Amostras com teor semelhante de MgO, no entanto, não existem para o grupo de diabásios com La/Yb<11 (suíte 1). Por isso, o método de regressão pelos mínimos quadrados foi utilizado para calcular a razão La/Yb de uma amostra com aproximadamente este mesmo teor de MgO para esta suíte (Tabela 10).

Tabela 10 - Tabela com valores de MgO e razões La/Yb para as amostras com mesmo grau de evolução (isto é, valores de MgO com diferenças menores que aquelas referentes à precisão e exatidão; Anexo D) para cinco diferentes suítes de alto TiO₂ na área de estudo. A composição da amostra da suíte 1 foi calculada por regressão pelo método dos mínimos quadrados.

Suíte	MgO (%peso)	La/Yb
1	4,90	8,8
2	4,88	11,4
3	4,90	13,5
4	4,86	16,9
5	4,96	60,0

Com base nos critérios expostos, é possível propor a existência de cinco distintas suítes de alto TiO₂ na área de estudo, sendo uma representada por apenas uma amostra (IG-NF-02), cujo valor de razão La/Yb (~60) é muito mais elevado que aqueles encontrados nas outras suítes. A Tabela 11 lista as amostras destas cinco suítes e seus respectivos valores de MgO, TiO₂ e La/Yb. A escassez de amostras nas suítes 1, 3, 4 e 5 impede a avaliação de processos evolutivos. Possíveis processos evolutivos para a suíte 2 serão discutidos no próximo capítulo desta dissertação.

Tabela 11 - Listagem das amostras das cinco suítes de alto-TiO₂ discriminadas na área de estudo, e seus respectivos valores de MgO, TiO₂ e La/Yb.

Suíte 1	MgO	TiO₂	La/Yb	Suíte 2	MgO	TiO₂	La/Yb
MA-NF-15	4,33	3,13	9,7	CB-NF-02B	3,44	3,77	12
CB-NF-09	3,1	3,36	12,1	MA-NF-22B	3,43	3,82	11,6
MA-NF-16	2,93	3,31	11,1	CB-NF-08B	3,39	3,76	12,7
				CB-NF-14B	3,37	3,6	12
Suíte 2	MgO	TiO₂	La/Yb	CB-NF-06	3,34	3,74	13
MA-NF-02	5,18	3,19	11,1	CB-NF-07B	3,3	3,78	13
IG-NF-01	5,16	3,91	11,6	AR-NF-05B	3,23	3,63	12,9
IG-NF-05	5,07	3,95	12	CB-NF-04	3,17	3,57	13,9
IG-NF-03	4,88	3,64	11,4	MA-NF-01B	3,08	3,42	13,1
IG-NF-04	4,46	4,14	12,5				
AR-NF-04C	4,35	3,26	12,6	Suíte 3	MgO	TiO₂	La/Yb
MA-NF-04	4,34	3,38	11,2	MA-NF-10	4,91	4,82	13,6
MA-NF-19	4,34	5,44	12,5	MA-NF-18	4,9	4,47	13,5
CB-NF-10	4,29	3,28	11,8	MA-NF-09	4,71	4,79	13,6
MA-NF-03B	4,17	3,1	12,2	CB-NF-17	4,31	4,79	14,5
CB-NF-05	4,1	3,5	12,7	CB-NF-16	4,09	4,13	13,8
MA-NF-17	4,04	4,1	12,7	MA-NF-11	3,58	3,31	15,2
MA-NF-05B	3,95	3,09	12,1				
CB-NF-03	3,95	3,17	13,2	Suíte 4	MgO	TiO₂	La/Yb
MA-NF-14B	3,93	3,77	12,2	AR-NF-07D	4,86	4,75	16,9
MA-NF-07	3,89	3,17	12,3	AR-NF-07B	4,56	4,49	17,5
CB-NF-01	3,75	3,03	13				
MA-NF-13B	3,61	3,8	12,5	Suíte 5	MgO	TiO₂	La/Yb
MA-NF-12	3,52	3,98	12,9	IG-NF-02	4,96	3,8	60,3

5 DISCRIMINAÇÃO DE FONTES E PROCESSOS EVOLUTIVOS

5.1 Discriminação dos processos evolutivos da suíte 2

Cinco suítes foram discriminadas com base nos teores de MgO e razão La/Yb das amostras da área de estudo. Destas, apenas a suíte 2 têm quantidade mínima de amostras para avaliação de processos evolutivos.

A metodologia utilizada para discriminar os processos evolutivos da suíte 2 foi a mesma aplicada no grupo constituído por todas as amostras (Capítulo 4 LITOGEOQUÍMICA). Portanto, diagramas de variação, tendo MgO como índice de diferenciação, foram feitos para elementos maiores (Figura 48), elementos traços incompatíveis móveis (Ba, Rb e Sr), incompatíveis imóveis (Zr, Y e Nb) e compatíveis Ni, Cr, Sc e V (Figura 49). As funções lineares e polinomiais e suas respectivas curvas estão inseridas nos diagramas. Os valores dos quadrados dos coeficientes de correlação de Pearson e seus níveis de significância foram calculados para um total de 28 amostras e estão na Tabela 12.

Os níveis de significância obtidos para correlações lineares (NS_L) foram satisfatórios (>95%) para a maioria dos elementos. Entretanto, houve dispersão para Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , e V. A ausência de um hiato composicional associado aos níveis de significância obtidos para curvas lineares permitiu concluir que a suíte 2 evoluiu por cristalização fracionada ou AFC sem mudança na assembleia fracionante.

O comportamento incompatível de SiO_2 (Figura 48), associado ao comportamento compatível de Ni (Figura 49) indica a presença de olivina na assembleia fracionante, o que é corroborado pela petrografia (Capítulo 3 PETROGRAFIA). O fracionamento de clinopiroxênio pode ser sugerido pelo comportamento compatível de CaO (Figura 48), Cr e Sc (Figura 49). Já o comportamento compatível de CaO (Figura 48) e Sr (Figura 49) podem indicar fracionamento de plagioclásio. Com base na interpretação dos diagramas de variação, a assembleia fracionante da suíte 2 seria composta por olivina, clinopiroxênio e plagioclásio. Estas fases ocorrem como fenocristais na proporção

13:28:59, respectivamente, conforme dados obtidos pela petrografia (Capítulo 3 PETROGRAFIA).

Tabela 12 - Valores dos quadrados de coeficientes de correlação de Pearson (R^2) e níveis de significância (NS) para os basaltos da suíte 2. $(R^2)_L$ = coeficiente de correlação linear, $(R^2)_P$ = coeficiente de correlação polinomial, NS_L = nível de significância para a correlação linear e NS_P = nível de significância para a correlação polinomial. Elementos, óxidos e valores em vermelho estão relacionados à dispersão e não têm significado petrogenético.

Elemento	$(R^2)_L$	NS_L	$(R^2)_P$	NS_P
SiO ₂	0,61	>99,9%	0,61	>99,9%
TiO ₂	0	<80%	0	<80%
Al ₂ O ₃	0,05	<80%	0,20	95-99%
Fe ₂ O _{3t}	0,08	80-90%	0,13	90-95%
CaO	0,86	>99,9%	0,86	>99,9%
Na ₂ O	0,46	>99,9%	0,49	>99,9%
K ₂ O	0,90	>99,9%	0,90	>99,9%
P ₂ O ₅	0	<80%	0,03	<80%
Ni	0,44	>99,9%	0,47	>99,9%
Cr	0,72	>99,9%	0,75	>99,9%
Rb	0,84	>99,9%	0,85	>99,9%
Ba	0,85	>99,9%	0,86	>99,9%
Sr	0,33	99-99,9%	0,44	>99,9%
Y	0,52	>99,9%	0,62	>99,9%
Zr	0,54	>99,9%	0,63	>99,9%
Nb	0,66	>99,9%	0,73	>99,9%
Sc	0,28	99-99,9%	0,57	>99,9%
V	0,08	80-90%	0,20	95-99%

