LUCIANO GALDINO

CALFRAC: Programa que quantifica o processo de
cristalização fracionada e sua aplicação ao estudo de
soleiras da Bacia do Paraná (Estado do Paraná)

São Paulo
2010

LUCIANO GALDINO

CALFRAC: Programa que quantifica o processo de cristalização fracionada e sua aplicação ao estudo de soleiras da Bacia do Paraná (Estado do Paraná)

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de Concentração: Geofísica
Orientadora: Profa. Dra. Leila Soares Marques

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Leila Soares Marques por toda contribuição para o meu crescimento científico e também pela dedicação, companheirismo e comprometimento em todas as etapas realizadas neste trabalho.

Ao Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade da realização desse curso de mestrado e aos professores e funcionários que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização desta dissertação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-SP) por permitir a utilização do laboratório de análises por ativação com nêutrons e principalmente à Profa. Dra. Ana M. G. Figueiredo, Profa. Dra. Mitiko Saiki e à técnica Regina B. Ticianelli pelas orientações referentes ao trabalho no laboratório.

Ao colega Cauã por ter passado, com muita satisfação e prontidão, todo seu conhecimento no processo experimental da análise por ativação com nêutrons.

Ao professor Antônio J. Nardy e aos colegas Divanir e Fábio Machado por todo apoio durante o trabalho de campo.

Ao Roberto K. Kawauchi por toda contribuição e auxílio nos trabalhos efetuados no Laboratório de Geoquímica e Geofísica Nuclear do IAG (USP).

À CAPES e CNPq (processo 480328/2007-2) pelo apoio financeiro durante a execução deste trabalho.

Aos meus pais Luiz Aparecido Galdino (em memória) e Ivete Lopes Galdino por toda dedicação e esforço na educação de seus filhos, destacando sempre a importância dos estudos para o crescimento pessoal e profissional, e que sempre me ensinaram o quanto é valioso ter responsabilidade e viver com dignidade.

A todos os meus familiares e amigos, e em especial aos meus irmãos Lucimara e Luizinho pelo apoio, incentivo e colaboração em todas as etapas de minha vida.

À minha companheira Jaqueline que sempre esteve ao meu lado, mostrando muita compreensão, apoio e disposição a ajudar, não apenas durante o período da realização deste trabalho, mas sempre que precisei.

À minha pequena Luiza que surgiu em minha vida no início deste trabalho e que, mesmo tendo me tirado algumas noites de sono, sempre me proporcionou muitas alegrias.

RESUMO

GALDINO, L. **CALFRAC: Programa que quantifica o processo de cristalização fracionada e sua aplicação ao estudo de soleiras da Bacia do Paraná (Estado do Paraná).** 2010. Dissertação de Mestrado – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Foi desenvolvido um programa computacional escrito na linguagem de programação C++ denominado CALFRAC para quantificar o processo de cristalização fracionada em sistemas ígneos, utilizando para isso as concentrações dos elementos maiores, menores e traços. O algoritmo moderniza, torna mais eficiente e aprimora os programas publicados na literatura e possui a grande vantagem de poder calcular, automaticamente, todas as possíveis combinações de evolução das amostras envolvidas na diferenciação, além de associar aos cálculos os elementos-traço, os quais servem para confirmar os resultados sugeridos pelos ajustes dos elementos maiores e menores.

O CALFRAC calcula a fração total subtraída do magma inicial e as frações referentes a cada mineral fracionado através do cálculo do balanço de massa, utilizando as concentrações de elementos maiores e menores, empregando os métodos de estimativa de máxima verossimilhança e dos multiplicadores de Lagrange para a resolução por mínimos quadrados, enquanto para os elementos-traço o programa utiliza a Equação de Rayleigh. Em ambos os casos a média dos erros percentuais relativos é usada como indicação das melhores evoluções.

O programa CALFRAC foi aplicado na investigação da possibilidade de diferenciação por cristalização fracionada em amostras de soleiras de diabásio da Bacia do Paraná, que ocorrem nos municípios de Salto do Itararé, Ponta Grossa, Prudentópolis, Rebouças, Irati, Reserva e Jaguariaíva (PR), as quais foram coletadas para essa finalidade. Nas 33 amostras coletadas foram realizadas determinações de elementos maiores, menores e traços, incluindo terras raras, empregando-se os métodos de Fluorescência de Raios X e Ativação Neutrônica. Os resultados fornecidos pelo programa foram insatisfatórios, não sendo possível estabelecer um percurso de diferenciação das rochas mais primitivas para as mais diferenciadas das intrusões, devido ao fato de que provavelmente muitas das amostras analisadas representam a mistura de magmas com porções contendo acumulação de fases minerais causada pelo próprio processo de cristalização fracionada *in situ*.

Palavras-Chave: Programa computacional; Cristalização fracionada; Modelagem de elementos-traço; Província Magmática do Paraná; Soleiras de diabásio; Análise por ativação neutrônica.

ABSTRACT

CALFRAC is a computer program written in C++ programming language developed to quantify fractional crystallization processes in igneous systems. Major, minor and trace element concentrations are used as input for calculations. The new algorithm enhances and makes the program more efficient than those published in the literature. Besides it is capable to automatically calculating all possible rock sample combinations involving differentiation by fractional crystallization process, using in addition trace element concentrations to corroborate the results obtained by the fitting of major and minor element abundances.

CALFRAC calculates the total fraction subtracted from the original magma and the percentage of each fractionated mineral by solving least-squares mass balance equations based on major and minor element concentrations. The methods of maximum likelihood estimate and Lagrange multipliers are used to solve the equations, whereas for the quantification of trace elements the program uses the Rayleigh Equation. In both cases the mean relative percentage errors is used as an indication of the best results.

The program CALFRAC was applied to investigate the possibility of differentiation by fractional crystallization of diabase samples from Paraná Basin sills, which outcrop nearby Salto do Itararé, Ponta Grossa, Prudentópolis, Rebouças, Irati, Reserva and Jaguariaíva towns (PR). The 33 collected samples were analyzed for major, minor and trace elements, including rare earths, employing X-Ray Fluorescence and Neutron Activation methods. The program output was not satisfactory, since it was not possible to establish a differentiation sequence from the more primitive to the more differentiated rocks of the intrusions. This is probably due to the fact that many rock samples are the result of mixing of magmatic melts with mineral accumulation zones, which were formed by the *in situ* fractional crystallization process.

Keywords: Computer program; Fractional Crystallization; Trace element modeling; Paraná Magmatic Province; Diabase sills; Neutron activation analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Séries de Bowen. Sequência do fracionamento dos minerais conforme evolução magmática no processo de cristalização fracionada (Wernick, 2003).....	17
Figura 2.2 – Exemplo de um dos resultados do arquivo de saída do programa CALFRAC na evolução entre duas amostras de rochas basálticas (dados extraídos de Marques, 1988)	26
Figura 3.1 – Tela de saída do programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) mostrando os resultados de uma possível evolução entre duas amostras de rochas da PMP cujos dados foram retirados de Marques (1988)	31
Figura 3.2 – Sequência de cálculos utilizados pelo programa XLFRAC e consequentemente pelos programas PETROGRAPH e WBM. Ocorre uma divisão em duas partes na sequência dos cálculos (a partir do ponto 3). As setas em vermelho indicam os caminhos onde podem ocorrer conflitos de resultados.....	35
Figura 3.3 – Sequência de cálculos utilizados pelo programa CALFRAC. Não há sequências diferentes de cálculos, portanto não há possibilidade de conflitos de resultados.....	35
Figura 3.4 – Saída fornecida pelo programa MAGFRAC (Morris, 1983). As proporções dos componentes não estão normalizadas a 100%	36
Figura 3.5 – Saída fornecida pelo programa CALFRAC das amostras do exemplo apresentado no artigo do programa MAGFRAC. As incertezas foram calculadas através da propagação dos erros das concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras, os quais foram considerados como sendo 4%	37
Figura 3.6 – Resultados encontrados pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP.....	38
Figura 3.7 – Resultados encontrados pelo programa CALFRAC na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.6. Observa-se que ocorre uma pequena diferença nos percentuais das fases minerais fracionadas e do total subtraído do magma inicial. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, sendo consideradas de 4% as incertezas para as concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras	39
Figura 3.8 – Resultados encontrados pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP.....	39
Figura 3.9 – Resultados encontrados pelo programa CALFRAC na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.8. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, considerando-a de 4% nas concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras.....	40
Figura 3.10 – Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP	41
Figura 3.11 – Resultados obtidos pelo programa PETROGRAPH na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.10. Comparando com os resultados obtidos pelo programa WBM (figura 3.10), observa-se uma diferença considerável nas quantidades fracionadas dos minerais envolvidos na evolução.....	41

Figura 3.12 – Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução de rochas alcalinas da Ilha da Trindade 42

Figura 3.13 – Resultados obtidos pelo programa CALFRAC na mesma evolução de rochas da Ilha da Trindade da figura 3.12. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, considerado incertezas de 4% para as concentrações dos elementos nos óxidos.. 43

Figura 3.14 – Resultados obtidos pelo programa PETROGRAPH na evolução de amostras da Ilha da Trindade. Observa-se que a porcentagem fracionada do magma inicial é maior que 100% (146,29%)..... 43

Figura 3.15 – Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na mesma evolução de amostras da Ilha da Trindade da figura 4.13. Observa-se que o total subtraído do magma inicial é maior que 100% (146,93%) 44

Figura 4.1 – Mapa de localização da Bacia do Paraná (Piccirillo & Melfi, 1988) 46

Figura 4.2 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (Bellieni et al., 1986; Nardy et al., 2001): (1) embasamento cristalino; (2) sedimentos pré-vulcânicos (principalmente paleozóicos); (3) rochas vulcânicas básicas a intermediárias da Província Magmática do Paraná; (4) rochas ácidas do tipo Palmas da Província Magmática do Paraná; (5) rochas ácidas do tipo Chapecó da Província Magmática do Paraná; (6) enxames de diques da Província Magmática do Paraná; (7) sedimentos pós-vulcânicos (principalmente do Cretáceo Superior); (8) alinhamentos tectônicos e/ou magnéticos..... 47

Figura 4.3 – Mapa do Estado do Paraná. Em destaque está a região de estudo (retângulo tracejado em vermelho). <http://webgeo.pr.gov.br/website/setr/viewer.htm>, acesso em 16/06/2010..... 51

Figura 4.4 – Mapa da região de estudo destacando os pontos de coleta das amostras. Fonte do Mapa: MINEROPAR. Mapa Geológico do Estado do Paraná. Governo do Estado do Paraná, 2006 52

Figura 4.5 – Diagrama ilustrativo do processo de captura de nêutron por um núcleo alvo até retornar a sua estabilidade (<http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplinas/LinkAula/My-Files/AAN.htm>, acesso em 16/10/2010)..... 59

Figura 4.6 – Comparação entre as concentrações dos elementos-traço determinados no padrão geológico JB-1 e os valores da literatura (Jochum, 2005)..... 67

Figura 4.7 – Classificação e nomenclatura das soleiras do norte da PMP segundo diagrama TAS (Zanettin,1984 e Le Bas et al., 1986) e a curva (em vermelho) de Irvine & Baragar (1971) que divide os campos das séries alcalinas e sub-alcalinas. Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul) 72

Figura 4.8 – Diagrama de variação (Harker) dos elementos maiores e menores em função do MgO. Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul)..... 74

Figura 4.9 – Diagrama de variação (Harker) de elementos-traços ($\mu\text{g/g}$) em função do Zr ($\mu\text{g/g}$). Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul)..... 76

Figura 4.10 – Diagrama de variação (Harker) de elementos-traços ($\mu\text{g/g}$) em função do Zr ($\mu\text{g/g}$). Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul)..... 77

Figura 4.11: Diagrama de padrões dos elementos terras raras das soleiras do norte da PMP normalizadas pelas concentrações dos respectivos elementos nos meteoritos condriticos (Boynton, 1984)..... 77

Figura 4.12: Saída do programa CALFRAC mostrando a evolução entre duas amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a média dos erros relativos para os elementos-traços é ruim e que a fração subtraída do magma inicial é muito pequena..... 79

Figura 4.13: Saída do programa CALFRAC indicando a sequência de evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a fração subtraída do magma inicial possui valor muito pequeno devido semelhança entre as concentrações dos óxidos nas amostras..... 80

Figura 4.14: Saída do programa CALFRAC para evolução entre duas amostras da soleira de Prudentópolis. Observa-se que é péssima a média dos erros percentuais relativos dos elementos-traços 81

Figura 4.15: Saída do programa CALFRAC para evolução entre a amostra da soleira de Salto do Itararé (KS-845) e a amostra da soleira de Ponta Grossa (KS-857). Observa-se que a média dos erros percentuais relativos dos elementos maiores é muito ruim e que a dos elementos-traço é regular 82

Figura 4.16: Saída do programa CALFRAC para evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a média dos erros percentuais relativos é boa tanto para os elementos maiores como para os elementos-traço..... 83

Figura 4.17: Saída do programa CALFRAC para evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa (KS-856) e (KS-859). Observa-se que a média dos erros percentuais relativos é ótima para os elementos maiores e ruim para os elementos-traço..... 83

Figura C.1: Exemplo de preenchimento do arquivo das concentrações dos óxidos nas amostras com suas respectivas incertezas..... 100

Figura C.2 – Exemplo de concentrações dos óxidos nas fases minerais. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988)..... 100

Figura C.3 – Exemplo de preenchimento do arquivo das concentrações dos elementos-traço nas amostras..... 101

Figura C.4 – Exemplo de preenchimento do arquivo dos coeficientes de partição de elementos-traço em minerais de magnetita (Mt), olivina (Ol), apatita (Ap), clinopiroxênio

(Cpx), pigeonita (Pig) e plagioclásio (Pl) para rochas básicas e intermediárias da Província Magmática do Paraná (valores extraídos de Marques, 1988)..... **101**

Figura C.5 (a) – Concentrações dos óxidos nas fases minerais utilizadas na modelagem das rochas vulcânicas da PMP. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988)..... **102**

Figura C.5 (b) – Concentrações dos óxidos nas fases minerais utilizadas na modelagem das rochas vulcânicas da PMP. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988)..... **102**

Figura C.6 – Arquivo dos coeficientes de partição dos minerais clinopiroxênio (Cpx), pigeonita (Pig), plagioclásio (Pl), magnetita (Mt) e apatita (Ap) utilizados na modelagem de rochas vulcânicas básicas e intermediárias da PMP **103**

Figura C.7 – Arquivo dos coeficientes de partição dos minerais clinopiroxênio (Cpx), pigeonita (Pig), plagioclásio (Pl), magnetita (Mt) e apatita (Ap) utilizados na modelagem de rochas ácidas da PMP **103**

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 4.1 – Soleira de Ponta Grossa na Pedreira Antônio Mora (em atividade) próxima ao município de Ponta Grossa	53
Fotografia 4.2 – Soleira de Prudentópolis em uma pedreira em atividade no município de Prudentópolis.....	53
Fotografia 4.3 – Soleira de Rebouças no Parque da Pedreira a sudoeste do Município de Rebouças.....	54
Fotografia 4.4 – Soleira de Irati em uma pedreira desativada no Município de Irati.....	54
Fotografia 4.5 – Rocha associada a um afloramento na forma de lagedo da soleira de Reserva no Município de Reserva.....	55
Fotografia 4.6 – Soleira de Salto do Itararé em uma pedreira em atividade no município de Salto do Itararé	55
Fotografia 4.7 – Soleira de Jaguariaíva em uma pedreira desativada no município de Jaguariaíva.....	56
Fotografia 4.8 – Fragmentos de rocha fresca selecionados para preparação da amostra.....	60
Fotografia 4.9 – Material britado no interior da base de aço	61
Fotografia 4.10 – Quarteamento dos fragmentos triturados para garantir representatividade da rocha amostrada.....	61
Fotografia 4.11 – Ilustração do processo de redução da quantidade de fragmentos à metade (quarteamento) para seleção da fração representativa a ser submetida ao processo de pulverização.....	62
Fotografia 4.12 – Almofariz e pistilo de ágata utilizado para pulverização dos pequenos grãos mais resistentes até que atravessassem numa peneira de 100 mesh.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Divisão das rochas vulcânicas da PMP em função do conteúdo de MgO, utilizada para a seleção da composição dos minerais de piroxênio e plagioclásio.....	27
Tabela 2.2 – Classificação química da olivina conforme cálculo da olivina de equilíbrio	28
Tabela 2.3 – Classificação do mineral magnetita em função da composição química da rocha	29
Tabela 2.4 – Classificação dos resultados em função da média dos erros percentuais relativos referentes aos elementos maiores e menores	29
Tabela 2.5 – Classificação dos resultados em função da soma dos resíduos quadrados conforme Marques (1988)	29
Tabela 2.6 – Classificação dos resultados em função da média dos erros percentuais relativos referentes aos elementos-traço	29
Tabela 3.1 – Comparação dos resultados obtidos pelo programa XLFRAC destacando os conflitos dos resultados quando calculados de formas diferentes	34
Tabela 4.1 – Grupos de amostras para irradiação com nêutrons	63
Tabela 4.2 – Elementos determinados na ativação com nêutrons térmicos e suas respectivas energias e tempos de meia-vida (h = horas; d = dias; a = anos).....	64
Tabela 4.3 – Elementos determinados na ativação com nêutrons epitérmicos e suas respectivas energias e tempos de meia-vida (h = horas; d = dias; a = anos)	65
Tabela 4.4 – Precisão na determinação dos elementos maiores e menores pela técnica de Fluorescência de Raios-X pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista - UNESP - Rio Claro (Machado, 2009).....	66
Tabela 4.5 – Precisão na determinação de alguns elementos-traço pela técnica de Fluorescência de Raios-X pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista- UNESP - Rio Claro (Machado, 2009).....	66
Tabela 4.6 – Concentrações dos elementos-traço determinados no padrão geológico JB-1 e valores publicados na literatura (Jochum, 2005). Nas concentrações determinadas estão indicados seus respectivos desvios padrões.....	66
Tabela 4.7 – Resultados das concentrações dos elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) determinados através dos métodos de Fluorescência de Raios-X (¹) e Ativação Neutrônica (²). As incertezas associadas aos resultados foram obtidas através do cálculo do desvio padrão da média para a ativação neutrônica. LOI = perda ao fogo	68
Tabela 4.8 – Classificação e nomenclatura individual das amostras segundo diagrama TAS (figura 4.7).....	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA CALFRAC PARA QUANTIFICAR PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA	16
2.1	Cristalização fracionada	16
2.2	Quantificação do processo de cristalização fracionada.....	18
2.2.1	Balanco de massa dos elementos maiores e menores	19
2.2.2	Modelagem de elementos-traço.....	22
2.2.2.1	Equação de Rayleigh	22
2.2.3	Cálculo dos erros percentuais relativos	24
2.2.4	Dados de Entrada solicitados pelo programa CALFRAC	25
2.2.5	Configuração dos arquivos de dados importados pelo CALFRAC.....	25
2.2.6	Dados de saída fornecidos pelo programa CALFRAC	25
2.3	Aplicação do CALFRAC ao estudo das rochas vulcânicas da Província Magmática do Paraná	26
2.4	Análise da qualidade dos ajustes.....	29
3	RESULTADOS OBTIDOS NA APLICAÇÃO DO CALFRAC.....	30
3.1	Comparações dos Resultados obtidos pelo CALFRAC com os programas publicados na literatura.....	31
3.1.1	Comparações com os resultados apresentados no artigo do programa XLFRAC.....	32
3.1.2	Comparações com os resultados do artigo do programa MAGFRAC	36
3.2	Comparações com os resultados obtidos na modelagem das rochas vulcânicas da região sul da PMP.....	37

3.3	Comparações com os resultados da modelagem das rochas alcalinas da Ilha da Trindade.....	42

4 APLICAÇÃO DO CALFRAC NA MODELAGEM DE SOLEIRAS DA PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ..... 45

4.1	A Província Magmática do Paraná.....	45

4.1.1	Magmatismo extrusivo	47

4.1.2	Magmatismo Intrusivo – Diques	48

4.1.3	Magmatismo Intrusivo – Soleiras.....	49

4.1.4	Geocronologia	50

4.2	As Soleiras Investigadas	51

4.2.1	Análises por Fluorescência de Raios-X.....	57

4.2.2	Análises por Ativação Neutrônica.....	58

4.2.2.1	Preparação das amostras para análise.....	60

4.2.2.2	Irradiação e Contagem.....	63

4.3	Resultados das Análises Químicas	65

4.3.1	Qualidade dos resultados analíticos.....	65

4.3.2	Concentrações de elementos maiores, menores e traços das amostras analisadas	67

4.4	Modelagem do processo de cristalização fracionada com o CALFRAC.....	78

4.4.1	Quantificação na soleira de Ponta Grossa	78

4.4.2	Quantificação na soleira de Prudentópolis	80

4.4.3	Quantificação em relação a todas as soleiras.....	81

4.4	Análise geral dos resultados	84

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
	APÊNDICE A – PROBLEMA SUPERDETERMINADO E O MÉTODO DA ESTIMATIVA DE MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA.....	94
	APÊNDICE B – O MÉTODO DOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE APLICADO AO PROBLEMA SUPERDETERMINADO.....	97
	APÊNDICE C – ROTEIRO DE UTILIZAÇÃO DO CALFRAC.....	99
	C.1 – Configuração dos arquivos de dados importados pelo CALFRAC	99
	C.2 – Dados de entrada solicitados pelo programa CALFRAC	103
	C.2.1 – Dados de entrada em comum para magmatismo genérico e da PMP	104
	C.2.2 – Dados de entrada específicos para magmatismo genérico.....	105
	C.2.3 – Dados de entrada específicos para vulcanismo da PMP	105

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A cristalização fracionada é um dos principais processos de fracionamento magmático (Cox et al., 1979; Wilson, 1989) e por este motivo sua quantificação é de extrema importância para o estudo petrogenético.

Os trabalhos de quantificação dos processos petrogenéticos começaram a ser publicados no final da década de 70, quando houve um grande avanço nos métodos analíticos para a determinação das composições químicas de minerais e rochas. O mais tradicional método numérico computacional utilizado para a quantificação do processo de cristalização fracionada foi proposto por Stormer & Nicholls (1978), que se baseia na análise do comportamento dos óxidos de elementos maiores e menores presentes em rochas e minerais, empregando o método de mínimos quadrados para resolver as equações de balanço de massa, utilizando para isso o programa XLFRAC, escrito em linguagem FORTRAN.

Desde então, mesmo tendo ocorrido um grande aprimoramento dos métodos para análises geoquímicas, há ainda limitações, o que tem promovido crescente desenvolvimento dos métodos numéricos, pois os dados experimentais possuem erros e dificilmente fornecem soluções numéricas exatas, necessitando assim de um ajuste com o menor erro possível.

Os métodos numéricos são extremamente úteis e seu papel na ciência atual está em crescente evolução, pois os modernos computadores e as potentes linguagens de programação da atualidade dão suporte a essa evolução, diferente de algumas décadas atrás onde era impossível a aplicação de algum desses métodos pela dificuldade de resolução dos cálculos e/ou pelo tempo elevado para obtenção das respostas através dos antigos processadores (Sharma, 2007).

Nos modelos petrogenéticos que envolvem cristalização fracionada são freqüentemente utilizadas as equações de balanço de massa, que relacionam as concentrações dos óxidos no magma inicial e no magma final. Normalmente são utilizados dez óxidos na modelagem (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO_T , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e, em geral, como o número de fases fracionadas é menor do que o número de óxidos, a equação do balanço de massa aplicada a cada óxido formará um sistema linear de equações, contendo mais equações (uma para cada óxido) do que incógnitas (fases minerais fracionadas). Trata-se assim de um sistema superdeterminado, que requer um método numérico para sua resolução, uma vez que é quase

impossível encontrar uma solução exata para esse sistema devido à presença de erros nos dados experimentais.

Vários outros trabalhos de modelagem de processos petrogenéticos baseados nas equações de balanço de massa de elementos maiores e menores foram publicados nas três últimas décadas (e.g. Morris, 1983; Petrelli, 2005). Entretanto, nenhum deles emprega o método de Estimativa de Máxima Verossimilhança, que é o mais adequado para esta aplicação, pois obtém resultados que minimizam os erros dos dados experimentais fornecendo ponderações aos dados de diferentes precisões, isto é, fornece “pesos” baixos para os dados menos precisos e “pesos” altos para os dados mais precisos. Esta técnica é uma aplicação direta do método dos mínimos quadrados com a diferença de que neste os dados são considerados de igual precisão (Cràmer, 1955; Strang, 1980).

Outra técnica que também não tem sido empregada nos trabalhos da literatura e que pode ser aplicada na resolução do balanço de massa é o método dos Multiplicadores de Lagrange, o qual é empregado quando existe uma restrição que deve ser obedecida pela função principal. No caso da cristalização fracionada em sistemas ígneos, a restrição é que a soma das fases minerais fracionadas deve resultar em 100% (Albarède, 1995).

Para efetuar modelagens petrogenéticas utilizando esses métodos numéricos mais robustos é necessário utilizar linguagens de programação potentes. Dentre elas, a linguagem C++ apresenta a vantagem de ser uma das mais populares do mundo, estando entre as mais poderosas da atualidade. Ela foi desenvolvida a partir da linguagem C, a qual foi desenvolvida a partir das linguagens BCPL (originada em 1967) e B (originada em 1970). A linguagem C foi criada em 1972, por Dennis Ritchie, mas somente em 1978 começou a se tornar uma linguagem bem sucedida, tornando-se padronizada mundialmente em 1990 pela ANSI/ISO 9899:1990 (Schild, 1996; Deitel, 1999). A linguagem C++ foi criada em 1983 por Bjarne Stroustrup, herdando toda a popularidade do C, mas fornecendo uma linguagem mais atraente, muito portátil e com muito mais recursos, sendo padronizada mundialmente em 1998 pela ISO/IEC 14882:1998.

