

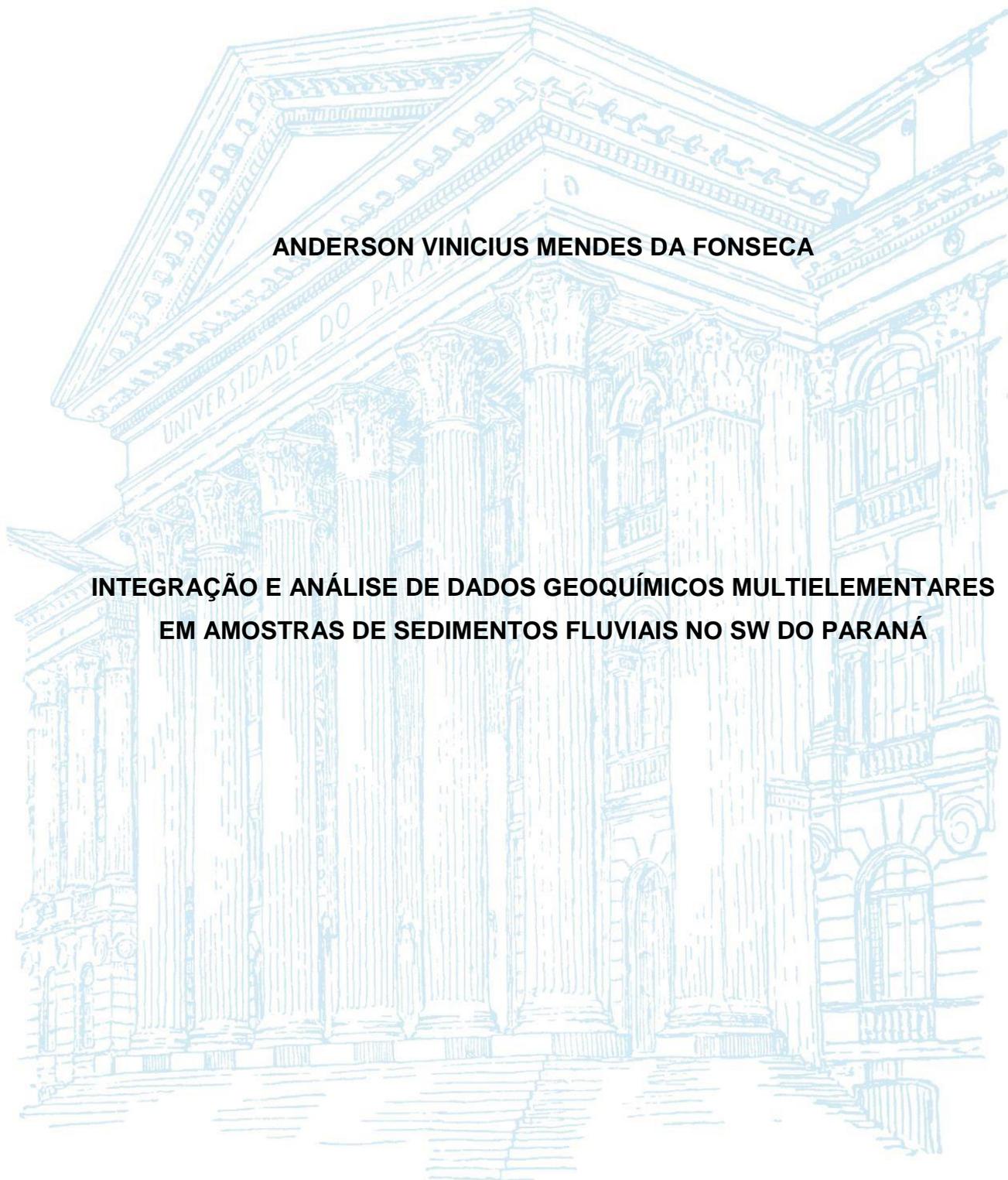
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

ANDERSON VINICIUS MENDES DA FONSECA

**INTEGRAÇÃO E ANÁLISE DE DADOS GEOQUÍMICOS MULTIELEMENTARES
EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS NO SW DO PARANÁ**

CURITIBA

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

ANDERSON VINICIUS MENDES DA FONSECA

**INTEGRAÇÃO E ANÁLISE DE DADOS GEOQUÍMICOS MULTIELEMENTARES EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS NO SW DO PARANÁ**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Paraná
como requisito parcial à obtenção do
grau de Bacharel em Geologia.

Orientação: Prof^a. Dr^a. Eleonora Maria
Gouvea Vasconcellos

CURITIBA

2020

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo no SW do Paraná e respectivas folhas topográficas.....	2
Figura 2: Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná, com ênfase para as unidades da PIP. Fonte: Licht (2018).....	5
Figura 3: Tipos geoquímicos definidos com base na associação de gaps SiO ₂ , Zr, P ₂ O ₅ e TiO ₂ . Fonte: Licht & Lima (2014).....	8
Figura 4: Mapa da Província Ígnea do Paraná com variações das tipologias geoquímicas em superfície. T1, T2, T3, T4 e T5 representam seções verticais ilustradas na Figura 5. Fonte: Licht, (2018).....	9
Figura 5: Seções verticais ao longo da PIP mostrando estratigrafia dos Tipos geoquímicos. Fonte: Licht (2018).....	10
Figura 6: Elementos do diagrama de <i>boxplot</i> . LIF (<i>lower inner fence</i>); LW (<i>lower whisker</i>); Q1 (<i>primeiro quartil</i>); Q3 (<i>terceiro quartil</i>); IQR (<i>inter-quartile range</i>); UW (<i>upper whisker</i>); UIF (<i>upper inner fence</i>). Fonte: Andriotti (2010).....	13
Figura 7: Mapa Litogeoquímico com a localização das amostras de Sedimento Ativo de Drenagem na área de estudo. Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).....	14
Figura 8: Mapa Litogeoquímico com amostras representativas de um determinado tipo geoquímico na área de estudo. Número de Amostras: Tipo 1 CN (360), Tipo 1 CN com pegmatito (13), Tipo 3 (5), Tipo 4 (25), Tipo 4 Hialino (1). Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).....	16
Figura 9: Diagrama de correlação entre os elementos compatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP).....	19
Figura 10: – Diagrama de correlação entre os elementos compatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr HTi-HP).....	20
Figura 11: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as amostras do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $r > 0,875$	22
Figura 12: Diagrama de correlação elementos incompatíveis para as amostras do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,750 < r < 0,875$	22
Figura 13: Diagrama de correlação elementos incompatíveis para as amostras do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,625 < r < 0,750$	23
Figura 14: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,500 < r < 0,625$	23

Figura 15: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,400 < r < 0,500$	24
Figura 16: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $r > 0,875$	24
Figura 17: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,750 < r < 0,875$	25
Figura 18: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,625 < r < 0,750$	25
Figura 19: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,500 < r < 0,625$	26
Figura 20: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,400 < r < 0,500$	26
Figura 21: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Ti, Al, Ca, Ba, Th, U, Hf e Y.....	30
Figura 22: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Nb, Zr, Rb, Sr, Co, Pd, Cr e Pt..	31.
Figura 23: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Cu, V, Mn e Ni.....	32
Figura 24: Histogramas de Frequência do Ag, Au, Co, Cr, Cu e Fe para amostras do Tipo 1 CN.....	36
Figura 25: Histogramas de Frequência do Mn, Ni, Pd, Pt, Ti e V para amostras do Tipo 1 CN.....	37
Figura 26: Diagramas de <i>Boxplot</i> do Ag, Au, Co, Cr, Cu e Fe para amostras do Tipo 1 CN.....	38
Figura 27: Diagramas de <i>Boxplot</i> do Mn, Ni, Pd, Pt, Ti e V para amostras do Tipo 1 CN..	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Associações geoquímicas de elementos compatíveis considerando coeficiente de correlação de Pearson $r > 0,400$	20
Tabela 2: Associações geoquímicas de elementos incompatíveis considerando coeficiente e Pearson $> 0,625$	21

RESUMO

A integração de dados feita entre amostras de sedimento fluvial e o mapa litogeoquímico do Grupo Serra Geral resultou em 404, das 705 totais, amostras representativas de um tipo geoquímico específico, sendo 360 do tipo 1 CN, 25 do tipo 4, 13 do tipo 1 CN com pegmatito, 5 do tipo 3, 1 do tipo 4 hialino. Os dois primeiros tipos foram utilizados para a análise de dados, que começou com o cálculo de parâmetros estatísticos univariados. Esses parâmetros mostraram que o tipo 1 CN possui valores de média e mediana maiores para Al, As, Bi, Be, Ga, Hf, In, Li, Nb, Re, Sb, Sn, U, Y e Zr, enquanto o tipo 4 possui maiores valores de Au, Ca, Co, Cr, Hg, Pt e Sr. Os diagramas de correlação elaborados a partir das matrizes de correlação mostram correlações fortes a muito fortes do Ti com Cu, Ni com Cr, Ga com Sc e algumas associações geoquímicas de alta correlação como Mg-Ca-Sr e Al-Ga-Sb para o tipo 1 CN. Para o tipo 4 ocorrem as associações Mg-Ca-Sr e Al-Ga-Sc de correlações forte a muito forte. Alguns elementos metálicos de grande relevância econômica, como Au, Ag, Pt, Pd possuem pouca ou nenhuma correlação significativa. As amostras do tipo 1 CN e 4 mostram que o Al possui correlações que indicam que estaria mais presente na estrutura do piroxênio. As correlações do Ti indicam que no tipo 1 CN ele estaria preferencialmente na estrutura do piroxênio, enquanto que no tipo 4 na forma de óxidos. Os diagramas de correlação bivariada mostram que as composições químicas dos principais componentes em sedimento fluvial dos dois tipos analisados não são consideravelmente distintas e os valores dos elementos frequentemente se sobrepõem nos gráficos. A tendência de correlação positiva entre o Mg e Ti, Ca, Ba, Rb, Sr podem indicar que os piroxênios determinam uma fase residual. As correlações negativas do Mg com Al, Th, U, Hf, Y, Nb e Zr indicam que, com o aumento de Mg, fases como apatita e badeleíta são fracionadas. Foram definidas diferenças significativas entre as amostras de sedimento fluvial e as de litogeoquímica descritas na literatura, as prováveis causas propostas são as heterogeneidades das unidades geológicas mapeadas, como a intercalação de litotipos de diferentes unidades basálticas ou a presença de pegmatitos básicos, a contaminação por unidades sedimentares arenosas e fatores supergênicos como a lixiviação e concentração de elementos por intemperismo. Foram confeccionados mapas de distribuição de teores geoquímicos, para elementos selecionados de interesse econômico, a partir de diagramas de *boxplots*, sendo feitos apenas para as amostras do tipo 1 CN por ser o único grupo com conjunto amostral de grande significância. Os mapas de distribuição de teores não indicam padrão distinto em relação à amostragem total.

Palavras-chave: Análise de dados, Geoquímica, Província Ígnea do Paraná.

ABSTRACT

The integration of data made between the fluvial sediments and the Serra Geral Group's lithogeochemical map resulted in 404, out of 705 total, representative samples of a specific geochemical type, 360 of which are type 1 CN, 25 of type 4, 13 of type 1 CN with pegmatite, 5 of type 3, 1 of type 4 hyaline. The first two types were used for data analysis, which started with the calculation of univariate statistical parameters. These parameters indicated that type 1 CN has higher mean and median values for Al, As, Bi, Be, Ga, Hf, In, Li, Nb, Re, Sb, Sn, U, Y and Zr, while type 4 has higher values of Au, Ca, Co, Cr, Hg, Pt and Mr. The correlation diagrams elaborated from the correlation matrices show strong to very strong correlations of Ti with Cu, Ni with Cr, Ga with Sc and some geochemical associations highly correlated such as Mg-Ca-Sr and Al-Ga-Sb for type 1 CN. For type 4, strong to very strong correlations occur as Mg-Ca-Sr and Al-Ga-Sc. Some metallic elements of economic interest, like Au, Ag, Pt, Pd do not exist or any suitable correlation. Samples from type 1 CN and type 4 shows that Al has correlations that indicate that it would be more present in the pyroxene structure. The correlations of Ti on type 1 CN indicate that it would preferably be in the pyroxene structure, while in type 4 in the form of oxides. The bivariate correlation diagrams show that the chemical compositions of the main components in fluvial sediments of the two types are not considerably different and the values of the elements often overlap in the graphs. The trend of positive correlation between Mg and Ti, Ca, Ba, Rb, Sr may indicate that pyroxenes determine a residual phase. The negative correlations of Mg with Al, Th, U, Hf, Y, Nb and Zr indicate that, with the increase of Mg, phases such as apatite and badeleite are fractionated. Relevant differences were identified between fluvial sediments samples and lithogeochemical samples, as probable proposals for these differences are the heterogeneities of the mapped geological units, such as the intercalation of lithotypes from different basaltic units or the presence of basic pegmatites, contamination by sand sedimentary units and supergenic factors such as leaching and concentration of elements by weathering. Maps of distribution of geochemical contents were made, for selected elements of economic interest, from boxplot diagrams, only for type 1 CN, because it is the only group with a significant sample set. The content distribution maps do not indicate a different pattern in relation to the total sampling.

Key words: Data analysis, Geochemistry, Paraná Igneous Province.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 Área de Estudo	2
1.2 Justificativa e Objetivos.....	2
2. CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA.....	3
2.1. Bacia do Paraná.....	3
2.2. Província Ígnea do Paraná.....	4
2.2.1 Origem do Magmatismo.....	6
2.2.2 Geoquímica da Província Ígnea do Paraná	7
3. Materiais e métodos.....	10
3.1 Banco de Dados Geoquímicos.....	11
3.2 Organização e Tratamento de Dados	11
4. Resultados e Discussões.....	14
4.1 Tratamento estatístico de amostras de sedimento fluvial	14
4.2 Matriz de Análise de correlação	17
4.3 Diagramas boxplot e Mapas de teores.....	33
5. Conclusões.....	41
6. Referências bibliográficas	42

ANEXO I: Tabelas de parâmetros estatísticos do Tipo 1 CN e Tipo 4.

ANEXO II: Matrizes de Correlação do Tipo 1 CN e Tipo 4

ANEXO III: Mapas de Teores do Ag, Au, Co, Cu, Mn, Ti e V

1. INTRODUÇÃO

A porção sudoeste do estado do Paraná está inserida no contexto geológico da Província Ígnea do Paraná (PIP), formada por derrames que fazem parte do Grupo Serra Geral, e representa uma das maiores LIPs (*Large Igneous Province*) do mundo, consistindo em uma manifestação vulcânica básica que iniciou o seu desenvolvimento há cerca de 135 Ma na porção sul do antigo continente Gondwana. A Província Ígnea do Paraná hoje abrange cerca de 1 milhão de km², estando presente em boa parte da região Centro-Sul do Brasil e parte do Paraguai, Argentina e Uruguai. Diversos trabalhos têm investigado a origem e evolução desse sistema magmático (e.g. White, 1908; Leinz 1949, Bigarella 1954; Almeida, 1986; Peate, 1989; Peate et al., 1992; Renne et al., 1992; Ernesto et al., 2002).