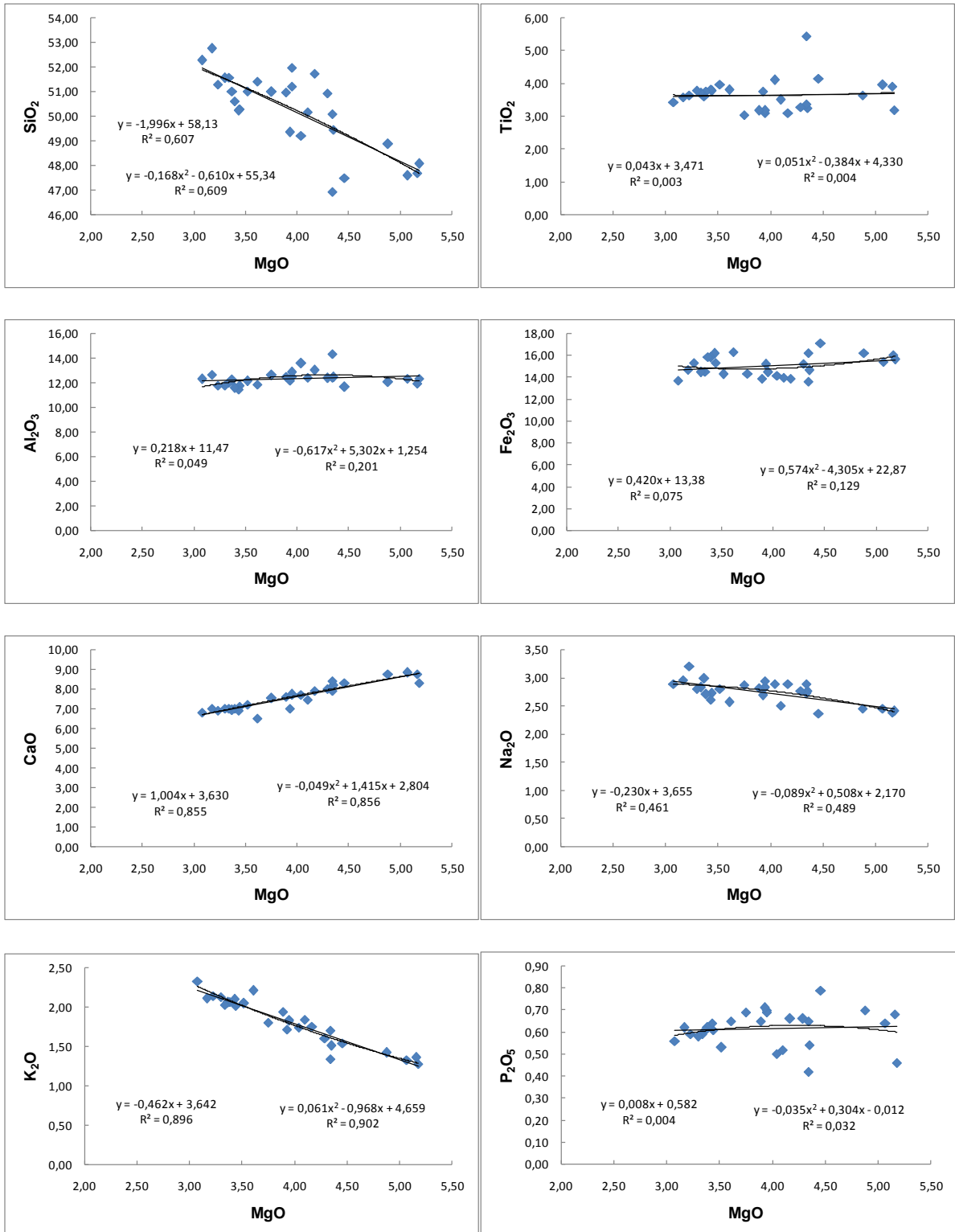


Figura 48 - Diagramas de variação para elementos maiores para os diabásios da suíte 2. As curvas lineares e polinomiais, suas respectivas equações e quadrados dos coeficientes de correlação (R^2) são mostrados no diagrama.

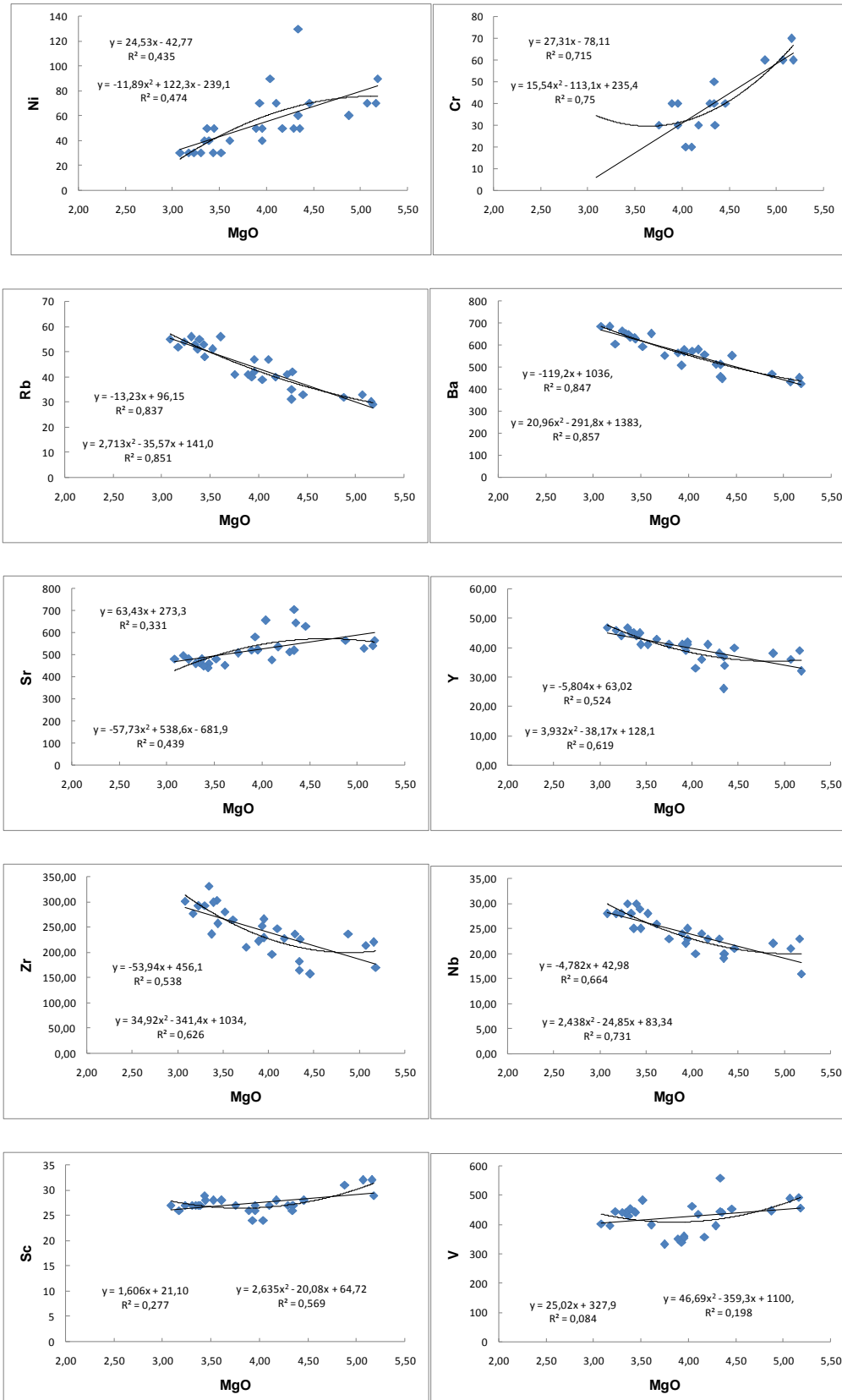


Figura 49 – Diagramas de variação para elementos traços para os diabásios da suíte 2. As curvas lineares e polinomiais, suas respectivas equações e quadrados dos coeficientes de correlação (R^2) são mostrados no diagrama.

O processo evolutivo envolvendo cristalização fracionada foi testado para a suíte 2 utilizando-se a equação de Rayleigh (equação 1). As amostras MA-NF-02 e MA-NF-01b representam os líquidos parental e evoluído da suíte 2, respectivamente (Tabela 11). Os valores de K_d utilizados para cada elemento nas distintas fases minerais em equilíbrio com líquido são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de K_d para Nb, La, Nd, Zr, Y, Yb e Eu em diferentes fases minerais.

<i>K_d</i>	Olivina	Clinopiroxênio	Plagioclásio
Nb	0,01	³ 0,119	0,01
La	0,0067	0,056	⁴ 0,27
Nd	0,0066	¹ 0,69	0,09
Zr	0,012	0,1	0,0121
Y	0,01	0,9	0,03
Yb	0,0491	¹ 1,05	² 0,009
Eu	0,0068	² 0,27	1,1255

Fontes: ¹Nagasawa, 1973, ²Paster et al., 1974, ³Johnson, 1998 e ⁴Mckenzie & O'Nions, 1991. Outros valores retirados de Rollinson (1993).

Os resultados dos modelos para esse processo evolutivo (Tabela 14) mostram que as concentrações de elementos traços do líquido mais evoluído da suíte 2 podem ser obtidas com cerca de 45% de cristalização fracionada. Desta forma, conclui-se que a suíte 2 evoluiu por cristalização fracionada sem assimilação concomitante.

Tabela 14 - Tabela com o resultado do modelo de cristalização fracionada para a suíte 2, onde: C_L^{Real} =concentração de elemento traço medido no líquido evoluído, $C_L^{Calculado}$ =concentração de elemento traço modelado para o líquido evoluído e CF=quantidade de cristalização fracionada.

Elemento	C_L^{Real}	$C_L^{Calculado}$	CF(%)
Nb	28	29	45
La	51,10	51,11	45
Nd	52,50	52,22	45
Zr	302	301	45
Y	47	47	45
Yb	3,90	3,90	45
Eu	3,50	3,49	45

As razões de La/Yb, Zr/Y e Zr/Nb da amostra modelada foram iguais às medidas na amostra representativa do líquido mais evoluído desta mesma suíte (Tabela 15). A Figura 50 apresenta um diagrama com as curvas de cristalização fracionada para as diferentes razões de elementos traços modeladas. Esta figura mostra que as razões medidas na amostra representativa do líquido mais evoluído plotam no ponto onde a quantidade de cristalização fracionada é igual a 45%. A assembleia fracionante necessária à obtenção deste resultado é formada por quantidades decrescentes de plagioclásio, augita e olivina, na proporção 50:40:10, respectivamente, sendo, assim, semelhante àquela obtida pela quantificação da assembleia de fenocristais (59:28:13).

Tabela 15 - Tabela com os valores medidos e modelados de La/Yb, Zr/Y e Zr/Nb.