O presente trabalho apresenta um novo programa computacional, denominado CALFRAC, destinado à quantificação do processo de cristalização fracionada. Este programa foi escrito na linguagem de programação C++ e, devido aos métodos numéricos adotados (Estimativa de Máxima Verossimilhança e Multiplicadores de Lagrange), é capaz de fornecer resultados com o melhor ajuste possível, além de calcular, automaticamente, todas as possíveis evoluções entre as amostras envolvidas.

No programa desenvolvido, a equação de Rayleigh (Rayleigh, 1896) é utilizada na análise da concentração dos elementos-traço nas amostras de rochas estudadas, onde podem ser observadas diferentes composições devido ao processo de cristalização fracionada.

Para análise das melhores evoluções, o programa utiliza como referência a média dos erros percentuais relativos, tanto para os elementos maiores e menores como para os elementos-traço.

Como aplicação, o CALFRAC foi utilizado para investigar e quantificar o processo de cristalização fracionada ocorrido em soleiras de diabásio da Bacia do Paraná no Estado do Paraná, conforme indicado por estudos geoquímicos, petrográficos e de quimismo mineral publicados na literatura (e.g. Maniesi & Oliveira, 1997; Petersohn, 2006; Petersohn & Vasconcellos, 2009). Para tanto, foram coletadas e analisadas amostras referentes às soleiras de Salto do Itararé, Jaguariaíva, Ponta Grossa, Prudentópolis, Reserva, Irati e Rebouças, com o objetivo de obter informações adicionais sobre magmatismo intrusivo da região, contribuindo para um melhor entendimento da gênese das rochas da Província Magmática do Paraná.

CAPÍTULO 2

DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA CALFRAC PARA QUANTIFICAR PROCESSO DE CRISTALIZAÇÃO FRACIONADA

A diversidade de rochas ígneas atualmente expostas na superfície da Terra se dá devido às evoluções químicas (fracionamento magmático) ocorridas com os magmas durante a fusão, acumulação em câmaras magmáticas e no resfriamento. Portanto, para petrologia, é de fundamental importância entender e quantificar os processos de diferenciação magmática.

Do ponto de vista químico, o fracionamento pode ser definido como a formação de uma variedade de substâncias a partir de um mesmo material inicial. No caso dos sistemas ígneos, o fracionamento consiste da produção da variação na composição química dos magmas a partir de um magma inicial (Cox et al., 1979).

O fracionamento magmático pode ocorrer de diferentes formas, como a difusão, imiscibilidade, fusão parcial, cristalização fracionada, contaminação, assimilação, transferência de voláteis e outros, sendo a cristalização fracionada um dos principais processos de fracionamento (Cox et al., 1979; Wilson, 1989).

2.1 Cristalização fracionada

A cristalização fracionada é um tipo de fracionamento que geralmente ocorre no interior da câmara magmática, durante a ascensão dos magmas ou no interior de um corpo (diferenciação *in situ*). Ela ocorre em um intervalo de temperatura, sendo denominada de *liquidus* a temperatura na qual a cristalização inicia, enquanto aquela na qual o processo termina é denominada de *solidus*. Entre as temperaturas do *solidus* e do *liquidus*, o sistema consiste de uma mistura contendo material no estado líquido, sólido e gasoso, na qual os cristais ficam suspensos na fase líquida (Cox et al., 1979). Magma dentro da câmara resfria por perda de calor pelas paredes das rochas encaixantes e quando atingem o *liquidus* inicia-se a cristalização.

Os mecanismos de diferenciação mais importantes (Cox et al., 1979; Wilson, 1989) são:

- a) Separação Gravitacional: Os minerais mais leves bóiam e os mais pesados afundam formando os cumulos.

- b) Diferenciação *in Situ*: Concentração de fenocristais na parte central do corpo, sendo que este processo ocorre em diques e soleiras.

Na cristalização fracionada o magma parental e o magma remanescente não possuem a mesma composição química, sendo que essa evolução magmática tende a aumentar o conteúdo de sílica nos líquidos residuais, isto é, existe uma ordem de cristalização dos minerais, dependente da temperatura e pressão, que também fazem com que diminua a concentração de MgO, desde que os minerais cristalizados sejam removidos da fração líquida.

A seqüência de cristalização dos minerais a partir dos magmas básicos mais comuns é ilustrada pelas Séries de Reação de Bowen (figura 2.1), as quais são divididas em dois tipos:

- Contínua: Representada pelos minerais de plagioclásio, onde ocorrem substituições contínuas do Ca^{+2} e Al^{+3} pelo Na^{+1} e Si^{+4} , respectivamente, sendo que todos os minerais da família apresentam estrutura cristalina muito semelhante.
- Descontínua: Representada pelos minerais ferro-magnesianos, sendo que os minerais formados inicialmente reagem com o magma restante e se transformam em outros com composição e estrutura distintas.

Figura 2.1: Séries de Bowen. Sequência de cristalização dos minerais em função da diminuição da temperatura (Wernick, 2003)

Durante a cristalização magmática coexistem minerais das duas séries de reação e nas fases finais do processo há a cristalização de feldspato potássico, muscovita e quartzo, os quais compõem a série residual e que não possuem entre si relações de reação (Wernick, 2003).

Conforme a evolução magmática se processa os outros principais óxidos se comportam da seguinte maneira:

- Aumento dos álcalis (Na_2O e K_2O).
- Diminuição do CaO , FeO_t e TiO_2 .
- O Al_2O_3 possui comportamento mais variado, isto é, não possui uma tendência definida.

2.2 Quantificação do processo de cristalização fracionada

Para testar a viabilidade do processo de cristalização fracionada em sistemas ígneos, bem como para calcular os percentuais de cada fase mineral fracionada, são normalmente utilizados alguns programas publicados na literatura, como por exemplo, XLFRAC (Stormer e Nicholls, 1978), MAGFRAC (Morris, 1983) e PETROGRAPH (Petrelli et al., 2005), nos quais os óxidos de elementos maiores e menores são empregados para os ajustes.

Esses programas apresentam, no entanto, a dificuldade de que o próprio usuário deve indicar as evoluções pretendidas para os cálculos e fazer uma de cada vez, além de não integrarem aos cálculos os elementos-traço, os quais são fundamentais para confirmar os resultados sugeridos pelos ajustes dos elementos maiores e menores.

Visando à modernização e a maior eficiência dos programas já existentes e também o aperfeiçoamento da quantificação do processo de cristalização fracionada, foi criado o programa CALFRAC, que está escrito na linguagem de programação C++.

A grande vantagem da utilização desse programa é o de poder calcular, automaticamente, todas as possíveis combinações de evolução das amostras envolvidas, inclusive com a análise dos elementos-traço. Além disso, o programa é tão interativo quanto os programas encontrados na literatura, pois atribui ao usuário a liberdade de elaborar e alterar os dados dos arquivos importados pelo programa para aplicação dos cálculos, assim como selecionar os níveis de erros percentuais relativos pretendidos para sua análise.

O CALFRAC calcula a fração total subtraída do magma inicial e as frações referentes a cada mineral fracionado através do cálculo do balanço de massa, utilizando para isso as concentrações dos óxidos de elementos maiores e menores. As indicações das melhores evoluções são obtidas através do cálculo dos erros percentuais relativos entre as composições dos óxidos calculadas e observadas.

O estudo dos elementos-traço objetiva a confirmação das evoluções selecionadas pelo cálculo do balanço de massa dos elementos maiores e menores, sendo que para isso é utilizada a equação de Rayleigh (Rayleigh, 1896 *apud* Albarède, 1995) para calcular a concentração de cada elemento-traço no magma final e também a média dos erros percentuais relativos para servir de referência na determinação dos melhores processos evolutivos.

2.2.1 - Balanço de Massa dos Elementos Maiores e Menores

Para determinar os percentuais de cada fase mineral fracionada, assim como o percentual subtraído do magma inicial, é utilizada a equação do balanço de massa aplicada aos elementos maiores e menores (óxidos).

A concentração do óxido i no mineral j é definida como:

$$C_j^i = \frac{m_j^i}{M_j} \quad (2.1)$$

Onde:

m_j^i = Massa do óxido i contido no mineral j .

M_j = Massa do mineral j .

A proporção do mineral j na massa inicial (M_0) é dada por:

$$f_j = \frac{M_j}{M_0} \quad (2.2)$$

Onde:

$$M_0 = \sum_{j=1}^n M_j \quad (2.3)$$

Portanto, a massa total do óxido i é dada por:

$$m_0^i = \sum_{j=1}^n m_j^i \quad (2.4)$$

E a soma das quantidades fracionadas deve resultar em uma unidade, isto é:

$$\sum_{j=1}^n f_j = 1 \quad (2.5)$$

Assim:

$$C_0^i = \frac{m_0^i}{M_0} = \frac{\sum_{j=1}^n m_j^i}{M_0} = \sum_{j=1}^n \frac{m_j^i}{M_j} \cdot \frac{M_j}{M_0} = \sum_{j=1}^n C_j^i f_j \quad (2.6)$$

Com isso, a concentração de um dado óxido i para um sistema magmático que sofreu processo de fracionamento pode ser definida como:

$$C_0^i = C_L^i f_L + C_S^i f_S \quad (2.7)$$

Onde:

C_0^i = Concentração do óxido i no magma inicial.

C_L^i = Concentração do óxido i no magma remanescente (líquido).

C_S^i = Concentração do óxido i no sólido fracionado (minerais).

f_L = Fração do magma inicial remanescente (líquido).

f_S = Fração do magma inicial fracionada (sólido).

Como $f_L + f_S = 1$, então:

$$C_0^i = C_L^i (1 - f_S) + C_S^i f_S \quad (2.8)$$

A equação 2.8 é conhecida como equação do balanço de massa entre a fase fracionada (sólida) e a fase remanescente (líquida).

Considerando agora as fases como a porcentagem dos minerais que foram fracionados, a equação do balanço toma a seguinte forma:

$$C_S^i = C_1^i X_1 + C_2^i X_2 + \dots + C_N^i X_N \quad (2.9)$$

Onde:

X_N = Fração do N -ésimo mineral fracionado;

C_N^i = Concentração do i -ésimo óxido no N -ésimo mineral fracionado.

Assim, a equação 2.8 associada à equação 2.9 pode ser escrita como:

$$\frac{C_0^i - C_L^i (1 - f_S)}{f_S} = C_1^i X_1 + C_2^i X_2 + \dots + C_N^i X_N \quad (2.10)$$

As frações dos minerais fracionados ($X_1, X_2, \dots, X_N$) e a fração subtraída do magma inicial (f_S) são as incógnitas dessa equação. Como cada óxido forma uma equação, podem ser calculadas as incógnitas pela resolução de sistemas de equações. A primeira incógnita a ser calculada é f_S , mas para isso a equação 2.10 deve ser reorganizada:

$$C_0^i - C_L^i = C_1^i X_1 f_S + C_2^i X_2 f_S + \dots + C_N^i X_N f_S - C_L^i f_S \quad (2.11)$$

$$C_0^i - C_L^i = C_1^i A + C_2^i B + \dots + C_N^i N - C_L^i f_S \quad (2.12)$$

Onde:

$$A = X_1 f_S$$

$$B = X_2 f_S$$

$$N = X_N f_S$$

Uma vez que geralmente são dez os principais óxidos presentes em rochas ígneas (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO_T , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e que o número de fases fracionadas nos sistemas ígneos geralmente é inferior ao número de óxidos, o sistema consistirá de mais equações (uma para cada óxido) do que incógnitas (frações dos minerais mais a fração subtraída do magma inicial), tratando-se de um problema superdeterminado, o qual pode ser resolvido através do método da estimativa de máxima verossimilhança (Paradine, 1974; Strang, 1980; Albarède, 1995; Apêndice A).

Encontrado o valor de f_S , pode-se determinar o valor da concentração de cada óxido no magma fracionado (C_S^i) utilizando a equação 2.8 e, assim, através da equação 2.9, montar um sistema de equações para determinar a fração de cada mineral fracionado (X_N). Novamente aparece um sistema de equações com maior número de equações que incógnitas, o qual pode ser também resolvido através do método da estimativa de máxima verossimilhança, mas agora tendo a condição de que a soma das frações dos minerais fracionados tenha como resultado uma unidade, isto é, a soma das porcentagens de cada mineral subtraído do sistema magmático deve resultar em 100%:

$$\sum_{j=1}^n X_j = 1 \quad (2.13)$$

Para satisfazer essa condição foi utilizado o Método dos Multiplicadores de Lagrange aplicado ao problema superdeterminado (Albarède, 1995; Apêndice B).

Para determinar a concentração de cada óxido no magma final, basta subtrair do magma inicial, a quantidade de cada mineral fracionado (equação 2.14).

$$C_L^i = C_0^i - \sum_{j=1}^N C_j^i X_j f_S \quad (2.14)$$

Esse valor encontrado para a concentração de cada óxido no magma final deve ser normalizado a 100%, pois toda concentração, tanto das amostras como dos minerais, estão normalizadas a 100%. Assim:

$$C_L^{i*} = 100 \frac{C_L^i}{\sum_{i=1}^m C_L^i} \quad (2.15)$$

Onde m é o número de óxidos.

2.2.2- Modelagem de elementos-traço

Todo elemento presente em uma rocha com concentração menor que 1000 partes por milhão ou 0,1% (porcentagem peso) é denominado elemento-traço (Rollinson, 1993). Estudos com elementos-traço são de fundamental importância no estudo da gênese dos magmas, pois eles têm capacidade de discriminar os processos petrogenéticos com maior precisão que os elementos maiores e menores. Dentre os elementos-traço, os melhores indicadores genéticos são aqueles que, devido ao raio iônico grande e/ou carga elevada, apresentam dificuldade para entrar no retículo cristalino dos minerais mais comuns das rochas ígneas, concentrando-se nas fases líquidas residuais.

Dessa forma, o comportamento dos elementos-traço é utilizado para confirmação das evoluções indicadas pelo balanço de massa dos óxidos, sendo que sua quantificação é dada pela equação de Rayleigh (Rayleigh, 1896 apud Albarède, 1995).

2.2.2.1 – Equação de Rayleigh

A concentração do elemento i no magma remanescente (líquido) é definida como:

$$C_L^i = \frac{m_L^i}{M_L} \quad (2.16)$$

Já a fração do magma remanescente relativo ao magma inicial (M_0) é dada por:

$$F = \frac{M_L}{M_0} \quad (2.17)$$

Aplicando a derivada nos dois membros da equação 2.16 e associando a equação 2.17, teremos:

$$\frac{dC_L^i}{C_L^i} = \frac{dm_L^i}{m_L^i} - \frac{dF}{F} \quad (2.18)$$

A condição de sistema fechado requer que:

$$dm_L^i + dm_S^i = 0 \quad (2.19)$$

Assim como:

$$dM_L + dM_S = 0 \quad (2.20)$$

Onde M_S é a massa da fase sólida e M_L a massa da fase líquida, assim:

$$\frac{dm_L^i}{dM_L} = \frac{dm_S^i}{dM_S} \quad (2.21)$$

Entretanto, considerando que o coeficiente de partição sólido-líquido ou coeficiente de partição global (D^i) é definido como a distribuição de um elemento entre um mineral e a fase líquida em equilíbrio, possuindo valor distinto para cada elemento i , seu valor é obtido dividindo-se a razão da variação da massa sólida $\frac{dm_S^i}{dM_S}$ do elemento i pela razão da massa

líquida $\frac{m_L^i}{M_L}$ do elemento i , assim:

$$\begin{aligned} \frac{dm_S^i}{dM_S} &= D^i \frac{m_L^i}{M_L} \quad \text{ou} \quad \frac{dm_L^i}{dM_L} = D^i \frac{m_L^i}{M_L} \\ \frac{dm_L^i}{m_L^i} &= D^i \frac{dM_L}{M_L} = D^i \frac{dF}{F} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Substituindo a equação 2.22 na equação 2.18:

$$\frac{dC_L^i}{C_L^i} = (D^i - 1) \frac{dF}{F} \quad (2.23)$$

Integrando ambos os lados da equação 2.23:

$$\begin{aligned} \ln C_L^i &= (D^i - 1) \ln F + W \\ \ln C_L^i &= \ln F^{(D^i - 1)} + W \end{aligned} \quad (2.24)$$

Utilizando a condição de contorno $F = 1$ quando $C_L^i = C_0^i$:

$$\ln C_0^i = W \quad (2.25)$$

Substituindo a equação 2.25 na equação 2.24:

$$\begin{aligned} \ln C_L^i &= \ln F^{(D^i - 1)} + \ln C_0^i \\ \ln C_L^i &= \ln \left[F^{(D^i - 1)} C_0^i \right] \end{aligned}$$

$$C_L^i = C_0^i F^{(D^i - 1)} \quad (\text{Equação de Rayleigh}) \quad (2.26)$$

O coeficiente de partição global do elemento i também pode ser definido como:

$$D^i = \sum_{j=1}^n K_j^i f_j \quad (2.27)$$

Onde K_j^i é o coeficiente de partição do elemento i em relação ao mineral j, dado por:

$$K_j^i = \frac{C_j^i}{C_L^i} \quad (2.28)$$

O coeficiente de partição está intimamente relacionado com a temperatura e a pressão (Cox et al., 1979). Trabalhos experimentais demonstram que quanto maior a temperatura, menor o coeficiente de partição, pois o elemento i tende a permanecer no líquido e quanto maior a pressão, maior o coeficiente de partição, pois o elemento i tende a permanecer no mineral j.

Segundo Cox et. al. (1979), os elementos podem ser classificados de acordo com o valor do coeficiente de partição global (D^i):

- $D^i > 1$ = elemento compatível.
- $0,1 < D^i < 1$ = elemento incompatível.
- $D^i < 0,1$ = elemento fortemente incompatível.

2.2.3- Cálculo dos erros percentuais relativos

O erro percentual relativo E_p é determinado através do erro absoluto E_A , que corresponde ao módulo da diferença entre a concentração calculada de cada óxido (C_i^{calc}) e a concentração determinada na amostra de cada óxido (C_i^{det}), dividido pela concentração determinada, sendo o resultado multiplicado por 100 (Spiegel, 1985).

$$E_p = \frac{E_A}{C_i^{det}} \cdot 100 \quad (2.29)$$

$$E_A = |C_i^{calc} - C_i^{det}| \quad (2.30)$$

A média dos erros percentuais relativos é determinada pela média dos erros percentuais relativos de cada óxido. Desta forma, os menores resultados geralmente indicam os melhores processos de evolução magmática, sendo que o mesmo tipo de cálculo pode ser aplicado para avaliar a qualidade do ajuste de elementos-traço.

2.2.4- Dados de entrada solicitados pelo programa CALFRAC

O CALFRAC disponibiliza aplicação genérica (envolvendo qualquer tipo de magmatismo) e também cálculos específicos para a Província Magmática do Paraná (PMP), uma vez que existe grande quantidade de dados disponíveis na literatura e projetos em desenvolvimento acerca do vulcanismo ocorrido nesta província magmática, sendo que estes dados serviram de base para a implantação e os testes do CALFRAC. Assim, o programa solicitará ao usuário a escolha do tipo de magmatismo no qual se pretende investigar a viabilidade do processo de cristalização fracionada. Em seguida, o programa solicitará os nomes dos arquivos que deverão ser importados pelo CALFRAC, contendo as concentrações dos elementos maiores e menores das amostras, dos possíveis minerais fracionados e, caso seja de interesse a modelagem com traços, as concentrações destes nas amostras e seus respectivos coeficientes de partição. Para isso o usuário deverá obedecer às configurações e etapas descritas no roteiro de utilização do CALFRAC (Apêndice C).

2.2.5 Dados de saída fornecidos pelo programa CALFRAC

O CALFRAC cria automaticamente um arquivo de saída na pasta, conforme mostrado na figura 2.2, onde estão os arquivos de dados e lança todos os possíveis resultados de fracionamento, desde um mineral até o limite de sete minerais para o magmatismo genérico ou de um mineral até o limite de seis minerais para o magmatismo específico da PMP. Os resultados fornecidos são:

1. A evolução calculada, isto é, a amostra que representa o magma inicial e a amostra que representa o magma final.
2. A fração total subtraída do magma inicial e sua incerteza.
3. Os minerais e seus respectivos valores percentuais fracionados com suas incertezas.
4. O erro percentual relativo para cada óxido e a média desses erros percentuais relativos.
5. O erro percentual relativo para cada elemento-traço e a média desses erros percentuais relativos (opcional).

Figura 2.2: Exemplo de um dos resultados do arquivo de saída do programa CALFRAC na evolução entre duas amostras de rochas basálticas (dados extraídos de Marques, 1988).

2.3 Aplicação do CALFRAC ao estudo das rochas vulcânicas da Província Magmática do Paraná

Como mencionado anteriormente, em vista da grande quantidade de dados disponíveis na literatura e projetos em desenvolvimento acerca do vulcanismo ocorrido na Província Magmática do Paraná (PMP), no qual a cristalização fracionada foi um importante mecanismo de diferenciação magmática, gerando uma grande diversidade composicional (e.g. Piccirillo & Melfi, 1988; Peate, 1997), o programa CALFRAC foi inicialmente elaborado para aplicação específica nessas rochas.

Os estudos realizados nessas rochas vulcânicas mostraram que a diferenciação magmática provavelmente ocorreu através do fracionamento de olivina, clinopiroxênio (augita e pigeonita), plagioclásio, magnetita e apatita (Piccirillo & Melfi, 1988). Esse processo petrogenético promoveu uma variação composicional significativa, sendo que os conteúdos de

SiO₂ variam de cerca de 47% a 68%. Em função dessa variabilidade composicional, as fases minerais fracionadas também apresentam variações significativas na composição (Piccirillo & Melfi, 1988).

Dessa forma, para a seleção da composição dos minerais de plagioclásio e piroxênio (augita e pigeonita) a serem testados na diferenciação, as rochas vulcânicas da PMP foram divididas em cinco grupos, com base no conteúdo de MgO, conforme mostrado na tabela 2.1. Assim, o programa compara a quantidade de MgO da rocha que será considerada como o magma inicial e verifica a qual grupo pertence. Em seguida, automaticamente utiliza as composições das fases minerais que normalmente ocorrem nesse grupo para testar a possibilidade de diferenciação.

Grupos	MgO (%)
G1	> 6
G2	> 4 a 6
G3	> 3 a 4
G4	> 2 a 3 (exceto ácidas; SiO ₂ > 63%)
G5	≤ 2

Tabela 2.1: Divisão das rochas vulcânicas da PMP em função do conteúdo de MgO, utilizada para a seleção da composição dos minerais de piroxênio e plagioclásio.

Como a olivina é rara nas rochas básicas da PMP e quando presente geralmente encontra-se alterada e, conseqüentemente, inadequada para análises de quimismo (Piccirillo & Melfi, 1988), a composição utilizada na modelagem será aquela obtida pela composição química da rocha que a contém. Devem ser conhecidos os coeficientes de partição do Fe e Mg para o cálculo da olivina de equilíbrio com a fase líquida (Roeder & Emslie, 1970).

A composição da olivina de equilíbrio, segundo esses dois autores, pode ser calculada da seguinte maneira:

$$Fo = \frac{1}{K_D \left(\frac{1}{M} - 1 \right) + 1} \quad (2.31)$$

Onde,

$$M = \frac{\frac{MgO}{M_{MgO}}}{\frac{FeO_N}{M_{FeO}} + \frac{MgO}{M_{MgO}}} \quad (2.32)$$

$$FeO_N = \frac{FeO_T}{1 + 0,9W} \quad (2.33)$$

$$FeO_T = FeO + 0,9Fe_2O_3 \quad (2.34)$$

$$W = \frac{Fe_2O_3}{FeO} \quad (2.35)$$

$$K_D = \frac{X_{FeO}^{Ol}}{X_{FeO}^{Liq}} \cdot \frac{X_{MgO}^{Liq}}{X_{MgO}^{Ol}} = 0,30 \quad (2.36)$$

O coeficiente de distribuição K_D é relacionado com a partição do ferro e magnésio entre o mineral de olivina e o magma remanescente (líquido) e é independente da temperatura.

Sendo:

MgO = Concentração do magnésio no magma inicial.

FeO = Concentração do óxido ferroso no magma inicial.

Fe₂O₃ = Concentração do óxido férrico no magma inicial.

M_{MgO} = Massa molar do MgO.

M_{FeO} = Massa molar do FeO.

X_{FeO}^{Ol} = Concentração do óxido de ferro no mineral de olivina.

X_{FeO}^{Liq} = Concentração do óxido de ferro no magma remanescente (líquido).

X_{MgO}^{Liq} = Concentração do óxido de magnésio no magma remanescente (líquido).

X_{MgO}^{Ol} = Concentração do óxido de magnésio no mineral de olivina.

Para as rochas básicas, o programa calcula automaticamente o conteúdo da olivina de equilíbrio da rocha que corresponde ao magma inicial e verifica a qual grupo pertence, de acordo com a tabela 2.2. Uma vez determinado a qual grupo pertence, o programa utiliza a respectiva composição estabelecida para esse mineral, conforme tabela C5 do apêndice C.

Olivina	Fo85	Fo84	Fo83	Fo82	Fo80	Fo78	Fo77	Fo76	Fo75	Fo70
Concentração (%)	>84,5	>83,5	>82,5	>81	>79	>77,5	>76,5	>75,5	>72,5	>69
	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
	< 86	84,5	83,5	82,5	81	79	77,5	76,5	75,5	72,5

Tabela 2.2: Classificação química da olivina conforme cálculo da olivina de equilíbrio.