Desde o início do século XX diversos autores realizam trabalhos na tentativa de caracterizar a PIP por meio da geoquímica das rochas (e.g. Guimarães 1933, Leinz 1949, Ruegg 1969, Bellieni 1983, Mantovani 1985, Peate 1992, Licht e Arioli 2012, Gomes et al. 2017). Os recentes estudos geoquímicos da PIP, especialmente no estado do Paraná (e.g. Licht e Arioli 2012, Licht 2016, Gomes et al. 2017) ajudaram a elucidar questões sobre a evolução química e estratigráfica dos derrames, porém ainda são necessários estudos de correlação entre diferentes bases de dados afim de investigar o comportamento geoquímico dos elementos e as anomalias geoquímicas existentes.

A mais recente classificação geoquímica das rochas da província foi proposta por Licht e Lima (2014) que se basearam na separação de baixos e altos teores de SiO₂, Zr, TiO₂ e P₂O₅, definindo 16 grupos mapeáveis. Gomes (2016) definiu com mais detalhes o comportamento geoquímico dos elementos desses grupos. A evolução do conhecimento, incluindo as classificações geoquímicas mais recentes, foram sintetizados em Licht e Arioli (2018), resultando em um mapa geológico do Grupo Serra Geral no estado do Paraná.

Neste trabalho foi investigado se o sinal geoquímico registrado em amostras de rocha é preservado em amostras de sedimento ativos de drenagem e quais seriam as possíveis causas de diferenças de respostas nos dois sistemas.

1.1 Área de Estudo

A área de estudo se localiza na região sudoeste do estado do Paraná com uma área de aproximadamente 14.000 km² e compreende as cartas na escala 1:100.000 de Catanduvas, Guaraniaçu, Rio Cotegipe, Dionísio Cerqueira e Francisco Beltrão (Figura 1). A área faz divisa com o estado de Santa Catarina ao sul e com Argentina a oeste. Nesta região foram realizados pela CPRM e MINEROPAR trabalhos de reconhecimento sistemático de campo voltados para cartografia geológica e definição do arranjo faciológico-estratigráfico das unidades que compõem o Grupo Serra Geral (Wildner et al. 2006), sendo precedido por campanhas de prospecção geoquímica baseadas em amostragem de sedimentos ativos de drenagem mineralogia em concentrados de bateia.

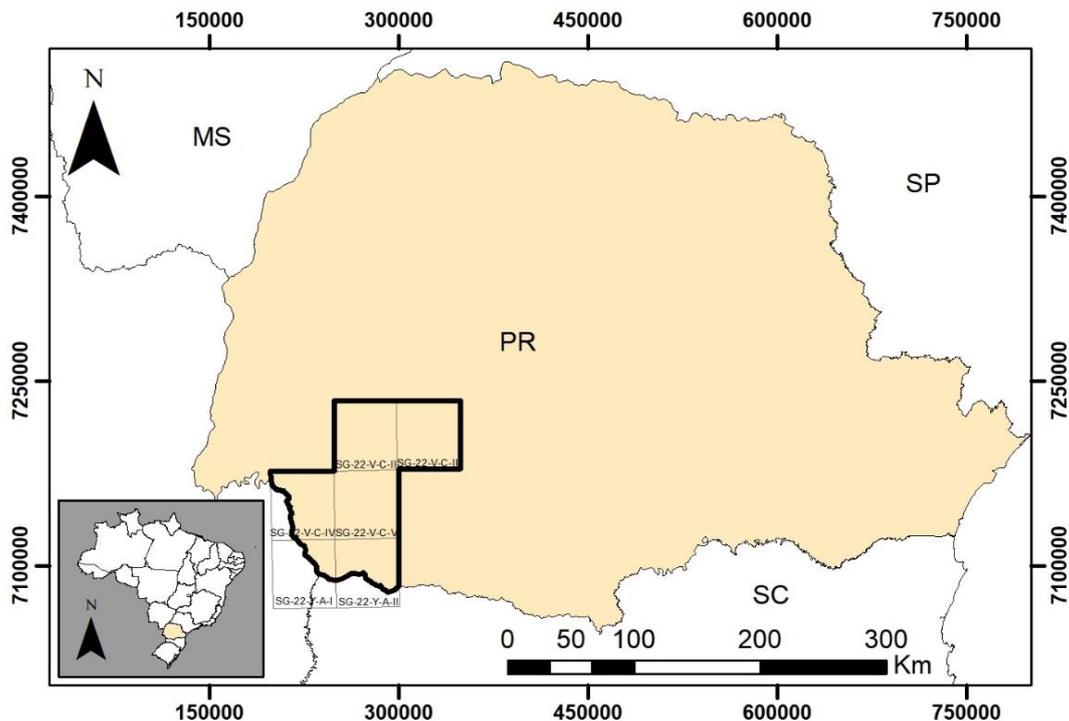


Figura 2: Localização da área de estudo no SW do Paraná e respectivas folhas topográficas.

1.2 Justificativa e Objetivos

Os tratamentos e análises de amostras superficiais devem sempre levar em consideração mapas geológicos da região que se estuda, afim de compreender os

comportamentos diferenciados dos elementos em diferentes unidades de mapeamento. Os trabalhos de reconhecimento sistemáticos realizados na área de estudo (Wildner et al., 2006) ocorreram anteriormente às classificações geoquímicas e mapeamento geológico propostos por Licht & Lima, 2014; Gomes, 2016 e Licht & Arioli, 2018, e tiveram como base classificações cartográficas mais antigas com menores quantidades de dados (Bellieni, 1986; Freitas et al. 2002).

Portanto, viu-se a necessidade de fazer uma reavaliação dos dados geoquímicos por meio de uma integração de diferentes bancos de dados. Essa integração foi feita entre as amostras de sedimento fluvial coletadas na área (Wildner et al. 2006) e o Mapa Geológico do Grupo Serra Geral no Paraná (Licht & Arioli, 2018).

O principal objetivo desse trabalho é analisar a resposta geoquímica das amostras de superfície comparando-as com os dados geoquímicos descritos em rocha por Licht & Lima, 2014; Gomes, 2016 e Licht & Arioli, 2018. Como objetivo específico, o trabalho visa avaliar se alguma das litotipos geoquímicos possui padrão diferenciado quanto à assinatura geoquímica, com relação a elementos metálicos de interesse.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO GEOLÓGICA

2.1. Bacia do Paraná

O contexto geológico deste trabalho está inserido na Bacia do Paraná, que corresponde a uma bacia intracratônica, composta por uma sucessão de rochas sedimentares e vulcânicas, cobrindo uma área de cerca de 1,5 milhões de km² na América do Sul e abrangendo parte da região centro-sul do Brasil e territórios da Paraguai, Argentina e Uruguai, tendo um formato alongado na direção NNW e SSE, com aproximadamente 1750 km de comprimento e 900 km de largura (Zalán et al. 1987).

Milani et al. (1994) individualizaram seis supersequências com hiatos deposicionais entre si, com base no arcabouço estratigráfico, sendo: Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero – Eotriássico), Gondwana II (Meso-Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico – Eocretáceo) e Bauru

(Neocretáceo). Durante o ciclo da Supersequência Gondwana III desenvolveu-se a Província Ígnea do Paraná (PIP), que hoje cobre cerca de 70% da área superficial das rochas sedimentares da Bacia do Paraná (Milani, 1997 e Milani et al., 2007).

2.2. Província Ígnea do Paraná

O sistema de rochas vulcanogênicas sobre a Bacia do Paraná foi primeiramente denominados de eruptivas Serra Geral por White (1908), pertencente ao Grupo São Bento, sendo redefinida por Wildner et al. (2006) como Grupo Serra Geral ao estudarem com mais detalhes os conjuntos de rochas vulcânicas e vulcanoclásticas, escolhendo a classificação estratigráfica de Grupo para definir esse sistema magmático. A denominação de Província Ígnea do Paraná, empregada nesse trabalho, compreende as rochas dos derrames, dispostas principalmente sobre a porção sedimentar da Bacia do Paraná, e as porções intrusivas preservadas na forma de diques e soleiras.

A Província Ígnea do Paraná (PIP) refere-se a uma das maiores províncias ígneas (LIPs) do mundo composta por rochas vulcanogênicas extrusivas e intrusivas de caráter básico, intermediário e subordinadamente ácidos que cobrem a Bacia do Paraná (Figura 2). E também diques e soleiras que ocorrem nos depósitos sedimentares e nas unidades do embasamento, e que foram formados em sua maior parte no Cretáceo Inferior (Peate et al., 1992). A PIP possui cerca de 1.200.000 Km² de área exposta, com espessura máxima que ultrapassa 1700 metros e estimativas do volume de lava variando entre $1,7 \times 10^6$ km³ e $2,35 \times 10^6$ km³, com taxa média de efusão de 1,4 a 1,9 km³/ano (Frank et al. 2009). O mesmo evento que originou a PIP também deixou registros de derrames e rochas intrusivas no continente africano, e quando se inclui esses registros usa-se a denominação Província Ígnea do Paraná-Etendeka (PIPE).

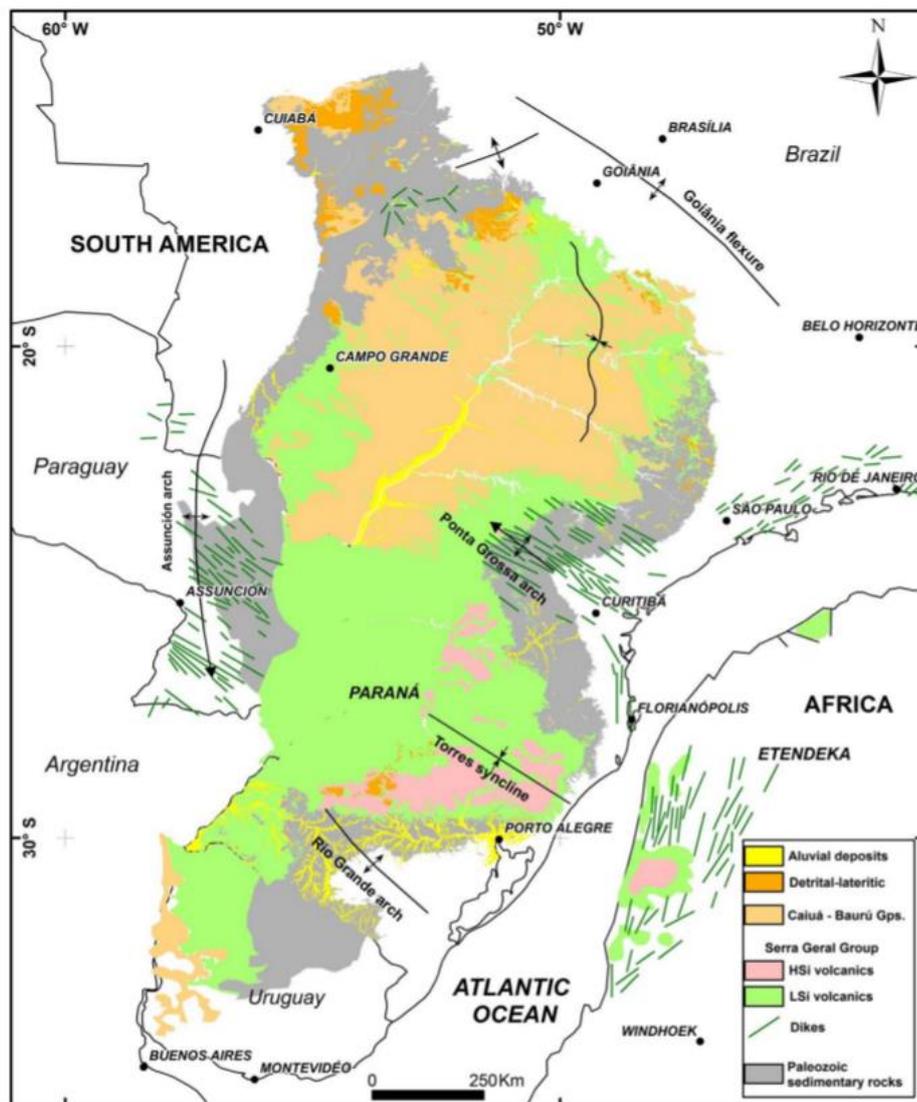


Figura 2: Mapa Geológico simplificado da Bacia do Paraná, com ênfase para as unidades da PIP. Fonte: Licht (2018).

Diversas datações utilizando diferentes métodos foram empregadas para estimar a idade e o tempo de atividade ígnea da formação da PIP. Através de datações por Rb/Sr (Mantovani et al., 1985), Ar-Ar (Turner et al, 1994; Renne et al., 1996, Thiede & Vasconcellos, 2010), K-Ar (Rocha-Campos et al., 1988) e U-Pb (Pinto et al., 2011) foram atribuídas idades entre 130 e 140 Ma para o magmatismo da PIP, com auge do magmatismo entre 130 e 133 Ma. O período de vulcanismo ativo ainda é discutido, enquanto alguns autores estimam um intervalo de 3 Ma (Renne et al., 1992; Renne et al., 1996), outros sugerem cerca de 10 Ma (Stewart, 1996) ou até 16 Ma (Bruckmann et al., 2014).

2.2.1 Origem do Magmatismo

A origem do magmatismo da PIP ainda é muito discutida, alguns autores acreditam na hipótese de que uma pluma mantélica, chamada Tristão da Cunha, teria contribuído com a formação da província (Fodor, 1987; O'Connor e Duncan, 1990; Gibson et al., 1995; Courtillot et al., 1999). Essa pluma teria gerado um evento térmico que atingiu a litosfera subcontinental sul-americana e que resultou no magmatismo responsável pela formação da província, culminando ainda na abertura do oceano Atlântico sul. Essa abertura do oceano teria resultado em duas grandes elevações encontradas no fundo oceânico e simétricas à dorsal mesoocênica, a Elevação de Rio Grande próximo à costa da América do Sul, e a Cadeia de Walvis próximo à costa da África.

A hipótese de origem por uma pluma mantélica é contestada por diversos autores, entre eles Marques et al. (1999) e Peate et al. (1999) que, por comparações químicas e isotópicas entre as rochas da PIP e as rochas geradas pela pluma Tristão de Cunha mostram incompatibilidade cogenética. Além do fato de reconstruções paleomagnéticas indicarem distância de mais de 1000 km entre a pluma e a PIP, descartando tal possibilidade (Marques e Ernesto, 2004). A partir de dados de geoquímica isotópica Rocha-Junior et al. (2013) afirmam que não há evidências suficientes de que a pluma mantélica Tristão da Cunha teria participação na formação da província, e sugerem que o manto astenosférico envolvido na formação da PIP teria sido enriquecido com fusão parcial de materiais originados de processos de subducção no Neoproterozóico.

Ernesto et al. (2002) demonstraram, a partir de reconstruções paleogeográficas, que a região onde iria se formar a PIP estava sobre uma grande anomalia térmica que perdurou desde 180 Ma até 130 Ma, e seria suficiente para promover a formação de grande quantidade de magma toleítico.

Lustrino (2005) sugere um processo para a formação da província denominado de delaminação mantélica, a partir da ideia de uma crosta continental cada vez mais espessa e densa devido a processos tectônicos e metamórficos, e que em um determinado momento porções inferiores dessa crosta se desagregariam em direção ao manto superior. Essa desagregação causaria a

ascensão do manto astenosférico, que reagiria metassomaticamente com a crosta inferior delaminada gerando um líquido básico, pobre em sílica e com assinatura geoquímica crustal.

2.2.2 Geoquímica da Província Ígnea do Paraná

A classificação geoquímica de rochas em LIPs tem sido uma das formas mais importantes para diferenciar grupos de rochas em diferentes unidades estratigráficas. Diversos autores descrevem diferenças na composição química das rochas da PIP, separando-as em grupos de rochas com assinaturas geoquímicas distintas.