Razões	Medidas	Modeladas
La/Yb	13,1	13,1
Zr/Y	6,4	6,4
Zr/Nb	10,8	10,8

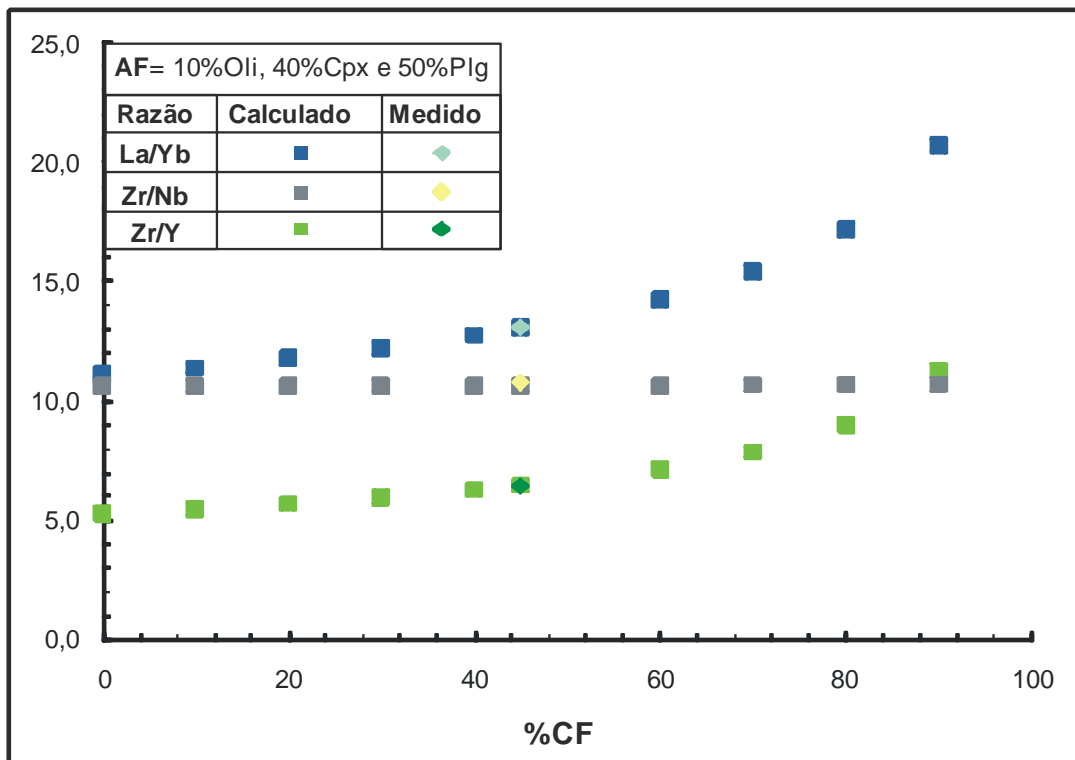


Figura 50 - Diagrama com curvas de cristalização fracionada (%CF) modeladas para Zr/Y, Zr/Nb e La/Yb. Os valores medidos destas razões elementares da amostra mais evoluída da suíte 2 são indicados. A assembleia fracionante (AF) é constituída de olivina (Oli), clinopiroxênio (Cpx) e plagioclásio (Plg).

De acordo com os modelos feitos com elementos traços, a suíte 2 evoluiu por cerca de 45% de cristalização fracionada, o que teria gerado uma variação do teor de MgO de 5,18 para 3,08 (Tabela 11).

A variação de um óxido (p.ex.;MgO) durante o processo de cristalização fracionada pode ser avaliado por balanço de massa, conforme a equação 3 mostrada abaixo:

$$\text{MgO}_p^{(c)} = [(F \cdot \text{MgO}_{Ev}^{(R)})] + [(1-F) \cdot E] \quad (\text{Equação 3}), \text{ onde:}$$

$\text{MgO}_p^{(c)}$ = teor de MgO no magma parental calculado;

F = fração percentual do líquido residual;

$\text{MgO}_{Ev}^{(R)}$ = teor de MgO no magma evoluído real;

1-F = quantidade de cristalização fracionada; e

E = Extrato

O extrato é dado pela seguinte equação:

$$E = (V_{M1} \cdot M_{M1}) + (V_{M2} \cdot M_{M2}) + \dots + (V_{Mn} \cdot M_{Mn}) \quad (\text{Equação 4}), \text{ onde:}$$

E = Extrato;

V_{Mn} = volume percentual do mineral no líquido parental; e

M_{Mn} = teor de MgO no mineral.

No caso da suíte 2, temos:

$$\text{MgO}_{Ev}^{(R)} = 3,08\% \text{ peso;}$$

$$F = 55\%;$$

$$1-F = 45\%$$

$V_{M1} = 10\%$, sendo M_1 a olivina, $V_{M2} = 40\%$, sendo M_2 a augita e $V_{M3} = 50\%$, sendo M_3 o plagioclásio.

Olivinas em equilíbrio com líquidos basálticos com teores de MgO similares àqueles da amostra parental da suíte 2 (MA-NF-02; MgO=5,18%peso) têm cerca de 24%peso de MgO (ROEDER & EMSLIE, 1970), enquanto augitas têm cerca de 15%peso (VALENTE, 1997).

Utilizando-se os valores acima nas equações 6.1 e 6.2, obtém-se um líquido parental calculado com MgO=5,49%peso, ou seja, bem acima do teor de MgO da amostra representativa do líquido parental da suíte 2 (Tabela 11, MA-NF-02; MgO=5,18%peso). Mantendo-se o teor de MgO da olivina, seria necessário uma augita com MgO=13,55%peso para gerar um líquido parental com MgO=5,18%peso correspondente à amostra parental da suíte 2, ou seja, cerca de 11% menor que o teor de MgO usado no balanço de massa (isto é, 15,18%). No entanto, vale ressaltar que esta diferença percentual é menor que aquela encontrada para grãos de augita de diabásios com teores semelhantes de MgO no Exame de Diques da Serra do Mar. Por exemplo, diabásios com MgO=4,66% e 4,75% têm augitas com MgO=15,36% e 13,16%, respectivamente; ou seja, uma diferença percentual de 14%. Do mesmo modo, medidas de núcleos e bordas de grãos de augita em diabásios do mesmo exame resultaram em diferenças percentuais de 12% (VALENTE, 1997). Essas diferenças percentuais são maiores que aquela entre o valor usado no balanço de massa (15,18%) e o valor necessário (13,55%) à obtenção de um líquido parental com o mesmo teor de MgO (5,18%) da amostra representativa deste líquido na suíte 2. Logo, de um modo geral, de acordo com o modelo de balanço de massa apresentado, a variação dos teores de MgO na suíte 2 poderia ser explicado por 45% de cristalização fracionada de uma assembleia com 10% de olivina, 40% de augita e 50% de plagioclásio, ratificando os resultados obtidos para o modelo utilizando-se a equação de Rayleigh (equação 1).

5.2 Discriminação de fontes mantélicas

Nesta dissertação não foram obtidos dados isotópicos. Assim, a discriminação de fontes mantélicas será feita exclusivamente com base nos teores de elementos traços de amostras representativas de líquidos parentais das cinco suítes discriminadas na área de estudo.

As amostras representativas dos líquidos parentais das cinco suítes têm razões $La/Nb > 1$ e razões $La/Yb > 1$ (Tabela 16). Estas características litogeoquímicas são típicas de fonte enriquecida, que, em várias províncias basálticas continentais, tem sido associada à fusão exclusiva do manto litosférico subcontinental ou a sua participação em processos de mistura de fontes (MARQUES et al. 1999; CORVAL et al., 2009).

Tabela 16 - Valores de MgO (em %peso), das razões La/Yb e La/Nb de amostras representativas de líquidos parentais das cinco suítes discriminadas na área de estudo.

Suíte	Amostra	MgO	La/Yb	La/Nb
1	MA-NF-15	4,33	9,7	1,9
2	MA-NF-02	5,18	11,1	1,9
3	MA-NF-10	4,91	13,6	1,6
4	AR-NF-07D	4,86	16,9	1,5
5	IG-NF-02	4,96	60,3	9,5

Os dados da Tabela 16 mostram que os valores de MgO das amostras representativas dos líquidos parentais das cinco suítes discriminadas são bastante distintos. No entanto, as amostras das suítes 3 e 5 têm valores de MgO bem similares, muito embora suas diferenças sejam um pouco superiores aos valores de acurácia e precisão para este óxido (Capítulo 4 LITOGEOQUÍMICA). Já os valores das razões La/Yb destas mesmas amostras são demasiadamente contrastantes considerando-se seus graus de evolução semelhantes. Isto pode indicar que as distintas razões La/Yb das cinco suítes estudadas são resultado ou de diferentes quantidades de fusão parcial de uma mesma fonte ou, alternativamente, derivação de fontes distintas. Estas hipóteses serão testadas na próxima seção deste capítulo.

5.3 Modelos de fusão parcial

Antes de fazer a modelagem de fusão parcial relacionado à(s) fonte(s) geradoras dos diabásios de alto TiO_2 que ocorrem na área estudada, é preciso conhecer os quatro modelos mais simples de fusão parcial (WILSON, 1989), quais sejam:

1. Equilíbrio modal
2. Equilíbrio não-modal
3. Fracionada modal
4. Fracionada não-modal

O modelo onde o líquido reage continuamente e permanece em equilíbrio com a fase residual sólida é chamado de modelo de equilíbrio modal. Nesse modelo, o líquido segrega de uma só vez ao término da fusão e quando determinadas condições mecânicas são alcançadas. Já o modelo onde o líquido segrega ao longo do processo de fusão parcial é do tipo fracionado ou fusão de Rayleigh. Neste caso, apenas uma quantidade de líquido é gerada e instantaneamente isolada da fonte. Em um modelo de fusão parcial modal, as proporções dos minerais (a moda) da fonte são mantidas constantes ao longo do processo. No caso de modelos de fusão parcial não-modal, há mudança nas proporções dos minerais ao longo do processo.

Modelos físicos de extração de líquidos comprovam que pequenas frações de líquidos podem ser extraídas do manto a muito pouca quantidade de fusão parcial (MCKENZIE, 1985; O'NIONS AND MCKENZIE, 1988). Contudo, na natureza, o processo de fusão fracionada é possivelmente infrequente, pois é difícil a segregação instantânea de líquidos magmáticos da trama da fonte peridotítica, geralmente granoblástica. A fusão parcial não-modal deve ser mais freqüente que a modal. Entretanto, os resultados, em termos de concentração de elementos nos líquidos formados, são muito similares utilizando-se as equações que regem os dois tipos de processo (WILSON, 1989). Logo, na construção de modelos simples de fusão parcial, pode-se usar as equações de equilíbrio modal.

Com base no exposto, um modelo de fusão parcial de equilíbrio modal foi construído para testar a possibilidade de gerar os líquidos basálticos de alto TiO_2 estudados, com distintos valores de $\text{La/Yb}_{(N)}$, a partir de uma mesma fonte. A fórmula da equação (WOOD & FRASER, 1976) é:

$$C_L/C_O = 1/(F + D_{RS} - F D_{RS}) \quad (\text{equação 5}), \text{ onde:}$$

C_L = concentração do elemento traço no líquido;

C_O = concentração do elemento traço no sólido (fonte) residual;

D_{RS} = coeficiente de partição total no sólido residual;

F = fração de peso do líquido formado, isto é, o grau (%) de fusão parcial (p.ex.: $F=0.1 = 10\%$ de fusão parcial).