O mineral magnetita não apresenta uma variação composicional muito grande nas rochas da PMP, sendo constituído apenas três grupos composicionais: magnetita presente nas rochas básicas (MTB), magnetita presente nas rochas intermediárias (MTI) e magnetita presente nas rochas ácidas (MTA), conforme conteúdo de SiO₂ das rochas nas quais elas ocorrem (tabela 2.3). O programa automaticamente classifica a rocha que será considerada como magma inicial

e seleciona para a modelagem a composição da magnetita que normalmente ocorre nessa litologia.

Magnetita	SiO ₂ (%)
Básica	< 52
Intermediária	52 a 63
Ácida	> 63

Tabela 2.3: Classificação do mineral magnetita em função da composição química da rocha.

2.4 Análise da qualidade dos ajustes

Em função dos erros analíticos dos óxidos de elementos maiores e menores presentes nas rochas e nas fases minerais, bem como do próprio processo de resolução do sistema de equações, a qualidade dos ajustes para elementos maiores e menores foi definida com base na tabela 2.4, sendo aceitáveis resultados nos quais a média dos erros percentuais situou-se abaixo de 14%.

Até 6%	>6% a 10%	>10% a 14%	>14% a 18%	Acima de 18%
Ótimo	Bom	Regular	Ruim	Péssimo

Tabela 2.4: Classificação dos resultados em função da média dos erros percentuais relativos referentes aos elementos maiores e menores.

Essa classificação foi determinada após estudo comparativo dos resultados da média dos erros percentuais relativos e da soma dos resíduos quadrados com aqueles obtidos por Marques (1988) no estudo da diferenciação das rochas da PMP. A classificação utilizada através da soma dos resíduos quadrados está disposta na tabela 2.5.

Até 0,2	>0,2 a 0,5	>0,5 a 1	>1 a 2	Acima de 2
Ótimo	Bom	Regular	Ruim	Péssimo

Tabela 2.5: Classificação dos resultados em função da soma dos resíduos quadrados conforme Marques (1988).

Para os elementos-traço o programa calcula também o erro percentual relativo, sendo que a classificação da qualidade do ajuste (tabela 2.6) foi baseada na proposta de Marques (1988). O CALFRAC não disponibiliza ao usuário a determinação dos limites que deseja como saída do programa, mas permite saída com média de erros relativos para os elementos-traço em no máximo 60%, permitindo assim, ao usuário, uma análise de quais elementos estão contribuindo ao alto valor da média dos erros relativos.

Até 10%	10% a 20%	20% a 30%	30% a 40%	Acima de 40%
Ótimo	Bom	Regular	Ruim	Péssimo

Tabela 2.6: Classificação dos resultados em função da média dos erros percentuais relativos referentes aos elementos-traço.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS OBTIDOS NA APLICAÇÃO DO CALFRAC

O programa CALFRAC foi desenvolvido objetivando quantificar o processo de cristalização fracionada em sistemas ígneos, modernizando, aperfeiçoando e tornando mais eficiente os programas publicados na literatura, como por exemplo, o XLFRAC (Stormer e Nicholls, 1978), MAGFRAC (Morris, 1983) e PETROGRAPH (Petrelli et al., 2005).

São várias as vantagens da utilização do CALFRAC:

1. Realização de todos os cálculos e fornecimento dos melhores resultados automaticamente (nenhum programa da literatura é totalmente automático, sendo o usuário responsável por indicar as evoluções que o programa deve calcular).
2. Opção de análises com elementos-traço para validar as evoluções indicadas pelo balanço de massa dos elementos maiores e menores (nenhum programa da literatura trabalha ao mesmo tempo com elementos maiores, menores e traços na quantificação do processo de cristalização fracionada).
3. Realização de cálculos utilizando ponderação (“pesos”) aos dados com diferentes precisões, fornecendo assim um ajuste mais preciso dos resultados das frações subtraídas do magma inicial (nenhum programa da literatura utiliza ponderação em seus cálculos).
4. Oferecimento de duas opções de cálculos, uma específica para a PMP e a outra para qualquer tipo de magmatismo (os programas da literatura não oferecem cálculos específicos para a PMP).
5. Utilização do erro percentual relativo entre as composições dos óxidos calculados e observados como referência para indicação das melhores evoluções. Os programas XLFRAC, PETROGRAPH e MAGFRAC utilizam a soma dos quadrados dos resíduos para indicar as melhores evoluções e não empregam “pesos” aos resíduos (resíduo é definido como a diferença entre as concentrações calculadas e observadas de cada óxido no magma final). A falta de “peso” pode produzir um resultado inadequado, já que os óxidos geralmente possuem concentrações muito diferentes, como por exemplo, nos conteúdos de SiO_2 (elemento maior) e de P_2O_5 (elemento menor). Na figura 3.1 encontra-se um exemplo de saída do programa WBM (programa escrito em Pascal

baseado no algoritmo original em FORTRAN do XLFRAC). Vale destacar que o programa PETROGRAPH, escrito em BASIC, utiliza também o algoritmo original do XLFRAC.

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE SB-347 PARA SB-351				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	42.158	12.550	12.635	69.035	-0.085
TiO ₂	4.687	-0.650	-1.800	-0.280	1.150
Al ₂ O ₃	15.179	-0.910	-0.815	13.545	-0.095
FeO _t	19.243	-7.280	-6.778	5.372	-0.502
MnO	0.355	-0.050	-0.116	0.044	0.066
MgO	5.077	-1.440	-1.635	1.415	0.195
CaO	11.196	-4.010	-3.861	3.159	-0.149
Na ₂ O	1.913	0.260	0.522	3.282	-0.262
K ₂ O	0.192	1.460	1.716	4.086	-0.256
P ₂ O ₅	-0.000	0.070	0.132	0.342	-0.062
Soma dos quadrados dos resíduos					1.7934
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
CPX-4	-14.129	29.959	0.000	29.959	
PIG-4	-1.231	2.610	0.000	2.610	
PL-4	-22.651	48.031	0.000	48.031	
MT/B	-9.149	19.401	0.000	19.401	
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL					0.000
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL					47.160

Figura 3.1: Tela de saída do programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) mostrando os resultados de uma possível evolução entre duas amostras de rochas da PMP cujos dados foram retirados de Marques (1988).

Observa-se que para o SiO₂ o resíduo é de -0,085 e a concentração calculada para o magma final (F(calc)) é de 69,035%, isto é, o resíduo representa 0,12% da concentração calculada. Já para o P₂O₅ o resíduo é de -0,062 e a concentração calculada é de 0,342%, isto é, o resíduo representa 18,13% da concentração calculada. Portanto, o resíduo do P₂O₅ é muito mais significativo do que o resíduo do SiO₂, mas para a soma do quadrado dos resíduos empregado no XLFRAC a importância é maior para aquele que possui maior resíduo, que no caso é o SiO₂. Esse problema não ocorre com o cálculo do erro percentual relativo utilizado pelo programa CALFRAC.

- Correções referentes a alguns resultados inconsistentes dos programas XLFRAC e PETROGRAPH. Estas correções serão discutidas detalhadamente nos tópicos a seguir.

3.1 Comparações dos resultados obtidos pelo CALFRAC com os programas publicados na literatura

Vários testes e comparações foram realizados para validar o programa CALFRAC. Na maioria desses testes foram utilizados dados retirados de Marques (1988) sobre rochas

vulcânicas da região sul da PMP. Para testes envolvendo processos de cristalização fracionada em outros sistemas magmáticos foram utilizados dados de rochas alcalinas da Ilha da Trindade retirados de Marques et al. (1999) e também os exemplos fornecidos nos artigos do XLFRAC (Stormer e Nicholls, 1978) e MAGFRAC (Morris, 1983).

3.1.1 Comparações com os resultados apresentados no artigo do programa XLFRAC

Os resultados apresentados como exemplos no artigo do XLFRAC (Stormer e Nicholls, 1978) apresentam algumas inconsistências. Para esclarecê-las, devem ser destacados alguns pontos do artigo referentes à descrição do programa e dos resultados apresentados nos exemplos.

O programa XLFRAC oferece três opções de cálculo:

1. Determinação dos percentuais de fases adicionadas ou subtraídas do magma inicial: o usuário deve fornecer as composições do magma inicial, do magma final e de uma ou mais fases adicionadas ou subtraídas.
2. Determinação da composição de uma fase subtraída e a respectiva quantidade subtraída ou adicionada ao magma inicial: o usuário deve fornecer a composição dos magmas inicial e final e a concentração de um ou mais óxidos na fase subtraída ou adicionada.
3. Determinação da composição do magma final: o usuário deve fornecer a composição do magma inicial, bem como a composição e a quantidade de uma ou mais fases adicionadas ou subtraídas.

No artigo são destacadas as seguintes equações:

$$F_i = I_i + \sum_{j=1}^n a_{ij} X_j, \text{ equação do balanço de massa para cada óxido;}$$

$$P_i = \frac{F_i}{F} 100, \text{ concentração do iésimo óxido no magma final;}$$

$$D_i = P_i - I_i, \text{ diferença entre as concentrações do iésimo óxido no magma inicial e no magma final calculado;}$$

$$S = \sum_{i=1}^m (g_i - D_i)^2, \text{ soma dos resíduos quadrados.}$$

Onde:

I_i = Concentração do óxido i no magma inicial;

a_{ij} = Fração do óxido i de cada mineral j;

X_j = Total subtraído do magma inicial em porcentagem.

g_i = diferença entre as concentrações do óxido i no magma inicial e no magma final observado.

No apêndice B do artigo do XLFRAC são fornecidos exemplos das três opções de cálculo.

O exemplo para a primeira opção de cálculo apresenta as seguintes características:

Entrada:

- Magma inicial: RCB-153;
- Magma Final: RMD-277;
- Fase 1: HB199;
- Fase 2: AB;
- Fase 3: AN.

Saída:

- Quantidade subtraída de cada mineral: HB199 = 58,20%, AB = 8,41% e AN = 3,58%;
- Total subtraído do magma inicial = 70,18%;
- Soma dos resíduos quadrados = 1,5115.

A terceira opção de cálculo apresenta as seguintes características:

Entrada:

- Magma inicial: RCB-153;
- Quantidade subtraída do mineral HB199: 58,20%;
- Quantidade subtraída do mineral AB: 8,41%;
- Quantidade subtraída do mineral AN: 3,58%.

Saída:

- Composição do magma final:
 $\text{SiO}_2 = 68,75\%$;
 $\text{TiO}_2 = -2,84\%$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 16,85\%$;
 $\text{FeO} = 4,70\%$;
 $\text{MnO} = 0,25\%$;
 $\text{MgO} = 0,88\%$;
 $\text{CaO} = 3,58\%$;
 $\text{Na}_2\text{O} = 4,71\%$;
 $\text{K}_2\text{O} = 3,11\%$.

Observa-se que nas duas opções de cálculos os dados referentes ao magma inicial, fases e quantidades subtraídas de cada fase são equivalentes. Utilizando as próprias equações citadas no artigo do XLFRAC e os valores obtidos pela terceira opção de cálculo, a soma dos resíduos quadrados resulta em 16,937 ao invés de 1,5115 (resultado obtido na primeira opção de cálculo). Fazendo o contrário, isto é, utilizando os dados da primeira opção de cálculo e as equações do artigo, os resultados das concentrações de cada óxido no magma final também são muito diferentes (tabela 3.1):

Óxido	Concentração obtida através das equações do artigo com os dados da primeira opção de cálculo (%)	Concentração obtida como saída do XLFRAC pela terceira opção de cálculo (%)
SiO ₂	68,56	68,75
TiO ₂	-0,54	-2,84
Al ₂ O ₃	16,21	16,85
FeOt	3,22	4,70
MnO	0,10	0,25
MgO	1,19	0,88
CaO	3,91	3,58
Na ₂ O	4,71	4,71
K ₂ O	2,62	3,11

Tabela 3.1: Comparação dos resultados obtidos pelo programa XLFRAC destacando os conflitos dos resultados quando calculados de formas diferentes.

Essas diferenças são muito significativas, provando que essa inconsistência pode levar a uma interpretação equivocada das melhores evoluções.

Para verificar a causa dessas diferenças foram analisados o modelo matemático e o algoritmo do programa original do XLFRAC, sendo constatado que no algoritmo o ajuste do melhor resultado através do método dos mínimos quadrados apresenta cálculos em sequências diferentes para determinação da soma dos resíduos quadrados e das frações subtraídas ou adicionadas dos minerais, conforme pode ser visualizado na figura 3.2. Por ser o método dos mínimos quadrados uma aproximação, essa sequência diferente de cálculos pode ser a causa da inconsistência observada.

Figura 3.2: Seqüência de cálculos utilizados pelo programa XLFRAC e consequentemente pelos programas PETROGRAPH e WBM. Ocorre uma divisão em duas partes na seqüência dos cálculos (a partir do ponto 3). As setas em vermelho indicam os caminhos onde podem ocorrer conflitos de resultados.

No programa CALFRAC esse problema não ocorre, pois utiliza o método da máxima verossimilhança (para indicar o melhor ajuste possível) aplicado ao balanço de massa dos elementos maiores e menores, sem ocorrer seqüências diferentes de cálculos das frações subtraídas do magma inicial, composição do magma final e do erro percentual relativo (figura 3.3).

Foram realizadas 320 comparações entre os resultados do XLFRAC e os do CALFRAC, sendo encontrado esse mesmo problema em aproximadamente 5% dos casos.

Figura 3.3: Seqüência de cálculos utilizados pelo programa CALFRAC. Não há seqüências diferentes de cálculos, portanto não há possibilidade de conflitos de resultados.

Outro resultado inconsistente na saída do programa XLFRAC é observado na concentração do elemento TiO_2 no magma final (tabela 3), tanto pela primeira opção de

cálculo (-0,54%) quanto pela terceira opção (-2,84%), pois o mesmo resulta em valores negativos, o que é impossível, pois isso significa que foi fracionada uma maior quantidade desse elemento do que a existente no magma inicial (que no caso é de 1,40%). Essa situação não é justificada nem levando em conta as incertezas das concentrações do TiO_2 , pois os valores seriam muito menores do que estes encontrados. Aproximadamente 8% dos casos apresentaram esse problema dentre as 320 comparações realizadas.

No algoritmo do CALFRAC existe uma condição de contorno que não permite a continuação dos cálculos quando a concentração de algum elemento for negativa e abaixo do limite inferior estipulado pelas incertezas das concentrações indicadas.

3.1.2 Comparações com os resultados do artigo do programa MAGFRAC

Os resultados referentes ao exemplo dado no artigo do MAGFRAC (Morris, 1983) estão concordantes com aqueles obtidos pelo CALFRAC (figuras 3.4 e 3.5). Como o programa não está disponível para livre acesso, não foi possível realizar mais testes comparativos.

RESULTS FOR EXAMPLE OF PRINTOUT FOR 'MAGFRAC'								
INPUT DATA								
	DAUGH	OL	CPX	PLAG	MAG	ILM	AP	PAR
SI02	56.14	37.84	48.16	53.07	0.00	0.00	0.00	46.55
TI02	1.76	0.00	2.18	0.19	21.92	50.99	0.00	4.04
AL203	19.22	0.00	6.28	29.62	2.26	0.00	0.00	16.90
FEO	8.00	23.79	7.21	0.00	72.36	45.95	0.00	12.63
MNO	0.07	0.18	0.10	0.00	0.59	0.79	0.00	0.17
MGO	1.25	37.96	14.16	0.00	2.62	1.91	0.00	5.63
CAO	4.17	0.22	21.38	12.56	0.25	0.36	57.05	8.15
NA2O	5.32	0.00	0.53	4.26	0.00	0.00	0.00	3.53
K2O	3.52	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	1.61
P2O5	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	42.95	0.80
	Y.OBS.	Y. EST.	RESIDUALS	COMPONENT	PROPORTION			
SI02	46.55	46.55	-0.0072	DAUGH	0.4311			
TI02	4.04	4.04	-0.0007	OL	0.0890			
AL203	16.90	16.90	0.0000	CPX	0.1038			
FEO	12.63	12.63	-0.0005	PLAG	0.2636			
MNO	0.17	0.12	0.0497	MAG	0.0686			
MGO	5.63	5.62	0.0071	ILM	0.0295			
CAO	8.15	8.14	0.0099	AP	0.0134			
NA2O	3.53	3.47	0.0586					
K2O	1.61	1.60	0.0134	SQUARED RESIDUALS :				
P2O5	0.80	0.81	-0.0132	0.0065				
*****								

Figura 3.4: Saída fornecida pelo programa MAGFRAC (Morris, 1983). As proporções dos componentes não estão normalizadas a 100%.

Os valores indicados no campo proporção, referentes aos componentes envolvidos, não estão normalizados a 100%. Realizando essa normalização obtêm-se:

OL = 15,67%

CPX = 18,28%

PLAG = 46,42%

MAG = 12,08%

ILM = 5,19%

AP = 2,36%

Fração total subtraída = 56,79%

Esses valores estão muito próximos dos encontrados pelo CALFRAC (figura 3.5). A única divergência é com relação à classificação da evolução realizada pela soma dos resíduos quadrados, pois pelo MAGFRAC a evolução está ótima, mas pelo CALFRAC a evolução está ruim devido ao erro relativo do elemento MnO. Esta divergência pode estar relacionada com os mesmos problemas descritos na comparação com os resultados do programa XLFRAC (seção 3.1.1).

Figura 3.5: Saída fornecida pelo programa CALFRAC das amostras do exemplo apresentado no artigo do programa MAGFRAC. As incertezas foram calculadas através da propagação dos erros das concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras, os quais foram considerados como sendo 4%.

3.2 Comparações com os resultados obtidos na modelagem das rochas vulcânicas da região sul da PMP

Foram utilizados os dados de Marques (1988) das rochas vulcânicas da região sul da PMP como referência para validar os resultados obtidos pelo programa CALFRAC. Foram analisados os resultados das evoluções em 9 grupos de amostras, correspondentes a sequências de derrames. Cada grupo contém de 8 a 14 amostras, totalizando 93 amostras. Os

resultados foram muito satisfatórios, tanto para os elementos maiores e menores quanto para os elementos-traço, sendo que em 82,3% dos resultados as evoluções de amostras coincidiram, mas em alguns casos ocorreram pequenas diferenças nas quantidades dos minerais fracionados (figuras 3.6 e 3.7), 14,5% dos resultados apresentaram o problema de inconsistência indicado na secção 3.1.1 (figuras 3.8 e 3.9) e apenas 3,2% dos resultados não coincidiram, apresentando divergência nas amostras envolvidas ou grande diferença nas quantidades dos minerais fracionados e, conseqüentemente, nos erros percentuais relativos dos elementos-traço.

Para as amostras pertencentes à seqüência de derrames SB (São Sebastião do Caí – Bento Gonçalves), que é o perfil que apresenta a maior variedade litológica, com termos básicos, intermediários e ácidos bem representados, foram testadas 220 evoluções, com possibilidade de fracionamento variando de um único mineral a até seis fases minerais. Os resultados foram muito satisfatórios, pois em 85,5% dos resultados os valores apresentaram-se muito próximos. Esta comparação serviu de referência para estipular a classificação das evoluções da tabela 2.4 (ótimo, bom, regular, ruim e péssimo) utilizando a média dos erros percentuais relativos.

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE SB-342 PARA SB-340				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	45.444	0.140	0.349	52.039	-0.209
TiO ₂	0.994	-0.120	0.001	1.131	-0.121
Al ₂ O ₃	4.685	0.520	0.647	16.647	-0.127
FeO _t	12.276	-0.270	-0.139	9.871	-0.131
MnO	0.280	-0.020	-0.007	0.163	-0.013
MgO	25.357	-1.060	-1.004	7.036	-0.056
CaO	10.767	-0.030	-0.062	9.608	0.032
Na ₂ O	0.188	0.660	0.144	2.314	0.516
K ₂ O	0.009	0.190	0.061	0.991	0.129
P ₂ O ₅	-0.000	-0.010	0.010	0.200	-0.020
Soma dos quadrados dos resíduos					0.3789
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
MT/B	-0.174	3.180	0.000	3.180	
FO-84	-2.100	38.433	0.000	38.433	
CPX-1	-2.584	47.296	0.000	47.296	
PL-1	-0.606	11.090	0.000	11.090	
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL				0.000	
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL				5.463	

Figura 3.6: Resultados encontrados pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP.

Figura 3.7: Resultados encontrados pelo programa CALFRAC na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.6. Observa-se que ocorre uma pequena diferença nos percentuais das fases minerais fracionadas e do total subtraído do magma inicial. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, sendo consideradas de 4% para as concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras.

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE SB-338 PARA SB-353				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	45.578	10.960	10.921	68.721	0.039
TiO ₂	2.804	-0.260	-0.869	0.351	0.609
Al ₂ O ₃	17.481	-2.080	-2.153	12.837	0.073
FeO _t	12.608	-3.610	-3.419	5.541	-0.191
MnO	0.396	-0.050	-0.149	-0.019	0.099
MgO	7.427	-2.570	-2.698	1.572	0.128
CaO	12.251	-4.510	-4.457	2.843	-0.053
Na ₂ O	1.366	0.030	0.638	3.328	-0.608
K ₂ O	0.089	2.120	2.054	4.384	0.066
P ₂ O ₅	-0.000	-0.030	0.132	0.442	-0.162
Soma dos quadrados dos resíduos					
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
MT/I	-5.039	10.696	0.000		10.696
CPX-2	-8.908	18.910	0.000		18.910
PIG-2	-8.461	17.962	0.000		17.962
PL-2	-24.699	52.432	0.000		52.432
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL					0.000
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL					47.108

Figura 3.8: Resultados encontrados pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP.

Figura 3.9: Resultados encontrados pelo programa CALFRAC na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.8. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, considerando-a de 4% nas concentrações dos óxidos nos minerais e nas amostras.

Comparando os resultados das figuras 3.8 e 3.9 observa-se que os valores dos minerais fracionados e do total subtraído do magma inicial estão com resultados muito próximos, mas pelo CALFRAC essa evolução é péssima (média dos erros relativos = 52,22%) e pelo WBM a evolução é regular (soma dos resíduos quadrados = 0,843). Esse exemplo destaca novamente a inconsistência dos resultados do programa XLFRAC, pois pela outra forma de cálculo, chega-se ao resultado de 3,01 para a soma dos resíduos quadrados, isto é, muito diferente do resultado 0,843 apresentado pela saída do programa.

As pequenas diferenças relacionadas às quantidades fracionadas são justificadas pelos diferentes modelos matemáticos utilizados, uma vez que o XLFRAC utiliza o método dos mínimos quadrados na forma algébrica e o CALFRAC utiliza o método da máxima verossimilhança na forma matricial. As linguagens de programação e a forma como é construído o algoritmo podem interferir também, pois o XLFRAC utiliza a linguagem FORTRAN, o WBM a linguagem PASCAL, o CALFRAC a linguagem C++ e o PETROGRAPH a linguagem BASIC. Isto é evidenciado comparando-se os resultados do PETROGRAPH e WBM, pois mesmo entre eles, que utilizam o mesmo algoritmo, pode-se observar resultados com diferenças significativas (figuras 3.10 e 3.11).

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE SB-342 PARA SB-340				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	47.880	0.140	0.175	51.865	-0.035
TiO ₂	0.271	-0.120	0.033	1.163	-0.153
Al ₂ O ₃	0.751	0.520	0.699	16.699	-0.179
FeO _t	12.559	-0.270	-0.125	9.885	-0.145
MnO	0.324	-0.020	-0.008	0.162	-0.012
MgO	29.781	-1.060	-1.011	7.029	-0.049
CaO	8.469	-0.030	0.052	9.722	-0.082
Na ₂ O	0.032	0.660	0.124	2.294	0.536
K ₂ O	-0.000	0.190	0.050	0.980	0.140
P ₂ O ₅	-0.066	-0.010	0.011	0.201	-0.021
Soma dos quadrados dos resíduos					0.3943
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
FO-84	-1.832	41.170	0.000	41.239	
AP	0.007	0.168	100.000	-0.000	
CPX-1	-1.899	42.685	0.000	42.757	
PIG-1	-0.711	15.977	0.000	16.004	
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL					0.007
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL					4.442

Figura 3.10: Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução das amostras da PMP.

Mass Balance: after Stormer & Nicholls, 1978						
INPUT DATA						
	Select Oxides	Select Magmas	Select Phases			
	Initial Magma	Final Magma	FO84	AP	CPX-1	PIG-1
SiO ₂	51.45886	51.81971	39.74	0	52.87	55.01
TiO ₂	1.123006	1.002427	0	0	0.54	0.25
Al ₂ O ₃	15.93193	16.45035	0	0	1.73	0.06
FeO _{tot}	10.01994	9.695051	15.35	0	8.46	16.18
MnO	nd	nd				
MgO	8.007977	6.953677	44.4	0	17.51	24.57
CaO	9.624266	9.602195	0.24	61.04	18.48	3.48
Na ₂ O	2.162049	2.817347	0	0	0.07	0.01
K ₂ O	0.9235936	1.118497	0	0	0	0
P ₂ O ₅	0.1889169	0.1793817	0	38.96	0	0
TOT	99.44061	99.43864	99.73	100	99.66	99.56001
OUTPUT DATA						
SUM OF	THE SQUARES	OF THE	RESIDUALS	0.4092		
PHASE	AMOUNT AS	AMOUNT AS	AMOUNT AS	AMOUNT AS		
NAME	WT.% OF	WT.% OF	WT.% OF	WT.% OF		
	INIT. MAGMA	ALL PHASES	ADDED PHS.	SUBTRD.PHS.		
FO84	-1.78	40.23	0	40.23		
AP	-0.05	1.16	0	1.16		
CPX-1	-1.5	34.03	0	34.03		
PIG-1	-1.09	24.58	0	24.58		

Figura 3.11: Resultados obtidos pelo programa PETROGRAPH na mesma evolução das amostras da PMP da figura 3.10. Comparando com os resultados obtidos pelo programa WBM (figura 3.10), observa-se uma diferença considerável nas quantidades fracionadas dos minerais envolvidos na evolução.