Bellieni et al. (1983) definiram magmatismo com caráter bimodal, composto por rochas como basalto e andesi-basaltos e quantidades significativas de riolitos e riodacitos, onde os autores definiram um gap nos teores de SiO_2 entre 60 e 65%. Bellieni et al. (1984) sugeriram uma classificação para basaltos de acordo com os teores de TiO_2 , subdividindo-os em baixo TiO_2 (<2%), predominantes na porção sul e alto TiO_2 (>2%), predominantes na porção norte. Mantovani et al. (1985) também classificaram com base nos teores de P_2O_5 , resultando em grupos de basalto de alto Ti e alto P, no domínio norte e outro de baixo TiO_2 e baixo P_2O_5 , no domínio sul.

A partir de amostras de afloramentos e de subsuperfície Peate et al. (1992) dividiram as rochas ácidas em dois magmas tipos e as rochas básicas em seis magmas tipos, baseando-se nos teores de TiO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Sr, Ba, Zr, Y. Esses autores sugeriram que o magmatismo migrou de sul para norte dividido à estratigrafia das unidades classificadas.

Licht & Arioli (2012) propuseram uma nova classificação geoquímica das rochas da PIP baseada em uma relação numérica simples a partir do tratamento estatístico de um conjunto robusto de dados geoquímicos de amostras de superfície e subsuperfície. Os autores propuseram valores para separar populações de alto e baixo teor com base em gaps definidos nos histogramas de frequência de SiO_2 , P_2O_5 , Zr e TiO_2 .

Ampliando ainda mais o banco de dados, Licht e Lima (2014) sugeriram a divisão de tipos geoquímicos com base nos gaps obtidos de SiO_2 (62,02%), Zr (522,15 ppm), P_2O_5 (0,413%), e TiO_2 (2,85%), separando em 16 tipos geoquímicos formados pela combinação de altos e baixos teores desses elementos (Figura 3). Desses 16 tipos, apenas 8 são representativos, sendo os tipos 1, 2, 3 e 4 de baixa sílica e os tipos 9, 10, 13 e 14 de alta sílica. Segundo Licht (2018) os tipos geoquímicos não representativos podem representar uma combinação estatística real, mas impossível do ponto de vista da geoquímica, ou uma combinação geoquímica possível, mas que não foi encontrada.

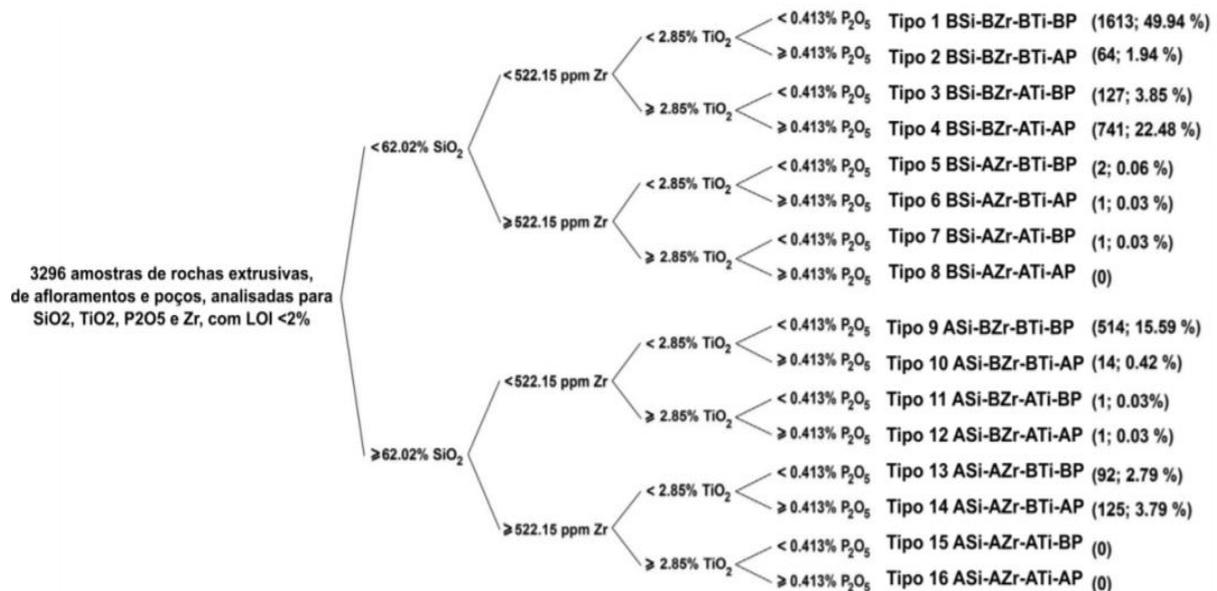


Figura 3: Tipos geoquímicos definidos com base na associação de gaps SiO_2 , Zr, P_2O_5 e TiO_2 . Fonte: Licht & Lima (2014).

De todas as amostras utilizadas para classificação, as de baixa SiO_2 são as mais abundantes (77,34% do total), sendo que os grupos mais representativos são tipo 1 e tipo 4, enquanto o tipo 2 e tipo 3 são subordinadamente representados.

As rochas do tipo 1 CN na subprovíncia centro-norte afloram principalmente nos estados do Paraná, Mato Grosso do Sul e São Paulo. As rochas do Tipo 4 formam faixas contínuas a leste e a oeste do tipo 1 CN, predominando na subprovíncia centro-norte, e estão espacialmente associadas com rochas do tipo 2 e tipo 3. As rochas do tipo 1 S afloram predominantemente nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e também no Uruguai (Figura 4).

Considerando essa classificação geoquímica, Licht (2018) e Gomes et al. (2017), propõem um modelo quimioestratigráfico que considera a existência de duas subprovíncias, com dois focos de magmatismos que atuaram em momentos e posições distintas. As subprovíncias geraram o padrão de empilhando proposto (Figura 5), onde as lavas de baixo TiO_2 (tipo 1 CN) na província centro-norte sobrepõem as de alto TiO_2 (tipo 4), que por sua vez recobrem as lavas de baixo TiO_2 da província sul (tipo 1 S).

Gomes et al. (2017) detalharam os padrões geoquímicos dos diferentes tipos de baixa SiO_2 para as amostras da PIP. E entre outras considerações confirmaram que o tipo 4 possui maiores teores de K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , Ba, F, Ga, Hf, Nb, Sr, Ta, Y, Zr e ETR, enquanto que o tipo 1 possui maiores teores de MgO, CaO, Cr, Ni, Pd e Pt. Sendo essas variações causadas por processos de diferenciação magmática.

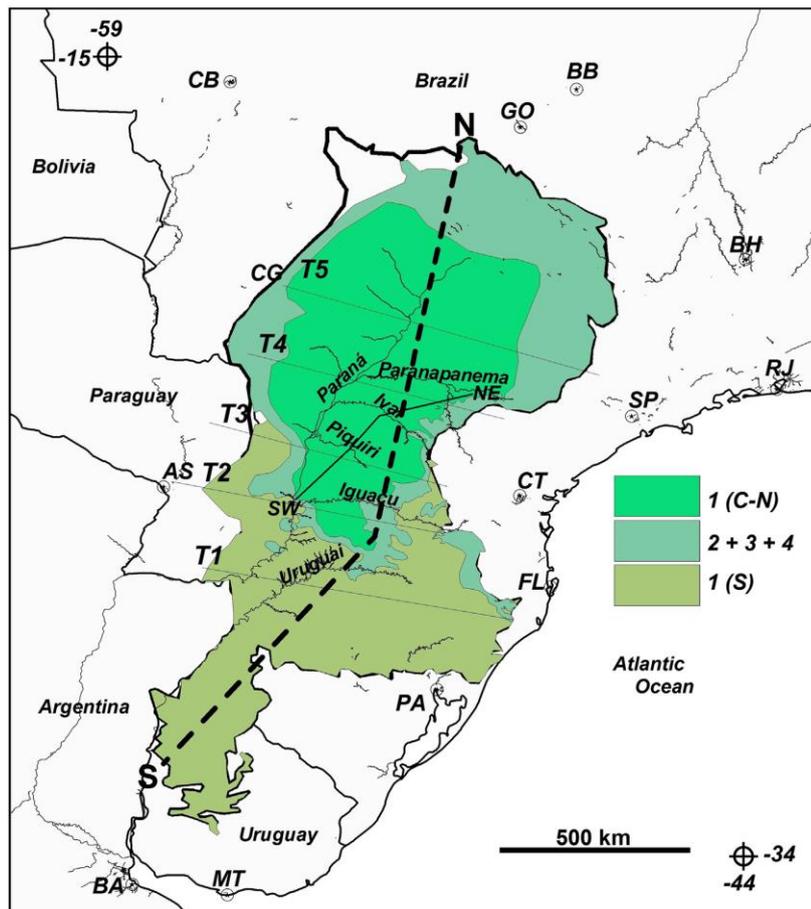


Figura 4: Mapa da Província Ígnea do Paraná com variações das tipologias geoquímicas em superfície. T1, T2, T3, T4 e T5 representam seções verticais ilustradas na Figura 5. Fonte: Licht, (2018).

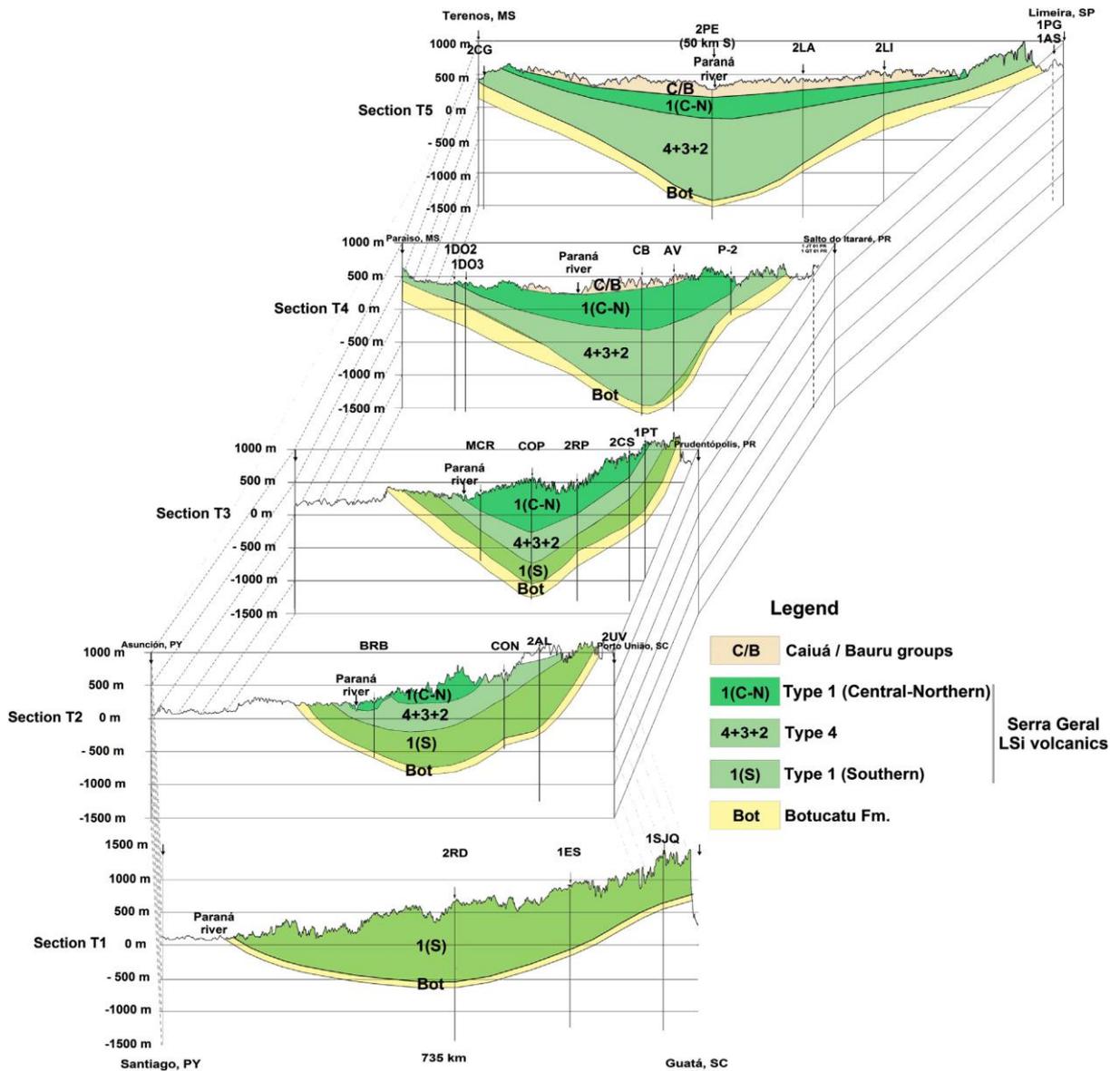


Figura 5: Seções verticais ao longo da PIP mostrando estratigrafia dos Tipos geoquímicos.
Fonte: Licht (2018).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os trabalhos que classificam grupos específicos de rochas em províncias ígneas geralmente utilizam a litogeoquímica acompanhado de tratamento estatístico

dos dados para obter informações relevantes sobre origem e evolução das rochas. A metodologia desse trabalho é baseada na integração de duas bases de dados diferentes em uma mesma área de estudo. A primeira trata-se de uma malha de amostragem de sedimento fluvial e a segunda é uma base cartográfica definindo diferentes unidades de litofácies geoquímica. Essa integração foi feita principalmente em SIG e foi seguida de uma análise estatística dos dados, a fim de compreender o comportamento geoquímico dos elementos nas diferentes unidades mapeadas.

3.1 Banco de Dados Geoquímicos

O banco de dados utilizados para o trabalho refere-se a campanha de prospecção geoquímica baseada em amostragem de sedimentos ativos de drenagem e mineralogia de concentrados de bateia realizados pela MINEROPAR (Serviço Geológico do Paraná) e CPRM (Serviço Geológico do Brasil) na Etapa I do Programa de Mapeamento Geológico Básico do Estado do Paraná e cujo relatório encontra-se em Wildner et al. (2006). Esse banco de dados contém 705 amostras de coleta de sedimento fluvial ativo na região sudoeste do Paraná e cada amostra possui dados de teores de 53 elementos químicos.

A segunda base de dados utilizada foi a base cartográfica referente ao mapa de litotipos geoquímicos (Licht & Arioli, 2018) recortada para a área de estudo. O mapa compreende quatro unidades de tipos geoquímico, sendo os tipos 1 CN, 2, 3 e 4, e as unidades pegmatítica e hialina do tipo 1 e 4, respectivamente. O tipo 1 CN é predominante na área seguido pelo tipo 4, e o restante ocorre de forma subordinada.

3.2 Organização e Tratamento de Dados

A integração dos bancos de dados foi feita no software *Arcgis 10.4* projetando os pontos de amostragem de sedimento fluvial sobre o mapa de tipos litogeoquímicos. E então foram delimitadas as áreas de captação de drenagem, definidas como microbacias hidrográficas, de cada ponto amostral para definir quais amostras representam um tipo geoquímico específico e compreender a assinatura geoquímica dos sedimentos erodidos em cada unidade geológica. Em seguida cada microbacia foi segmentada de acordo com as unidades do mapa geológico e os tipos geoquímicos, sendo atribuída uma proporção para a área de cada unidade geológica

nas microbacias. A partir desse tratamento foram selecionadas as bacias que contenham proporções representativas de uma unidade de mapeamento para minimizar as contaminações entre unidades com quimismo diverso. Esses dados amostrais foram trabalhados em tabelas no MS Excel.