D_{RS} pode ser expresso por:

$D_{RS} = \sum_{i=1}^n W_i \cdot K_{d_i}$, onde W é a proporção da fase i no sólido residual e K_{d_i} é o coeficiente de partição mineral/líquido para líquidos (basálticos) (ROLLINSON, 1993).

Os principais problemas intrínsecos à modelagem são: 1) a escolha de fases estáveis na fonte mantélica residual e; 2) a fixação de valores médios de fusão parcial para a geração de líquidos olivina-toleítos a partir de um manto lherzólítico ou harzburgítico.

Análises experimentais mostraram que para a média de valores de fusão parcial necessária à geração de líquidos olivina toleítos (i.e. 25-45% de fusão parcial da fonte) a grandes profundidades (35GPa), o resíduo seria harzburgítico com fase aluminosa não-modal (MYSEN & KUSHIRO, 1977). Mais recentemente, cálculos termodinâmicos também têm mostrado que o clinopiroxênio, preferencialmente à fase aluminosa, desaparecerá do resíduo acima de aproximadamente 18% fusão parcial sob pressões menores que 1GPa (HIRSCHMANN ET AL., 1999). Em ambos os casos, portanto, os resultados experimentais demonstram que a fase aluminosa permanece no sólido residual durante o processo de fusão parcial sob as condições de pressão mencionadas acima.

Vários modelos foram elaborados para investigar os processos de fusão parcial relacionados às cinco suítes discriminadas neste trabalho.

Um primeiro modelo testa a hipótese de geração das razões La/Yb de todas as suítes por diferentes quantidades de fusão parcial de uma mesma fonte. A composição de um granada harzburgito (63% de olivina, 30% de ortopiroxênio, 2% de clinopiroxênio e 5% de granada; MAALOE & AOKI, 1977) foi escolhida uma vez que razões de elementos indicaram a participação de uma fonte enriquecida na geração destas suítes (Seção 5.2). Além disso, granada foi escolhida como a fase aluminosa do peridotito já que o manto litosférico subcontinental do Gondwana no Cretáceo Inferior deveria ter uma espessura maior que 80 km. Os valores de Kd utilizados no modelo foram obtidos no *site* www.earthref.org. O modelo assume que o enriquecimento da fonte granada harzburgito equivale a seis vezes os valores condríticos (NAKAMURA, 1974).

O resultado do modelo mostrou que é possível gerar o valor da razão La/Yb da suíte 5 (60,3; Tabela 16) a 25% de fusão parcial. No entanto, o valor mínimo da mesma razão de elementos para 45% de fusão parcial da mesma fonte é 30. Assim, seria necessário fundir a mesma fonte a 70% para gerar, por exemplo, a razão La/Yb da suíte 4 (16,9; Tabela 16), cujo valor de MgO (4,86%peso) é semelhante ao da amostra da suíte 5 (4,96%peso). No entanto, este valor de fusão parcial de fonte peridotítica implicaria numa composição komatiítica para o líquido primário (p.ex.: MYSEN & KUSHIRO, 1977) e, portanto, irreal no caso das suítes toleíticas investigadas. Modelos com espinélio como fase aluminosa conseguem gerar a razão La/Yb da suíte 5 a 25% de fusão parcial, mas isto requereria uma fonte com razão La/Yb cerca de 34 vezes maior que valores condríticos. Além disso, à semelhança da fonte granada harzburgito, não seria possível gerar a razão La/Yb da suíte 4 mesmo sob condições de fusão total da fonte. Em conclusão, os resultados sugerem que as cinco suítes investigadas não devem estar associadas a uma única fonte. Adicionalmente, os valores elevados da razão La/Yb da suíte 5 são provavelmente consequência da presença de granada, em oposição a espinélio, no harzburgito residual, uma vez que isso requereria menores valores de enriquecimento desta fonte.

Um segundo modelo foi elaborado de modo a testar a hipótese de geração das suítes 1, 2, 3 e 4 a partir de diferentes quantidades de fusão parcial da mesma fonte. Os valores de razão La/Yb são aqueles da Tabela 11, de modo a considerar amostras com aproximadamente o mesmo grau de evolução. Os dados utilizados foram os mesmos que no modelo anterior e foi possível gerar a razão La/Yb da suíte 4 a 25% de fusão parcial de uma fonte residual do tipo granada harzburgito com razão La/Yb cerca de duas vezes os valores condríticos. As razões La/Yb das suítes 1, 2 e 3 podem ser obtidas por cerca de 31%, 35% e 44% de fusão parcial da mesma fonte (Figura 51). Modelos utilizando espinélio como fase aluminosa residual não conseguiram gerar o espectro de valores de razões La/Yb das quatro suítes avaliadas.

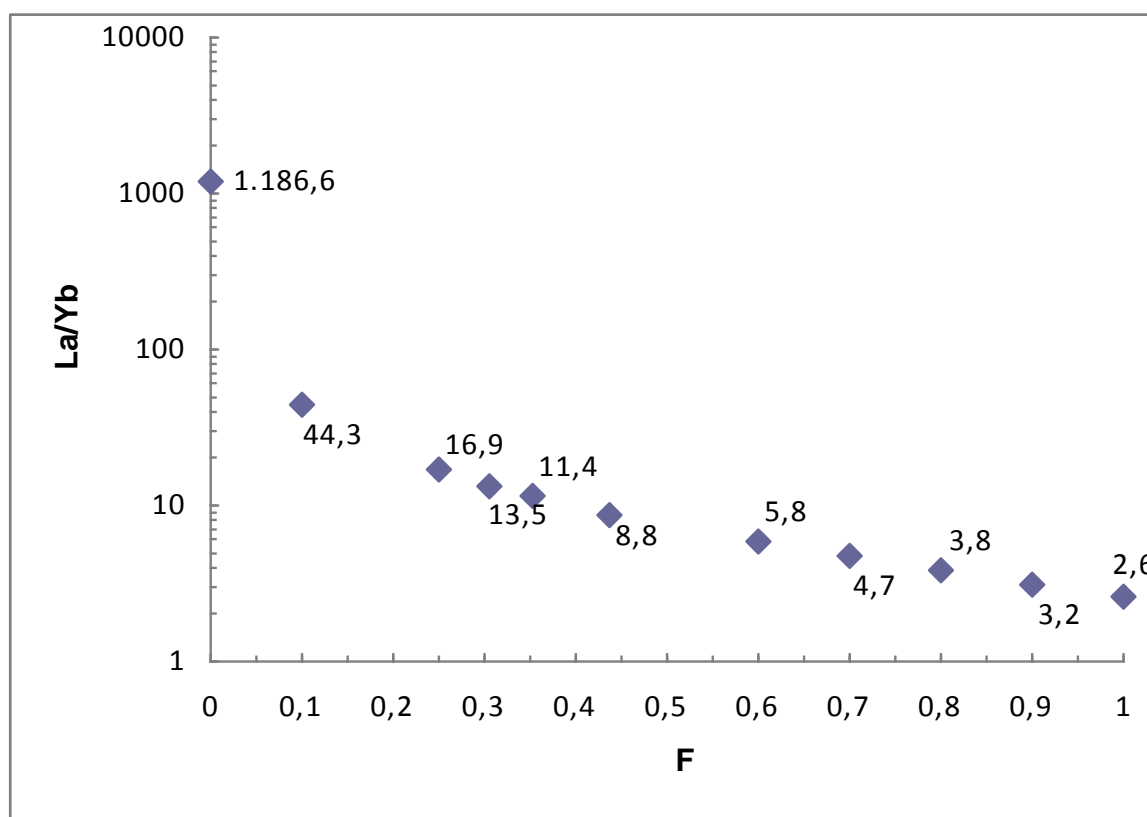


Figura 51 - Diagrama com valores de razão La/Yb (indicados) de líquidos basálticos gerados a diferentes quantidades de fusão parcial (F) a partir de uma fonte granada harzburgítica com razão La/Yb cerca de duas vezes os valores condríticos.

Em conclusão, os modelos indicam que todas as cinco suítes estudadas estão relacionadas a fontes harzburgíticas com granada residual. A suíte 5 da área de estudo não deve estar associada à mesma fonte mantélica geradora das suítes 1, 2, 3 e 4 que, por sua vez, devem estar associadas à diferentes quantidades de fusão

parcial (respectivamente, 44%, 35%, 31% e 25%) de uma mesma fonte. As diferenças composicionais dos magmas parentais das suítes 1, 2, 3 e 4 podem, assim, estar relacionadas à diferentes quantidades de rifteamento litosférico durante a ruptura do Gondwana, muito embora mistura de fontes também devam ser investigadas.

6 SUMÁRIO DOS RESULTADOS E RESPECTIVAS CONCLUSÕES

Neste capítulo final será apresentado um sumário com os principais resultados referentes aos trabalhos de campo, petrografia e litogeoquímica, e suas respectivas conclusões (destacadas em itálico). Um outro tópico deste capítulo apresenta uma comparação, com base nos dados litogeoquímicos, com diabásios de outras províncias basálticas continentais, bem como de outras porções do Enxame de Diques da Serra do Mar. Um tópico final irá apresentar uma breve discussão dos resultados que poderá servir de base à investigações futuras dentro da mesma temática na região do Enxame de Diques da Serra do Mar.

6.1 Trabalhos de campo

Os trabalhos de campo (Capítulo 2 DADOS DE CAMPO) deste mestrado foram realizados nas porções costeira e insular da região de Angra dos Reis, no Estado do Rio de Janeiro. Os principais resultados obtidos foram:

- Os diques são subverticais e ocorrem com direção predominante NE-SW (N39°E). *Esta direção, embora NE-SW, distingue-se da direção N60°E é predominante no Enxame de Diques da Serra do Mar (CORVAL, 2009). Isto pode ser indicativo de variações, ou geográficas ou temporais, nos campos de tensão durante o rifteamento do Gondwana no Cretáceo Inferior.*
- A forma de intrusão predominante é retilínea e, mais raramente, dos tipos toco, em degrau e bifurcado. *De um modo geral, estas também são as principais formas intrusivas observadas no Enxame de Diques da Serra do Mar. No entanto, uma análise estrutural detalhada das intrusões na área de estudo não consta no escopo deste projeto.*
- Alguns diques formam intrusões compostas. *Estas intrusões envolvem diabásio e lamprófito. Estes últimos têm sido relacionados ao magmatismo alcalino do Paleógeno no Sudeste*

do Brasil. Assim, as mesmas estruturas que serviram às intrusões de diabásio, no Cretáceo Inferior, parecem ter sido reativadas durante o Paleógeno, resultando na intrusão de lamprófiros.