3.3 Comparações com os resultados da modelagem das rochas alcalinas da Ilha da Trindade

Foram analisadas 58 evoluções diferentes de rochas fortemente alcalinas da Ilha da Trindade (Marques et al., 1999), sendo comparados resultados das quantidades dos minerais subtraídos e a classificação da evolução (ótimo, bom, regular, ruim e péssimo). Os resultados foram muito satisfatórios, onde 77,6% deles estão com valores muito próximos. Isto pode ser constatado, por exemplo, comparando-se os resultados indicados na saída do programa WBM (figura 3.12) com os resultados indicados na saída do programa CALFRAC (figura 3.13). Em 6,9% dos resultados foi constatado o problema de inconsistência indicado na secção 3.1.1, 6,9% dos resultados não coincidiram e 8,6% dos resultados apresentaram valores incoerentes, pois indicam uma subtração maior que 100% do magma inicial (figuras 3.14 e 3.15). No programa CALFRAC não ocorre este problema, pois no seu algoritmo existe uma condição que impossibilita continuar os cálculos quando a fração subtraída do magma inicial for maior que 100%.

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE T97 PARA T98				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	53.694	0.180	0.260	55.210	-0.080
TiO ₂	1.836	-0.230	-0.198	0.772	-0.032
Al ₂ O ₃	18.477	0.010	0.473	21.553	-0.463
FeO _t	4.422	-0.160	-0.067	4.143	-0.093
MnO	0.172	0.020	-0.002	0.138	0.022
MgO	1.395	-0.100	-0.062	1.088	-0.038
CaO	5.653	-0.720	-0.535	2.875	-0.185
Na ₂ O	6.841	0.820	0.315	8.074	0.506
K ₂ O	6.807	0.230	-0.091	5.978	0.322
P ₂ O ₅	0.705	-0.050	-0.091	0.159	0.041
Soma dos quadrados dos resíduos					0.6268
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
PX67-N	-3.795	20.998	0.000	20.998	
NEF67	-4.761	26.344	0.000	26.344	
FA67-N	-8.510	47.088	0.000	47.088	
OP67	-0.071	0.393	0.000	0.393	
TITANITA	-0.639	3.536	0.000	3.536	
AP108	-0.296	1.641	0.000	1.641	
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL					0.000
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL					18.072

Figura 3.12: Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na evolução de rochas alcalinas da Ilha da Trindade.

Figura 3.13: Resultados obtidos pelo programa CALFRAC na mesma evolução de rochas da Ilha da Trindade da figura 3.12. As incertezas foram calculadas através da propagação das incertezas, considerando incertezas de 4% para as concentrações dos elementos nos óxidos.

Figura 3.14: Resultados obtidos pelo programa PETROGRAPH na evolução de amostras da Ilha da Trindade. Observa-se que a porcentagem fracionada do magma inicial é maior que 100% (146,29%).

RESULTADO DOS CÁLCULOS					
retorna	DIFERENCIAÇÃO DE T67 PARA T98				imprime
Componente	% ADIC./SUBT.	F(obs) - I	F(calc) - I	F(calc)	RESÍDUO
SiO ₂	54.685	0.826	0.661	54.966	0.164
TiO ₂	0.383	-0.100	0.525	1.365	-0.625
Al ₂ O ₃	20.717	-0.178	0.551	21.819	-0.729
FeO _t	4.460	-0.480	-0.601	3.928	0.122
MnO	0.155	-0.030	0.007	0.197	-0.037
MgO	1.221	-0.350	-0.252	1.148	-0.098
CaO	3.280	-1.080	-0.867	2.903	-0.213
Na ₂ O	7.880	2.261	1.030	7.350	1.230
K ₂ O	7.219	-0.839	-1.349	5.791	0.509
P ₂ O ₅	-0.000	-0.030	0.294	0.524	-0.324
Soma dos quadrados dos resíduos					2.8987
Fase	% ADIC./SUBT.	% TOTAL	% SOMADAS	% SUBTRAÍDAS	
PX67-N	-27.006	18.381	0.000	18.381	
FA67-N	-70.389	47.906	0.000	47.906	
NEF67	-48.366	32.918	0.000	32.918	
OP67	-1.168	0.795	0.000	0.795	
TOTAL ADICIONADO AO MAGMA INICIAL					0.000
TOTAL SUBTRAÍDO DO MAGMA INICIAL					146.930

Figura 3.15: Resultados obtidos pelo programa WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) na mesma evolução de amostras da Ilha da Trindade da figura 3.14. Observa-se que o total subtraído do magma inicial é maior que 100% (146,93%).

CAPÍTULO 4

APLICAÇÃO DO CALFRAC NA MODELAGEM DE SOLEIRAS DA BACIA DO PARANÁ NO ESTADO DO PARANÁ

O programa CALFRAC foi também utilizado para investigar e quantificar processos de cristalização fracionada que podem ter ocorrido nos magmas que deram origem a algumas soleiras mesozóicas da Bacia do Paraná no Estado do Paraná, conforme sugerido em estudos anteriores (Maniesi, 1991; Maniesi & Oliveira (1997), Petersohn (2006); Petersohn & Vasconcellos, 2009). Para tanto, foi realizada a coleta de amostras de alguns desses corpos intrusivos, nos quais foram efetuadas determinações de elementos maiores, menores e traços.

4.1 A Província Magmática do Paraná

A Província Magmática do Paraná (PMP) é um dos principais exemplos de manifestações ígneas associadas a processos geodinâmicos relacionados à ruptura de continentes. Nesse evento houve a erupção de aproximadamente $7,9 \times 10^5 \text{ km}^3$ de lavas toleíticas, ocupando cerca de $1,2 \times 10^6 \text{ km}^2$ (75% da bacia do Paraná) e abrangendo a porção meridional do Brasil (maior concentração), bem como parte do Uruguai, Paraguai e Argentina (Piccirillo & Melfi, 1988).

A Bacia do Paraná está localizada na região centro-leste da América do Sul, mais especificamente no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (figura 4.1). Segundo Piccirillo & Melfi (1988) e Milani (2004), essa extensa bacia, com área de aproximadamente $1,6 \times 10^6 \text{ km}^2$, está contida em maior parte no território do Brasil ($1 \times 10^6 \text{ km}^2$), seguido por Argentina ($4 \times 10^5 \text{ km}^2$), Uruguai ($1 \times 10^5 \text{ km}^2$) e Paraguai ($1 \times 10^5 \text{ km}^2$). Possui forma irregular alongada na direção NE-SW e foi desenvolvida sobre a plataforma Sul-Americana, a qual foi afetada por eventos metamórficos e magmáticos no Ciclo Brasileiro (700 – 450 Ma).

As rochas vulcânicas ocorrem como sucessão de lavas com espessura média de derrames de 650 m (Almeida, 1986; Piccirillo et al., 1988; Marques & Ernesto, 2004). Sua maior espessura conhecida encontra-se no poço de Cuiabá Paulista (SP) onde alcança 1.700 m (Almeida, 1986).

Figura 4.1: Mapa de localização da Bacia do Paraná (Piccirillo & Melfi, 1988).

Além da atividade vulcânica, ocorreu uma expressiva atividade ígnea de caráter intrusivo, representada por soleiras (concentradas principalmente na parte nordeste da província) e diques (concentrados nos enxames do Arco de Ponta Grossa, da ilha de Santa Catarina e da Serra do Mar), conforme destacados na figura 4.2 (Almeida, 1986; Piccirillo & Melfi, 1988; Peate, 1997; Marques, 2001; Ernesto et al., 2002).

Figura 4.2 – Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná (Bellieni et al., 1986; Nardy et al., 2002): (1) embasamento cristalino; (2) sedimentos pré-vulcânicos (principalmente paleozóicos); (3) rochas vulcânicas básicas a intermediárias da Província Magmática do Paraná; (4) rochas ácidas do tipo Palmas da Província Magmática do Paraná; (5) rochas ácidas do tipo Chapecó da Província Magmática do Paraná; (6) enxames de diques da Província Magmática do Paraná; (7) sedimentos pós-vulcânicos (principalmente do Cretáceo Superior); (8) alinhamentos tectônicos e/ou magnéticos.

4.1.1 - Magmatismo extrusivo

A Província Magmática do Paraná é representada por diferentes tipos de rochas, como basaltos toleíticos (aprox. 90%), andesitos toleíticos (aprox. 7%), riodacitos e riolitos (aprox. 3%).

Segundo Comin-Chiaramonti et al. (1983), Bellieni et al. (1984 a, b; 1986) e Piccirillo et al. (1987, 1988) os basaltos da Bacia do Paraná podem ser representados por dois tipos de rochas, as de baixo titânio ($\text{TiO}_2 < 2\%$ pp.; BTi) e as de alto titânio ($\text{TiO}_2 > 2\%$ pp.; ATi). Essas rochas não se distribuem aleatoriamente na província, sendo que os dados geoquímicos e isotópicos permitiram dividi-la em 3 regiões:

- 1- Região Sul: Localizada ao sul do Lineamento do Rio Uruguai (figura 4.2) e caracterizada por apresentar predominantemente rochas vulcânicas do tipo BTi. Conforme Melfi et al. (1988), Marques et al. (1989a) e Garland et al. (1995) esta região é representada por rochas básicas (aprox. 70% de basaltos toleíticos e andesi-basaltos toleíticos), rochas intermediárias (aprox. 17% de andesitos toleíticos) e rochas ácidas (aprox. 13% de riodacitos e riolitos).
- 2- Região Norte: Localizada ao norte do Lineamento do Rio Piquiri (figura 4.2) e caracterizada por apresentar majoritariamente litotipos ATi. Esta região é essencialmente constituída por rochas básicas (mais de 99% de basaltos toleíticos, andesi-basaltos e lati-basaltos) e rochas ácidas (aprox. 0,3% de riolitos e riodacitos), sendo que as de natureza intermediária são praticamente inexistentes (Bellieni et al., 1984a; Marques et al., 1989a; Nardy, 1996; Nardy et al., 2002; Marques & Ernesto, 2004).
- 3- Região Central: Localizada entre os lineamentos dos rios Uruguai e Piquiri (figura 4.2), caracteriza-se por apresentar rochas vulcânicas do tipo ATi e BTi, sendo o vulcanismo basáltico (98%) dominante sobre o ácido (2%). Esta região constitui uma zona de transição entre as duas outras.

É importante destacar que raramente ocorrem basaltos BTi na Região norte, bem como litotipos ATi na Região Sul. Entretanto, as rochas ATi encontradas na Região Sul possuem características geoquímicas diferentes daquelas da Região norte, o mesmo sendo verificado para os basaltos BTi que ocorrem nessas duas regiões (Bellieni et al., 1984a; Mantovani et al., 1985; Piccirillo et al., 1988; Marques et al., 1989a; Peate et al., 1999; Marques & Ernesto, 2004).

4.1.2 - Magmatismo Intrusivo - Diques

O mais significativo enxame de diques conhecido no Brasil ocorre no arco Ponta Grossa (Enxame do Arco Ponta Grossa) cuja orientação é predominante na direção NW-SE. Outros importantes enxames de diques do Cretáceo Inferior encontram-se na margem continental costeira, sendo um localizado entre Santos e Rio de Janeiro, estendendo-se até o Vale do Paraíba (Enxame Serra do Mar) e o outro localizado na Ilha de Santa Catarina e área continental adjacente (Enxame de Florianópolis). Os diques de ambos os enxames são

paralelos à costa, com direção preferencial NE-SW (Comin-Chiaramonti et al., 1983; Almeida, 1986; Melfi et al., 1988; Piccirillo et al., 1990; Marques & Ernesto, 2004).

Os dados geoquímicos obtidos mostram que os diques dos três enxames são predominantemente de caráter básico, com raras rochas intermediárias e ácidas. A grande maioria dos corpos é do tipo ATi, sendo raros os diques de BTi.

4.1.3 - Magmatismo Intrusivo - Soleiras

Intrusões de soleiras ocorreram em toda bacia do Paraná de maneira não uniforme, estando principalmente localizadas no interior dos sedimentos Paleozóicos em diferentes níveis estratigráficos, sendo raras as ocorrências nos arenitos da Formação Botucatu e entre derrames da Formação Serra Geral (Machado, 2005). A profundidade de intrusão das soleiras está entre 1400 m a 1900 m e as de maiores espessuras são encontradas no Grupo Itararé da Bacia do Paraná. Em geral, as soleiras possuem variações de espessura entre 2 m e 200 m.

Conforme Bellieni et al. (1984b), Zálan et al. (1986) e Melfi et al. (1988) as soleiras estão mais concentradas nas regiões central e nordeste da Bacia do Paraná (estados do Paraná e São Paulo) e são mais raras na região sul (Estado do Rio Grande do Sul). Nas regiões de Piracicaba, Limeira, Pirassununga e Franca (Estado de São Paulo) há um grande número de soleiras, mas a escassez de afloramentos tem dificultado a determinação das extensões laterais dos corpos.

As soleiras da PMP já foram objeto de algumas investigações geoquímicas (Bellieni et al., 1984b, Piccirillo et al., 1988; Maniesi & Oliveira, 1997; Ernesto et al., 1999; Machado, 2005; Petersohn, 2006; Rocha Jr., 2006; Petersohn & Vasconcellos, 2009), sendo que as informações obtidas nesses estudos mostram que estas rochas são principalmente de caráter básico, com características geoquímicas muito similares às das rochas vulcânicas associadas. Desta forma, as soleiras de diabásio da Região Sul são predominantemente do tipo BTi, enquanto aquelas que ocorrem na Região Norte são predominantemente do tipo ATi.

A variabilidade composicional observada em diferentes níveis de um mesmo corpo, como também entre corpos distintos, indica que a cristalização fracionada, essencialmente dominada pelo fracionamento de plagioclásio, clinopiroxênio, magnetita e olivina, desempenhou um papel importante na gênese dessas rochas (Bellieni et al., 1984b; Maniesi

& Oliveira, 1997; Ernesto et al., 1999; Petersohn, 2006). Nas intrusões mais espessas podem ter ocorridos processos de cristalização fracionada *in situ* (Machado, 2005; Rocha Jr., 2006).

4.1.4 - Geocronologia

Conforme determinações geocronológicas pelo método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, combinadas com informações paleomagnéticas de rochas extrusivas e intrusivas da Província Magmática do Paraná, o principal evento vulcânico da Formação Serra Geral ocorreu no Cretáceo Inferior entre 133 e 132 Ma (Renne et al., 1992, 1997; Thiede & Vasconcelos, 2010), com migração do magmatismo de sul para norte.

Os diques apresentam geralmente idades mais jovens do que as rochas vulcânicas da província. Os diques de Ponta Grossa apresentam idades entre 131 e 129 Ma (Turner et al., 1994; Renne et al., 1996), enquanto aqueles da Enxame da Serra do Mar apresentam geralmente idades variando entre 133 e 129 Ma (Turner et al., 1994; Deckart et al., 1998; Guedes et al., 2005). Já os diques de Florianópolis apresentam uma maior variação de idades, as quais se situam entre $128,3 \pm 0,5$ e $119,0 \pm 0,9$ Ma (Raposo et al., 1998; Deckart et al., 1998).

4.2 As Soleiras Investigadas

Foi efetuada uma amostragem de diabásios da PMP com a coleta de 33 amostras na porção leste do Estado do Paraná, na região compreendida pelas cidades de Prudentópolis, Ponta Grossa, Reserva, Rebouças, Irati, Salto do Itararé e Jaguariaíva (figuras 4.3 e 4.4).

Figura 4.3: Mapa do Estado do Paraná. Em destaque está a região de estudo (retângulo tracejado em vermelho). <http://webgeo.pr.gov.br/website/setr/viewer.htm>, acesso em 16/06/2010.

Figura 4.4: Mapa da região de estudo destacando os pontos de coleta das amostras. Fonte do Mapa: MINEROPAR. Mapa Geológico do Estado do Paraná. Governo do Estado do Paraná, 2006.

As melhores exposições da soleira de Ponta Grossa estão na pedreira Antônio Mora (desativada), situada no próprio Município de Ponta Grossa e na pedreira Antônio Mora (em atividade) localizada, aproximadamente, a 20 km ao norte do Município de Ponta Grossa (fotografia 4.1).

Fotografia 4.1: Soleira de Ponta Grossa na Pedreira Antônio Mora (em atividade) próxima ao município de Ponta Grossa.

A soleira de Prudentópolis aflora a leste do Município de Prudentópolis e possui, aproximadamente, 20 km² de área aflorante (Petersohn, 2006). As melhores exposições encontram-se em uma pedreira em atividade no Município de Prudentópolis (Fotografia 4.2).

Fotografia 4.2: Soleira de Prudentópolis em uma pedreira em atividade no município de Prudentópolis.

A soleira de Rebouças possui dois importantes afloramentos, um é o da Pedreira Boscardim (em atividade) situada ao sul do município de Irati e o outro é o de uma pedreira desativada, transformada em área de lazer denominada “Parque da Pedreira”, situada a sudoeste do Município de Rebouças (Fotografia 4.3).

Fotografia 4.3: Soleira de Rebouças no Parque da Pedreira a sudoeste do Município de Rebouças.

A soleira de Irati encontra-se a norte do município de Irati e os principais afloramentos são encontrados em pedreiras desativadas, cujo acesso estava muito comprometido devido à vegetação cerrada e aos grandes pontos de alagamento no interior das pedreiras (fotografia 4.4).

Fotografia 4.4: Soleira de Irati em uma pedreira desativada no Município de Irati.

A soleira de Reserva localiza-se no município de Reserva e ocupa uma área aflorante de aproximadamente 130 km² (Petersohn, 2006; Petersohn & Vasconcellos, 2009). Os afloramentos encontrados foram na maioria em forma de lagedos e blocos encaixados (fotografia 4.5).

Fotografia 4.5: Rocha associada a um afloramento na forma de lagedo da soleira de Reserva no Município de Reserva.

A soleira de Salto do Itararé localiza-se no município homônimo e está alojada em rochas sedimentares da Formação Rio Bonito do Grupo Guatá da Bacia do Paraná. De acordo com Maniesi & Oliveira (1997) esse corpo é dividido em duas porções separadas por lentes de rochas sedimentares, sendo que a porção superior possui cerca de 100 m de espessura, enquanto a inferior possui no mínimo 70 m. O afloramento encontrado foi em uma pedreira em atividade que possui uma bancada inferior com exposição de aproximadamente 10 m de altura e uma superior com exposição de aproximadamente 20 m de altura (fotografia 4.6).

Fotografia 4.6: Soleira de Salto do Itararé em uma pedreira em atividade no município de Salto do Itararé.

No Município de Jaguariaíva ocorrem também várias soleiras na região de Reta Grande, que de acordo com informações da Mineropar (2001), possuem espessuras variando de 2 a 200 m. O afloramento encontrado foi em uma pedreira desativada com altura exposta de aproximadamente 25 m (fotografia 4.7).

Fotografia 4.7: Soleira de Jaguariaíva em uma pedreira desativada no município de Jaguariaíva.

As 33 amostras coletadas foram enviadas ao Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP - Rio Claro) para obtenção das concentrações dos óxidos de elementos maiores e menores (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e de traços (Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, Ce, Ba e La) através da técnica de Fluorescência de Raios-X.

Foram selecionadas 17 amostras do conjunto coletado para determinação das concentrações dos elementos-traço (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Ta, Th, U, Hf, Ba, Sc e Co) através do método da Ativação Neutrônica, cujas análises foram realizadas no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), onde foram efetuadas as irradiações com nêutrons e as contagens da atividade gama induzida das amostras irradiadas.

A preparação e acondicionamento das amostras para a irradiação com nêutrons foi realizada no Laboratório de Geoquímica e Geofísica Nuclear do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP).

4.2.1- Análises por Fluorescência de Raios-X

A técnica de Fluorescência de Raios-X é bem conhecida pelo seu excelente desempenho na análise de rochas, sendo a técnica mais empregada na análise deste tipo de matriz (Potts, 1997), devido à simplicidade na preparação das amostras, à rapidez analítica e consequentemente ao baixo custo.

É um método baseado na medida das intensidades dos raios-X característicos (número de raios-X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra (Nascimento, 1999). Por ser uma análise comparativa, a precisão das análises depende da qualidade dos padrões, da precisão de calibração, do cuidado para preparação das amostras e reprodutibilidade do ensaio.

Um tubo de raios-X emite essa radiação na amostra a ser analisada e excitam os elementos da amostra. Quando um elemento é excitado por raios-X, ele tende a ejetar elétrons dos níveis mais internos do átomo, assim, ocorre um rearranjo eletrônico (saltos quânticos) entre os níveis, isto é, um elétron mais externo tende a ocupar o lugar do elétron mais interno (vacância), fazendo com que o átomo volte ao seu estado fundamental, emitindo fótons de raios-X secundários com energia correspondente à diferença de energia entre os níveis iniciais e finais ocupados pelo elétron envolvido no salto quântico (da ordem de 1 a 30 keV), gerando espectros característicos para cada elemento.

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (4.1)$$

Sendo:

E_x = energia dos raios-X característicos emitidos.

E_{ni} = energia do nível inicial ocupado pelo elétron.

E_{nf} = energia do nível final ocupado pelo elétron.

Os melhores resultados para elementos maiores e menores são obtidos quando as amostras são fundidas e analisadas na forma de discos. No caso de elementos-traço a fusão não é adequada, pois dilui a amostra e piora os limites de detecção, assim, pastilhas prensadas são mais indicadas para efetuar as análises (Nardy et al., 1997; Toledo, 1998; Vendeminato, 2001; Brizola, 2008).

4.2.2 Análises por Ativação Neutrônica

As reações nucleares podem ser induzidas por bombardeamentos do núcleo de um átomo com uma variedade de partículas nucleares tais como: prótons, dêuterons, partículas alfa, nêutrons, etc. No caso do bombardeio com partículas carregadas positivamente, as reações nucleares podem ocorrer somente quando as partículas têm energia suficiente para ultrapassar a repulsão eletrostática. Portanto, os projéteis devem ter uma energia mínima que depende de sua carga elétrica e do número atômico do núcleo alvo. Essas limitações não se aplicam aos nêutrons que não têm carga e que podem interagir com os núcleos do átomo independentemente de sua distribuição de energia.

Quando um feixe de nêutrons colide com o núcleo de um átomo, ocorre uma reação que se manifesta por emissão de partículas ou energia radiante proveniente desse núcleo. O tipo de reação que ocorre depende da energia do projétil e da natureza do núcleo alvo. As reações nucleares podem tornar possíveis as transformações dos átomos de um elemento em átomos de outro elemento (Faure, 1986).

As reações nucleares são comumente representadas da seguinte maneira:

A Equação 4.2 mostra que um núcleo alvo de um átomo com número atômico Z (${}^A_ZX$) bombardeado por um nêutron (n), forma o produto do átomo (${}^{A+1}_ZX$) e emite uma radiação gama (γ).

A colisão elástica de um nêutron com um núcleo alvo forma um núcleo composto em estado excitado. A energia de excitação desse núcleo composto é devido à energia de ligação dos nêutrons com o núcleo. O núcleo composto busca a estabilidade através da emissão de um ou mais raios gama característicos e rápidos. Em muitos casos, essa nova configuração produz um núcleo radioativo que também busca a estabilidade por emissão de um ou mais raios gama característicos e retardados, e até mesmo de partículas beta (figura 4.5).

Figura 4.5: Diagrama ilustrativo do processo de captura de nêutron por um núcleo alvo até retornar a sua estabilidade (<http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplinas/LinkAula/My-Files/AAN.htm>, acesso em 16/10/2010).

As distribuições de energia dos nêutrons consistem de três principais componentes (térmica, epitérmica e rápida).

1. **Nêutrons Térmicos:** caracterizados por baixas energias, variando de 0 a 0,026 eV. Geralmente são capturados com grande facilidade pelos núcleos, favorecendo reações do tipo (n,γ) .
2. **Nêutrons Epitérmicos:** Possuem energias que variam de 0,027eV até 1000 eV e também favorecem reações do tipo (n,γ) .
3. **Nêutrons Rápidos:** Possuem energias acima de 1000 eV. Os nêutrons rápidos contribuem muito pouco para as reações (n,γ) , mas induzem reações nucleares onde a emissão de uma ou mais partículas (n,p) , (n,n) e $(n,2n)$ são prevalentes.

As análises por ativação neutrônica podem ser feitas pelo método comparativo, sendo neste caso utilizados padrões geológicos com valores de concentrações dos elementos certificadas.

A concentração do elemento em interesse é calculada por comparação da atividade obtida em cada pico do espectro da amostra e do padrão, utilizando-se a seguinte equação fundamental:

$$C_a = \frac{A_a w_p C_p e^{\lambda t}}{A_p w_a} \quad (4.3)$$

Onde:

C_a = Concentração do elemento na amostra.

C_p = Concentração do elemento no padrão.

A_a = Atividade do radioisótopo na amostra.

A_p = Atividade do radioisótopo no padrão.

w_a = Massa da amostra.

w_p = Massa do padrão.

λ = Constante de decaimento do radioisótopo formado.

t = Tempo de decaimento.