Com amostras representativas definidas, foi aplicado o tratamento estatístico dos dados geoquímicos, visando estabelecer o comportamento geoquímico das amostras para cada unidade mapeada. Primeiramente foram calculados parâmetros estatísticos univariados para todos os elementos químicos da amostragem, incluindo o mínimo, máximo, média, mediana, 1º quartil, 3º quartil, desvio padrão e variância. Esses valores foram calculados no software MS Excel 2016 e tabelados (Anexo I).

Em seguida, foram construídas as matrizes de correlação (Anexo II) dos diferentes tipos geoquímicos através da ferramenta *Data Analysis* no MS Excel. A partir das matrizes foram confeccionados diagramas de correlação separados para elementos compatíveis e incompatíveis. Os diagramas foram feitos através da aplicação online EZCorrGraph (Campos & Licht, 2020). As correlações entre os pares de elementos definiram grupos de associações geoquímicas, que foram individualizados em tabelas. Com as matrizes de correlação, diagramas de correlação e as associações geoquímicas existentes foi possível fazer a análise multivariada de correlação.

Além da análise multivariada de correlação também foi realizada a análise bivariada, e para isso foram construídos gráficos de correlação bivariada, correlacionando o Mg com outros elementos compatíveis e incompatíveis. Essa análise permite discutir os padrões geoquímicos de teores e correlações e compará-los com os mesmos dados em amostras de litogeoquímica (Gomes, 2016).

Com a finalidade de avaliar a distribuição de teores de elementos de interesse econômico utilizou-se o método dos diagramas de *boxplot*, utilizado em tratamentos de dados estatísticos em prospecção geoquímica, sendo um método robusto e simples de tratamento de dados. Foram feitos também histogramas de frequência dos elementos de interesse para verificar a distribuição amostral, já que o método do *boxplot* geralmente funciona para populações com distribuição normal (simétrica ou assimétrica). Os diagramas de *boxplot* foram construídos no software RStudio.

Para cartografar os dados de distribuição dos teores fornecidos pelos diagramas de *boxplots* foram feitos mapas de teores para os elementos que apresentam as quantidades mais significantes de *outliers*. Foram utilizadas simbologias diferentes nos mapas para cada intervalo de teores dos diagramas de *boxplot*, sendo feito dessa forma para evitar extrapolações que poderiam indicar falsos teores em posições distintas nos mapas. Foram utilizados os 5 intervalos dos diagramas *boxplot* para construção dos mapas, que podem ser verificados na Figura 6, e referem-se aos intervalos: (1) mínimo ao LW (Lower Whisker); (2) LW ao Q1 (1º quartil); (3) Q1 ao Q3 (3º quartil); (4) Q3 ao UW (Upper Whisker); (5) UW ao máximo. Os valores de outliers estão no intervalo (5) e são os valores mais interessantes do ponto de vista da prospecção geoquímica.

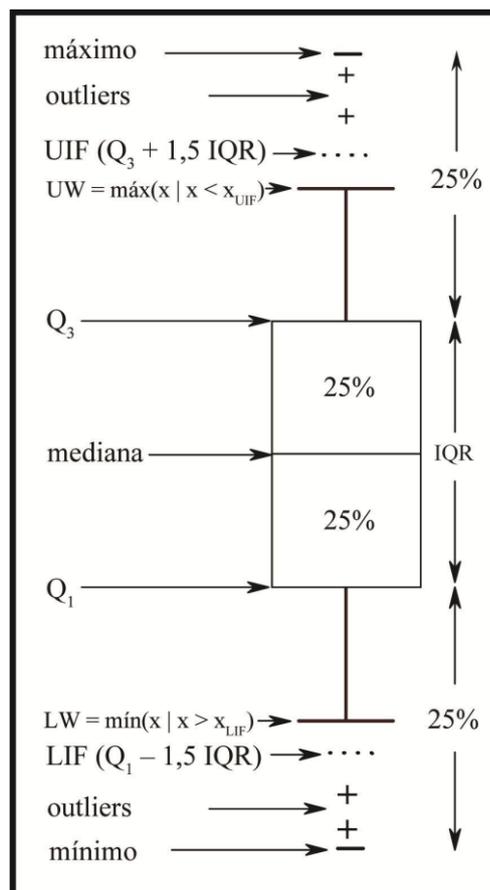


Figura 6: Elementos do diagrama de *boxplot*. LIF (*lower inner fence*); LW (*lower whisker*); Q1 (*primeiro quartil*); Q3 (*terceiro quartil*); IQR (*inter-quartile range*); UW (*upper whisker*); UIF (*upper inner fence*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Tratamento estatístico de amostras de sedimento fluvial

O tratamento de dados começou inicialmente com a integração de 705 amostras de sedimento fluvial, restritas à porção sudoeste do estado do Paraná, com o mapa litogeoquímico do Grupo Serra Geral (Licht & Arioli, 2018) (Figura 7). Como todo sedimento fluvial, cada amostra representa uma determinada área de abrangência a montante por onde a litologia é erodida e carregada por meio de sistemas de drenagens. Cada área de abrangência pode ser definida como microbacia.

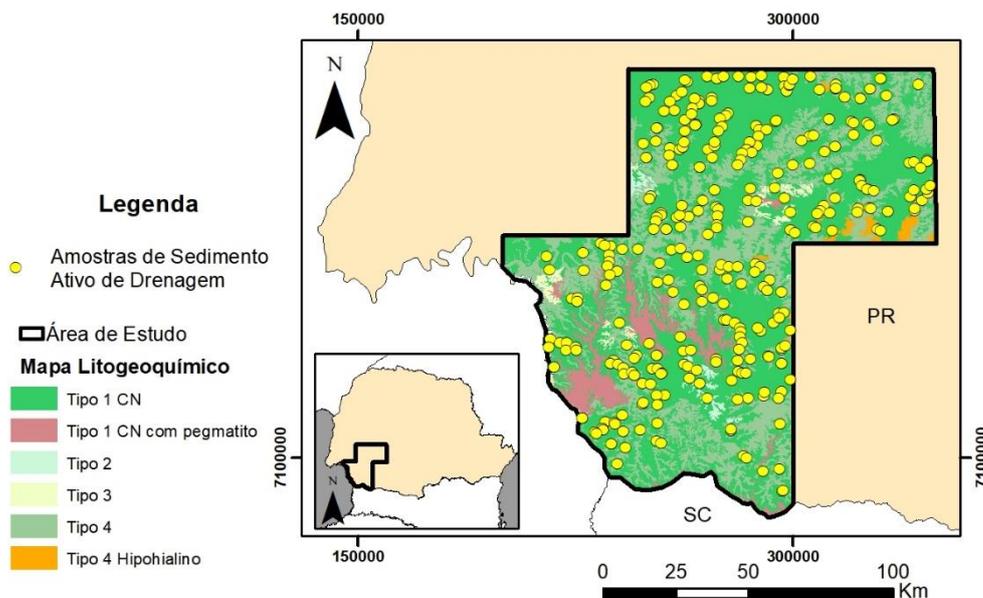


Figura 7: Mapa Litogeoquímico com a localização das amostras de Sedimento Ativo de Drenagem na área de estudo. Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

A maioria das amostras não representam apenas uma unidade litogeoquímica, mas sim uma mistura de duas ou mais unidades, devido às suas microbacias integrarem múltiplas unidades. Portanto para separar as amostras que de fato representam tipos geoquímicos já mapeados e descritos por Licht e Lima (2014), Licht (2016) e Gomes (2016) foi necessário delimitar as respectivas microbacias de cada amostra e determinar a área de influência. Nos casos em que as amostras já estavam situadas em regiões do mapa onde a totalidade de sua microbacia abrangia apenas

uma unidade não foi necessário delimitar a área de influência, pois a representatividade de tais amostras já poderia ser automaticamente atribuída à unidade em questão. Porém esse não foi o caso para maioria das amostras, que em algum grau representam mais de uma unidade litogeoquímica.

Com as microbacias delimitadas foi utilizada a ferramenta de recorte para determinar a porcentagem de cada unidade nas zonas de abrangência das amostras. E com base nas porcentagens calculadas para cada amostra foi determinado um valor mínimo de 70% de prevalência de uma única unidade para considerar uma amostra como representativa de tal unidade litogeoquímica. Para incluir algumas amostras e aumentar o conjunto amostral para o banco de dados foi considerado um mínimo real de 67% de prevalência.

A partir desse valor mínimo de porcentagem diversas amostras foram determinadas como não representativas e foram excluídas da análise da matriz de correlação. Das 705 amostras analisadas 404 são consideradas representativas, por conter mais do que 67% da área de uma microbacia em uma única unidade litogeoquímica. A maior parte representa o tipo 1 CN, sendo 360 amostras, 25 amostras são representativas do tipo 4, 13 do tipo 1 CN com pegmatito, 5 do tipo 3, apenas uma do tipo 4 hialino e nenhuma amostra para o tipo 2 (Figura 8).

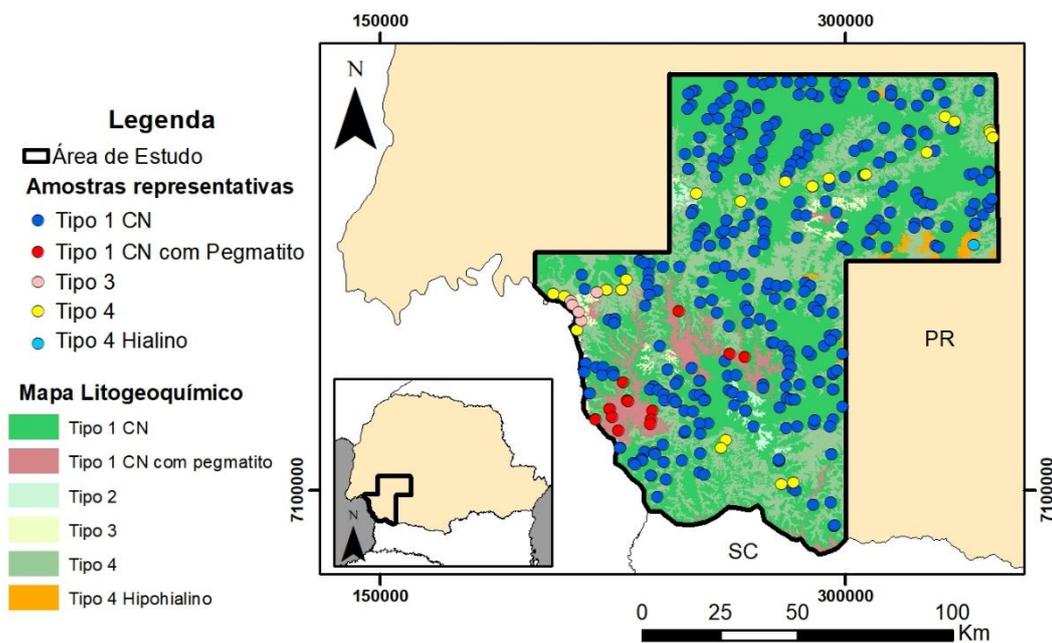


Figura 8 – Mapa Litogeoquímico com amostras representativas de um determinado tipo geoquímico na área de estudo. Número de Amostras: tipo 1 CN (360), tipo 1 CN com pegmatito (13), tipo 3 (5), tipo 4 (25), tipo 4 Hialino (1). Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Para continuação do tratamento estatístico e cálculo dos parâmetros estatísticos escolheu-se por utilizar apenas as amostras representativas dos Tipos 1 CN e 4, por conter números razoáveis para cálculos estatísticos e por serem úteis para análise das diferenças nas respostas com os respectivos dados de litogeoquímica, de acordo com o método utilizado por Gomes (2016). Foram então calculados os parâmetros estatísticos para os dois grupos (Anexo I), contendo os valores de mínimo, máximo, média, mediana, 1º e 3º quartil, variância e desvio padrão.

A análise dos parâmetros estatísticos permite observar que no geral os dois tipos geoquímicos apresentam grande similaridade em relação aos teores de seus componentes, mas notam-se algumas diferenças significativas e tendências que ambos os tipos possuem.

As diferenças mais notáveis são: valores de média e mediana maiores no tipo 1 CN para elementos como Al, As, Bi, Be, Ga, Hf, In, Li, Nb, P, Re, Sb, Sn, U, Y e Zr; enquanto que no tipo 4 esses valores são relativamente maiores em elementos como Au, Ca, Co, Cr, Hg, Mg, Pt, e Sr e, ligeiramente maiores em elementos como Cd, Cu,

Ti e V. Sendo assim, ao contrário dos dados de litogeoquímica (Gomes, 2016; Licht, 2018) a distinção entre a preferência por elementos compatíveis ao magma básico no tipo 1 CN e incompatíveis no tipo 4 não é bem definida, e indica de certa forma o contrário devido a mais elementos compatíveis serem mais abundantes no tipo 4 do que no tipo 1 CN. De qualquer forma, a média e mediana dos valores desses elementos nos dois grupos, na maior parte das vezes, não representam grandes diferenças.

4.2 Matriz de Análise de correlação

Foram confeccionadas matrizes de correlação de elementos químicos para os tipos 1 CN e 4 (Anexo II) com o objetivo de extrair informações relevantes do banco de dados geoquímicos relacionadas à correlação de cada par de elementos. Tais dados podem indicar informações petrogenéticas, sobretudo quanto à distribuição de elementos traços nos minerais das rochas que ocorrem na região.

As matrizes de correlação, utilizando-se o coeficiente de Pearson demonstram as afinidades de todos os pares de elementos do banco de dados. Esse coeficiente varia de -1 quando a correlação é negativa a +1 com máxima correlação positiva dos elementos. Coeficientes próximos a 0 indicam que há pouca ou nenhuma correlação entre dois elementos.

Os diagramas de correlação são uma espécie de representação gráfica da matriz de correlação, que ilustram a correlação de Pearson para diversos pares de elementos, aqui representados com intervalos de índice de correlação especificamente determinados. Os intervalos de índice de correlação representados nos diagramas de correlação foram os mesmos utilizados por Gomes (2016), já que um dos objetivos é a comparação das diferentes bases de dados. E também, para facilitar a análise devido à grande quantidade de elementos, foram separados os elementos compatíveis e incompatíveis.

As Figuras 3 e 4 representam os diagramas de correlação para elementos compatíveis dos tipos 1 CN e 4 respectivamente, e na Tabela 1 constam as suas respectivas associações geoquímicas. Os dois tipos possuem intensidades de

correlações semelhantes entre os compatíveis, sendo que no tipo 1 CN predominam intensidades ligeiramente menores, de 0,400 a 0,625, enquanto o tipo 4 predominam correlações entre 0,500 a 0,750. Entretanto há diversas diferenças significativas entre os elementos correlacionados e, conseqüentemente nas associações geoquímicas que esses grupos formam.

A matriz de correlação do tipo 1 CN para os elementos compatíveis mostra correlações fortes a muito fortes entre Ti e Cu, Ni e Cr, Ga e Sc e algumas associações geoquímicas de alta correlação como Mg-Ca-Sr e Al-Ga-Sb. Há algumas correlações de intensidade moderada como Cr e Pt, Cs com Ga, Sb e Al, Ga com Hf e Al com Sc. Além disso há diversas outras correlações de baixa intensidade, que se concentram em alguns elementos, onde vale ressaltar o Fe que apresenta apenas correlações baixas com o Hf, Sc e Ga, e o Co que apresenta diversas correlações, porém todas de baixa intensidade com Cr, Pt, Ni, Ca, Mg, Cu e Sr, e o Ni que correlaciona-se com Ca, Mg, Cu, Sr, e Pt.