- *As espessuras dos diques da área de estudo variam de 1 metro a 150 metros, com extensões da ordem de dezenas a centenas de metros (10 a 600 metros). As espessuras e extensões são muito variáveis, o que pode indicar magmatismo recorrente em diferentes etapas de fragmentação do Gondwana. Diques muito extensos também têm sido relacionados, em outras regiões do Brasil e do mundo, à fluxo direcional (isto é, com direção paralela ao strike das intrusões) por longas distâncias (p.ex.: ERNST & BARAGAR, 1992).*
- *Margens resfriadas, xenólitos, veios e amígdalas preenchidas por carbonato foram observadas em várias intrusões. As margens resfriadas atestam o elevado gradiente térmico entre intrusões e rochas encaixantes, o que é indicativo de níveis rasos de intrusão e, possivelmente também, de posicionamento da câmara magmática alimentadora dos diques. A presença de xenólitos remete a processos evolutivos envolvendo assimilação. No entanto, este tema será retomado mais adiante, no item litogeoquímica deste capítulo. Veios e amígdalas preenchidas por carbonato atestam a presença de voláteis nos magmas basálticos geradores das intrusões, muito embora este tipo de magma seja considerado idealmente devolatizado. A presença de amígdalas demonstra que a pressão de carga era menor que a pressão de fluidos, o que ratifica o nível raso das intrusões na crosta continental.*

6.2 Petrografia

As principais características petrográficas (Capítulo 3 PETROGRAFIA) dos diabásios são as seguintes:

- São compostos essencialmente por clinopiroxênio (augita e pigeonita) e plagioclásio. A mineralogia acessória inclui apatita, quartzo, olivina e minerais opacos, enquanto que saussurita, biotita e uralita são os produtos secundários mais comuns. *A composição mineral dos diabásios é tipicamente de baixa pressão. A coexistência de um clinopiroxênio rico em cálcio com outro pobre em cálcio corrobora o caráter toleítico dos diabásios estudados. A presença de quartzo e granófiro indica que os diabásios são bastante evoluídos, característica que será discutida mais adiante com base em dados litogeoquímicos.*
- Os diabásios são holocristalinos a hipohialinos e têm granulometria variando de fina a média, com textura intergranular predominante, e intersertal, subordinadamente, bem como textura granofírica. *As texturas intergranular e intersertal indicam condições tanto de resfriamento lento quanto rápido, respectivamente. Isto está relacionado às texturas de margens resfriadas e de porções internas das intrusões. No entanto, isto também possa resultar do fato dos diques possuírem espessuras variando de poucos metros a centenas de metros, o que resultaria em diferentes velocidades de resfriamento dos magmas.*
- A assembleia de fenocristais é representada majoritariamente por plagioclásio e augita, com olivina subordinada. *A escassez de olivina na assembleia de fenocristais ratifica o caráter evoluído dos magmas, condizente com a presença de quartzo e granófiros.*

6.3 Litogeoquímica

As principais características litogeoquímicas (Capítulo 4 LITOGEOQUÍMICA e Capítulo 5 DISCRIMINAÇÃO DE FONTES E PROCESSOS EVOLUTIVOS) dos diabásios são as seguintes:

- Os diabásios constituem uma série transicional com afinidade toleítica. *Isto corrobora estudos realizados em diabásios de outras porções do Enxame de Diques da Serra do Mar, bem como de outras províncias basálticas continentais contemporâneas ao mesmo, que mostram o caráter toleítico do extenso magmatismo basáltico ocorrido no Cretáceo Inferior como consequência da fragmentação do Gondwana Ocidental.*
- Os diabásios foram classificados, com base em sua composição química, em basaltos, traqui-basaltos, andesito-basaltos e traqui-andesito basálticos. *Isto atesta o caráter evoluído da série, corroborando os dados petrográficos discutidos anteriormente.*
- As variações das razões La/Yb possibilitaram o reconhecimento de cinco suítes de alto TiO₂ na região de Angra dos Reis (suítes 1, 2, 3, 4 e 5), com diferentes quantidades de amostras. *Esta diversidade de suítes de alto-TiO₂ já foi diagnosticada em outras porções do Enxame de Diques da Serra do Mar, sendo, de modo geral, mais variada que aquela observada nos derrames basálticos da Província Paraná-Etendeka.*
- Modelagem geoquímica mostrou que o processo evolutivo que resultou na suíte 2 foi cristalização fracionada. Tanto o modelo de cristalização fracionada, quanto o balanço de massa mostram que a suíte 2 evoluiu por cerca de 45% de cristalização fracionada. *Esta quantidade de cristalização fracionada é relativamente alta e, portanto, associada à formação de magmas relativamente evoluídos. O modelo ratifica as conclusões anteriores com base em dados petrográficos e também litogeoquímicos.*

- As razões La/Yb e La/Nb maiores que a unidade mostram que as cinco suítes estudadas estão relacionadas a fontes mantélicas enriquecidas, indicativo de pelo menos uma contribuição do manto litosférico subcontinental. Testes realizados com modelos de fusão parcial de equilíbrio modal revelaram que todas as cinco suítes estudadas estão relacionadas a fontes harzburgíticas com granada residual. *Esta observação é comum a províncias basálticas continentais correlatas ao Enxame de Diques da Serra do Mar. A presença de granada residual na fonte harzburgítica indica que a litosfera gondwânica era espessa, com valores superiores a 80 km.*
- Modelagem geoquímica mostrou que a suíte 5 da área de estudo não pode ser associada à mesma fonte mantélica geradora das suítes 1, 2, 3 e 4 que, por sua vez, devem estar associadas à diferentes quantidades de fusão parcial (respectivamente, 44%, 35%, 31% e 25%) de uma mesma fonte. *Vale ressaltar que o dique representante da suíte 5 ocorre a menos de 1Km de distância de diques da suíte 2. Isto implica em heterogeneidade mantélica em escala local, o que já foi observado em outras porções do Enxame de Diques da Serra do Mar (CORVAL, 2009). Dois cenários geodinâmicos podem ser propostos para explicar a ocorrências das diferentes suítes em locais tão próximos. No primeiro cenário, o diabásio representante da suíte 5 seria formado em estágios precoces do processo de rifteamento, onde haveria uma litosfera continental pouco estirada e, portanto, mais espessa. A razão La/Yb muito elevada da suíte 5 indica que esta suíte foi formada sob menor quantidade de fusão parcial, comparativamente às outras quatro suítes. Assim, num estágio precoce de rifteamento, apenas a porção mais profunda do manto litosférico subcontinental seria parcialmente fundida. Já as suítes 1, 2, 3 e 4 seriam produto da fusão de uma fonte localizada a menores profundidades, ocorrida numa etapa posterior do processo de rifteamento, onde a litosfera apresentava-se mais*

afinada. Este cenário implica em heterogeneidade mantélica vertical. Um cenário alternativo assume que a porção mapeada do dique da suíte 5 representaria a extremidade de uma intrusão muito extensa. A fonte geradora desta suíte não estaria exatamente abaixo do ponto onde a mesma foi amostrada. Esta hipótese implica em grande mobilidade lateral do líquido basáltico dentro do conduto e, portanto, em heterogeneidade geoquímica lateral.

6.4 Comparações regionais

O estudo comparativo regional entre as cinco suítes discriminadas neste mestrado e as suítes basálticas reconhecidas na Província Paraná-Etendeka (PEATE, 1997) mostra que as amostras mapeadas na região de Angra dos Reis correlacionam-se bem com as suítes Urubici e Pitanga. O diagrama da Figura 52 deixa claro que nenhuma das suítes discriminadas neste trabalho correlacionam-se exclusivamente com uma única suíte de Paraná-Etendeka. Pelo contrário, a maioria delas abrange um espectro mais amplo que os delimitados para as suítes daquela província. As amostra da suíte 1 e 2 correlacionam-se predominantemente com os basaltos da suíte Pitanga, enquanto a suíte 4 tende a uma correlação com a suíte Urubici. A suíte 3 plota tanto na suíte Urubici quanto nos limites da suíte Pitanga. Já a suíte 5 não plota em nenhum campo discriminado para as suítes de Paraná-Etendeka, muito embora o valor de Sr assemelhe-se aos encontrados para a suíte Pitanga. Isto é interessante na medida em que estudos na porção centro-oriental do Enxame de Diques da Serra do Mar demonstraram uma clara correlação dos diabásios com os basaltos do tipo Urubici (CORVAL, 2009). Como as suítes basálticas de alto-TiO₂ em Paraná-Etendeka têm sido relacionadas a diferentes fontes mantélicas como resultado de heterogeneidade química no manto em escala regional (PEATE, 1997), é possível que as características litogeoquímicas dos diabásios do Enxame de Diques da Serra do Mar apontem para heterogeneidades também em escala local.