O método da ativação neutrônica foi empregado pelo próprio autor desta dissertação (com exceção ao processo de irradiação, o qual é permitido somente aos profissionais qualificados do IPEN) tomando como base a metodologia descrita em Marques (1983, 2001), Marques et al. (1989b), Figueiredo & Marques (1989) e Rocha Jr. et al. (2005).

4.2.2.1 Preparação das amostras para análise

Foram selecionados fragmentos de rochas frescas obtidas no campo (fotografia 4.8) para serem britados em frações menores (aproximadamente no tamanho de um grão de arroz), utilizando para isso um martelo e uma base de aço tratada termicamente (fotografia 4.9).

Fotografia 4.8: Fragmentos de rocha fresca selecionados para preparação da amostra.

Fotografia 4.9: Material britado no interior da base de aço.

Aproximadamente 200g desse material britado foi lavado com água e álcool em uma peneira de aço inoxidável de 60 mesh (0,25 mm de abertura) objetivando a eliminação de impurezas. Em seguida foram levados a uma estufa forno com temperatura de aproximadamente 70°C para o processo de secagem.

Com o objetivo de obter material representativo da rocha amostrada para o processo de pulverização, os fragmentos foram quarteados. Para isso, os fragmentos foram espalhados sobre a superfície de uma folha de papel limpo (fotografia 4.10) e em seguida foram separadas as frações de modo alternado, conforme mostra a fotografia 4.11.

Fotografia 4.10: Quarteamento dos fragmentos triturados para garantir representatividade da rocha amostrada.

Fotografia 4.11: Ilustração do processo de redução da quantidade de fragmentos à metade (quarteamento) para seleção da fração representativa a ser submetida ao processo de pulverização.

Os fragmentos assim separados foram pulverizados utilizando um moinho mecânico com copo e pistilo de ágata. Entretanto, para a moagem de pequenos grãos mais resistentes, o trabalho foi feito manualmente com um almofariz e pistilo também de ágata (fotografia 4.12), até que todo o material conseguisse passar por uma peneira de aço inoxidável de 100 mesh (0,149 mm de abertura da malha).

Fotografia 4.12: Almofariz e pistilo de ágata utilizado para pulverização dos pequenos grãos mais resistentes até que atravessassem numa peneira de 100 mesh.

Esse material foi muito bem homogeneizado, pois para a ativação neutrônica é recomendado uma porção muito pequena (apenas 0,100 g) de material. A homogeneização foi feita misturando o material sobre uma folha de papel na qual eram reunidas as pontas opostas alternadamente durante cinco minutos. Em seguida foi realizado novo processo de quarteamento para retirada de uma fração destinada para a análise por ativação, que foi acondicionada em um recipiente de vidro, enquanto a outra foi deixada como reserva (armazenada em um saco de polietileno).

Durante todo este processo foi tomado muito cuidado para evitar qualquer tipo de contaminação, lavando-se muito bem todo o material utilizado (peneiras, recipientes, martelos, pinças, etc) para cada amostra preparada, além de ter sido evitado, sempre que possível, o contato das amostras com partes metálicas.

4.2.2.2 Irradiação e Contagem

As amostras foram divididas em dois grupos, um contendo 9 amostras (G1) e o outro contendo 8 amostras (G2), conforme mostrado na tabela 4.1, sendo que em cada grupo foram acrescentados três padrões internacionais de referência (basalto JB-1, granito GS-N e basalto BE-N) para que fossem irradiados juntamente com as amostras e, assim, servirem como padrões de comparação nos cálculos das concentrações dos elementos nas amostras.

Grupos	Amostras								
G1	KS-845	KS-846	KS-855	KS-856	KS-857	KS-858	KS-859	KS-860	KS-861
G2	KS-862	KS-864	KS-865	KS-866	KS-867	KS-868	KS-872	KS-883	

Tabela 4.1: Grupos de amostras para irradiação com nêutrons.

Alíquotas de, aproximadamente, 100 mg de cada amostra pulverizada e de cada padrão foram primeiramente acondicionadas individualmente em um pequeno envelope de polietileno e depois, também individualmente, em folha de papel alumínio.

Para ativação térmica, cada grupo foi embrulhado em folha de alumínio, inserido em tubo de alumínio (coelho) e enviado para ser irradiado durante 16 horas sob um fluxo de nêutrons da ordem de 10^{12} n/(cm²s). Foi realizada uma única contagem após 8 dias do término da irradiação. Os elementos determinados nesse tipo de irradiação, juntamente com as energias da radiação gama utilizadas e a reação nuclear dos isótopos envolvidos estão dispostos na tabela 4.2.

Elemento	Isótopo utilizado	Energia (keV)	Meia vida	Reação Nuclear
Nd	^{147}Nd	91,1	10,98 d	$^{146}\text{Nd} + n \rightarrow ^{147}\text{Nd} + \gamma$
	^{147}Nd	531,01	10,98 d	$^{146}\text{Nd} + n \rightarrow ^{147}\text{Nd} + \gamma$
Yb	^{169}Yb	177,21	32,02 d	$^{168}\text{Yb} + n \rightarrow ^{169}\text{Yb} + \gamma$
	^{169}Yb	197,8	32,02 d	$^{168}\text{Yb} + n \rightarrow ^{169}\text{Yb} + \gamma$
	^{175}Yb	396,33	32,02 d	$^{174}\text{Yb} + n \rightarrow ^{175}\text{Yb} + \gamma$
Lu	^{177}Lu	208,36	6,71 d	$^{176}\text{Lu} + n \rightarrow ^{177}\text{Lu} + \gamma$
La	^{140}La	328	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
	^{140}La	1596,2	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
	^{140}La	487	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
Eu	^{152}Eu	1408	13,33 a	$^{151}\text{Eu} + n \rightarrow ^{152}\text{Eu} + \gamma$

Tabela 4.2: Elementos determinados na ativação com nêutrons térmicos e suas respectivas energias (Adams & Dams, 1969) e tempos de meia-vida (h = horas; d = dias; a = anos).

Para ativação epitérmica, cada grupo foi embrulhado em papel alumínio, inserido em tubo de alumínio distinto contendo, internamente, um revestimento de cádmio com espessura de 1mm (aproximadamente) e enviado para ser irradiado durante 16 horas sob um fluxo de nêutrons da ordem de $10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2.\text{s})$. A barreira de cádmio é imprescindível na ativação epitérmica, pois possui alta secção de choque para os nêutrons térmicos. Foram realizadas duas contagens, sendo a primeira após 8 dias da irradiação e a segunda após 16 dias da irradiação. Os elementos determinados estão dispostos na tabela 4.3.

As amostras foram irradiadas com nêutrons no reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP). As medidas da atividade gama induzida foram efetuadas em contagens com duração de 3600s em um espectrômetro de raios gama Canberra GX2020, constituído de um detector de germânio hiperpuro, com resolução nominal de 1,9 keV para o pico de 1332,49 keV do ^{60}Co .

PRIMEIRA CONTAGEM				
Elemento	Isótopo utilizado	Energia (keV)	Meia Vida	Tipo de Reação
Sm	¹⁵³ Sm	103,0	46,27 h	$^{152}\text{Sm} + n \rightarrow ^{153}\text{Sm} + \gamma$
U	²³⁹ Np	277,5	2,36 d	$^{238}\text{U} + n \rightarrow ^{239}\text{Np} + \gamma$
Th	²³³ Pa	311,5	27 d	$^{232}\text{Th} + n \rightarrow ^{233}\text{Pa} + \gamma$
La	¹⁴⁰ La	328,76	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
	¹⁴⁰ La	487,02	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
	¹⁴⁰ La	1596,21	40,27 h	$^{139}\text{La} + n \rightarrow ^{140}\text{La} + \gamma$
SEGUNDA CONTAGEM				
Ce	¹⁴¹ Ce	145,44	32,5 d	$^{140}\text{Ce} + n \rightarrow ^{141}\text{Ce} + \gamma$
Th	²³³ Pa	312,01	27 d	$^{232}\text{Th} + n \rightarrow ^{233}\text{Pa} + \gamma$
Hf	¹⁸¹ Hf	482,18	42,39 d	$^{180}\text{Hf} + n \rightarrow ^{181}\text{Hf} + \gamma$
Ba	¹³¹ Ba	496,26	11,8 d	$^{130}\text{Ba} + n \rightarrow ^{131}\text{Ba} + \gamma$
Cs	¹³⁴ Cs	795,85	2,06 a	$^{133}\text{Cs} + n \rightarrow ^{134}\text{Cs} + \gamma$
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,38	72,3 d	$^{159}\text{Tb} + n \rightarrow ^{160}\text{Tb} + \gamma$
Sc	⁴⁶ Sc	889,28	83,81 d	$^{45}\text{Sc} + n \rightarrow ^{46}\text{Sc} + \gamma$
Rb	⁸⁶ Rb	1076,60	18,66 d	$^{85}\text{Rb} + n \rightarrow ^{86}\text{Rb} + \gamma$
Ta	¹⁸² Ta	1189,05	114,5 d	$^{181}\text{Ta} + n \rightarrow ^{182}\text{Ta} + \gamma$
	¹⁸² Ta	1221,41	114,5 d	$^{181}\text{Ta} + n \rightarrow ^{182}\text{Ta} + \gamma$
Co	⁶⁰ Co	1332,50	5,27 a	$^{59}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}\text{Co} + \gamma$

Tabela 4.3: Elementos determinados na ativação com nêutrons epitérmicos e suas respectivas energias (Adams & Dams, 1969) e tempos de meia-vida (h = horas; d = dias; a = anos).

4.3 Resultados das Análises Químicas

4.3.1 Qualidade dos resultados analíticos

A qualidade das medidas por Fluorescência de Raios-X efetuadas pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (UNESP - Rio Claro) para determinação dos elementos maiores e menores apresenta resultados com precisões inferiores a 1,5% (tabela 4.4), enquanto que para os traços as precisões são inferiores a 7%, exceção dada ao La cuja precisão é de 16,5% (tabela 4.5). Os valores da precisão foram determinados pela análise de dez alíquotas de uma mesma rocha basáltica da Província Magmática do Paraná (Machado, 2009).

Óxido	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Precisão (%)	0,20	1,32	0,44	0,37	0,57	0,77	0,22	1,30	0,93	0,95

Tabela 4.4: Precisão na determinação dos elementos maiores e menores pela técnica de Fluorescência de Raios-X pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, UNESP - Rio Claro, (Machado, 2009).

Elemento	Cr	Ni	Ba	Rb	Sr	La	Ce	Zr	Y	Nb
Precisão (%)	5,2	6,4	2,8	4,1	0,8	16,5	2,2	1,0	1,4	5,2

Tabela 4.5: Precisão na determinação de alguns elementos-traço pela técnica de Fluorescência de Raios-X pelo Departamento de Petrologia e Metalogenia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista, UNESP - Rio Claro, (Machado, 2009).

Para verificar a qualidade das determinações efetuadas pelo método de análise por ativação neutrônica foi analisado o padrão geológico JB-1 nas mesmas condições empregadas para determinar as concentrações dos elementos-traço nas amostras investigadas. Para tanto, foram utilizados como padrões de comparação os outros dois materiais de referência (BE-N e GS-N). Os valores encontrados foram comparados com os valores das concentrações determinadas por Jochum (2005), conforme mostrado na tabela 4.6. As incertezas das determinações, obtidas através do desvio padrão das médias calculadas utilizando como referência as rochas BE-N e GS-N, estão abaixo de 12% para todos os elementos, exceto para Yb e Lu, para os quais as incertezas são de 16 % e 17%, respectivamente.

Esses resultados indicam uma boa reprodutibilidade (precisão) do método utilizado. Os erros percentuais relativos (tabela 4.6) estão abaixo de 12% para todos os elementos analisados, mostrando o elevado nível de exatidão do método adotado (figura 4.6).

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (µg/g)		Erro relativo (%)
	Jochum (2005)	Determinado	
La	38 ± 2	40 ± 2	4,7
Ce	67 ± 2	66 ± 5	1,6
Nd	26,7 ± 0,7	28 ± 3	4,1
Sm	5,1 ± 0,2	5,2 ± 0,1	2,0
Eu	1,50 ± 0,03	1,4 ± 0,2	6,7
Tb	0,71 ± 0,06	0,7 ± 0,1	1,4
Yb	2,04 ± 0,09	1,8 ± 0,3	11,8
Lu	0,31 ± 0,02	0,3 ± 0,1	3,2
Ta	2,5 ± 0,2	2,8 ± 0,2	12,0
Th	9,0 ± 0,5	9,1 ± 0,4	1,1
U	1,64 ± 0,07	1,7 ± 0,1	3,7
Hf	3,3 ± 0,2	3,2 ± 0,3	3,0
Ba	498 ± 10	518 ± 21	4,0
Co	37 ± 2	38 ± 4	1,4
Sc	27 ± 1	27 ± 2	0,7

Tabela 4.6: Concentrações dos elementos-traço determinados no padrão geológico JB-1 e valores publicados na literatura (Jochum, 2005). Nas concentrações determinadas estão indicados seus respectivos desvios padrões.

Figura 4.6: Comparação entre as concentrações dos elementos-traço determinados no padrão geológico JB-1 e os valores da literatura (Jochum, 2005).

4.3.2 Concentrações de elementos maiores, menores e traços das amostras analisadas

Os resultados referentes aos elementos maiores e menores e de alguns traços determinados por Fluorescência de Raios-X estão dispostos na tabela 4.7. As concentrações dos elementos determinados por ativação com nêutrons, utilizando a equação 4.3, encontram-se também na tabela 4.7.

Elemento	KS-843	KS-844	KS-845	KS-846	KS-848	KS-849	KS-852	KS-855	KS-856
SiO ₂ ⁽¹⁾	50,84	50,29	49,55	50,15	51,01	51,42	54,44	51,10	51,65
TiO ₂ ⁽¹⁾	3,62	2,61	2,22	3,79	2,12	2,60	2,72	2,19	2,30
Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	12,57	12,91	12,72	11,94	12,84	12,75	14,17	12,45	12,62
Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	15,1	15,51	14,82	16,10	15,35	14,88	12,61	15,42	15,51
MnO ⁽¹⁾	0,21	0,22	0,21	0,23	0,22	0,21	0,17	0,22	0,22
MgO ⁽¹⁾	4,21	4,95	6,58	4,13	5,18	5,1	2,64	5,18	4,82
CaO ⁽¹⁾	8,04	9,17	9,98	8,56	9,69	9,35	6,9	9,36	8,92
Na ₂ O ⁽¹⁾	2,74	2,56	2,27	2,58	2,39	2,54	3,24	2,34	2,63
K ₂ O ⁽¹⁾	1,54	1,18	0,91	1,26	0,72	0,92	2,14	0,88	0,75
P ₂ O ₅ ⁽¹⁾	0,51	0,38	0,28	0,41	0,24	0,31	0,54	0,26	0,27
LOI	0,71	0,70	0,31	0,72	0,41	0,09	0,58	0,37	0,40
La	30 ± 5 ⁽¹⁾	33 ± 5 ⁽¹⁾	26 ± 2 ⁽²⁾	20 ± 1 ⁽²⁾	17 ± 3 ⁽¹⁾	25 ± 4 ⁽¹⁾	30 ± 5 ⁽¹⁾	20 ± 2 ⁽²⁾	21 ± 1 ⁽²⁾
Ce	42 ± 1 ⁽¹⁾	54 ± 1 ⁽¹⁾	56 ± 2 ⁽²⁾	45 ± 1 ⁽²⁾	25 ± 1 ⁽¹⁾	23 ± 1 ⁽¹⁾	36 ± 1 ⁽¹⁾	45 ± 1 ⁽²⁾	47 ± 1 ⁽²⁾
Nd ⁽²⁾			21 ± 3	19 ± 2				21 ± 2	34 ± 3
Sm ⁽²⁾			6,5 ± 0,2	5,2 ± 0,1				5,6 ± 0,2	6,0 ± 0,2
Eu ⁽²⁾			2,3 ± 0,2	2,0 ± 0,2				1,9 ± 0,2	2,0 ± 0,2
Tb ⁽²⁾			0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1				0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,1
Yb ⁽²⁾			3,8 ± 0,4	3,0 ± 0,3				3,8 ± 0,4	3,9 ± 0,4
Lu ⁽²⁾			0,47 ± 0,02	0,37 ± 0,02				0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1
Y ⁽¹⁾	36 ± 1	37 ± 1	36 ± 1	30 ± 1	36 ± 1	34 ± 1	36 ± 1	34 ± 1	37 ± 1
Ta ⁽²⁾			1,1 ± 0,1	0,9 ± 0,1				0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Th ⁽²⁾			3,3 ± 0,2	2,3 ± 0,2				2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,1
U ⁽²⁾			0,61 ± 0,02	0,56 ± 0,02				0,56 ± 0,02	0,52 ± 0,02
Hf ⁽²⁾			4,7 ± 0,3	3,6 ± 0,3				5,1 ± 0,4	4,8 ± 0,4
Ba	523 ± 15 ⁽¹⁾	500 ± 14 ⁽¹⁾	361 ± 25 ⁽²⁾	285 ± 20 ⁽²⁾	253 ± 7 ⁽¹⁾	295 ± 8 ⁽¹⁾	370 ± 10 ⁽¹⁾	251 ± 17 ⁽²⁾	278 ± 16 ⁽²⁾
Rb ⁽¹⁾	22 ± 1	30 ± 1	25 ± 1	21 ± 1	12 ± 1	12 ± 1	22 ± 1	17 ± 1	17 ± 1
Zr ⁽¹⁾	245 ± 2	259 ± 3	173 ± 2	137 ± 1	176 ± 2	161 ± 2	172 ± 2	169 ± 2	172 ± 2
Sr ⁽¹⁾	491 ± 5	556 ± 6	337 ± 3	323 ± 3	277 ± 3	304 ± 3	342 ± 3	222 ± 2	236 ± 2
Cr ⁽¹⁾	143 ± 7	83 ± 4	176 ± 9	241 ± 12	184 ± 9	186 ± 9	196 ± 9	273 ± 13	243 ± 12
Ni ⁽¹⁾	36 ± 1	28 ± 1	61 ± 3	92 ± 4	62 ± 3	61 ± 3	61 ± 3	69 ± 3	77 ± 3
Sc ⁽²⁾			37 ± 2	38 ± 3				42 ± 3	41 ± 3
Co ⁽²⁾			42 ± 3	48 ± 2				43 ± 3	44 ± 3

Tabela 4.7: Concentrações dos elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) determinadas através dos métodos de Fluorescência de Raios-X ⁽¹⁾ e Ativação Neutrônica ⁽²⁾. As incertezas correspondem à precisão para as determinações por Fluorescência de Raios-X e ao desvio padrão da média para as concentrações determinadas por ativação neutrônica. LOI = perda ao fogo.

Elemento	KS-857	KS-858	KS-859	KS-860	KS-861	KS-862	KS-863	KS-864	KS-865
SiO ₂ ⁽¹⁾	51,06	51,61	51,36	49,20	48,72	50,42	51,38	50,28	53,99
TiO ₂ ⁽¹⁾	2,26	2,34	2,31	4,49	4,46	2,02	2,31	4,46	3,36
Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	12,84	12,63	12,72	10,43	10,83	13,48	12,68	13,15	12,65
Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	15,44	15,54	15,51	20,81	20,74	14,26	15,59	12,94	13,05
MnO ⁽¹⁾	0,22	0,22	0,22	0,25	0,25	0,20	0,23	0,16	0,15
MgO ⁽¹⁾	4,88	4,59	4,75	3,03	2,96	5,90	4,78	5,51	3,34
CaO ⁽¹⁾	9,23	8,86	8,95	7,58	7,53	10,45	9,14	9,22	6,77
Na ₂ O ⁽¹⁾	2,44	2,44	2,44	2,53	2,51	2,32	2,44	2,78	3,02
K ₂ O ⁽¹⁾	1,00	1,07	1,00	1,30	1,30	0,82	1,03	1,33	2,42
P ₂ O ₅ ⁽¹⁾	0,25	0,32	0,27	0,35	0,35	0,22	0,27	0,36	0,67
LOI	0,55	0,28	0,27	0,12	0,31	0,31	0,60	0,44	0,20
La	23 ± 2 ⁽²⁾	20 ± 1 ⁽²⁾	30 ± 2 ⁽²⁾	22 ± 3 ⁽²⁾	22 ± 2 ⁽²⁾	31 ± 2 ⁽²⁾	12 ± 2 ⁽¹⁾	23 ± 1 ⁽²⁾	32 ± 2 ⁽²⁾
Ce	48 ± 2 ⁽²⁾	46 ± 2 ⁽²⁾	66 ± 2 ⁽²⁾	52 ± 2 ⁽²⁾	51 ± 2 ⁽²⁾	76 ± 4 ⁽²⁾	28 ± 1 ⁽¹⁾	53 ± 1 ⁽²⁾	74 ± 5 ⁽²⁾
Nd ⁽²⁾	25 ± 2	20 ± 2	37 ± 4	28 ± 3	23 ± 2	34 ± 2		23 ± 1	35 ± 2
Sm ⁽²⁾	5,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	7,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,2	8,62 ± 0,08		6,5 ± 0,1	8,41 ± 0,08
Eu ⁽²⁾	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,2	2,8 ± 0,3		2,1 ± 0,2	3,3 ± 0,4
Tb ⁽²⁾	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,7 ± 0,2		1,4 ± 0,2	1,2 ± 0,1
Yb ⁽²⁾	3,7 ± 0,3	3,9 ± 0,4	5,5 ± 0,6	4,1 ± 0,4	4,0 ± 0,4	5,1 ± 0,5		3,9 ± 0,4	2,2 ± 0,2
Lu ⁽²⁾	0,48 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,66 ± 0,03	0,53 ± 0,02	0,52 ± 0,02	0,61 ± 0,09		0,5 ± 0,1	0,27 ± 0,04
Y ⁽¹⁾	37 ± 1	35 ± 1	45 ± 1	38 ± 1	37 ± 1	45 ± 1	27 ± 1	37 ± 1	28 ± 1
Ta ⁽²⁾	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,17 ± 0,06	0,80 ± 0,05	1,3 ± 0,1		0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Th ⁽²⁾	2,7 ± 0,3	2,4 ± 0,2	3,4 ± 0,1	2,7 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1		2,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1
U ⁽²⁾	0,42 ± 0,01	0,47 ± 0,02	0,8 ± 0,1	0,62 ± 0,02	0,40 ± 0,01	0,70 ± 0,01		0,50 ± 0,01	0,66 ± 0,01
Hf ⁽²⁾	5,4 ± 0,8	4,5 ± 0,3	6,6 ± 0,5	4,8 ± 0,4	5,0 ± 0,4	6,2 ± 0,5		5,3 ± 0,3	6,3 ± 0,4
Ba	211 ± 15 ⁽²⁾	286 ± 20 ⁽²⁾	419 ± 29 ⁽²⁾	307 ± 21 ⁽²⁾	243 ± 17 ⁽²⁾	431 ± 17 ⁽²⁾	307 ± 9 ⁽¹⁾	308 ± 12 ⁽²⁾	471 ± 18 ⁽²⁾
Rb ⁽¹⁾	16 ± 1	19 ± 1	26 ± 1	20 ± 1	20 ± 1	23 ± 1	14 ± 1	22 ± 1	25 ± 1
Zr ⁽¹⁾	180 ± 2	170 ± 2	218 ± 2	185 ± 2	181 ± 2	207 ± 2	134 ± 1	178 ± 2	213 ± 2
Sr ⁽¹⁾	228 ± 2	261 ± 2	250 ± 2	235 ± 2	227 ± 2	235 ± 2	348 ± 3	244 ± 2	758 ± 6
Cr ⁽¹⁾	148 ± 8	138 ± 7	110 ± 6	165 ± 9	152 ± 8	118 ± 6	200 ± 10	190 ± 10	171 ± 9
Ni ⁽¹⁾	59 ± 4	60 ± 4	39 ± 2	59 ± 4	57 ± 4	19 ± 1	83 ± 5	56 ± 4	85 ± 5
Sc ⁽²⁾	40 ± 3	40 ± 3	42 ± 4	39 ± 3	40 ± 3	42 ± 4		40 ± 5	30 ± 4
Co ⁽²⁾	44 ± 3	43 ± 3	47 ± 3	43 ± 3	44 ± 2	51 ± 4		43 ± 5	43 ± 4

Tabela 4.7 (Continuação): Resultados das concentrações dos elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) determinadas através dos métodos de Fluorescência de Raios-X ⁽¹⁾ e Ativação Neutrônica ⁽²⁾. As incertezas correspondem à precisão para as determinações por Fluorescência de Raios-X e ao desvio padrão da média para as concentrações determinadas por ativação neutrônica. LOI = perda ao fogo.