Para os elementos compatíveis da matriz de correlação do tipo 4, assim como o tipo 1 CN, Mg-Ca-Sr formam associação geoquímica de correlação forte a muito forte. Outra associação de alta correlação ocorre com o grupo Al-Ga-Sc, onde percebe-se a troca do Sb no tipo 1 CN por Sc, que no tipo 4 possui alta correlação com o Cs.

O Ti tem correlação muito forte com Cu, além de diversas outras correlações fracas a médias com V, Ni, Ca, Mg, Cd e Sr, o que difere do tipo anterior, em que o Ti apresenta correlações apenas com o Cu e V. Além dessas correlações há diversas correlações de intensidade fraca a média, com destaque para o Cu e correlações com Mg, Ca, Ni, Sr, Cd e Co, o Ni e as correlações com Ca, Mg, Sr, Ti e V. O Fe possui correlação baixa a média apenas com Ga, Al e Sc.

Em relação aos padrões de correlação a principal diferença que se nota entre os dois tipos 1 CN e 4 são alguns elementos que tendem a possuir maiores pares correlacionáveis entre si. Nessa situação, enquanto no tipo 1 CN os elementos Sc, Ga, Sb, Hf e Co apresentam um número consideravelmente maior de correlacionáveis, estes são menos observados no tipo 4, que por sua vez possui número consideravelmente maior de correlacionáveis nos elementos Cu, Cd, Sr, Ti e ligeiramente maior no Mg e Ca.

Alguns elementos metálicos de grande relevância econômica, como Au, Ag, Pt, Pd possuem pouca ou nenhuma correlação significativa. No tipo 1 CN o elemento Pt possui correlação baixa com Ni e Co e média com Cr, enquanto no tipo 4 o mesmo elemento possui correlação baixa apenas com Ce, a Ag possui correlações baixas com Al e Sc.

O Mg tem correlações em ambos os grupos com o Ca, Cu, Ni e Sr, mas apenas o tipo 1 CN com o Co, e no tipo 4 com o Ti e Cd. Isso pode indicar uma afinidade maior do Co em fases minerais como piroxênio no tipo 1 CN, enquanto no tipo 4 essa fase mineral apresentaria uma maior afinidade com Ti e Cd.

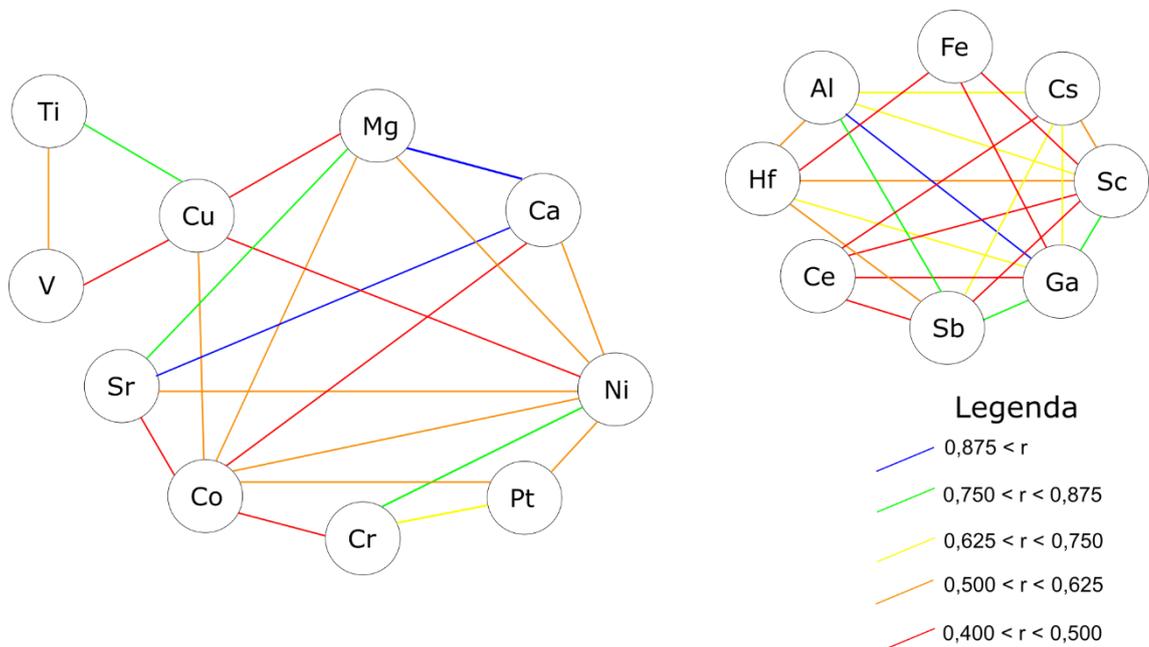


Figura 9: Diagrama de correlação entre os elementos compatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP)

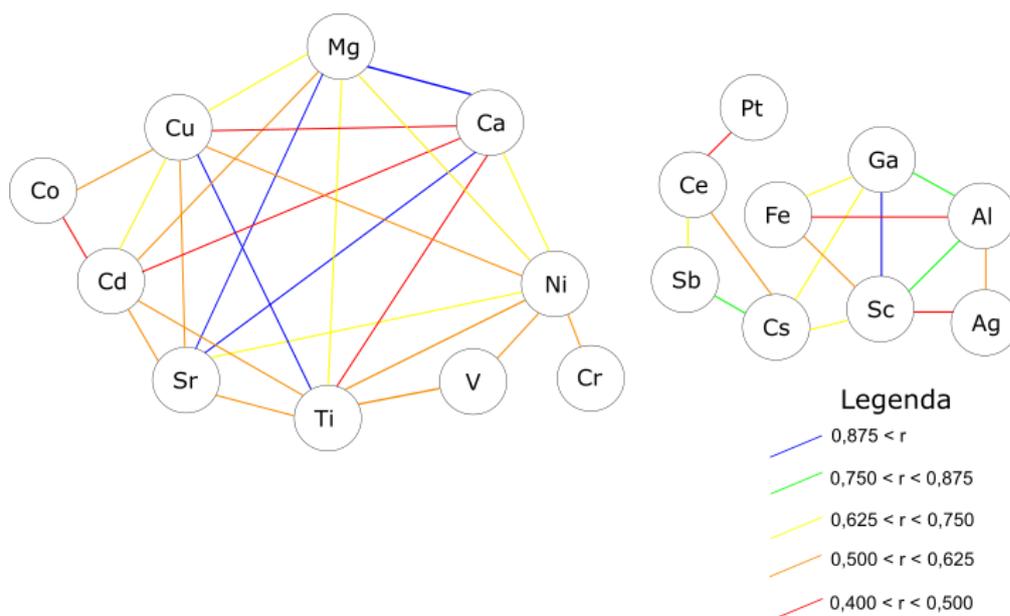


Figura 10: – Diagrama de correlação entre os elementos compatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr HTi-HP).

Elementos Compatíveis	
Tipo Geoquímico	Associação de Elementos
Tipo 1 CN	Al-Cs-Sc-Ga-Sb Mg-Ca-Ni-Co-Sr
	Al-Hf-Sb-Ga-Sc Mg-Cu-Co-Ni
	Fe-Sc-Ga-Hf Ni-Cr-Pt-Co
	Ce-Cs-Sc-Ga-Sb Cu-V-Ti
Tipo 4	Al-Fe-Sc-Ga Mg-Ca-Ni-Ti-Sr-Cu
	Al-Ag-Sc Mg-Cd-Ca-Ti-Sr-Cu
	Ga-Sc-Cs Cu-Co-Cd
	Ce-Cs-Sb Ti-Ni-V
	Ce-Pt Ni-Cr

Tabela 1: Associações geoquímicas de elementos compatíveis considerando coeficiente de correlação de Pearson $r > 0,400$.

Para os elementos incompatíveis foram elaborados diagramas de correlação individuais para cada intervalo de coeficiente de correlação definido (Figura 11 a 20). Alguns elementos compatíveis também estão presentes nesses diagramas quando há correlação com outros elementos incompatíveis. Para Tabela 2 de associação geoquímica foram consideradas associações de elementos com coeficiente de

Pearson maior que 0,625 devido à quantidade significativamente maior de elementos e, conseqüentemente mais correlações existentes.

Entre as correlações dos elementos incompatíveis percebe-se que há um número consideravelmente maior de correlações médias a altas dentro do tipo 1 CN. Enquanto que para o tipo 4 encontra-se um maior número de correlações com menor intensidade, o que caracteriza uma correlação mais fraca para os incompatíveis desse grupo.

Boa parte das correlações ocorrem de fato entre os incompatíveis, que formam alguns grupos de associação geoquímica (Tabela 2), mas alguns compatíveis também se correlacionam, por vezes com alta coeficiente de correlação. Como o Mg e Ca que apresentam correlações médias a altas com K, Na e Sr em ambos os grupos.

Elementos Incompatíveis		
Tipo Geoquímico	Associação de Elementos	
Tipo 1 CN	K-Rb	Zr-Hf-In-Bi-Ga-Th
	K-Ba	Zr-Bi-Sb-Mo-Ga-Th-In
	Ba-Mn	Cs-Tl
	In-Cs-Pb-Li-Bi-Ga-Th	Ce-Tl
	Sc-In-Ga-Th-Zr	Ce-La
	As-U-In-Sb-Pb-Sn-Li-Mo-Bi-Ga-Th	Y-La
	As-Cs-In-Sb-Pb-Li-Mo-Bi-Ga-Th	
Tipo 4	Ba-Mn	Cs-Sn-Bi-Tl-Sb-As-Pb-Th
	Zr-Hf	Th-In-Tl-Bi
	Y-La	Tl-Mo
	Ce-Be	Cs-Li-U
	Ce-Rb	Cs-Ga-Th
	Ce-As-Sb-Tl-Bi-Sn-Pb-Th	Cs-Ga-Sc
	Cs-Sn-Bi-Li	Ga-Sc-Al

Tabela 2: Associações geoquímicas de elementos incompatíveis considerando coeficiente e Pearson >0,625.

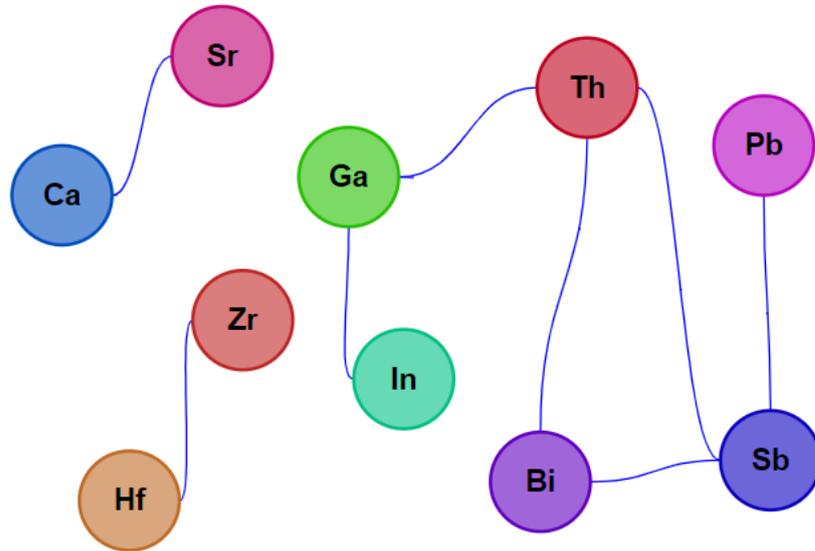


Figura 11: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as amostras do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $r > 0,875$.

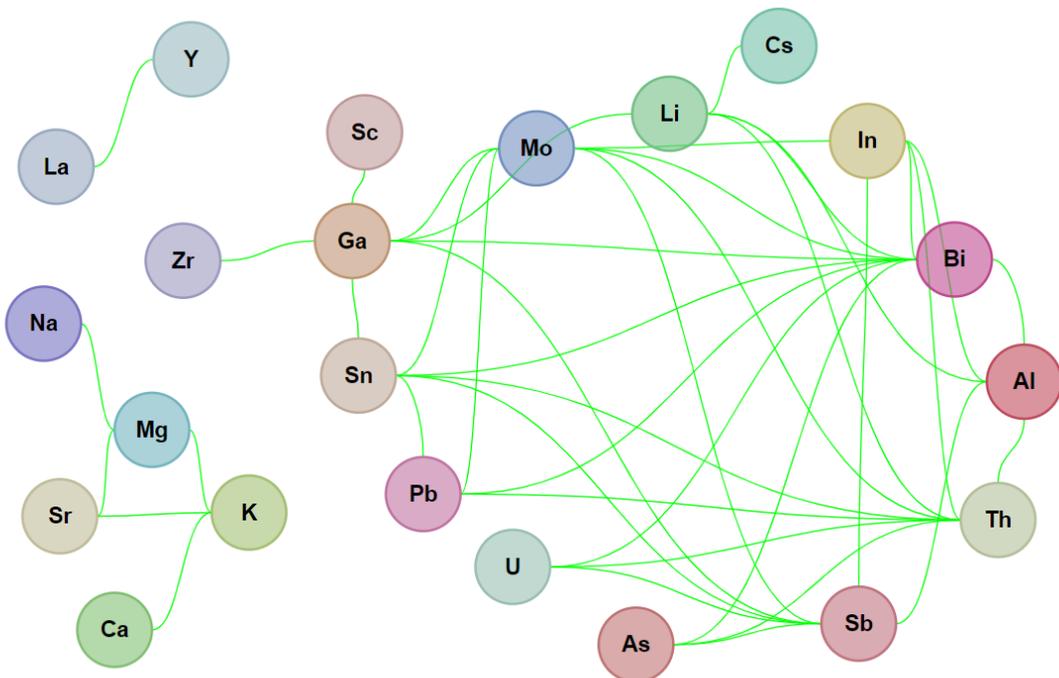


Figura 12: Diagrama de correlação elementos incompatíveis para as amostras do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,750 < r < 0,875$.

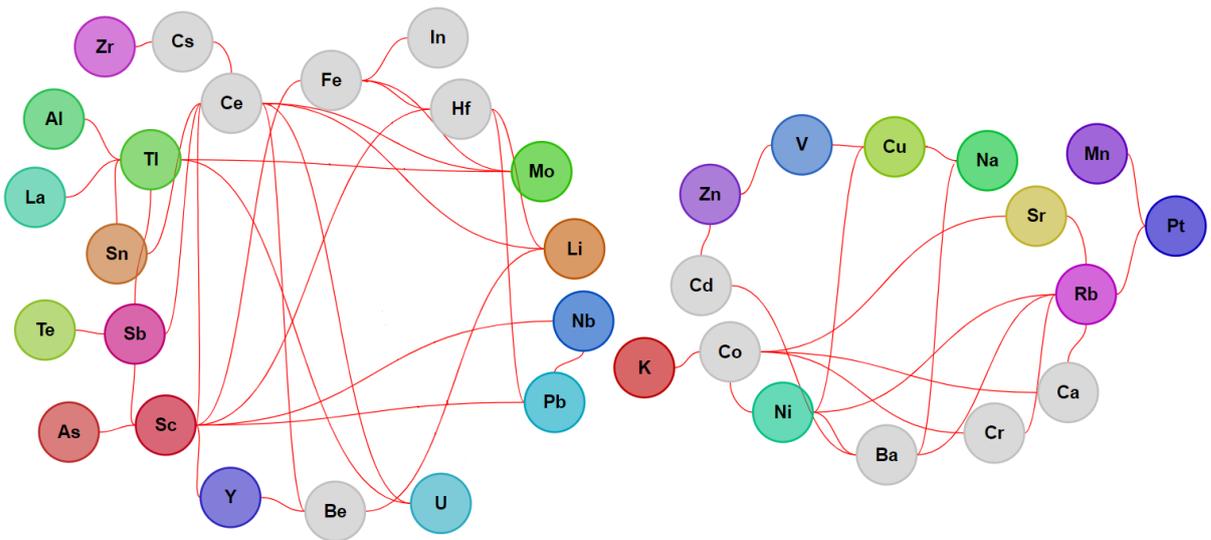


Figura 15: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 1 Centro-Norte (LSi-LZr-LTi-LP) para $0,400 < r < 0,500$.