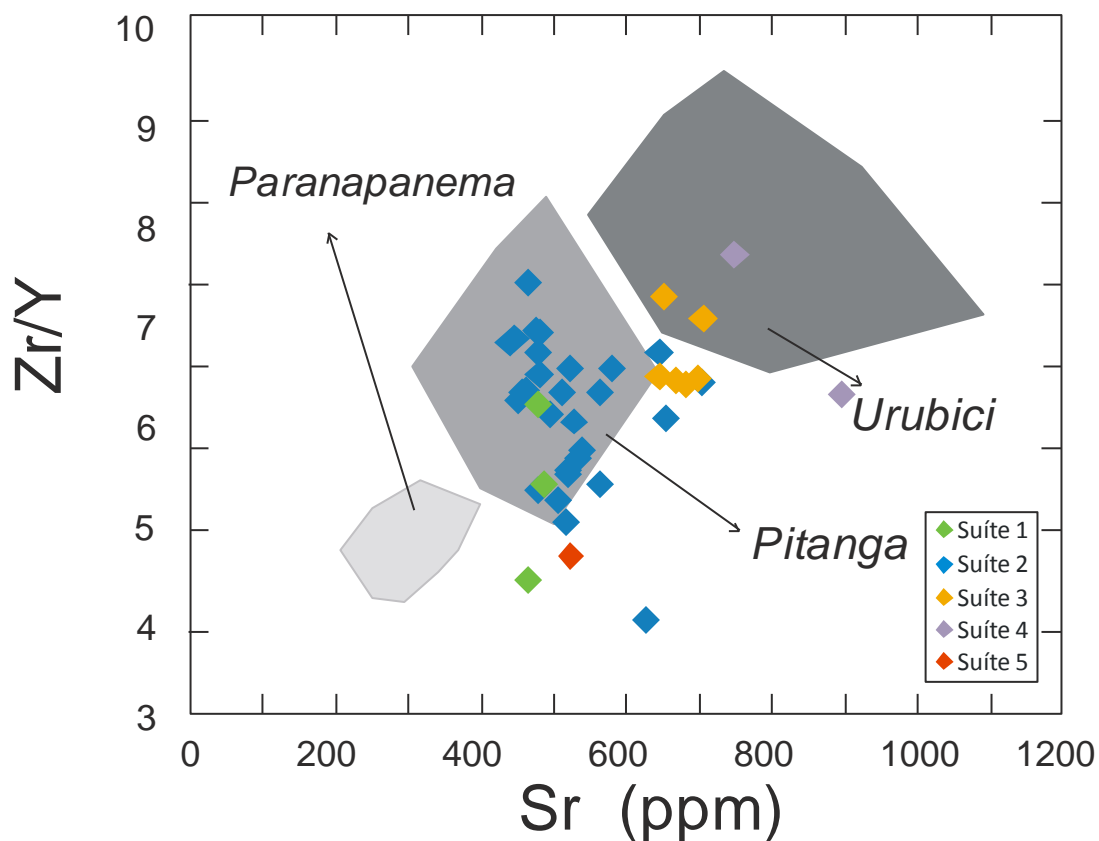


Figura 52 - Diagrama Sr x Zr/Y com as amostras das cinco suítes de alto-TiO₂ discriminadas na área de estudo inseridas nos campos discriminantes das suítes basálticas reconhecidas na Província Paraná-Etendeka.

Fonte: Peate, 1997

A Tabela 17 mostra as variações das razões La/Yb dos diques mapeados durante este mestrado e os mapeados por Guedes (2007) numa região mais a norte, próxima à Resende e Barra Mansa. Com base exclusivamente nas razões La/Yb, os dados da Tabela 17 permitem concluir que os diques da suíte 1 muito provavelmente correlacionam-se com os diques da suíte A, enquanto que os diques das suítes 2, 3 e 4 apresentam razões La/Yb dentro do espectro encontrado para os diabásios da suíte B. Já as suítes 5 e C apresentam os valores extremos de La/Yb, muito embora a diferença de quase 100% destas razões mostre que essas duas suítes não podem ser correlacionadas a geração pela mesma fonte.

Tabela 17 - Razões La/Yb dos diques aflorantes na porção ocidental do EDSM e na área de estudo. As suítes A, B e C foram mapeados por Guedes (2007) enquanto as suítes 1, 2, 3, 4 e 5 foram discriminadas nesta dissertação. As razões La/Yb mínimas e máximas encontradas em cada suíte estão na tabela.

Suíte	La/Yb _{min}	La/Yb _{máx}
A	7,2	11,0
B	11,6	17,7
C	24,8	32,6
1	9,7	11,1
2	11,1	13,1
3	13,6	15,2
4	16,9	17,5
5	60,3	60,3

6.5 Considerações finais

Os resultados e conclusões apresentadas nesta dissertação são fortemente indicativas de que a heterogeneidade química do manto litosférico subcontinental pode ocorrer em escala local, da ordem de $10\text{-}10^2$ km, em oposição à heterogeneidades em escalas regionais, maiores que 10^3 km, deduzidas de trabalhos anteriores em grandes províncias basálticas continentais como Paraná-Etendeka, por exemplo (PEATE, 1997). Adicionalmente, heterogeneidades verticais também devem ser levadas em consideração em modelos geodinâmicos a serem elaborados no futuro.

As elevadas razões La/Yb, características dos diabásios da porção ocidental do Enxame de Diques da Serra do Mar (GUEDES, 2007 e esta dissertação), podem indicar, alternativamente à geração a partir de fontes mantélicas distintas, que os mesmos representam um evento magmático ou relacionado aos estágios muito precoces de rifteamento supercontinental, possivelmente anterior ao evento magmático principal (c. 130 Ma; TURNER ET AL., 1994; GUEDES, 2005), ou ao evento principal, porém, em locais onde o manto litosférico subcontinental era originalmente mais espesso. Obviamente, o teste destas hipóteses depende da obtenção de dados geocronológicos consistentes e robustos.

REFERÊNCIAS

- Almeida, F.F.M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-Paleozóico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo. 1986; 16: 325-349.
- Almeida, F. F. M. O cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, 1977; 7 (4): 349-364.
- Almeida, F.F.M. & Hasui, Y. O Pré-Cambriano do Brasil. São Paulo: Editora Edgard Blücher; 1984.
- Bellieni G., Brotzu P., Comin-Chiaramonti P., Ernesto M., Melfi A.J., Pacca I.G., Piccirillo E.M., Stolfa D. Petrological and paleomagnetic data on the plateau basalts to rhyolite sequences of the Southern Paraná Basin (Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. São Paulo. 1983; 55: 355-383.
- Bellieni G., Brotzu P., Comin-Chiaramonti P., Ernesto M., Melfi A.J., Pacca I.G., Piccirillo E.M., Stolfa D. Flood basalt to rhyolite suites in the southern Paraná plateau (Brazil): paleomagnetism, petrogenesis and geodynamic implications. *J. Petrol.* 1984a; 25:579-618
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Nardy, A.J.R., Papatrechas, C., Piccirillo, E.M., Rosemberg, A. Petrogenetic aspect of acid and basaltic lavas from Paraná plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, Oxford. 1986; 27: 915-944.
- Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J., Piccirillo, E.M., Nardy, A.J.R., Rosemberg, A. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, Stuttgart/Germany. 1984; 150: 273-306.
- Bellieni G., Montes-Lauar C. R., De Mim A., Piccirillo E. M., Cavazzini G., Melfi A. J., Pacca I. G. Early and Late Cretaceous magmatism from São Sebastião island (SE-Brazil): Geochemistry and petrology. *Geochemica Brasiliensis*. 1990; 4(1): 59-83.
- Cainelli, C. & Mohriak, W.U. Some remarks on the evolution of sedimentary basins along the Eastern Brazilian Continental Margin. *Episodes*, Beijing. 1999; 22(3): 206-216.
- Chang, H.K., Kowsman, R.O., Figueiredo, A.M.F. Novos Conceitos sobre o Desenvolvimento das Bacias Marginais do Leste Brasileiro. *Episodes*, Beijing. 1988; 11: 194-202.
- Chang, H.K., Kowsman, R.O., Figueiredo, A.M.F. New Concepts on the Development of the East Brazilian Marginal Basins. Origem e Evolução das Bacias Sedimentares. Petrobrás. 1990.
- Chang, H.K., Kowsman, R.O., Figueiredo, A.M., Bender, A.A. Tectonics and stratigraphy of the East Brazil Rift System - An overview. *Tectonophysics*, Netherlands. 1992; 213: 97-138.
- Comin-Chiaramonti, P., Cundari, A., Piccirillo, E.M., Gomes, C.B., Castorina, F., Censi, P., Demin, A., Marzoli, A., Speziale, S., Velázquez, V.F. Potassic and sodic igneous rocks from Eastern Paraguay: their origin from the lithospheric mantle and genetics relationships with the associated Paraná flood tholeiites. *Journal of Petrology*, Oxford. 1997; 38: 495-528.

Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Piccirillo, E.M., Rivalenti, G. High-TiO₂ basaltic dykes in the coastline of São Paulo and Rio de Janeiro states (Brazil). *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, Stuttgart/Germany. 1983; 146: 133-150.

Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomaz Filho, A. & Campos, D.A. Tectonic Evolution of South America. São Paulo: SBG; 2000.

Corval, A. Petrogênese das suítes basálticas toleíticas do Enxame de Diques da Serra do Mar nos setores central e norte do estado do Rio de Janeiro [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2005.

Corval, A. Petrogênese e Contexto Geodinâmico das Suítes Basálticas Toleíticas (de alto-TiO₂ e baixo-TiO₂) do Cretáceo Inferior da Porção Centro-oriental do Enxame de Diques da Serra do Mar. [tese]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2009

Courtillot V., Davaille A., Besse J., Stock J. Three distinct types of hotspots in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 2003; 205: 295-308.

Courtillot V., Jaupart C., Manighetti I., Tapponnier P., Besse J. On casual links between flood basalts and continental break up. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1999; 166: 177-195.

Cox, K.G., Bell, J.D. & Pankhurst, R.J. *The interpretation of igneous rocks*. George Allen & Unwin. London: 1979.

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*, Netherlands. 1998; 80: 67-83.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. An introduction to the Rock-Forming Minerals. 2nd. Edition. Longman: ESSEX; 1992.

Depaolo, D.J. Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallisation. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1981; 53: 189-202.

Dias J.L., Sad A.R.E., Fontana R.L., Feijó F.J. Bacia de Pelotas. *Boletim de Geociências da Petrobrás*, Rio de Janeiro. 1994; 8(1): 235-245.

Duarte, B.P., Porto JR., R. & Valente, S.C. Origem da textura orbicular em traquitos da região de Bangu, Rio de Janeiro, RJ. *Atas do 2º Simpósio de Geologia do Sudeste*; 1991; São Paulo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1991.

Dutra T. Petrogênese dos basaltos de baixo-TiO₂ do Enxame de Diques da Serra do Mar na Região dos Lagos, RJ [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2006.

Ernesto, M., Marques, L. S., Piccirillo, E. M., Molina, E. C., Ussami, N., Comin-Chiaramonti, P., Bellieni, G. Paraná Magmatic Province - Tristan da Cunha plume system: fixed versus mobile plume, petrogenetic considerations and alternative heat sources. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Netherlands. 2002; 118: 102-112.