Elemento	KS-866	KS-867	KS-868	KS-869	KS-870	KS-871	KS-872	KS-873
SiO₂⁽¹⁾	55,58	51,45	50,74	50,90	53,75	50,86	51,67	51,16
TiO₂⁽¹⁾	2,71	1,38	2,59	2,60	2,43	3,67	3,82	2,29
Al₂O₃⁽¹⁾	12,56	13,04	12,50	12,64	11,47	12,60	12,91	12,70
Fe₂O₃⁽¹⁾	13,05	14,48	16,37	15,89	15,87	14,45	13,26	15,54
MnO⁽¹⁾	0,16	0,21	0,21	0,22	0,29	0,16	0,15	0,22
MgO⁽¹⁾	2,51	5,75	4,40	4,51	4,04	4,23	4,41	4,84
CaO⁽¹⁾	6,05	10,03	8,42	8,61	7,41	7,76	7,75	9,10
Na₂O⁽¹⁾	3,07	2,22	2,68	2,61	2,30	2,67	2,98	2,37
K₂O⁽¹⁾	2,78	0,57	1,27	1,26	1,18	1,82	1,92	0,98
P₂O₅⁽¹⁾	0,80	0,16	0,34	0,34	0,32	0,51	0,53	0,27
LOI	0,68	0,58	0,50	0,55	0,97	1,05	0,75	0,90
La	56 ± 2 ⁽²⁾	71 ± 3 ⁽²⁾	12,7 ± 0,6 ⁽²⁾	25 ± 4 ⁽¹⁾	30 ± 5 ⁽¹⁾	25 ± 4 ⁽¹⁾	43 ± 2 ⁽²⁾	41 ± 7 ⁽¹⁾
Ce	129 ± 8 ⁽²⁾	157 ± 7 ⁽²⁾	32 ± 2 ⁽²⁾	33 ± 1 ⁽¹⁾	34 ± 1 ⁽¹⁾	32 ± 1 ⁽¹⁾	96 ± 4 ⁽²⁾	75 ± 2 ⁽¹⁾
Nd⁽²⁾	62 ± 3	107 ± 5	14,0 ± 0,6				45 ± 2	
Sm⁽²⁾	13,8 ± 0,1	17,3 ± 0,2	3,87 ± 0,04				11,1 ± 0,1	
Eu⁽²⁾	5,1 ± 0,6	5,4 ± 0,6	1,4 ± 0,2				3,9 ± 0,4	
Tb⁽²⁾	2,0 ± 0,2	2,5 ± 0,3	1,0 ± 0,1				1,4 ± 0,2	
Yb⁽²⁾	3,9 ± 0,4	4,2 ± 0,4	3,2 ± 0,3				3,0 ± 0,3	
Lu⁽²⁾	0,41 ± 0,06	0,53 ± 0,08	0,45 ± 0,06				0,35 ± 0,05	
Y⁽¹⁾	36 ± 1	36 ± 1	29 ± 1	37 ± 1	36 ± 1	36 ± 1	33 ± 1	34 ± 1
Ta⁽²⁾	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,33 ± 0,02				1,8 ± 0,1	
Th⁽²⁾	6,0 ± 0,2	7,2 ± 0,3	1,7 ± 0,2				4,9 ± 0,1	
U⁽²⁾	1,25 ± 0,01	1,53 ± 0,02	0,39 ± 0,01				1,05 ± 0,01	
Hf⁽²⁾	10,0 ± 0,5	11,6 ± 0,6	2,33 ± 0,06				7,6 ± 0,4	
Ba	708 ± 28 ⁽²⁾	877 ± 34 ⁽²⁾	223 ± 9 ⁽²⁾	419 ± 12 ⁽¹⁾	429 ± 12 ⁽¹⁾	427 ± 12 ⁽¹⁾	541 ± 21 ⁽²⁾	627 ± 18 ⁽¹⁾
Rb⁽¹⁾	55 ± 2	65 ± 3	14 ± 1	26 ± 1	25 ± 1	25 ± 1	40 ± 2	42 ± 2
Zr⁽¹⁾	359 ± 4	418 ± 4	91 ± 1	191 ± 2	185 ± 2	187 ± 2	299 ± 3	292 ± 3
Sr⁽¹⁾	635 ± 5	622 ± 5	196 ± 2	345 ± 3	351 ± 3	337 ± 3	713 ± 6	670 ± 5
Cr⁽¹⁾	76 ± 4	89 ± 5	152 ± 8	120 ± 6	127 ± 7	122 ± 6	131 ± 7	106 ± 6
Ni⁽¹⁾	45 ± 3	24 ± 2	67 ± 4	47 ± 3	50 ± 3	49 ± 3	70 ± 4	72 ± 5
Sc⁽²⁾	24 ± 3	19 ± 2	45 ± 5				25 ± 2	
Co⁽²⁾	34 ± 3	28 ± 3	48 ± 4				38 ± 3	

Tabela 4.7 (Continuação): Resultados das concentrações dos elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) determinadas através dos métodos de Fluorescência de Raios-X (¹) e Ativação Neutrônica (²). As incertezas correspondem à precisão para as determinações por Fluorescência de Raios-X e ao desvio padrão da média para as concentrações determinadas por ativação neutrônica. LOI = perda ao fogo.

Elemento	KS-874	KS-879	KS-880	KS-881	KS-882	KS-883	KS-886
SiO ₂ ⁽¹⁾	50,84	51,76	50,74	54,48	49,75	52,04	52,02
TiO ₂ ⁽¹⁾	2,49	3,55	3,77	2,57	3,67	3,60	2,79
Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	12,81	12,40	12,36	12,05	12,68	12,58	14,06
Fe ₂ O ₃ ⁽¹⁾	15,60	14,99	15,23	15,37	15,46	14,85	14,06
MnO ⁽¹⁾	0,23	0,23	0,22	0,23	0,22	0,23	0,17
MgO ⁽¹⁾	5,07	3,99	4,02	2,16	3,80	3,97	2,64
CaO ⁽¹⁾	9,07	7,84	8,01	6,20	8,19	7,75	8,19
Na ₂ O ⁽¹⁾	2,38	2,88	2,89	3,00	2,89	2,95	2,77
K ₂ O ⁽¹⁾	0,96	1,53	1,44	2,39	1,43	1,63	1,26
P ₂ O ₅ ⁽¹⁾	0,25	0,72	0,63	0,98	0,53	0,71	0,41
LOI	0,37	0,33	1,10	0,58	1,39	0,42	1,46
La	23 ± 4 ⁽¹⁾	12 ± 2 ⁽¹⁾	38 ± 6 ⁽¹⁾	28 ± 5 ⁽¹⁾	70 ± 12 ⁽¹⁾	36 ± 2 ⁽²⁾	39 ± 6 ⁽¹⁾
Ce	26 ± 1 ⁽¹⁾	31 ± 1 ⁽¹⁾	43 ± 1 ⁽¹⁾	44 ± 1 ⁽¹⁾	54 ± 1 ⁽¹⁾	85 ± 9 ⁽²⁾	49 ± 1 ⁽¹⁾
Nd ⁽²⁾						41 ± 2	
Sm ⁽²⁾						9,0 ± 0,1	
Eu ⁽²⁾						3,2 ± 0,4	
Tb ⁽²⁾						1,7 ± 0,2	
Yb ⁽²⁾						3,4 ± 0,3	
Lu ⁽²⁾						0,41 ± 0,06	
Y ⁽¹⁾	38 ± 1	28 ± 1	39 ± 1	38 ± 1	48 ± 1	36 ± 1	40 ± 1
Ta ⁽²⁾						1,5 ± 0,1	
Th ⁽²⁾						3,4 ± 0,2	
U ⁽²⁾						0,67 ± 0,01	
Hf ⁽²⁾						6,5 ± 0,4	
Ba	317 ± 9 ⁽¹⁾	289 ± 8 ⁽¹⁾	487 ± 14 ⁽¹⁾	467 ± 13 ⁽¹⁾	672 ± 19 ⁽¹⁾	465 ± 18 ⁽²⁾	502 ± 14 ⁽¹⁾
Rb ⁽¹⁾	20 ± 1	17 ± 1	31 ± 1	27 ± 1	54 ± 2	26 ± 1	48 ± 2
Zr ⁽¹⁾	180 ± 2	123 ± 1	239 ± 2	229 ± 2	354 ± 3	218 ± 2	242 ± 2
Sr ⁽¹⁾	230 ± 2	343 ± 3	463 ± 4	453 ± 4	477 ± 4	459 ± 4	423 ± 4
Cr ⁽¹⁾	160 ± 8	239 ± 12	57 ± 3	70 ± 4	77 ± 4	111 ± 6	41 ± 2
Ni ⁽¹⁾	54 ± 3	88 ± 6	13 ± 1	17 ± 1	4 ± 1	22 ± 1	10 ± 1
Sc ⁽²⁾						33 ± 4	
Co ⁽²⁾						38 ± 3	

Tabela 4.7 (Continuação): Resultados das concentrações dos elementos maiores (%), menores (%) e traços (µg/g) determinadas através dos métodos de Fluorescência de Raios-X ⁽¹⁾ e Ativação Neutrônica ⁽²⁾. As incertezas correspondem à precisão para as determinações por Fluorescência de Raios-X e ao desvio padrão da média para as concentrações determinadas por ativação neutrônica. LOI = perda ao fogo.

Objetivando classificar os diabásios investigados foi utilizado o diagrama TAS – Total Alkali Silica (Zanettin, 1984; Le Bas et al., 1986), verificando-se que todas as amostras analisadas são de caráter básico e intermediário, sendo quimicamente representadas por basaltos e andesitos basálticos (figura 4.7). Os dados químicos mostram também que todas as rochas situam-se no campo sub-alcálico, conforme indicado pela curva de Irvine & Baragar (1971). A litologia de cada amostra analisada está indicada na tabela 4.8.

Figura 4.7: Classificação e nomenclatura das soleiras do norte da PMP segundo diagrama TAS (Zanettin, 1984 e Le Bas et al., 1986) e a curva (em vermelho) de Irvine & Baragar (1971) que divide os campos das séries alcalinas e sub-alcálicas. Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul).

Os dados químicos obtidos mostram uma variedade composicional significativa, com conteúdos de SiO_2 variando de 48,72% a 55,58% e de MgO situando-se entre 2,16% e 6,58%, sendo que todas as rochas analisadas possuem altos teores de titânio ($\text{TiO}_2 > 2\%$), com exceção a amostra KS-867 que possui $\text{TiO}_2 = 1,38\%$ (tabela 4.7).

AMOSTRAS	SOLEIRA	CLASSIFICAÇÃO	NOMENCLATURA
KS-843	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-844	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-845	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-846	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-848	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-849	Salto do Itararé	Básica	Basalto
KS-852	Jaguariaíva	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-855	Ponta Grossa	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-856	Ponta Grossa	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-857	Ponta Grossa	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-858	Ponta Grossa	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-859	Ponta Grossa	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-860	Ponta Grossa	Básica	Basalto
KS-861	Ponta Grossa	Básica	Basalto
KS-862	Ponta Grossa	Básica	Basalto
KS-863	Prudentópolis	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-864	Prudentópolis	Básica	Basalto
KS-865	Prudentópolis	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-866	Prudentópolis	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-867	Prudentópolis	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-868	Rebouças	Básica	Basalto
KS-869	Rebouças	Básica	Basalto
KS-870	Irati	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-871	Irati	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-872	Irati	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-873	Irati	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-874	Irati	Básica	Basalto
KS-879	Reserva	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-880	Reserva	Básica	Basalto
KS-881	Reserva	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-882	Reserva	Básica	Basalto
KS-883	Reserva	Intermediária	Andesito Basáltico
KS-886	Reserva	Intermediária	Andesito Basáltico

Tabela 4.8: Classificação e nomenclatura das amostras segundo diagrama TAS (figura 4.7).

De maneira geral o comportamento de elementos maiores e menores, em função de MgO, tomado como índice de diferenciação magmática, é compatível com um processo de cristalização fracionada envolvendo clinopiroxênio, plagioclásio e magnetita, conforme também apontado por Petersohn (2006). Entretanto, observa-se uma dispersão significativa nos diagramas de variação (figura 4.8), mesmo considerando-se amostras de um mesmo corpo intrusivo.

Figura 4.8: Diagrama de variação (Harker) dos elementos maiores e menores em função do MgO. Soleiras: Salto de Itararé (verde), Jaguariaíva (laranja), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul).

Os diagramas de variação de elementos-traço incompatíveis, em função de Zr, reforçam que a cristalização fracionada pode ter sido um importante mecanismo de diferenciação *in situ* (figura 4.9). Nota-se nesses diagramas que para os elementos fortemente incompatíveis, como por exemplo, La, Ba, U, Th, Ta e Hf, os pontos alinham-se em retas que passam pela origem, que é o comportamento esperado quando ocorre esse tipo de evolução magmática. É importante também destacar que não são observadas diferenças nas razões entre elementos fortemente incompatíveis nos diferentes corpos intrusivos investigados, o que aponta para origem em fontes mantélicas com características geoquímicas muito similares.

Por outro lado, da mesma forma que foi observado para os óxidos de elementos maiores e menores, os elementos-traço incompatíveis com coeficientes de partição um pouco maiores, como por exemplo, Sr, Y, Yb e Lu, apresentam uma dispersão acentuada (figura 4.10). Este comportamento, provavelmente indica que parte das amostras investigadas pode pertencer a regiões dos corpos intrusivos nas quais houve acumulação de fases minerais, devido provavelmente ao próprio processo de cristalização fracionada. Por exemplo, as altas concentrações de Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 em algumas das amostras sugerem uma maior concentração de plagioclásio e magnetita nas amostras, causando a dispersão observada nos diagramas de elementos maiores e menores (figura 4.8).

Os diagramas de abundância dos elementos terras raras (ETR), com as concentrações normalizadas em relação aos condritos (figura 4.11), mostram enriquecimento dos ETR leves em relação aos ETR pesados com razões $(\text{La/Lu})_N$ variando de 2,9 a 13,9, sendo os valores mais elevados em rochas das soleiras de Prudentópolis e Irati. Os padrões de ETR possuem leves anomalias positivas ou negativas de Eu ($0,89 < \text{Eu/Eu}^* < 1,20$; média = $1,0 \pm 0,1$). Observa-se que as amostras mais evoluídas (maiores concentrações de SiO_2 e/ou menores teores menores de MgO) apresentam maior enriquecimento de ETR leves, os quais são mais incompatíveis dos que os ETR pesados, já que estes últimos apresentam menor raio iônico e entram com maior facilidade nos retículos das fases minerais fracionadas.

Figura 4.9: Diagrama de variação (Harker) de elementos-traço ($\mu\text{g/g}$) em função do Zr ($\mu\text{g/g}$). Soleiras: Salto de Itararé (verde), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul).

Figura 4.10: Diagrama de variação (Harker) de elementos-traço ($\mu\text{g/g}$) em função do Zr ($\mu\text{g/g}$). Soleiras: Salto de Itararé (verde), Ponta Grossa (rosa), Prudentópolis (vermelho), Rebouças (preto), Irati (lilás) e Reserva (azul).

Figura 4.11: Diagrama de padrões dos elementos terras raras das soleiras do norte da PMP normalizadas pelas concentrações dos respectivos elementos nos meteoritos condrícticos (Boynton, 1984).

4.4 Modelagem do Processo de Cristalização Fracionada com o CALFRAC

Objetivando quantificar um possível processo de cristalização fracionada nas soleiras amostradas, foram analisadas, através dos dados adquiridos neste trabalho, as evoluções das soleiras de Ponta Grossa (8 amostras), Prudentópolis (4 amostras) e envolvendo todas as soleiras (14 amostras). Neste caso, por se tratarem de rochas intrusivas e também com altos conteúdos de TiO_2 , foi empregada a opção genérica do CALFRAC.

As concentrações dos elementos maiores, menores e traços encontram-se na tabela 4.7 e as incertezas percentuais utilizadas para cada óxido foram estipuladas conforme tabela 4.4. A composição química dos minerais magnetita (MT), olivina (OL), apatita (AP), clinopiroxênio (CPX), pigeonita (PIG) e plagioclásio (PL), empregadas para a investigação da possibilidade de evolução por cristalização fracionada foram retiradas de Petersohn (2006).

Em todos os testes realizados o CALFRAC utilizou como parâmetro de análise, resultados com média dos erros percentuais relativos para os elementos maiores e menores de no máximo 24%.

4.4.1 Quantificação na soleira de Ponta Grossa

A soleira de Ponta Grossa é a que foi mais bem amostrada e, de acordo com os dados químicos obtidos, apresenta uma variação significativa no conteúdo de MgO (de 2,96 a 5,90%), embora as concentrações de SiO_2 sejam próximas (de 48,72 a 51,65%).

Os resultados fornecidos pelo CALFRAC para as amostras coletadas na soleira de Ponta Grossa nas quais foram determinados os elementos-traço por ativação neutrônica não forneceram um forte indicativo do processo de cristalização fracionada. Não foi possível traçar nenhum percurso de evolução envolvendo amostras com maiores conteúdos de MgO (KS-862: $\text{MgO} = 5,90\%$ ou KS-855: $\text{MgO} = 5,18\%$) para aquelas nas quais as concentrações desse óxido sejam menores (KS-860: $\text{MgO} = 3,03\%$ e KS-861: $\text{MgO} = 2,96$). Entretanto, esse resultado já era esperado, pois as amostras KS-860 e KS-861 apresentam concentrações anormalmente baixas de SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O e elevadas de TiO_2 e Fe_2O_3 (tabela 4.7 e figura 4.8), pertencendo provavelmente a regiões do corpo intrusivo onde houve acúmulo de fases máficas.

Os resultados obtidos na modelagem envolvendo as outras seis amostras também não foram bons. Deve ser ressaltado que, neste caso, a variação composicional diminuiu

significativamente (MgO variando de 5,90 (KS-862) a 4,59% (KS-858)) e as concentrações de elementos maiores e menores das rochas são parecidas.

O CALFRAC testou todas as possibilidades de evolução entre as outras seis amostras envolvidas, levando em consideração o fracionamento de um a até seis minerais. Foi possível encontrar resultados com média dos erros relativos para os elementos-traço inferiores a 30% somente para evoluções com fracionamentos menores do que três minerais, embora em alguns casos os erros relativos para os elementos maiores tenham sido inferiores a 6% (ajuste ótimo) para fracionamentos envolvendo mais de dois minerais.

Na figura 4.12 observa-se o resultado de um dos ajustes na diferenciação da rocha KS-856 ($\text{SiO}_2 = 51,65\%$ e $\text{MgO} = 4,82\%$) para a KS-859 ($\text{SiO}_2 = 51,36\%$ e $\text{MgO} = 4,75\%$), cuja média dos erros relativos para os elementos maiores é ótima (3,88%), mas a média dos erros relativos para os elementos-traços está ruim (28,07%). Como a variação composicional entre as duas rochas é muito pequena, a fração subtraída do magma inicial é muito baixa (0,68% de fases fracionadas). Mesmo se não forem considerados no ajuste os elementos-traço Cr e Ni, cujos teores podem estar relacionados a concentração de sulfetos, o ajuste continua fornecendo média dos erros relativos acima de 20%.

Figura 4.12: Saída do programa CALFRAC mostrando a evolução entre duas amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a média dos erros relativos para os elementos-traços é ruim e que a fração subtraída do magma inicial é muito pequena.

No caso da modelagem não considerar os elementos-traço, foi possível obter uma seqüência de evolução envolvendo as amostras KS-857 (MgO = 4,88%), KS-856 (MgO = 4,82%) e KS-859 (MgO = 4,75%), conforme pode ser observado na figura 4.13. Em todos os casos, como a variação composicional entre as amostras é pequena, as frações fracionadas são muito baixas.

Figura 4.13: Saída do programa CALFRAC indicando a seqüência de evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a fração subtraída do magma inicial possui valor muito pequeno devido semelhança entre as concentrações dos óxidos nas amostras.

4.4.2 Quantificação na soleira de Prudentópolis

O CALFRAC testou todas as evoluções possíveis para quatro amostras da soleira de Prudentópolis, as quais apresentam variação no conteúdo de MgO de 2,51 a 5,75% e de SiO₂ de 50,28 a 55,58%. Os resultados não fornecem indicativo do processo de cristalização fracionada, tanto na análise com os elementos maiores, menores e traço, como para a análise envolvendo apenas os elementos maiores e menores, pois os poucos resultados encontrados possuem média dos erros percentuais relativos para os elementos-traço maiores que 35% e se referem a fracionamento de no máximo dois minerais. Observa-se na figura 4.14 o melhor resultado obtido nessa soleira, para a diferenciação da rocha KS-865 (MgO = 3,34%) para a

KS-866 ($\text{MgO} = 2,51\%$), com o fracionamento de apenas dois minerais e com péssima média dos erros relativos para elementos-traço (42,66%).

Figura 4.14: Saída do programa CALFRAC para evolução entre duas amostras da soleira de Prudentópolis. Observa-se que é péssima a média dos erros percentuais relativos dos elementos-traços.

4.4.2 Quantificação em relação a todas as soleiras

O CALFRAC testou todas as evoluções possíveis para quatorze amostras envolvendo todas as soleiras amostradas (seis de Ponta Grossa, três de Prudentópolis, duas de Salto do Itararé, uma de Irati, uma de Reserva e uma de Rebouças), com exceção do corpo de Jaguariaíva do qual foi coletada uma única amostra que não foi analisada por ativação neutrônica. Esse conjunto de amostras apresenta uma variação no conteúdo de MgO de 2,51 a 6,58% e no conteúdo de SiO_2 de 49,55 a 55,58%).

O melhor percurso de evolução observado nos resultados do CALFRAC apresenta a seguinte sequência:

- 1) Amostra KS-845 ($\text{MgO} = 6,58\%$ e $\text{SiO}_2 = 49,55\%$ - Salto do Itararé) para a KS-857 ($\text{MgO}=4,88\%$ e $\text{SiO}_2 = 51,06\%$ - Ponta Grossa). Na figura 4.15 estão descritos os

minerais e as quantidades fracionadas, assim como os erros relativos. Observa-se que é ruim o resultado da média dos erros relativos para os elementos maiores (14,09%) e é ruim também para os elementos-traço (21,05%).

- 2) Amostra KS-857 para a KS-856 (MgO=4,82 % e SiO₂ = 51,65% - Ponta Grossa). Na figura 4.16 estão descritos os minerais e as quantidades fracionadas, assim como os erros relativos. Observa-se que é bom o resultado da média dos erros relativos tanto para os elementos maiores (8,27 %) como para os elementos-traço (12,03%).
- 3) Amostra KS-856 para a KS-859 (MgO=4,75% e SiO₂ = 51,36 % - Ponta Grossa). Na figura 4.17 estão descritos os minerais e as quantidades fracionadas, assim como os erros relativos. Observa-se que é ótimo o resultado da média dos erros relativos para os elementos maiores (3,86%) e é ruim para os elementos-traço (28,13%).

Vale destacar que nem esse percurso observado fornece indício do processo de cristalização fracionada.

Figura 4.15: Saída do programa CALFRAC para evolução entre a amostra da soleira de Salto do Itararé (KS-845) e a amostra da soleira de Ponta Grossa (KS-857). Observa-se que a média dos erros percentuais relativos dos elementos maiores é muito ruim e que a dos elementos-traço é regular.

```

ks - Bloco de notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda

Evolução: KS857 a KS856
Minerais Fracionados: MT857 (26.38 +/- 0.06)%, AP857 (50.55 +/- 0.11)% e PL857 (23.07 +/- 0.05)%
Subtraído do Magma Inicial: (0.95 +/- 0.00)%

Erros Relativos (maiores):
SiO2: 0.13%
TiO2: 5.93%
AL2O3: 2.27%
FeOt: 1.11%
MnO: 1.03%
MgO: 2.11%
CaO: 4.54%
Na2O: 25.49%
K2O: 33.41%
P2O5: 6.71%
Média dos Erros Relativos (maiores): 8.27%

Erros Relativos (traços):
La: 6.17%
Ce: 1.66%
Nd: 29.33%
Sm: 5.58%
Eu: 7.37%
Tb: 6.33%
Yb: 7.21%
Lu: 5.47%
Y: 0.45%
Ta: 29.67%
Th: 6.35%
U: 20.04%
Hf: 13.43%
Ba: 23.50%
Rb: 5.04%
Zr: 5.41%
Sr: 3.05%
Cr: 48.36%
Ni: 25.54%
Sc: 1.91%
Co: 0.84%
Média dos Erros Relativos (traços): 12.03%

```

Figura 4.16: Saída do programa CALFRAC para evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa. Observa-se que a média dos erros percentuais relativos é boa tanto para elementos maiores como para os elementos-traço.

```

ks - Bloco de notas
Arquivo  Editar  Formatar  Exibir  Ajuda

Evolução: KS856 a KS859
Minerais Fracionados: MT856 (83.63 +/- 0.15)%, CPX856 (6.26 +/- 0.01)% e PL856 (10.11 +/- 0.02)%
Subtraído do Magma Inicial: (0.66 +/- 0.00)%

Erros Relativos (maiores):
SiO2: 0.01%
TiO2: 2.40%
AL2O3: 0.29%
FeOt: 0.33%
MnO: 0.50%
MgO: 1.98%
CaO: 0.10%
Na2O: 7.69%
K2O: 24.92%
P2O5: 0.42%
Média dos Erros Relativos (maiores): 3.86%

Erros Relativos (traços):
La: 29.64%
Ce: 28.41%
Nd: 7.63%
Sm: 23.67%
Eu: 28.22%
Tb: 30.43%
Yb: 28.75%
Lu: 23.87%
Y: 17.43%
Ta: 45.89%
Th: 26.10%
U: 34.60%
Hf: 26.96%
Ba: 33.30%
Rb: 34.22%
Zr: 20.72%
Sr: 5.18%
Cr: 51.12%
Ni: 82.46%
Sc: 2.71%
Co: 9.44%
Média dos Erros Relativos (traços): 28.13%

```

Figura 4.17: Saída do programa CALFRAC para evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa (KS-856) e (KS-859). Observa-se que a média dos erros percentuais relativos é ótima para os elementos maiores e ruim para os elementos-traço.

4.4.4 Análise geral dos resultados

A aplicação do CALFRAC ao estudo das soleiras investigadas apresentou resultados pouco satisfatórios, embora as informações petrográficas indiquem a viabilidade de cristalização fracionada *in situ* para vários desses corpos (e.g. Maniesi & Oliveira, 1997; Petersohn, 2006). Entretanto, conforme destacado nesses mesmos trabalhos, há porções nas soleiras com acumulação de fases minerais que, portanto, não representam a composição de um líquido magmático, conforme requerido na aplicação da modelagem por balanço de massa e da Equação de Rayleigh (Shaw, 2006).