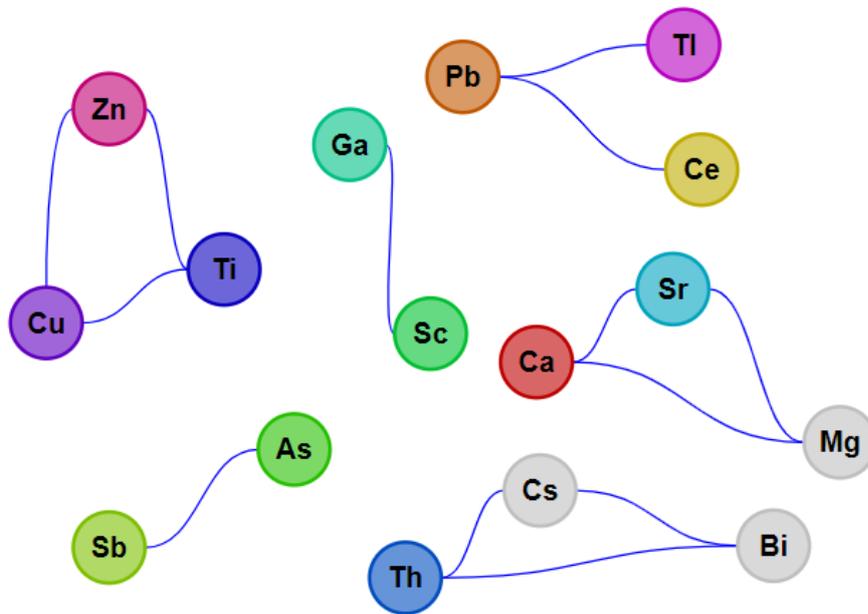


Figura 16: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $r > 0,875$.

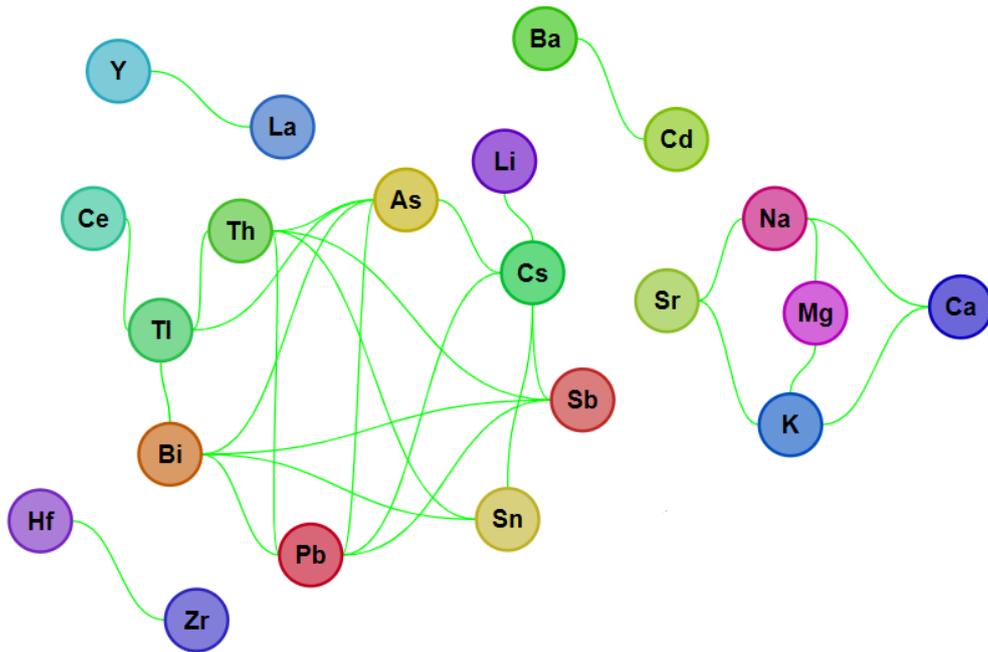


Figura 17: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,750 < r < 0,875$.

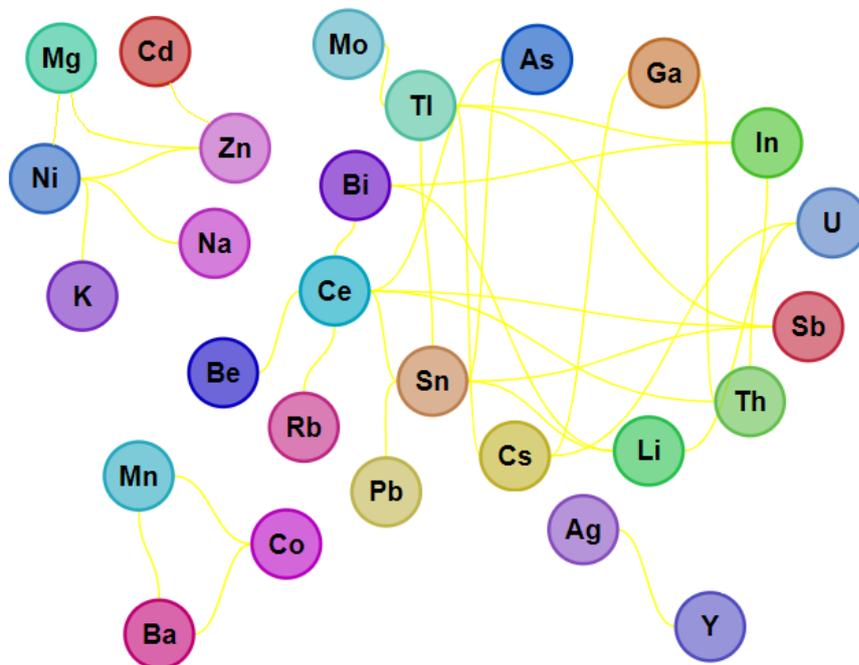


Figura 18: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,625 < r < 0,750$.

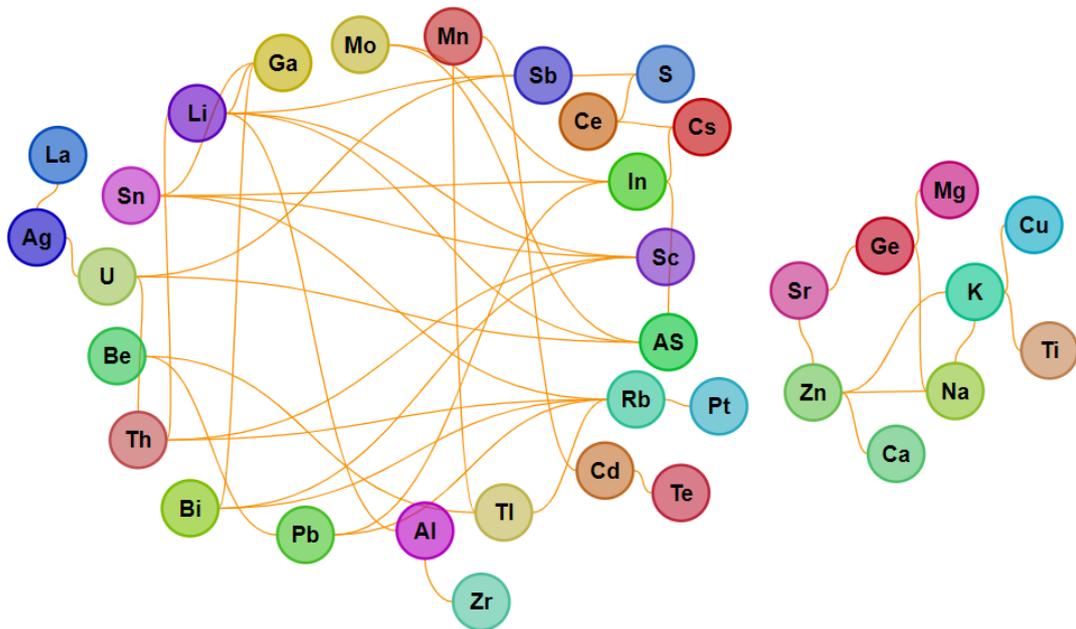


Figura 19: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,500 < r < 0,625$.

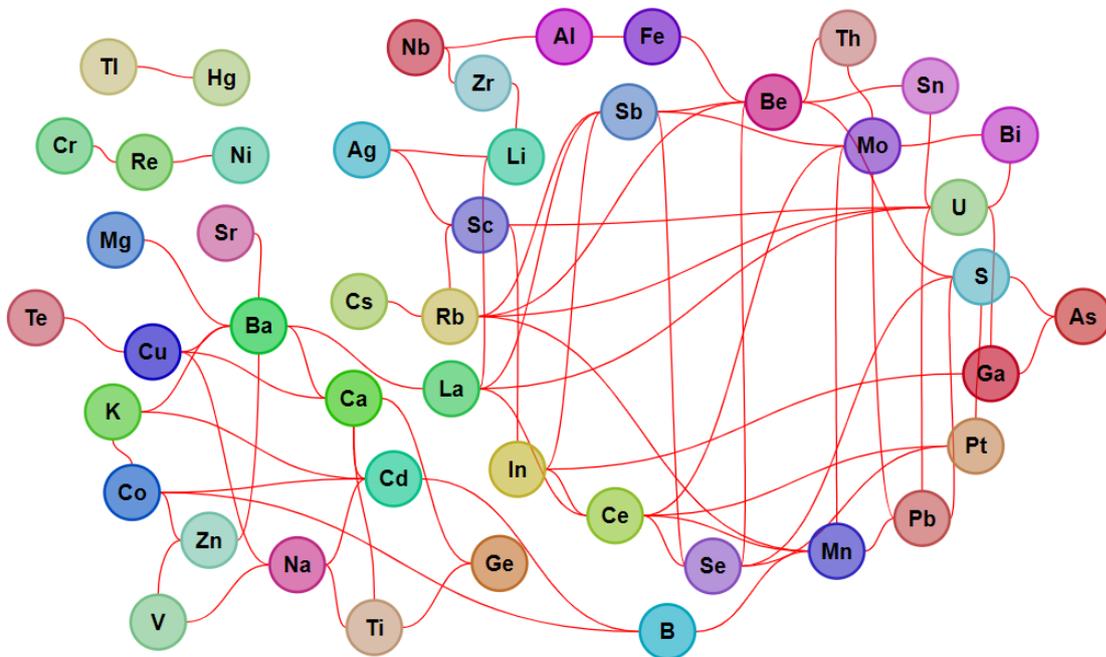


Figura 20: Diagrama de correlação entre elementos incompatíveis para as rochas do Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) para $0,400 < r < 0,500$.

Tanto as amostras do tipo 1 CN quanto do tipo 4 mostram que o Al tem maiores afinidades com elementos, como Sc e Fe, associados a minerais ferro-magnesianos, e ausência de correlações com elementos como Ca e Na, indicando que, apesar desse elemento geralmente estar preferencialmente em maiores quantidades nos plagioclásios, nesse caso essas afinidades podem indicar que ele estaria na estrutura do clinopiroxênio. Essas afinidades diferem para o tipo 4 em relação aos dados de litogeoquímica descritos em Gomes (2016), em que há correlações do Al com Na e Sr, indicando que ele entraria preferencialmente na estrutura dos plagioclásios mais sódicos, ao contrário do tipo 1 CN onde o Al estaria preferencialmente nos clinopiroxênios.

A notável diferença nas correlações do Ti nos dois tipos geoquímicos pode indicar a preferência a diferentes fases minerais desse elemento. No tipo 1 CN a correlação do Ti com Mg, Ca, Ni, V, Cu, Cd e Sr indica que ele está preferencialmente na estrutura dos piroxênios, enquanto que para o tipo 4 a ausência dessas correlações, exceto para com o Cu e V, poderia indicar que o Ti estaria presente preferencialmente na forma de óxidos. Essa mesma relação também é descrita por Gomes (2016) para as amostras de rocha, tanto para o Ti quanto para o Fe, entretanto as poucas e baixas correlações do Fe nas amostras de SAD não permitem dizer o mesmo.

Os dois tipos geoquímicos analisados mostram correlações muito fortes de Ca com Sr, indicando que o segundo elemento frequentemente substitui o primeiro nos plagioclásios e os dois elementos apresentam mobilidade semelhante. Isso também se observa entre Al e Ga que possuem alta afinidade geoquímica (Licht & Plawiak, 2005).

As composições químicas dos principais componentes em sedimento fluvial dos dois tipos analisados não são consideravelmente distintas na maior parte das vezes, e a variação dos teores dos elementos frequentemente se sobrepõem nos gráficos de análise bivariada (Figura 21, 22 e 23). Entretanto algumas características distintas podem ser observadas. O tipo 4 possui tendência a maiores teores de Rb, Co, Cr e Pt, enquanto o tipo 1 CN mostra maiores teores em Al, U, Y, Hf, Nb e Zr. Alguns elementos, incluindo Ba, Ca, Sr, Pd, Pt, Cu, V, Mn, Ni, Ti e Th não mostram

padrão que os diferencie, com teores mais altos ou mais baixos em algum dos dois grupos em específico.

As amostras de sedimento fluvial possuem padrões bem distintos das análises de litogeoquímica. Gomes (2016) descreve maiores teores de Al, Ca, Co, Cr, Cu, Ni, Pd e Pt para amostras do tipo 1 CN, e maiores teores de Ti, Ba, Hf, Nb, Rb, Sr, Th, U, Y e Zr para amostras do tipo 4. Portanto, há apenas algumas semelhanças, como maiores valores de Al para o tipo 1 CN e maiores valores de Rb para o tipo 4. Apesar das diferenças nos padrões de teores, as amostras de litogeoquímica, analisadas por Gomes (2016) são mais numerosas em ambos os grupos e revelam padrões bem distintos entre os dois tipos geoquímicos, facilitando a definição de padrões específicos para os diferentes elementos, o que não ocorre com as amostras de sedimento fluvial, onde os dois tipos frequentemente se sobrepõem nos diagramas.

A maioria dos gráficos de correlação bivariada indicam para os dois tipos geoquímicos tendência de correlação positiva entre o Mg e o Ti, Ca, Ba, Rb, Sr, Co, Cr, Cu, Mn e Ni, sendo que algumas dessas correlações poderia indicar que os piroxênios determinam uma fase residual. Em contrapartida observa-se correlação negativa do Mg com o Al, Th, U, Hf, Y, Nb e Zr, indicando que, com o aumento de Mg, fases como apatita e badeleíta são fracionadas. Não se observa qualquer padrão de correlação para Pd, Pt e V com o Mg.