Ernesto M., Raposo M.I.B, Marques L.S., Renne P.R., Diogo L.A., De Min A. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná Magmatic Province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, Netherlands. 1999; 28: 321-340.

Ernst R. E., & Baragar W. R. A. Evidence from magnetic fabric for the flow pattern of magma in the Mackenzie giant radiating dyke swarm. *Nature*. 1992; 356: 511 - 513.

Fodor, R.V. Low- and high-TiO₂ flood basalts of Southern Brazil: origin from picritic parentage and a common mantle source. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1987; 84: 423-430.

Fodor, R.V., Mckee, E.H., Asmus, H.E. K-Ar ages and the opening of the South Atlantic ocean: basaltic rock from the Brazilian margin. *Marine Geology*, Netherlands. 1983/84; 54: M1-M8.

Fodor, R.V. & Vetter, S.K. Rift-zone magmatism: petrology of basaltic rocks transitional from CFB to MORB, Southeastern Brazil margin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer Berlin / Heidelberg. 1984; 88: 307-321.

Garda, G.M. Os diques básicos e ultrabásicos da região costeira entre as cidades de São Sebastião e Ubatuba, Estado de São Paulo [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1995.

Garland F., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M. Description and petrogenesis of the Paraná rhyolites (*sic*), Southern Brazil. *Journal of Petrology*, Oxford. 1995; 36: 1193-1227.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. High-Ti and low-Ti mafic potassic magmas: Key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1995a; 136: 149-165.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Leonardos O.H., Dickin A.P., Mitchell J.G. The Late Cretaceous impact of the Trindade mantle plume: evidence from large-volume, mafic potassic magmatism in SE Brazil. *Journal of Petrology*, Oxford. 1995b; 36: 189-229.

Gibson, S.A., Thompson, R.N., Weska, R.K., Dickin, A.P., Leonardos, O.H. Late Cretaceous rift-related upwelling and melting of the Trindade starting mantle plume head beneath western Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer Berlin / Heidelberg. 1997; 126: 303-314.

Guedes, E. O magmatismo Mesozóico-Cenozóico no embasamento da Bacia de Santos: região entre Resende e a Baía da Ilha Grande [tese]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2007.

Guedes, E.; Heilbron, M.; Vasconcelos, P.; Valeriano, C.M.; Almeida, J.C.H; Teixeira, W., Thomaz Filho, A. K-Ar and Ar-Ar ages of dikes emplaced in the onshore basement of Santos Basin, Resende Area, SE, Brazil: Implications for the South Atlantic opening and a Tertiary reactivation. *Journal of South American Earth Sciences*, Netherlands. 2005; 18: 145-178.

Hawkesworth, C.J., Gallagher, K., Kelley, S., Mantovani, M., Peate, D.W., Regelous, M., Rogers, N.W. Paraná magmatism and the opening of the South Atlantic. In: Storey, B.C., Alabaster, T. & Pankhurst, R.J. (eds). *Magmatism and the causes of continental breakup*. London: Special Publication of the Geological Society of London. 1992; 68: 221-240.

Heilbron, M., Machado, N. Timing of terrane accretion in the Neoproterozoic-Eopaleozoic Ribeira Orogen (SE Brazil). *Precambrian Research*. 2003; 125: 87-112.

Heilbron, M., Mohriak, W., Valeriano, C.M. Milani, E., Almeida, J.C.A., Tupinambá, M. From collision to extension: the roots of the southeastern continental margin of Brazil. In: Mohriak, W.U. and Talwani, M. (eds.) *Atlantic rifts and continental margins*. Washington, *American Geophysical Union, Geoph. Monogr. Ser.* 2000; 115: 1-32.

Heilbron, M., Pedrosa-Soares, A.C., Campos Neto, M.C., Silva, L.C., Trow, R.A.J., Janasi, V.A. Província Mantiqueira. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., e Brito-Neves, B.B. *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Editora Beca; 2004. p. 647.

Hergt, J.M., Peate, D.W., Hawkesworth, C.J. The petrogenesis of Mesozoic Gondwana low-Ti flood basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1991; 105: 134-148.

Hirschmann, M.M., Asimow, P.D., Ghiorso, M.S. & Stolper, E.M. Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Mineral and Melt III. Controls on Isobaric Melt Production and the Effect of Water on Melt Production. *Journal of Petrology* . 1999.; 40: 831-851.

Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. A guide to the chemical classification of common volcanic rocks. *Canadian Journal of Earth Sciences*, Canada. 1971; 8: 523-547.

Jaques, A.L. & Green, D.H. Anhydrous melting of peridotite at 0-15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer Berlin / Heidelberg. 1980; 73: 287-310.

Johnson, 1998 [acesso em 2009 oct.]. Disponível em [http:// www.earthref.org/](http://www.earthref.org/)

Leinz V., Bartorelli A., Sadowki G.R., Isotta C.A.L. Sobre o comportamento espacial do *trapp* basáltico da Bacia do Paraná. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 1966; 15: 19-91.

Lemaitre, R.W. *A classification of igneous rocks and glossary of terms. (Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks)*. Blackwell, Oxford; 1989.

Lobo, J.T. Petrogênese das rochas basálticas do Eocretáceo das Bacias deCampos e Pelotas e implicações na geodinâmica de rifteamento do Gondwana Ocidental [tese]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2007.

Maaloe, S., Aoki, K. The Major Element composition of the upper mantle estimated from the composition of Iherzolites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer Berlin / Heidelberg. 1977; 63: 161 – 173.

Machado, F.B, Rocha Júnior, E.R.V., Nardy A.J.R., Marques, L.S. A. Província Magmática do Paraná em Mato Grosso do Sul (Br): Considerações Geológicas, Petrológicas e Geoquímicas. IV Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados; 2008; Foz do Iguaçu: Editora Coluna do Saber, 2008.

Mckenzie & O'Nions, 1991 [acesso em 2009 oct.]. Disponível em [http:// www.earthref.org/](http://www.earthref.org/)

Mackenzie, W.S., Donaldson, C.H., Guilford, C. *Atlas of igneous rocks and their textures*. Longman, London. 1982.

Mantovani, M.S.M., Marques, L.S., Souza, M.A., Civetta, L., Atalla, L., Innocenti, F. Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Paraná continental

flood basalts of Santa Catarina state (Southern Brazil). *Journal of Petrology*, Oxford. 1985; 26: 187-209.

Marini. O. J., Fuck, R. A., Trein, E. Intrusivas básicas Jurássico-Cretáceas do primeiro planalto do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*, Curitiba. 1967; 23-25: 307-324.

Marques L.S. Geoquímica dos diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2001.

Marques, L.S., Dupré, B., Piccirillo, E.M. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry: *Journal of Geodynamics*, Netherlands. 1999; 28(4-5): 439-458.

Marques, L.S. & Ernesto, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Britoneves, B.B. (Eds). *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Editora Beca; 2004. p. 647.

Marques, L.S., Figueiredo, A.M.G., Saiki, M., Vasconcellos, M.B.A. Geoquímica analítica dos elementos terras raras - Aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. In: M.L.L. Formoso, L.V.S. Nardy, L.A. Hartmann (eds.) *Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil*. CPRM/DNPM - SBGq; 1989. p. 15-20.

Marques, L. S., Piccirillo, E. M., Bellieni, G., Figueiredo, A. M. G., MIN, A. Caracterização geoquímica dos diques mesozóicos de natureza toleítica da costa sudeste do Brasil. IX Congresso Brasileiro de Geoquímica; 2003, Belém. Belém: Sociedade Brasileira de Geoquímica, 2003.

Mincato R.L., Enzweiler J., Schrank A. 2003. Novas idades ^{40}Ar - ^{39}Ar e implicações na metalogênese dos depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu- EGP na Província Ígnea Continental do Paraná. Congresso Brasileiro de Geoquímica; 2003, Belém. Belém: Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq, 2003.

Mizusaki A.M.P. Rochas ígneo-básicas do Neocomiano da Bacia de Campos: caracterização e comportamento como reservatório de hidrocarbonetos [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 1986.

Mizusaki, A.M.P., Petrini, R., Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Dias, J., Demin, A., Piccirillo, E.M. Basalt magmatism along the passive continental margin of SE Brazil (Campos basin). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, Springer Berlin / Heidelberg. 1992; 111: 143-160.

Mizusaki, A.M.P. & Thomaz Filho, A. O Magmatismo pós-Paleozóico no Brasil. In: Mantesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds). *Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Editora Beca; 2004. p. 647.

Mohriak, W. U., Rosendahl, B.R., Turner, J. P., Valente, S. C. Crustal architecture of South Atlantic volcanic margins. *Volcanic rifted margins*, Geological Society of America. 2002; 362: 159-202.

Monteiro, H.L.J. & Valente, S.C. Estudo Petrológico comparativo das suítes de baixo-TiO₂ do Enxame de Diques da Serra do Mar; Jornada de Iniciação Científica da UFRuralRJ; 2003; Seropédica: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2003.

Mysen, B.O. & Kushiro, I. Compositional variations of coexisting phases with degree of melting of peridotite in the upper mantle, *American Mineralogist*, USA. 1977; 62: 843-865.

Murase, T. & McBirney, A.R. Properties of some common igneous rocks and their melts at high temperatures. *Bulletin of the Geological Society of America*. 1973; 84: 3563-3592.

Nagasawa, 1973. [acesso em 2009 oct.]. Disponível em [http:// www.earthref.org/](http://www.earthref.org/)

Nakamura, N. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Netherlands. 1974; 38: 757-775.

Nardy, A.J.R., Betancourt, R.H., Verdugo, D.R.H. Mapa geológico das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná. 2001. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/pbgm.html>.

O'Nions, R.K. & McKenzie, D.P. Melting and continent generation. *Earth and Planetary Science Letters*. 1988; 90: 449-456.

Paster *et. al.*, 1974. [acesso em 2009 oct.]. Disponível em [http:// www.earthref.org/](http://www.earthref.org/)

Peate, D. W. The Paraná-Etendeka province. In: Mahoney, J.J. & Coffin, M.F. (Eds.). *Large igneous provinces: continental, oceanic, and planetary flood volcanism*. USA: Geophysical Monograph Series, 1997. p. 438.