Por outro lado, foram obtidos resultados bons e regulares nos testes de evolução entre algumas das amostras das soleiras de Ponta Grossa, as quais devem representar líquidos magmáticos, indicando que de fato o processo de cristalização fracionada *in situ* pode ter sido um mecanismo importante de diferenciação, podendo produzir as variações composicionais observadas nas rochas investigadas.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O programa CALFRAC foi desenvolvido para quantificar o processo de cristalização fracionada em sistemas ígneos, constituindo uma importante contribuição para estudos petrogenéticos. Além disso, o programa foi aplicado à investigação da possibilidade de cristalização fracionada em algumas soleiras de diabásio da Bacia do Paraná.

A seguir é apresentada uma síntese dos principais resultados obtidos neste trabalho. No que se refere ao programa computacional, destacam-se os seguintes pontos:

1. Foi escrito na linguagem de programação C++, uma linguagem de alto nível e já consolidada mundialmente, assim, não apresenta problemas de portabilidade.
2. Trabalha com métodos numéricos também consolidados, como é o caso do Método de Estimativa de Máxima Verossimilhança e Multiplicadores de Lagrange, juntamente com a equação do balanço de massa, aplicada aos elementos maiores e menores, e com a Equação de Rayleigh aplicada aos elementos-traço.
3. Realiza todos os cálculos e fornece os melhores resultados automaticamente.
4. Fornece opção de análises com elementos-traço para validar as evoluções indicadas pelo balanço de massa dos elementos maiores e menores.
5. Realiza cálculos utilizando ponderação (“peso”) aos dados com diferentes precisões, fornecendo, assim, um ajuste mais preciso aos resultados das quantidades fracionadas em relação ao magma inicial.
6. Fornece duas opções de cálculos, uma específica para a Província Magmática do Paraná e a outra para qualquer tipo de magmatismo.
7. Utiliza o erro percentual relativo entre as composições dos óxidos e elementos-traço calculados e observados como referência para indicação das melhores evoluções. Os programas publicados na literatura utilizam a soma dos resíduos quadrados sem ponderações como indicativo das melhores evoluções, o que pode ocasionar resultados inadequados.
8. Os exemplos fornecidos no artigo do programa XLFRAC (Stormer e Nicholls, 1978) apresentam dois resultados inconsistentes: a) Soma dos resíduos quadrados e composição do magma final com valores muito diferentes quando calculados em sequências diferentes; b) Composição do magma final com concentração negativa do

elemento TiO_2 . A estrutura do algoritmo do programa CALFRAC impossibilita tais inconsistências. Vale destacar que os programas PETROGRAPH e WBM (XLFRAC adaptado para Pascal) também apresentam essas inconsistências por possuírem o mesmo algoritmo.

9. Análises efetuadas com os dados de Marques (1988) referentes às rochas vulcânicas da região sul da Província Magmática do Paraná apresentaram resultados muito satisfatórios. A maioria dos resultados apontou valores muito próximos (82,3%). Poucos resultados apresentaram diferenças significativas (17,7%), sendo que grande parte dessas diferenças estão relacionadas às inconsistências do programa XLFRAC indicadas no item 8 (14,5%).
10. Análises efetuadas com os dados da Ilha da Trindade (Marques et al., 1999) apresentaram resultados muito satisfatórios. A maioria dos resultados apontou valores muito próximos (77,6%). Alguns resultados apresentaram diferenças significativas (22,4%), sendo que grande parte dessas diferenças são referentes às inconsistências do programa XLFRAC (15,5%). Além das já indicadas no item 8, outra inconsistência foi observada, onde alguns resultados indicaram um fracionamento acima de 100% do magma inicial. A estrutura do algoritmo do programa CALFRAC impossibilita esse tipo de resultado.
11. Análise efetuada com o exemplo do artigo do programa MAGFRAC (Morris, 1983) apresentou resultados satisfatórios. A única divergência é com relação à classificação da evolução realizada, pois pelo MAGFRAC a evolução está ótima, mas pelo CALFRAC a evolução está boa. Esta pequena divergência também pode estar relacionada com as inconsistências do programa XLFRAC indicadas no item 8.

Com relação à investigação da possibilidade de cristalização fracionada nas soleiras que afloram na parte leste do Estado do Paraná, podem ser feitas as seguintes considerações:

1. Foram coletadas 33 amostras das soleiras de Ponta Grossa (8), Prudentópolis (5), Salto do Itararé (6), Irati (5), Reserva (6), Rebouças (2) e Jaguariaíva (1), sendo que em todas elas foram efetuadas determinações de elementos maiores, menores e traços através da técnica de Fluorescência de Raios-X.
2. Do conjunto de amostras coletadas foram selecionadas 17 amostras para determinação de elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) e outros traços (U, Th, Ta, Hf, Ba, Co e Sc) pelo método de análise por ativação com nêutrons. Foram analisadas 8 amostras de Ponta Grossa, 4 de Prudentópolis, 2 de Salto do Itararé, 1 de Rebouças, 1 de Irati e 1 de Reserva. A rotina experimental adotada forneceu concentrações com os

bons níveis de precisão e de exatidão, conforme requerido para interpretações petrogenéticas.

3. Os dados químicos obtidos mostraram que as rochas investigadas são de caráter básico e intermediário, sendo quimicamente representadas por basaltos e andesitos basálticos sub-alcalinos, com composições semelhantes às daquelas das rochas vulcânicas da Província Magmática do Paraná. Todas as amostras (exceto a KS-867) possuem conteúdo de TiO_2 acima de 2%, que é uma característica das rochas basálticas da parte norte da província
4. Os diagramas de variação de elementos maiores e menores em função de MgO , tomado como índice de evolução magmática, mostram uma dispersão significativa, mesmo considerando-se amostras de uma mesma soleira, indicando regiões nas quais provavelmente houve acúmulo de fases minerais, que podem ser resultantes do próprio processo de cristalização fracionada *in situ*. O comportamento dos elementos-traço medianamente incompatíveis (Yb, Lu, Y e Sr) reforça esse mecanismo, apresentando também dispersão considerável nos diagramas de variação em função de Zr.
5. Nos diagramas de variação de elementos-traço fortemente incompatíveis (e.g. La, Sm, U, Th e Hf), em função de Zr, os pontos alinham-se em retas que passam pela origem, não se observando diferenças entre as soleiras. Este tipo de comportamento, além de estar de acordo com o processo de evolução por cristalização fracionada, sugere que os magmas foram gerados por fusão de fontes mantélicas com características geoquímicas muito similares.
6. Com os critérios adotados para as médias dos erros relativos na modelagem dos elementos maiores e menores por balanço de massa, bem com dos elementos-traço pela Equação de Rayleigh, a aplicação do CALFRAC forneceu resultados insatisfatórios, não sendo possível estabelecer um percurso de diferenciação envolvendo as amostras mais primitivas e mais diferenciadas analisadas. Este resultado é compatível com a análise qualitativa do comportamento de elementos maiores, menores e traços, que indicam que parte das amostras analisadas deve corresponder a uma mistura de magma com as frações fracionadas do processo de diferenciação *in situ*.
7. Foram obtidos alguns ajustes com resultados bons e regulares nos testes de evolução entre amostras da soleira de Ponta Grossa, as quais devem provavelmente representar líquidos magmáticos, reforçando que o processo de cristalização fracionada *in situ* foi um mecanismo importante de diferenciação para gerar rochas com as composições químicas observadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, 16(4): 325-349, 1986.
- ADAMS, F. & DAMS, R. A compilation of precisely determined gamma-transition energies of radionuclides produced by reactor irradiation. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, 3: 99-125, 1969.
- ALBARÈDE, F. Introduction to geochemical modeling. **Cambridge University Press**, 543p, New York – USA, 1995.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PICIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **N. Jb. Miner. Abh.**, 150: 273-306, 1984a.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; PICIRILLO, E.M.; STOLFA, D. Low-pressure evolution of basalt to sills from bore-holes in the Paraná basin (Brazil). **Tschemaks Min. Petr. Mitt.**, 33: 25-47, 1984b.
- BELLIENI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MARQUES, L.S.; MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PAPATRECHAS, C.; PICCIRILLO, E.M.; ROISENBERG, A. & STOLFA, D. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. **Journal of Petrology**, 27: 915-944, 1986.
- BOYNTON, W.V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: Henderson, P. (Ed.), **Rare earth element geochemistry**. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 63-114, 1984.
- BRIZOLA, D.F. Otimização no preparo de amostras para análise em Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X, **XVI Jornada de Iniciação Científica – CETEM**, 2008.
- COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; PICCIRILLO, E.M.; RIVALENTI, G. High TiO₂ dikes in the coastline of São Paulo and Rio de Janeiro States. **Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen**, 146(2): 133-150, 1983.
- COX, K.G.; BELL, J. D.; PANKHURST, R.J. The interpretation of igneous rocks. **G. Allen & Unwin**, 450p, London, 1979.
- CRAMÉR, H. K. **The elements of probability theory and some of its applications**: John Wiley & Sons.Inc. New York, 281p, 1955.
- 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**, 80: 67-83, 1998.
- DEITEL, H.M. & DEITEL, P.J. Como Programar em C. **Editora LTC**, 475p, Rio de Janeiro – Brasil, 1999.

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**, 28:321-340, 1999.

ERNESTO, M.; MARQUES, L.S.; PICCIRILLO, E.M.; MOLINA, E.C.; USSAMI, N.; COMIN-CHIARAMONTI, P. & BELLINI, 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**, 118: 15-36, 2002.

FAURE, G. Principles of Isotope Geology. **John Wiley & Sons**, 589p, New York – USA, 1986.

GARLAND, F.; HAWKESWORTH, C.J.; MANTOVANI, M.S.M. Description and petrogenesis of the Paraná rhyolites, Southern Brazil. *Journal of Petrology*, 36(5): 1193-1227, 1995.

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

JOCHUM, K.P; HERWIG, U.N.; LAMMEL, E; STOLL, B. & HOFMANN, A.W. Geostandards and Geoanalytical Research, 29 (3): 333-338, 2005.

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

MACHADO, F.B. Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas de parte da borda leste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista**, Rio Claro, 193p, 2005.

MACHADO, F.B. Petrologia e caracterização geoquímica das fontes mantélicas dos derrames de lava da região noroeste da Província Magmática do Paraná. Tese de Doutorado, **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista**, Rio Claro, 205p, 2009.

MANIESI, V. Petrologia das soleiras de diabásio de Reserva e Salto do Itararé – PR. Dissertação de Mestrado, **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista**, Rio Claro, 117p, 1991.

MANIESI, V. & OLIVEIRA, M.A. F. Petrologia das soleiras de diabásio de Reserva e Salto do Itararé, PR. **Geochimica Brasiliensis**, 11: 153-169, 1997.

MANTOVANI, M.S.M.; MARQUES, L.S.; SOUSA, M.A.; ATALLA, L.T.; CIVETTA, 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**, 26:187-209, 1985.

MARQUES, L.S. Estudo do comportamento geoquímico de alguns elementos traços determinados em rochas vulcânicas da Bacia do Paraná. Dissertação de Mestrado, **Instituto Astronômico e Geofísico (IAG) – USP**, 172p, 1983.

MARQUES, L.S. Caracterização Geoquímica das Rochas Vulcânicas da Bacia do Paraná: Implicações Petrogenéticas. Tese de Doutorado, **Instituto Astronômico e Geofísico (IAG) – USP**, 175p, 1988.

MARQUES, L.S. Geoquímica dos diques toleíticos da costa sul-sudeste do Brasil: contribuição ao conhecimento da Província Magmática do Paraná. Tese de Livre Docência, **Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) - USP**, 98p, 2001.

MARQUES, L.S.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MELFI, A.J.; PICIRILLO, E.M.; BELLINI, G. Distribuição de terras raras e outros elementos traços em basaltos da Bacia do Paraná (Brasil Meridional). **Geochimica Brasiliensis**, 3: 33-50, 1989a.

MARQUES, L.S.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SAIKI, M. & VASCONCELLOS, M.B.A. Geoquímica analítica dos elementos terras raras - aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica. In: FORMOSO, M.L.L.; NARDY, L.V.S. & L.A. HARTMANN (eds.), Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil. **CPRM/DNPM - SBGq**, Rio de Janeiro, 15-20, 1989b.

MARQUES, L.S.; ULBRICH, M.N.C.; RUBERTI, E. & TASSINARI, C.G. Petrology, geochemistry and Sr-Nd isotopes of the Trindade and Martin Vaz volcanic rocks (Southern Atlantic Ocean). **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, 93: 191-216, 1999.

MARQUES, L.S. & ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO-NEVES, B.B (eds.) Geologia do continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Marques de Almeida. São Paulo: **Beca Produções Culturais**. Cap. XV, p.245-263, 2004.

MELFI, A.J.; PICCIRILLO E.M.; NARDY, A.J. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: an introduction. In: Piccirillo. E.M. & Melfi, A.J. (Eds.), **The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects**. Instituto Astronômico e Geofísico – Universidade de São Paulo, 1-13, 1988.

MILANI, E.J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C.D.R.; BRITO-NEVES, B.B (eds.). Geologia do continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Marques de Almeida. São Paulo: **Beca Produções Culturais**. Cap. XVI, p. 265-279, 2004.

MINEROPAR. **Projeto Riquezas minerais – Avaliação do potencial mineral e consultoria técnica no município de Jaguariaíva**, 2001. Relatório técnico.

MORRIS, P.A. MAGFRAC: A Basic program for least-square approximation of fractional crystallizations. **Computer & Geosciences**, 10: 437-444, 1983.

*NARDY, A.J.R. **Geologia e petrologia do vulcanismo Mesozóico da região central da Bacia do Paraná**. Tese de Doutorado, **Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista**, Rio Claro, 316p, 1996.

NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F.; BETANCOURT, R.H.S.; VERDUGO, D.R.H.; MACHADO, F.B. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. **Geociências**, 21(1/2): 13-30, 2002.

NARDY, A.J.R.; ENZWEILER, J., BAHIA F^o, O., OLIVEIRA, M.A.F.; PENEIRO, M.A.V. Determinação em elementos maiores e menores em rochas silicáticas por Espectrometria de

Fluorescência de Raios-X: resultados preliminares. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 6, Salvador – BA. Anais...** Salvador, p. 346-348, 1997.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia (Ed-Xrf) e por reflexão total (TXRF). **Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, USP, SP**, Disponível em: web.cena.usp.br/apostilas/virgilio/cen-5723/edxrf_txrf.Doc, 1999.

PARADINE, C.G. Métodos estatísticos para tecnologistas. **Editora da Universidade de São Paulo**, 350p, 1974.

PEATE, D.W. The Paraná-Etendeka Province. In: MAHONEY, J.J. & COFFIN, M. (eds.), Large Igneous Provinces. **American Geophysical Union Geophysical Monograph Series**, 100: 217-245, 1997.

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**, 40(3): 451-473, 1999.

PETERSOHN, E. Evolução térmica de sills encaixados nas Formações Irati e Ponta Grossa (Bacia do Paraná) no Estado do Paraná – Contribuição para o entendimento da evolução dos sistemas petrolíferos Irati - Rio Bonito/Pirambóia e Ponta Grossa - Itararé. Dissertação de Mestrado, **Instituto de Geociências, Universidade Federal do Paraná**, 157p, 2006.

PETERSOHN, E. & VASCONCELLOS, E.M.G. Geologia e geoquímica da soleira de Reserva, Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, 39(4): 740-750, 2009.

PETRELLI, M.; POLI, G.; PERUGINI, D.; PECCERILLO, A. Petrograph: a new software to visualize, model, and present geochemical data in igneous petrology. **Geochemistry, Geophysics, and Geosystems**, 6: 1-15, 2005.

PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A.J. The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and Geophysical Aspects. **Instituto Astronômico e Geofísico - University of São Paulo**, 600p, São Paulo, Brasil, 1988.

PICCIRILLO, E.M.; RAPOSO, M.I.B.; MELFI, A.J.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; BELLINI, G.; CORDANI, U.G. & KAWASHITA, K. Bimodal fissural volcanic suites from the Paraná Basin (Brazil): K-Ar age, Sr-isotopes and geochemistry. **Geochimica Brasiliensis**, 1: 53-69, 1987.

PICCIRILLO, E.M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; MELFI, A.J.; STOLFA, D.; BELLINI, 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. **Instituto Astronômico e Geofísico – Universidade de São Paulo**, 107-156, 1988.

PICCIRILLO, E.M.; CIVETTA, L.; PETRINI, R.; LONGINELLI, A.; BELLINI, 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. **Chemical Geology**, 75: 103-122, 1989.

- PICCIRILLO, E.M.; BELLINI, G.; CAVAZZINI, G.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; PETRINI, R.; MELFI, A.J.; PINESE, J.P.P.; ZANTADESCHI, P. & DE MIN, A. Lower cretaceous tholeiitic dyke swarms from the Ponta Grossa Arch (southeast Brazil): Petrology, Sr–Nd isotopes and genetic relationships with the Paraná flood volcanics. **Chemical Geology**, 89:19-48, 1990.
- POTTS, P.J. Past, present and future. **Analyst**, 122: 1179-1186, 1997.
- PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A; VETTERLING, W.T; FLANNERY, B.P. Numerical recipes in C. **Cambridge University Press**, 994p, New York, USA, 1992.
- 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**, 108: 275-290, 1998.
- RENNE, P.R.; ERNESTO, M.; PACCA, I.G.; COE, R.S.; GLEN, J.M.; PRÉVOT, M. & PERRIN, M. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. **Science**, 258:975-979, 1992.
- RENNE, P.R.; DECKART, K.; ERNESTO, M.; FÉRAUD, G. & PICCIRILLO, E.M. (1996). Age of the Ponta Grossa Dike Swarm (Brazil), and implications to Paraná Flood Volcanism. **Earth and Planetary Science Letters**, 144: 199-211, 1996.
- ROCHA-JUNIOR, E.R.V.; MARQUES, L.S.; FIGUEIREDO, A. M. G. Determinação de Elementos Terras Raras e Outros Traços em Soleiras de Diabásio da Província Magmática do Paraná por Ativação Neutrônica. In: **International Nuclear Atlantic Conference**, Santos – SP, CD-ROM, 2005.
- ROCHA JR., E.R.V. Comportamento de terras raras e outros elementos-traço em soleiras e derrames da região norte-nordeste da Província Magmática do Paraná. Dissertação de Mestrado, **Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – USP**, 95p, 2006.
- ROEDER, P.L. & EMSLIE, R.F. Olivine-Liquid Equilibrium. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 29:275-289, 1970.
- ROLLINSON, H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. **Longman Scientific & Technical**, New York, 352p, 1993.
- SCHILD, H. C Completo e Total. **Makron Books**, 827p, São Paulo, Brasil, 1996.
- SHARMA, J.N. **Numerical methods for engineers and scientists**. Alpha Science International Ltd., 369p, India, 2007.
- SHAW, D.M. **Trace elements in magmas. A theoretical treatment**. Cambridge University Press, 241 p., New York, USA, 2006.
- SPIEGEL, M.R. Estatística. **McGraw-Hill**, 454p, São Paulo – Brasil, 1985.
- STORMER, J. C; NICHOLLS, J. XLFRAC: A program for the interactive testing of magmatic differentiation models. **Computer & Geosciences**, 4: 143-159, 1978.
- STRANG, G. Linear Algebra and its applications. **Academic Press**, 414p, New York, USA, 1980.

THIEDE, D.S. & VASCONCELOS, P.M. Paraná flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. **Geology**, **38**;747-750, 2010.

TURNER, S.; REGELOUS, M.; KELLEY, S.; HAWKESWORTH, C. & MANTOVANI, M. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. **Earth and Planetary Science Letters**, 121: 333-348, 1994.

VENDEMIATO A.M. Controle de Qualidade na Análise de Silicatos por Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Dissertação de Mestrado. **Instituto de Geociências – Unicamp**, 65p, 2001.

WERNICK, E. Rochas magmáticas: conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica. **Editora UNESP**, 655p, 2003.

WILSON, M. Igneous petrogenesis: a global tectonic approach. **Kluwer Academic Publisher**, 466p, 1989.

ZÁLAN, P.V.; CONCEIÇÃO, J.C.; WOLFF, S.; ASTOLFI, M.A.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; NETO, E.V.S.; CERQUEIRA, J.R.; ZANOTTO, O.A.; PAUMER, M.L. & MARQUES, A. Análise da Bacia do Paraná. **Relatório Interno Gt-Os-009/85, Petrobrás**, Rio de Janeiro, pp.195, 1986.

ZANETTIN, B. Proposed new chemical classification of volcanic rocks. **Episodes**, 7: 19-20, 1986.

APÊNDICE A

PROBLEMA SUPERDETERMINADO E O MÉTODO DA ESTIMATIVA DE MÁXIMA VEROSSIMILHANÇA

Um sistema de equações que possui mais equações do que incógnitas é denominado de superdeterminado. Geralmente são inconsistentes, isto é, não tem solução, como é o caso dos sistemas de equações formados por dados experimentais, os quais dificilmente apresentam valores que tornam o sistema consistente (Strang, 1980; Press et. al., 1992; Albarède, 1995).

Um sistema linear pode ser representado na forma matricial como:

$$A.\vec{x} = \vec{y} \quad (A.1)$$

Onde:

A = Matriz principal, composta pelos coeficientes numéricos (acompanham as incógnitas).

$\vec{x}$ = Vetor primeiro membro (vetor das incógnitas).

$\vec{y}$ = Vetor segundo membro, composto pelos termos independentes.

Considerando o caso de um sistema com uma incógnita e n equações, sendo $n > 1$, a matriz A terá a forma de uma matriz coluna:

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

Caso exista uma solução exata, então a equação A.1 pode ser escrita como:

$$A\vec{x} - \vec{y} = 0 \quad (A.2)$$

Ou mesmo:

$$(a_1x - y_1) + (a_2x - y_2) + \dots + (a_nx - y_n) = 0 \quad (A.3)$$

Como é provável que não exista solução exata, existirá um erro E que poderá ser minimizado utilizando a soma dos quadrados:

$$(a_1x - y_1)^2 + (a_2x - y_2)^2 + \dots + (a_nx - y_n)^2 = E^2 \quad (A.4)$$

$$(A\vec{x} - \vec{y})^2 = E^2 \quad (A.5)$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 E^2 &= (A\vec{x} - \vec{y})^T (A\vec{x} - \vec{y}) \\
 E^2 &= A^T A\vec{x}^T \vec{x} - 2A^T \vec{x}\vec{y} + \vec{y}^T \vec{y} \\
 E^2 &= A^T A\vec{x}^2 - 2A^T \vec{x}\vec{y} + \vec{y}^T \vec{y} \quad (A.6)
 \end{aligned}$$

A equação A.6 terá um mínimo valor quando:

$$\frac{dE^2}{d\vec{x}} = 0$$

Assim:

$$\frac{dE^2}{d\vec{x}} = 2A^T A\vec{x} - 2A^T \vec{y} = 0$$

Portanto:

$$A^T A\vec{x} = A^T \vec{y} \quad (A.7)$$

A equação A.7 é conhecida como sistema normal. Isolando o parâmetro x na equação A.7, chega-se à equação da estimativa de mínimos quadrados dos parâmetros:

$$\vec{x} = (A^T A)^{-1} A^T \vec{y} \quad (A.8)$$

Para dados de igual precisão, a estimativa de mínimos quadrados fornece a estimativa mais precisa dos parâmetros, isto é, fornece a estimativa de menor variância.

Quando os dados não são de igual precisão, a estimativa de mínimos quadrados não é a mais precisa, pois o ajuste será dominado pelos dados menos precisos. Para balancear a influência destes dados, é introduzido “pesos” conforme o grau de precisão dos dados, isto é, atribui-se pesos baixos para dados mais imprecisos e pesos altos para dados mais precisos (Strang, 1980). Assim, a equação A.4 torna-se:

$$w_1^2 (a_1 x - y_1)^2 + w_2^2 (a_2 x - y_2)^2 + \dots + w_n^2 (a_n x - y_n)^2 = E^2 \quad (A.9)$$

Sendo:

$$w_n = \frac{1}{\sigma_n}$$

Onde:

w_n = enésimo peso atribuído aos dados.

σ_n = enésima incerteza ou precisão relacionada aos dados.

Comparando-se a equação A.9 com a equação A1, pode ser verificado que esta última toma a seguinte forma:

$$WA\vec{x} = W\vec{y} \quad (A.10)$$

Sendo,

$$G = WA \quad (\text{A.11})$$

E também,

$$\vec{d} = W\vec{y} \quad (\text{A.12})$$

A equação A.10 torna-se:

$$G\vec{x} = \vec{d} \quad (\text{A.13})$$

Portanto, pela estimativa de mínimos quadrados, a equação A.13 pode ser escrita como:

$$\vec{x} = (G^T G)^{-1} G^T \vec{d} \quad (\text{A.14})$$

Substituindo as equações A.11 e A.12 na equação A.14, encontra-se a estimativa de máxima verossimilhança (equação A.15), a qual é a solução mais indicada quando se trata de dados com precisões distintas:

$$\vec{x} = (A^T W^T W A)^{-1} A^T W^T W \vec{y} \quad (\text{A.15})$$

APÊNDICE B

O MÉTODO DOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE APLICADO AO PROBLEMA SUPERDETERMINADO

Considere uma função $f(x,y)$ sujeita a um vínculo $g(x,y)$. Minimizar essa função $f(x,y)$ significa minimizar a função objetivo $h(x,y,\lambda) = f(x,y) + \lambda g(x,y)$, onde a função $h(x,y,\lambda)$ não é sujeita a vínculos e λ é definido como multiplicador de Lagrange.