Gomes (2016) descreve os padrões de correlação das amostras de litogeoquímica como sendo positivos entre Mg e Al, Ca, Co, Cr, Ni, Pd e Pt e negativo do Mg com Ba, Hf, Nb, Sr, Th, U, Y, e Zr e, ainda que os padrões de correlação do Ti e Mn com o Mg são distintos entre o tipo 1 CN e tipo 4, sendo negativo para o primeiro grupo e positivo para o segundo.

No geral os padrões de correlação do Mg com os demais elementos são de certa forma semelhantes entre o tipo 1 CN e o tipo 4, exceto em alguns casos em que as amostras do segundo grupo não indicam correlação alguma enquanto as do primeiro grupo indicam, seja positiva ou negativa. Os elementos Al, Nb, Zr, Hf e Y apresentam correlação negativa com o Mg para o tipo 1 CN e nenhuma correlação aparente para o tipo 4. Além disso, o Cr, Co e Rb apresentam correlação positiva com o Mg para o tipo 1 CN e sem correlação com o tipo 4.

Uma possível explicação para a ausência ou baixa correlação de diversos elementos com o Mg, para as amostras representativas do tipo 4 poderia ser a quantidade significativamente mais baixa de amostras nesse grupo, que resulta em uma significância menor dos dados.

A ausência de correlação é melhor observada para elementos como Al, Nb, Zr, Rb, Hf, Co e Cr, que aparentam possuir duas populações distintas nas amostras do tipo 1 CN, uma de baixa e outra de alto teor, sendo que uma das populações segue *trends* de correlação positivas ou negativas e a outra não. Nesses casos as amostras do tipo 4 estão mais dispersas na população sem correlação. Nos casos em que os elementos citados possuem correlação predominantemente negativa com o Mg, as amostras que pertencem à população de baixo teor não possuem correlação e, o contrário se aplica para os elementos que têm correlação positiva com Mg, as amostras que não possuem correlação aparente são as da população de alto teor. Novamente, o baixo conjunto amostral do tipo 4, aliado ao fato de que há pouca variação nos teores dos elementos, poderia explicar porque, em muitos casos, não é possível fazer correlação para este tipo geoquímico.

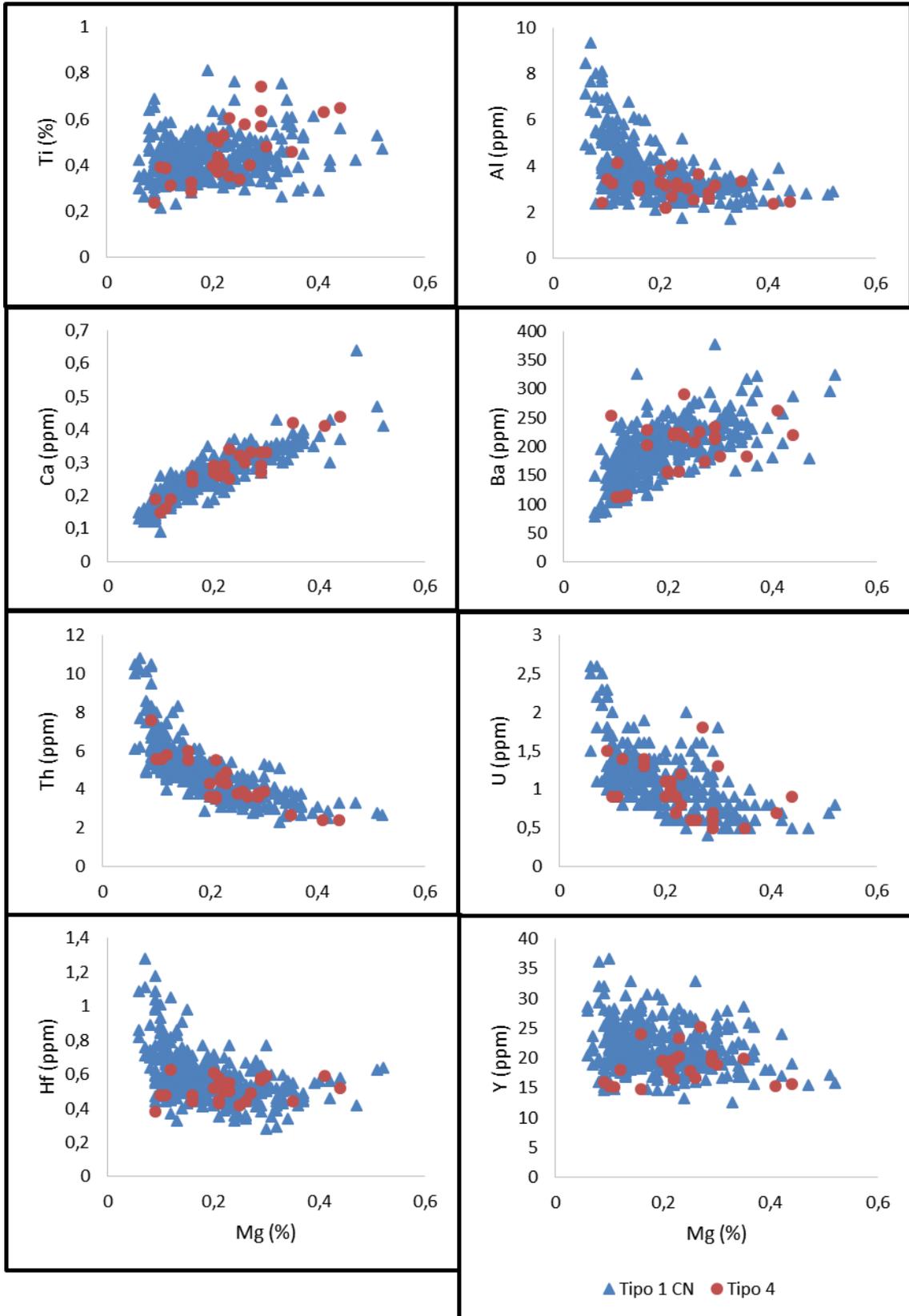


Figura 21: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Ti, Al, Ca, Ba, Th, U, Hf e Y.

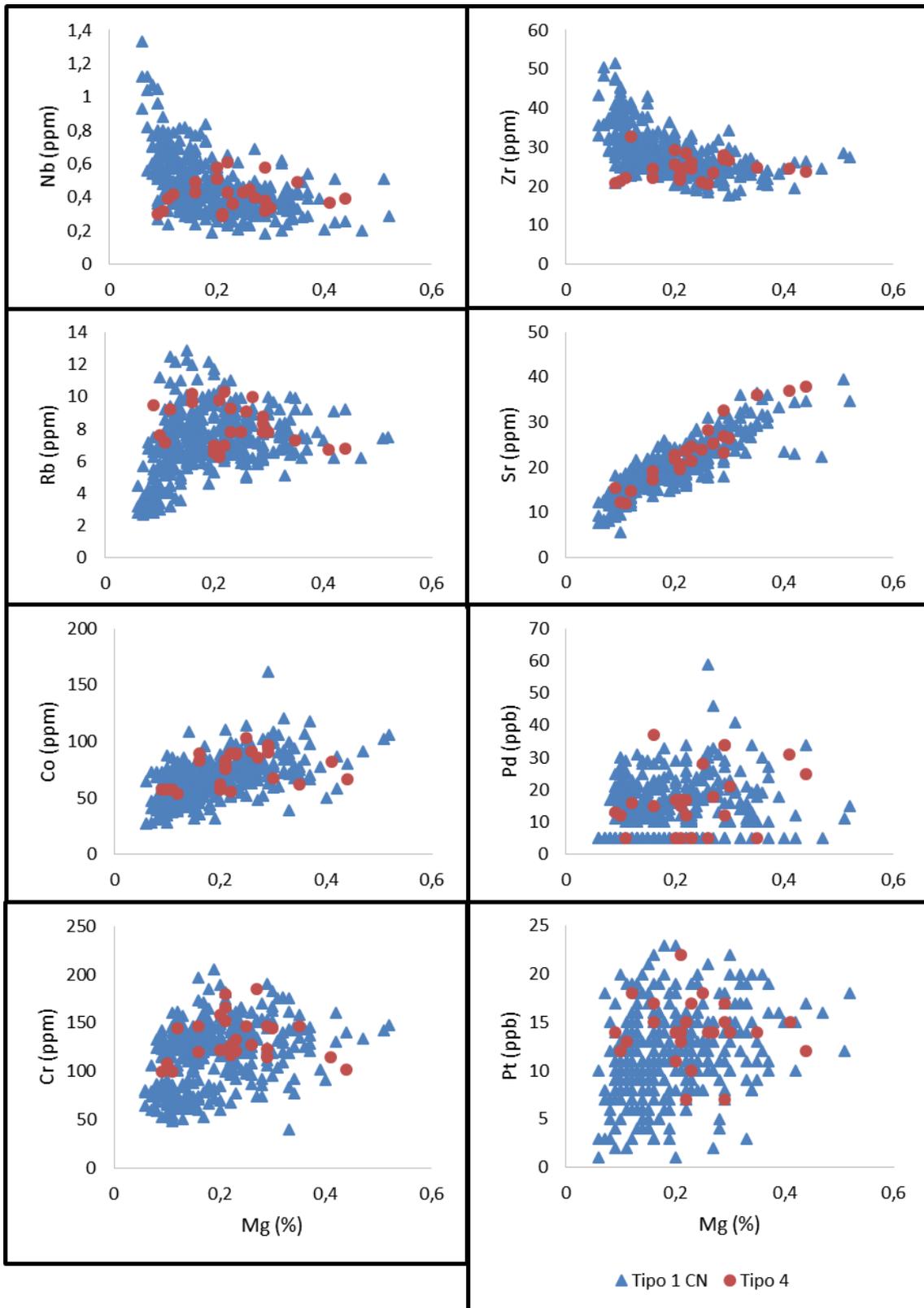


Figura 22: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Nb, Zr, Rb, Sr, Co, Pd, Cr e Pt.

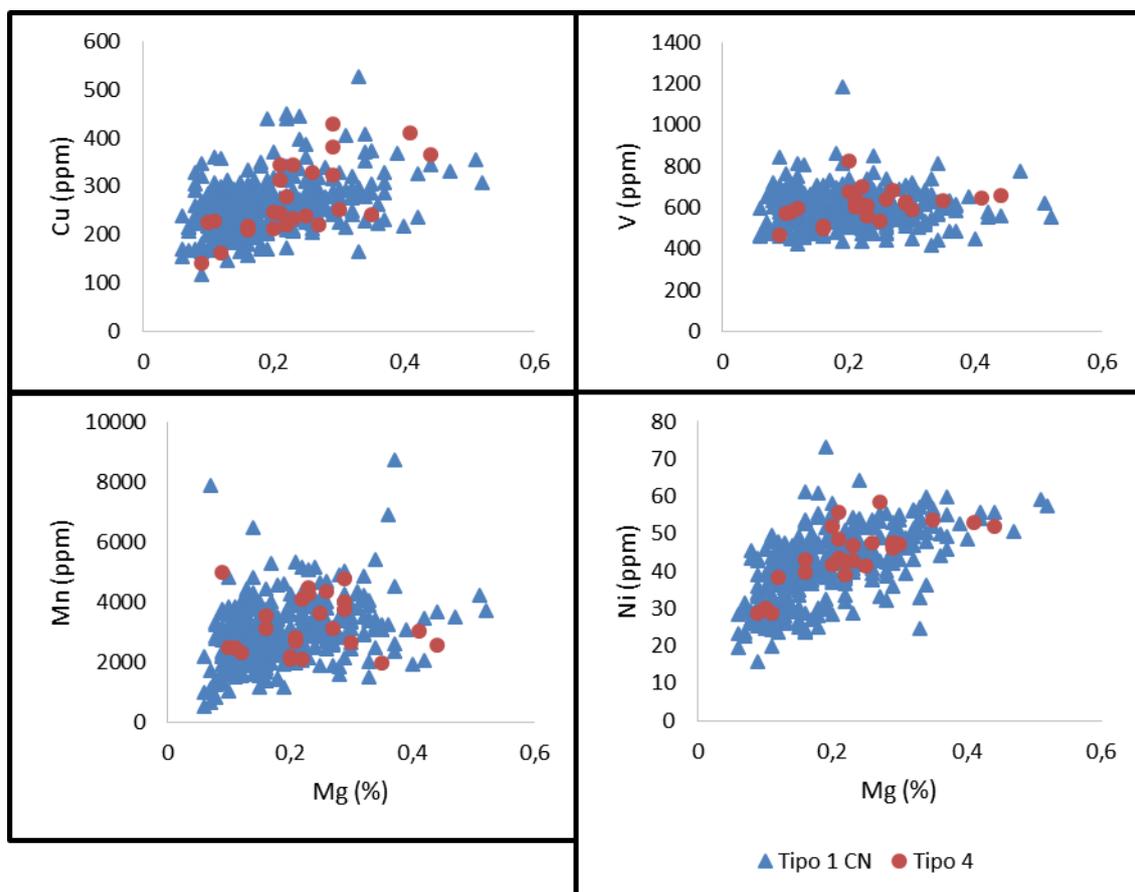


Figura 23: Gráficos de correlação bivariada do Mg com Cu, V, Mn e Ni.

As diversas diferenças aqui ressaltadas dos padrões de correlação de diferentes pares de elementos e seus teores, entre as amostras de sedimentos fluvial e as amostras de litogeoquímica, mostram a influência dos processos superficiais na química dos sedimentos fluviais e como unidades de mapeamento nem sempre representam o que é encontrado em drenagens das bacias que as abrangem. Algumas restrições estão presentes quanto se trata de correlacionar a geoquímica superficial e dados geológicos, entre elas estão a diferença de mobilidade entre os elementos imposta pela lixiviação, e a concentração de alguns elementos pelo intemperismo (Faure, 1991).

Analisando correlações de nitrato com diversos elementos, Athayde (2014) atribui pouca contaminação antrópica para as drenagens da região sudoeste do Paraná, devido a poucas concentrações urbanas e alto índice de pluviosidade. Sendo

a contribuição principal proveniente do agronegócio através de elementos como N, P e K. Portanto contaminações antrópicas não poderiam explicar a possível obliteração da assinatura geoquímica das rochas nos sedimentos fluviais.

Licht & Arioli (2018) descrevem a Formação Paranapanema, que se faz presente na área de estudo como tipo 1 CN, como composta por derrames de basaltos e andesibasaltos subalcalinos e, secundariamente traquibasaltos do tipo 1 CN, por vezes intercalados com basaltos, andesibasaltos subalcalinos do tipo 3. Os autores descrevem a Formação Pitanga, como constituída por basaltos do tipo 4 intercalados com basaltos do tipo 2 e 3, além de intercalações de depósitos vulcanoclásticos máficos e sedimentares vulcanogênicos.

Essas diversas heterogeneidades nas unidades de mapeamento, que muitas vezes não são representadas em mapa, poderiam explicar parcialmente a obliteração da assinatura geoquímica original nos sedimentos fluviais de cada tipo geoquímico mapeado. Um exemplo é a possível contaminação por pegmatitos básicos na área, que são mais ricos em elementos incompatíveis, e que enriqueceriam em incompatíveis as amostras de SAD representativas do tipo 1 CN. E isso explicaria a dificuldade maior em diferenciar o tipo 4 sendo mais rico em incompatíveis como já descrito anteriormente para rochas inalteradas (Gomes, 2016; Licht & Arioli, 2018).