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*, Springer Berlin / Heidelberg. 1992; 55: 119-139.

Peate D.W., Hawkesworth C.J., Mantovani M.S.M., Rogers N.W., Turner S.P. Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubici magma type in the Paraná flood basalt province and implications for the nature of 'Dupal'-type mantle in the South Atlantic region. *Journal of Petrology*, Oxford. 1999; 40(3): 451- 473.

Pereira M.J., Feijó F.J. Bacia de Santos. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro. 1994; 8(1): 219-234.

Piccirillo, E.M., Bellieni, G., Cavazzini, G., Comin-chiaramonti, P., Petrini, R., Melfi, A.J., Pinesi, J.P.P., Zantadeschi, P., Demin, A. Lower Cretaceous tholeiitic dyke swarms from the Ponta Grossa (southeast Brazil): Petrology, Sr-Nd isotopes and genetic relationships with the Paraná flood volcanics. *Chemical Geology*, Netherlands. 1990; 89: 19-48.

Piccirillo, E.M., Civetta, Petrini, R., Longinelli, A., Bellieni, G., Comin-Chiaramonti, P., Marques, L.S., Melfi, A.J. Regional variations within the Paraná flood basalts (southern Brazil): evidence for subcontinental mantle heterogeneity and crustal contamination. *Chem. Geol.* 1989; 75: 103-122.

Piccirillo E.M., Comin-Chiaramonti P., Melfi A.J., Stolfa D., Bellieni G., Marques L.S., Giaretta A., Nardy A.J.R., Pinese J.P.P., Raposo M.I.B., Roisenberg A. Petrochemistry of continental flood basalt rhyolite suites and intrusives from the Paraná Basin (Brazil). In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (Eds). *The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1988. p. 600.

Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects*. Instituto de Astronomia e Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo. 1988: 600.

Pinese J.P.P. Caracterização geoquímica e petrológica dos diques do Arco de Ponta Grossa [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo; 1989.

Porto JR., R. & Valente, S.C. Ocorrência de traquito orbiculóide na região de Bangu, Rio de Janeiro, RJ. 1º Simpósio de Geologia do Sudeste; 1989; Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geologia, 1989.

Porto JR., R., Valente, S.C. & Duarte, B.P. Textura orbicular em traquitos: uma abordagem petrográfico-geoquímica. 1º Congresso Internacional de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa; 1991; São Paulo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia; 1991.

Raposo M.I.B., Ernesto M., Renne P.R. Paleomagnetism and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the Early Cretaceous Florianópolis dike swarm (Santa Catarina Island), Southern Brazil. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, Netherlands. 1998; 108: 275-290.

Regelous, M. Geochemistry of dolerites from the Paraná flood basalt province, southern Brazil [PhD thesis]. Open University; 1993.

Renne, P.R., Deckart, K., Ernesto, M., Ferand, G., Piccirillo, E.M. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Paraná flood volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1996a; 144: 199-211.

Renne P.R., Ernesto M., Milner S. Geochronology of the Paraná-Etendeka Magmatic Province. *Eos*. 1997: 742.

Renné, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glen, J.M., Prevot, M., Perrin, M. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*, USA. 1992; 258: 975-979.

Renne, P.R., Glen, J.M., Milner, S.C. & Duncan, A.R. Age of Etendeka flood volcanism and associated intrusions in Southwestern Africa. *Geology*, Geological Society of America. 1996b; 24: 659-662.

Renne P.R., Mertz D.F., Ernesto M., Marques L.S., Teixeira W., Ens H.H., Richards M.A. Geochronologic constrains on magmatic and tectonic evolution of the Paraná Province. *Eos*. 1993; 26:553.

Richards M.A., Duncan R.A., Courtillot V.E. Flood basalts and hot spot tracks: plume heads and tails. *Science*, USA. 1989; 246: 103-107.

Rollinson, H. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman scientific & Technical, 1993: 352.

Schmitt R.S. Um evento tectono-metamórfico Cambro-Ordoviciano caracterizado no domínio tectônico Cabo Frio, Faixa Ribeira - sudeste do Brasil [tese]. Rio de Janeiro: IGUF RJ; 2000.

Schobbenhaus, C., Campos, D. A., Derze, G. R. & Asmus, H. E. Geologia do Brasil, DNPM, Brasília. 1984.

Stewart, K., Turner, S., Kelley, S., Hawkesworth, C.J., Kirstein, L., Mantovani, M. 3-D, Ar/Ar geochronology in the Paraná continental flood basalt province. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1996; 143: 95- 109.

Taylor, H.P. The effects of assimilation of country rocks by magmas on $^{18}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ systematics in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters*. 1980; 47: 243-254.

Taylor, S.R. & McLennan, S.M. The continental crust: its composition and evolution. Blackwell:Oxford; 1985.

Tetzner, W. Tectônica, petrografia e geoquímica dos diques toleíticos do Cabo de Búzios (RJ) [dissertação]. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2002.

Thiede, D.S. & Vasconcelos, P.M. Paraná Flood basalts: rapid extrusion hypothesis supported by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. 44^o Congresso Brasileiro de Geologia, 2008, Curitiba. Curitiba; 2008.

Thomaz Filho, A.T.; Misuzaki, A.M.P.; Milani, E.J., Cesero, P. Rifting and magmatism associated with the South America and Africa breakup. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo. 2000; 30 (1): 17-19.

Thompson, R.N., Morrison, M.A., Hendry, G.L., Parry, S.J. An assessment of the relative roles of crust and mantle in magma genesis: an elemental approach. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, London. 1984; A310: 549-590.

Tomazzoli, E. R. 2007. O Enxame de Diques de Florianópolis, no setor norte da Ilha de Santa Catarina (SC). XI Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos; 2007; Natal/RN. Natal/RN: Sociedade Brasileira de Geologia, 2007.

Tomazzoli, E. R. & Lima, E. F. Magmatismo Ácido-Básico na Ilha do Arvoredo - SC. *Revista Brasileira de Geociências*. 2006. 36: 61-80.

Tupinambá, M., Teixeira, W., Heilbron, M. Neoproterozoic western Gondwana assembly and subduction-related plutonism: the role of the Rio Negro Complex in the Ribeira Belt, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*. 2000; 30 (1): 07-11.

Turner, S. & Hawkesworth, C.J. The nature of the subcontinental mantle: constraints from the major element composition of continental flood basalts. *Chemical Geology*. 1995; 120: 295-314.

Turner, S.P., Kirstein, L.A., Hawkesworth, C.J., Peate, D.W., Hallinan, S., Mantovani, M.S.M. Petrogenesis of an 800 m lava sequence in eastern Uruguay: insights into magma chamber processes beneath the Paraná flood basalt province. *Journal of Geodynamics*, Netherlands. 1999; 28: 471-487.

Turner, S., Regelous, M., Kelley, S., Hawkesworth, C., Mantovani, M. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth and Planetary Science Letters*, Netherlands. 1994; 121: 333-348.

Valente, S.C. Geochemical and isotopic constraints on the petrogenesis of the Cretaceous dykes of Rio de Janeiro, Brazil [tese]. Belfast: The Queen's University of Belfast; 1997.

Valente, S.C., Corval, A., Duarte, B.P., Ellam, R.B., Fallick, A.E., Dutra, T. Tectonic boundaries, crustal weakness zones and plumesubcontinental lithospheric mantle

interactions in the Serra do Mar Dyke Swarm, SE Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo. 2007; 37 (1): 194 – 201.

Valente, S.C., Duarte, B.P., Heilbron, M., Corval, A., Valladares, C.S., Almeida, J.C.H. & Guedes, E. Provincialidade geoquímica do Enxame de Diques da Serra do Mar e domínios tectônicos do Orógeno: o Cretáceo como uma janela para o Proterozóico. 7 Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos e 1 Simpósio Internacional de Tectônica; 2005; Curitiba/PR. Curitiba/PR: Sociedade Brasileira de Geologia (Núcleo Paraná), 2005.

Valente, S. C., Duarte, B.P., Porto JR., R., Almeida, M.E., Paixão, M.A.P., Monteiro, M.A.S. 1992a. Ocorrência de intrusão composta (diabásiofonolito) em Pedra de Guaratiba, Rio de Janeiro, RJ. 37º Congresso Brasileiro de Geologia, 1992a, São Paulo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1992a.

Valente, S. C., Meighan, I. G., Fallick, A. E., Ellam, R. L. The assessment of post-magmatic processes in the Serra do Mar Dyke Swarm SE BRAZIL: proposals for acid leaching techniques and criteria for petrogenetic interpretations. *Revista da Universidade Rural – Série Ciências Exatas e da Terra*, Seropédica-RJ. 2002; 21:1-21.

Valente, S.C., Porto Jr., R., Almeida, M.E., Paixão, M.A.P., Monteiro, M.A.S. Alteração deutérica e metassomatismo provocados por intrusão de alcaliolivina basalto em granito no Maciço da Pedra Branca, Rio de Janeiro, RJ. 37º Congresso Brasileiro de Geologia, 1992b, São Paulo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1992b.

Valente, S.C., Porto Jr., R. & Duarte, B.P. Novas evidências de metassomatismo e propostas preliminares para a evolução magmática das intrusões de diabásio do Rio de Janeiro, RJ. 2º Simpósio de Geologia do Sudeste, 1991, São Paulo. São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1991.

Valladares, C.S., Heilbron, M., Figueiredo, M. O Granito Getulândia e sua relação com a Zona de Cisalhamento Taxaquara. *Anais 5º do Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos*. Gramado/RS. 1995.

White, R.S. & Mckenzie, D.P. Magmatism at rift zones: the generation of volcanic continental margins and flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, USA. 1989; 94: 7685-7730.

White R.S & Mckenzie D.J. Mantle plumes and flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, USA. 1995; 100: 17543-17585.

Wilson, M. *Igneous petrogenesis: A global tectonic approach*. Harper Colins Academic, New York. 1995.

Winchester, J.A. & Floyd, P.A. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*, Netherlands. 1977; 20: 325-343.

Wood, B.J. & Fraser, D.G. *Elementary thermodynamics for geologists*. Oxford University Press, Oxford, 1976.