Sendo $x_1, x_2, \dots, x_j$ as frações dos minerais fracionados durante o processo de cristalização fracionada, então deve ser satisfeita a condição de que a soma dessas frações resulte uma unidade, isto é:

$$\sum_{j=1}^n x_j = 1 \quad (B.1)$$

Na notação matricial, a equação B.1 pode ser escrita como:

$$\vec{x}^T J = 1 \quad \text{ou} \quad J^T \vec{x} = 1 \quad (B.2)$$

Onde J é uma matriz coluna unitária.

Portanto, a função $E^2 = (A\vec{x} - \vec{y})^2$ definida no apêndice A (equação A.5), está sujeita ao vínculo $\vec{x}^T J = 1$, assim, definindo o multiplicador de Lagrange como -2λ (Albarède, 1995), a função objetivo que deve ser minimizada terá a forma:

$$\begin{aligned} E^2 &= (A\vec{x} - \vec{y})^2 - 2\lambda(\vec{x}^T J - 1) \\ E^2 &= (A\vec{x} - \vec{y})^T (A\vec{x} - \vec{y}) - 2\lambda(\vec{x}^T J - 1) \\ E^2 &= A^T A \vec{x}^T \vec{x} - 2A^T \vec{x}^T \vec{y} + \vec{y}^T \vec{y} - 2\lambda(\vec{x}^T J - 1) \end{aligned} \quad (B.3)$$

A equação B.3 terá um mínimo valor quando:

$$\frac{dE^2}{d\vec{x}} = 0$$

Assim:

$$\begin{aligned} \frac{dE^2}{d\vec{x}} &= -2d\vec{x}^T A^T \vec{y} + d\vec{x}^T A^T A \vec{x} + \vec{x}^T A^T A d\vec{x} - 2\lambda d\vec{x}^T J = 0 \\ -2d\vec{x}^T A^T \vec{y} + 2d\vec{x}^T A^T A \vec{x} - 2\lambda d\vec{x}^T J &= 0 \\ 2d\vec{x}^T (A^T A \vec{x} - A^T \vec{y} - \lambda J) &= 0 \end{aligned}$$

$$A^T A \vec{x} = A^T \vec{y} + \lambda J$$

$$\vec{x} = (A^T A)^{-1} A^T \vec{y} + \lambda (A^T A)^{-1} J \quad (\text{B.4})$$

Aplicando “pesos” às medidas com precisões distintas, conforme já mencionado no apêndice A, a função $E^2(x)$ torna-se:

$$E^2 = (WA\vec{x} - W\vec{y})^2 \quad (\text{B.5})$$

Sendo,

$$G = WA \quad (\text{B.6})$$

$$\vec{d} = W\vec{y} \quad (\text{B.7})$$

A função $E^2(x)$ pode ser escrita como:

$$E^2 = (G\vec{x} - \vec{d})^2 \quad (\text{B.8})$$

Assim, a equação B.4 terá a seguinte forma:

$$\vec{x} = (G^T G)^{-1} G^T \vec{d} + \lambda (G^T G)^{-1} J \quad (\text{B.9})$$

Substituindo as equações B.6 e B.7 na equação B.9, encontra-se a equação B.10, a qual representa a estimativa de máxima verossimilhança com vínculo:

$$\vec{x} = (A^T W^T W A)^{-1} A^T W^T W \vec{y} + \lambda (A^T W^T W A)^{-1} J \quad (\text{B.10})$$

Para calcular λ , basta multiplicar os dois membros por J^T e isolá-lo:

$$J^T \vec{x} = J^T (A^T W^T W A)^{-1} A^T W^T W \vec{y} + J^T \lambda (A^T W^T W A)^{-1} J = 1$$

$$\lambda = \frac{1 - J^T (A^T W^T W A)^{-1} A^T W^T W \vec{y}}{J^T (A^T W^T W A)^{-1} J} \quad (\text{B.11})$$

APÊNDICE C

ROTEIRO DE UTILIZAÇÃO DO CALFRAC

Essa primeira versão do CALFRAC foi construída objetivando a otimização de seu algoritmo através de comparações de seus resultados com alguns publicados na literatura e acréscimos de parâmetros que possam fornecer ao usuário uma análise mais completa da quantificação do processo de cristalização fracionada, como as indicações das incertezas para as frações subtraídas do magma inicial e os erros relativos associados a todos os elementos. Atualmente está sendo construída uma interface gráfica para o CALFRAC no ambiente Windows objetivando proporcionar maior praticidade na utilização do programa. Nessa primeira versão o usuário deverá obedecer às configurações e etapas descritas a seguir.

C1 - Configuração dos arquivos de dados importados pelo CALFRAC

Os arquivos de dados devem estar no formato de texto, mas recomenda-se que os dados sejam digitados em arquivo de planilha eletrônica (Excel) por ser de fácil manipulação e depois salvar como arquivo de texto. Deve-se usar ponto ao invés de vírgula na digitação dos dados numéricos e evitar acentuação dos nomes dados aos arquivos.

O arquivo dos dados referentes aos elementos maiores e menores nas amostras deve obedecer ao formato da figura C.1. Nota-se que a primeira coluna é referente à nomenclatura dos óxidos, a última coluna é referente às incertezas de cada óxido em porcentagem e as demais colunas são referentes às siglas das amostras e às concentrações dos óxidos de cada uma delas. A ordem dos óxidos exposta na figura C.1 não deve ser alterada. O programa calcula o FeO_T através das concentrações dos óxidos Fe_2O_3 e FeO ($\text{FeO}_T = \text{FeO} + 0,9 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$). A incerteza estipulada serve como “peso” para o cálculo do balanço de massa através do Método de Estimativa de Máxima Verossimilhança (apêndice A) e também para propagação das incertezas, portanto não se devem colocar valores nulos nesse campo.

Óxido	BV358	BV356	BV359	BV363	BV364	BV361	BV360	BV368	BV366	INC(%)
SiO ₂	51.18	53.26	51.24	52.87	59.67	57.73	64.72	67.72	68.09	4
TiO ₂	1.13	1.17	1.22	1.59	1.4	1.82	1.2	0.91	0.92	4
Al ₂ O ₃	15.01	14.78	15.84	13.96	13.7	12.93	12.33	12.88	12.77	4
Fe ₂ O ₃	4.88	4.3	4.01	6.16	4.75	6.8	5.2	3.53	4.15	4
FeO	6.39	5.46	7.18	6.51	5.08	5.57	2.57	1.96	1.29	4
MnO	0.16	0.14	0.17	0.17	0.13	0.14	0.09	0.1	0.09	4
MgO	5.59	5.53	4.89	3.49	2.24	1.65	1.46	1.27	0.95	4
CaO	9.86	9.11	8.98	8.23	5.3	5.29	3.33	3.23	2.61	4
Na ₂ O	2.37	2.19	2.36	2.61	2.85	2.74	2.58	3.29	2.92	4
K ₂ O	1.19	1.53	1.27	1.24	2.86	2.75	3.81	3.61	4.63	4
P ₂ O ₅	0.2	0.2	0.23	0.26	0.29	0.28	0.28	0.26	0.24	4

Figura C.1: Exemplo de preenchimento do arquivo das concentrações dos óxidos nas amostras com suas respectivas incertezas.

Como mencionado anteriormente, há duas opções para cálculo no CALFRAC, uma específica para as rochas vulcânicas da PMP e outra mais genérica. O arquivo de dados referentes aos elementos maiores e menores nas fases minerais para investigação e quantificação de processos de cristalização fracionada em magmatismo genérico deve obedecer ao formato da figura C.2. Nota-se que a primeira coluna é referente ao tipo de óxido, a última coluna é referente às incertezas de cada óxido em porcentagem e as demais colunas são referentes às siglas das fases minerais de cada amostra e também às concentrações dos óxidos em cada fase mineral de cada amostra. Observe na figura C.2 que existem duas amostras (337 e 338) com seis minerais cada uma (MT, FO, AP, CPX, PIG e PL) com concentrações diferentes e dispostos na mesma ordem para as duas amostras. A incerteza estipulada servirá apenas para a propagação das incertezas.

Óxidos	MT-337	FO-337	AP-337	CPX-337	PIG-337	PL-337	MT-338	FO-338	AP-338	CPX-338	PIG-338	PL-338	INC (%)
SiO ₂	0.11	39.74	0	52.87	55.01	46.52	0.09	38.93	0	53.01	54.82	46.66	4
TiO ₂	23.23	0	0	0.54	0.25	0	24.03	0	0	0.49	0.31	0.01	1
Al ₂ O ₃	1.72	0	0	1.73	0.06	34.37	1.34	0.01	0	1.78	0.12	33.90	3
Fe ₂ O ₃	74.04	15.35	0	8.46	16.18	0.18	74.84	15.83	0	8.75	16.55	0.23	1
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
MnO	0.6	0.26	0	0.34	0.44	0	0.57	0.32	0	0.21	0.61	0.02	2
MgO	0.3	44.40	0	17.51	24.57	0	0.36	43.99	0	16.89	24.03	0	1
CaO	0	0.24	61.04	18.48	3.48	17.44	0.01	0.27	59.42	18.77	3.93	17.49	3
Na ₂ O	0	0	0	0.07	0.01	1.40	0	0.02	0	0.11	0.03	1.29	2
K ₂ O	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0.02	0	0.15	1
P ₂ O ₅	0	0	38.96	0	0	0	0	0	40.68	0	0	0.03	1

Figura C.2: Exemplo de concentrações dos óxidos nas fases minerais. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988).

O arquivo dos dados referentes aos elementos-traço nas amostras deve obedecer ao formato da figura C.3. Nota-se que a primeira coluna é referente aos elementos-traços utilizados na modelagem e as demais colunas são referentes às siglas de cada amostra e também às concentrações dos traços em cada uma delas. O número de elementos-traço é definido pelo

usuário e não é necessário utilizar exatamente os que estão na figura C.3 e nem na mesma ordem.

Elem.	BV358	BV356	BV359	BV363	BV364	BV361	BV360	BV368	BV366
La	18.8	20	21	32	35	39	42	41	44
Ce	39	43.4	45	56.2	68	60	86	80	84
Nd	21	21	26	32	0	0	41	34	43
Sm	4.1	4.7	4.8	4.8	7.2	8	8.7	8.3	8.8
Eu	1	1.1	1.1	1.8	1.6	1.9	1.8	1.6	1.6
Tb	0.71	0.73	0.8	1.26	1.13	1.39	1.3	1.2	1.22
Yb	2.22	2.9	2.78	4.8	3.6	4.4	4.97	4.22	4.6
Lu	0.28	0.31	0.31	0.52	0.55	0.57	0.6	0.6	0.58
Y	27	26	31	40	41	38	53	41	51
Ta	0.49	0.58	0.58	0.97	1.32	1.3	1.45	1.77	1.72
Th	3.6	4.5	4.6	5.5	10.3	9.4	13.3	13.7	13.2
U	0.58	0.9	0.75	1.2	2.6	2.3	3.7	4.6	5.2
Hf	3.1	3.5	3.7	4.4	5.6	5.7	6.8	6.4	6.5
Ba	309	338	400	438	531	744	635	570	559
Rb	36	50	39	71	118	111	151	162	183
Zr	146	154	161	201	260	271	349	304	306
Cs	0.41	1.07	0.84	2.3	7.9	3.5	4.2	8.3	5.1
Sr	240	209	235	256	170	181	145	146	123
Cr	110	247	58	39	29	27	8	10	7
Ni	76	101	54	34	22	14	4	7	5
Sc	31	30	31	30	26	29	19	18	16
Co	43	37	44	40	28.9	34	15	12.1	10.2

Figura C.3: Exemplo de preenchimento do arquivo das concentrações dos elementos-traço nas amostras.

Um exemplo de arquivo dos dados referentes aos coeficientes de partição utilizados para os cálculos é mostrado na figura C.4. Nota-se que a primeira coluna é correspondente aos elementos-traço utilizados na modelagem e as demais colunas são referentes às siglas das fases minerais. O número e a ordem dos elementos-traço devem estar de acordo com o arquivo dos elementos-traço (figura C.3), já a ordem das fases minerais deve estar de acordo com o arquivo das fases minerais (figura C.2).

Elem.	Mt	Ol	Ap	Cpx	Pig	Pl
La	0.24	0.008	8.2	0.11	0.024	0.18
Ce	0.22	0.008	9.6	0.15	0.026	0.14
Nd	0.23	0.008	10	0.3	0.039	0.1
Sm	0.24	0.009	10.2	0.52	0.06	0.072
Eu	0.22	0.009	6.9	0.5	0.051	0.4
Tb	0.27	0.011	10.9	0.67	0.13	0.058
Yb	0.28	0.017	6.4	0.65	0.29	0.04
Lu	0.27	0.02	5	0.64	0.34	0.035
Y	0.4	0.01	2.7	0.4	0.2	0.02
Ta	0.3	0.04	0.04	0.07	0.03	0.04
Th	0.3	0.02	5	0.02	0.03	0.02
U	0.1	0.01	4	0.03	0.01	0.03
Hf	0.4	0.03	0.06	0.3	0.04	0.03
Ba	0.2	0.01	0.05	0.05	0.03	0.4
Rb	0.09	0.05	0.04	0.02	0.02	0.1
Zr	0.3	0.04	0.3	0.2	0.08	0.07
Cs	0.09	0.05	0.9	0.02	0.02	0.1
Sr	0.08	0.01	0.06	0.2	0.03	2.5
Cr	69	2.4	0.04	6	11	0.06
Ni	15	14	0.04	5	8	0.06
Sc	1.5	0.3	0.05	4	2	0.04
Co	7	4	0.05	2	4	0.05

Figura C.4: Exemplo de preenchimento do arquivo dos coeficientes de partição de elementos-traço em minerais de magnetita (Mt), olivina (Ol), apatita (Ap), clinopiroxênio (Cpx), pigeonita (Pig) e plagioclásio (Pl) para rochas básicas e intermediárias da Província Magmática do Paraná (valores extraídos de Marques, 1988).

As concentrações das fases minerais utilizadas na modelagem das rochas vulcânicas da PMP encontram-se na figura C.5 (a) e (b). Nota-se que a primeira coluna é referente ao tipo de óxido, a última coluna é referente às incertezas de cada óxido em porcentagem e as demais colunas são referentes às siglas das fases minerais e às concentrações dos óxidos em cada fase mineral.

O CALFRAC, em função da composição da rocha que será considerada como o magma inicial, automaticamente selecionará as fases para executar os testes de cristalização fracionada. Dessa forma, não se deve mudar a ordem das fases minerais (primeira linha) do arquivo de dados.

Arquivo	Editar	Formatar	Exibir	Ajuda													
Óxidos	MT/B	MT/I	MT/A	F085	F084	F083	F082	F080	F078	F077	F076	F075	F070	AP	CPX1		
SiO2	0.11	0.08	0.12	39.88	39.74	39.61	39.48	39.21	38.95	38.81	38.68	38.55	37.89	0	52.87		
TiO2	23.23	24.58	21.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.54		
Al2O3	1.72	2.04	1.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.73		
Fe2O3	74.04	70.60	76.48	14.68	15.35	16.02	16.69	18.03	19.37	20.04	20.71	21.38	25.21	0	8.46		
FeO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
MnO	0.6	2.50	0.45	0.24	0.26	0.28	0.29	0.33	0.37	0.38	0.40	0.42	0.49	0	0.34		
MgO	0.3	0.2	0.34	44.96	44.40	43.85	43.30	42.19	41.09	40.53	39.98	39.43	36.19	0	17.51		
CaO	0	0	0	0.25	0.24	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	61.04	18.48		
Na2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07		
K2O	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
P2O5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	38.96	0		

Figura C.5 (a): Concentrações dos óxidos nas fases minerais utilizadas na modelagem das rochas vulcânicas da PMP. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988).

PIG1	PL1	CPX2	PIG2	PL2	CPX3	PIG3	PL3	CPX4	PIG4	PL4	CPX5	PIG5	PL5	INC (%)
55.01	46.52	52.65	54.42	49.28	52.43	53.85	50.84	51.93	53.71	52.42	51.91	51.58	55.58	4
0.25	0	0.65	0.29	0	0.77	0.32	0	0.57	0.37	0	0.71	0.41	0	1
0.06	34.37	1.57	0.23	32.28	1.4	0.4	31.24	1.13	0.04	30.20	1.29	0.3	28.11	3
16.18	0.18	9.81	17.12	0.24	11.16	18.06	0.25	14.14	20.02	0.25	12.43	26.59	0.26	2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
0.44	0	0.3	0.40	0	0.26	0.36	0	0.75	0.54	0	0.51	0.68	0	1
24.57	0	16.82	23.52	0	16.13	22.47	0	14.87	21.60	0	14.84	15.99	0	2
3.48	17.44	18.14	4.01	15.45	17.8	4.53	12.76	16.59	3.72	12.76	18.25	4.40	10.07	3
0.01	1.40	0.06	0.01	2.58	0.05	0.01	3.97	0.02	0	3.97	0.06	0.05	5.36	2
0	0.08	0	0	0.17	0	0	0.4	0	0	0.40	0	0	0.62	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Figura C.5 (b): Concentrações dos óxidos nas fases minerais utilizadas na modelagem das rochas vulcânicas da PMP. FO = olivina; CPX = clinopiroxênio; PIG = pigeonita; PL = plagioclásio; MT = magnetita; AP = apatita. Valores retirados de Marques (1988).

No caso de elementos-traço, os dados referentes aos coeficientes de partição utilizados na modelagem da PMP encontram-se nas figuras C.6 (rochas básicas e intermediárias) e C.7 (rochas ácidas). Ressalta-se que o número e a ordem dos elementos-traços devem estar de acordo com o arquivo dos elementos-traço, sendo que não deve ser alterada a ordem dos minerais (primeira linha).

Elem.	Ol	Cpx	Pig	Pl	Mt	Ap
La	0.008	0.11	0.024	0.18	0.24	8.2
Ce	0.008	0.15	0.026	0.14	0.22	9.6
Nd	0.008	0.3	0.039	0.1	0.23	10
Sm	0.009	0.52	0.06	0.072	0.24	10.2
Eu	0.009	0.5	0.051	0.4	0.22	6.9
Tb	0.011	0.67	0.13	0.058	0.27	10.9
Yb	0.017	0.65	0.29	0.04	0.28	6.4
Lu	0.02	0.64	0.34	0.035	0.27	5
Y	0.01	0.4	0.2	0.02	0.4	2.7
Ta	0.04	0.07	0.03	0.04	0.3	0.04
Th	0.02	0.02	0.03	0.02	0.3	5
U	0.01	0.03	0.01	0.03	0.1	4
Hf	0.03	0.3	0.04	0.03	0.4	0.06
Ba	0.01	0.05	0.03	0.4	0.2	0.05
Rb	0.05	0.02	0.02	0.1	0.09	0.04
Zr	0.04	0.2	0.08	0.07	0.3	0.3
Cs	0.05	0.02	0.02	0.1	0.09	0.9
Sr	0.01	0.2	0.03	2.5	0.08	0.06
Cr	2.4	6	11	0.06	69	0.04
Ni	14	5	8	0.06	15	0.04
Sc	0.3	4	2	0.04	1.5	0.05
Co	4	2	4	0.05	7	0.05

Figura C.6: Arquivo dos coeficientes de partição dos minerais olivina (Ol), clinopiroxênio (Cpx), pigeonita (Pig), plagioclásio (Pl), magnetita (Mt) e apatita (Ap) utilizados na modelagem de rochas vulcânicas básicas e intermediárias da PMP.

Elem.	Cpx	Pig	Pl	Mt	Ap
La	0.45	0.26	0.23	0.28	21.5
Ce	0.67	0.29	0.18	0.32	22.9
Nd	1.5	0.37	0.15	0.43	39
Sm	2.1	0.44	0.097	0.6	38
Eu	1.6	0.33	1.4	0.37	19.3
Tb	1.9	0.59	0.1	0.56	26
Yb	1.6	0.77	0.051	0.48	13.9
Lu	1.6	0.87	0.074	0.42	11.6
Y	1	0.6	0.05	0.3	14
Ta	0.2	0.3	0.03	0.9	0.04
Th	0.2	0.1	0.05	0.4	1.6
U	0.3	0.09	0.08	0.1	4.5
Hf	0.5	0.1	0.03	0.3	0.06
Ba	0.1	0.05	0.4	0.08	0.05
Rb	0.06	0.05	0.04	0.09	0.03
Zr	0.5	0.1	0.2	0.3	1.1
Cs	0.06	0.05	0.03	0.09	0.9
Sr	0.5	0.05	4	0.08	1.5
Cr	10	22	0.1	80	0.04
Ni	7	11	0.6	16	0.8
Sc	17	6	0.03	3	0.05
Co	7	13	0.1	18	0.05

Figura C.7: Arquivo dos coeficientes de partição dos minerais clinopiroxênio (Cpx), pigeonita (Pig), plagioclásio (Pl), magnetita (Mt) e apatita (Ap) utilizados na modelagem de rochas vulcânicas ácidas da PMP.

C.2 - Dados de entrada solicitados pelo programa CALFRAC

Inicialmente, o CALFRAC solicita ao usuário a escolha do tipo de magmatismo que pretende obter a quantificação do processo de cristalização fracionada:

- Digite 1 para magmatismo genérico ou 2 para magmatismo da PMP: O usuário deve indicar se pretende efetuar cálculos para magmatismo genérico (opção 1) ou cálculos específicos para PMP (opção 2).

Em seguida são solicitados os dados de entrada que servem como parâmetros de cálculos e também para importação dos dados referentes às composições químicas, onde a maioria serve tanto para o magmatismo genérico, como para o vulcanismo da PMP, mas existem alguns dados que são específicos para cada tipo de magmatismo.

C.2.1 Dados de entrada em comum para magmatismo genérico e da PMP:

- Digite 1 para modelagem com maiores e traços ou 2 para modelagem somente com maiores: O usuário deve indicar se deseja obter resultados referentes aos elementos maiores, menores e traços (opção 1) ou se deseja apenas os resultados referentes aos elementos maiores e menores (opção 2).
- Arquivo das amostras: O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém a concentração dos óxidos nas amostras. Deve ser digitada a extensão “txt” do arquivo (por exemplo: amostras.txt).
- Arquivo das fases minerais: O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém a concentração dos óxidos nas fases minerais. Deve ser digitada a extensão “txt” do arquivo (por exemplo: minerais.txt).
- Arquivo dos traços (caso seja escolhida a opção para cálculos com elementos-traço): O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém a concentração dos elementos-traço nas amostras. Deve ser digitada a extensão “txt” do arquivo (por exemplo: tracos.txt).
- Arquivo de saída: O usuário deve indicar o nome do arquivo que o programa irá registrar os resultados. Deve ser digitada a extensão “txt” do arquivo (por exemplo, saida.txt).
- Mínimo da média dos erros relativos: O usuário deve indicar o menor valor pretendido para a média dos erros percentuais relativos.
- Máximo da média dos erros relativos: O usuário deve indicar o maior valor pretendido para a média dos erros percentuais relativos.
- Número de amostras: O usuário deve indicar o número de amostras envolvidas nos cálculos.
- Número de elementos-traço (caso seja escolhida a opção para cálculos com traços): O usuário deve indicar o número de elementos-traço envolvidos nos cálculos.

C.2.2 Dados de entrada específicos para magmatismo genérico:

- Arquivo dos coeficientes de partição (caso seja escolhida a opção para cálculos com traços): O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém os coeficientes de partição das rochas básicas, intermediárias e ácidas. Deve ser digitada a extensão “txt” do arquivo (por exemplo: basica.txt).
- Número máximo de minerais (limitado a 7): O usuário deve indicar o número de fases minerais envolvidas nos cálculos. Nos testes realizados foi observado que na maioria das evoluções com resultados satisfatórios o número de minerais fracionados está entre quatro e cinco e em poucos casos ocorrem fracionamento de seis ou sete minerais, portanto, o CALFRAC limita em sete o número possível de minerais fracionados.

C.2.3 Dados de entrada específicos para vulcanismo da PMP:

- Arquivo dos coeficientes de partição para rochas básicas e intermediárias (caso seja escolhida a opção para cálculos com traços): O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém os coeficientes de partição das rochas básicas e intermediárias, o qual deve ter extensão “txt”.
- Arquivo dos coeficientes de partição para rochas ácidas (caso seja escolhida a opção para cálculos com elementos-traço): O usuário deve digitar o nome do arquivo que contém os coeficientes de partição das rochas ácidas, o qual deve ter extensão “txt”.
- Número de elementos-traço (caso seja escolhida a opção para cálculos com traços): O usuário deve indicar o número de elementos-traço envolvidos nos cálculos.
- Mínimo de MgO para G1: O usuário deve indicar o valor mínimo da concentração de MgO para o grupo 1 (por exemplo, na tabela 2.1 o valor é de 6%).
- Mínimo de MgO para G2: O usuário deve indicar o valor mínimo da concentração de MgO para o grupo 2 (por exemplo, na tabela 2.1 o valor é de 4%).
- Mínimo de MgO para G3: O usuário deve indicar o valor mínimo da concentração de MgO para o grupo 3 (por exemplo, na tabela 2.1 o valor é de 3%).
- Mínimo de MgO para G4: O usuário deve indicar o valor mínimo da concentração de MgO para o grupo 4 (por exemplo, na tabela 2.1 o valor é de 2%). Valores menores que o indicado para o grupo 4 serão referentes ao grupo 5.