Outro fator de restrição quanto a dificuldade de relacionar resultados de geoquímica superficial e dados geológicos é a contaminação por outras unidades geológicas de diferente natureza não reconhecidas em escala de mapeável. No caso da área de estudo, pode-se considerar a possibilidade de contaminação por rochas sedimentares do topo da sequência sedimentar da Bacia do Paraná. Essas rochas correspondem à formação Botucatu, seja próximo ao contato com essa formação ou mesmo considerando corpos arenosos intercalados dentro dos derrames denominados de arenitos *intertrapp* (Licht & Arioli, 2018).

4.3 Diagramas boxplot e Mapas de teores

Um dos objetivos do trabalho é analisar e avaliar se há indícios de que alguma das fácies litogeoquímicas demonstra maior potencial metalogenético em detrimento de outras fácies, com base em elementos de interesse. Porém para fazer tal análise

é necessário que haja um maior número de amostras que representem cada tipo geoquímico. A única unidade que apresenta um número significativo de amostras é o tipo 1 CN, portanto optou-se por analisar individualmente essa unidade e comparar a reposta encontrada em relação à amostragem total. Para essa análise foram definidos alguns elementos específicos de interesse que incluem Ag, Au, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pd, Pt, Ti e V.

Uma importante etapa de um trabalho de prospecção geoquímica é a determinação dos valores anômalos, que pode ser feita por meio de diferentes métodos estatísticos. Nesse trabalho decidiu-se utilizar o *boxplot* para determinar tais valores, que consiste em um método robusto que aplica cálculos em um conjunto de dados não tratados. Para fazer os cálculos necessários para determinar os valores de anomalia são utilizados alguns parâmetros estatísticos como 1º e 3º Quartil, mediana e o valor interquartil (IQR) que consiste na diferença do 1º e 3º Quartil.

O método do *boxplot* normalmente dá melhores resultados de valores de anomalias quando se trabalha com um conjunto de dados com distribuições normais, sejam simétricas ou assimétricas. Portanto, antes de elaborar os diagramas foi feita uma análise das distribuições amostrais em histogramas de frequência para conferir se os elementos possuem uma distribuição normal.

Observando os histogramas de frequência dos elementos selecionados (Figuras 24 e 25) nota-se que ocorrem distribuições normais, simétricas e assimétricas e também distribuições bimodais e polimodais. Os elementos Ag, Au, Co, Cu, Fe, Mn apresentam distribuição normal aproximadamente simétrica, enquanto que Cr, Ni, Pd, Pt, Ti e V apresentam distribuição bimodais ou polimodais.

Para o diagrama de *boxplot* são necessários os cálculos da mediana, 1º quartil e 3º quartil e, a partir desses dados, calculam-se os valores de IQR e os limites superior e inferior. Com essas informações é possível analisar a distribuição das amostras no gráfico de *boxplot*, incluindo a dimensão do IQR, os valores e quantidade de outliers. Os outliers são geralmente considerados como valores anômalos, e por isso são diferenciados dos valores abaixo deles, considerados como *background* (Carranza 2009).

Os diagramas de *boxplot* (Figuras 26 e 27) dos elementos de interesse mostram maiores quantidades de *outliers* para os elementos que apresentam distribuição normal, sendo 12 *outliers* de Ag, 15 de Au, 4 de Co, 9 de Cu, 6 de Mn, 7 de Ti e 6 de V. O Fe, Ni e Pd possuem quantidades mais baixas de *outliers*, sendo 1, 1, e 2 respectivamente enquanto o Cr e a Pt não possuem nenhum *outlier*. Au, Fe e Mn possuem inclusive alguns *outliers* negativos.

Com os dados das análises estatísticas, sobretudo os diagramas de *boxplot*, foi feito o tratamento cartográfico dos dados geoquímicos. Para essa etapa decidiu-se por construir mapas de teores para os elementos que possuem maiores quantidades de *outliers*, sendo eles Ag, Au, Co, Cu, Mn, Ti e V (Anexo III).

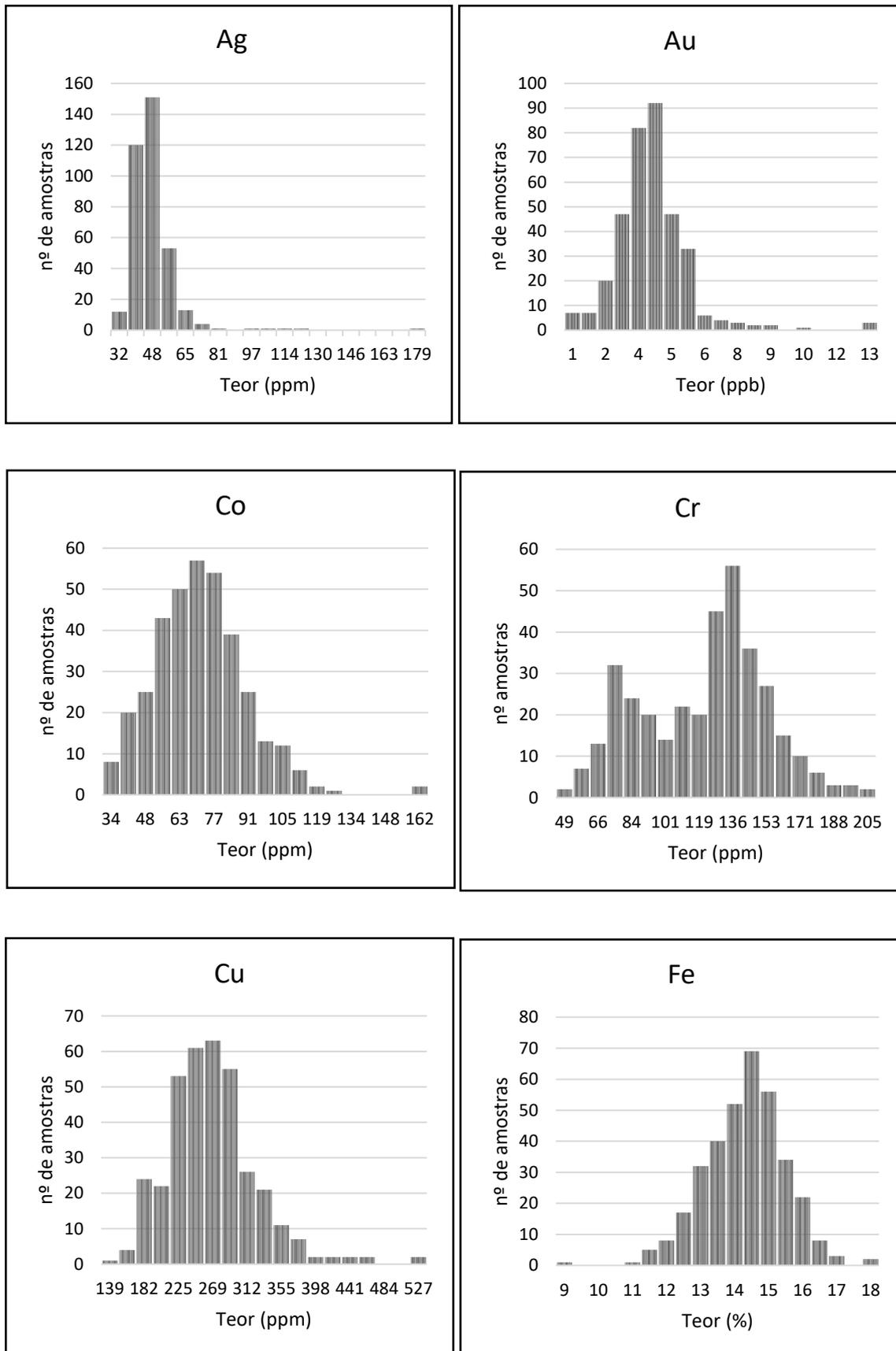


Figura 24: Histogramas de Frequência do Ag, Au, Co, Cr, Cu e Fe para amostras do tipo 1 CN.

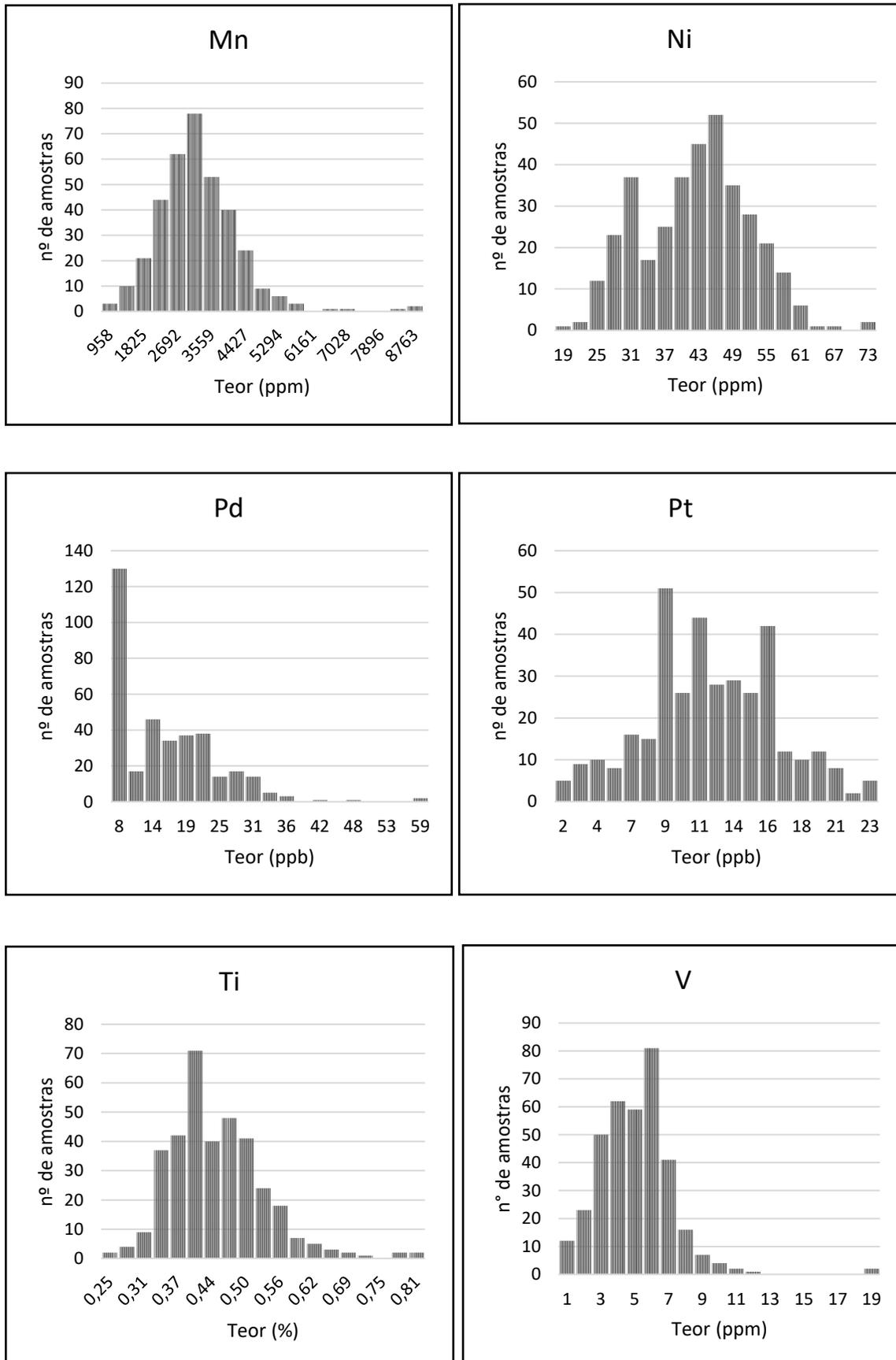


Figura 25: Histogramas de Frequência do Mn, Ni, Pd, Pt, Ti e V para amostras do tipo 1 CN.

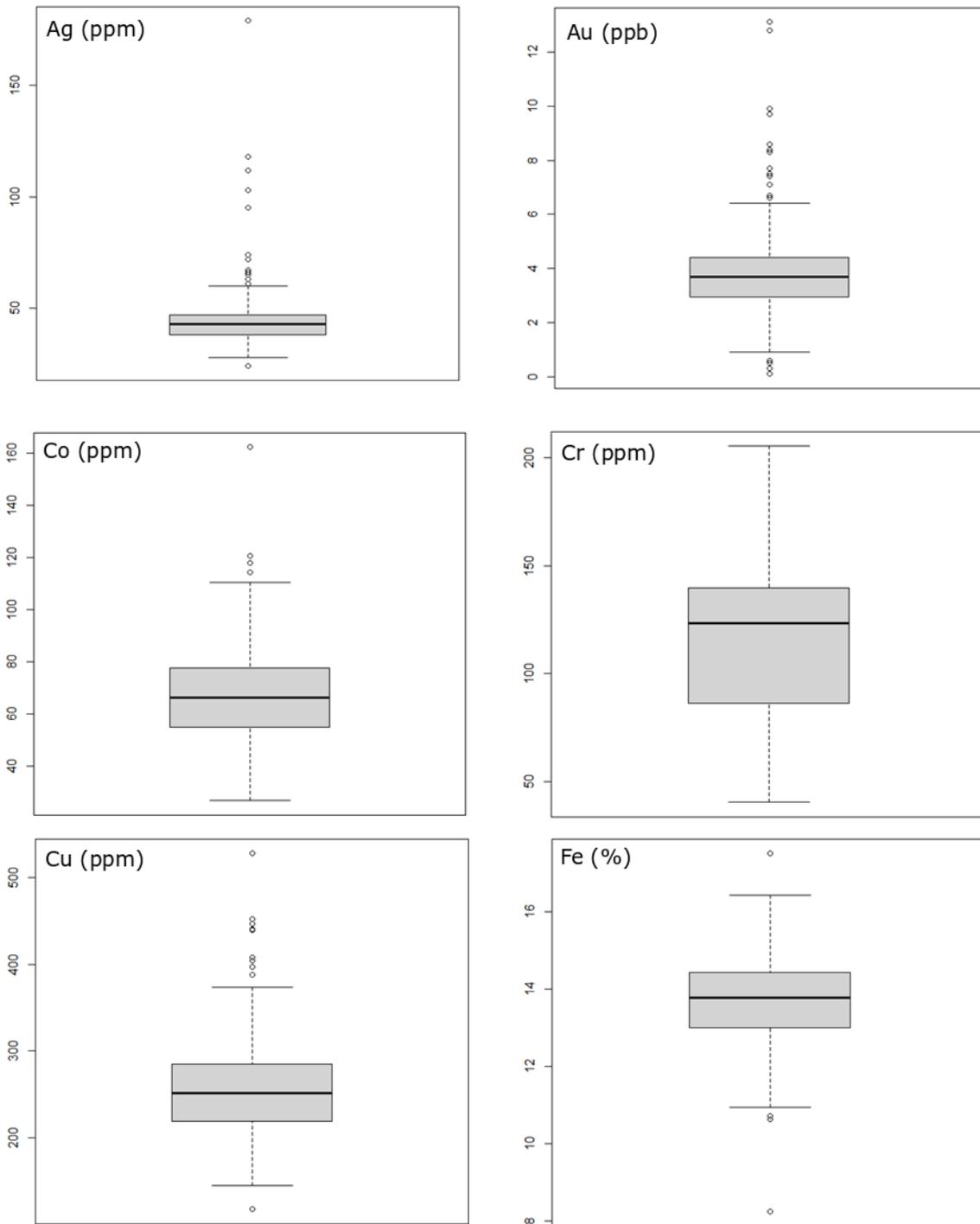


Figura 26: Diagramas de *Boxplot* do Ag, Au, Co, Cr, Cu e Fe para amostras do tipo 1 CN.

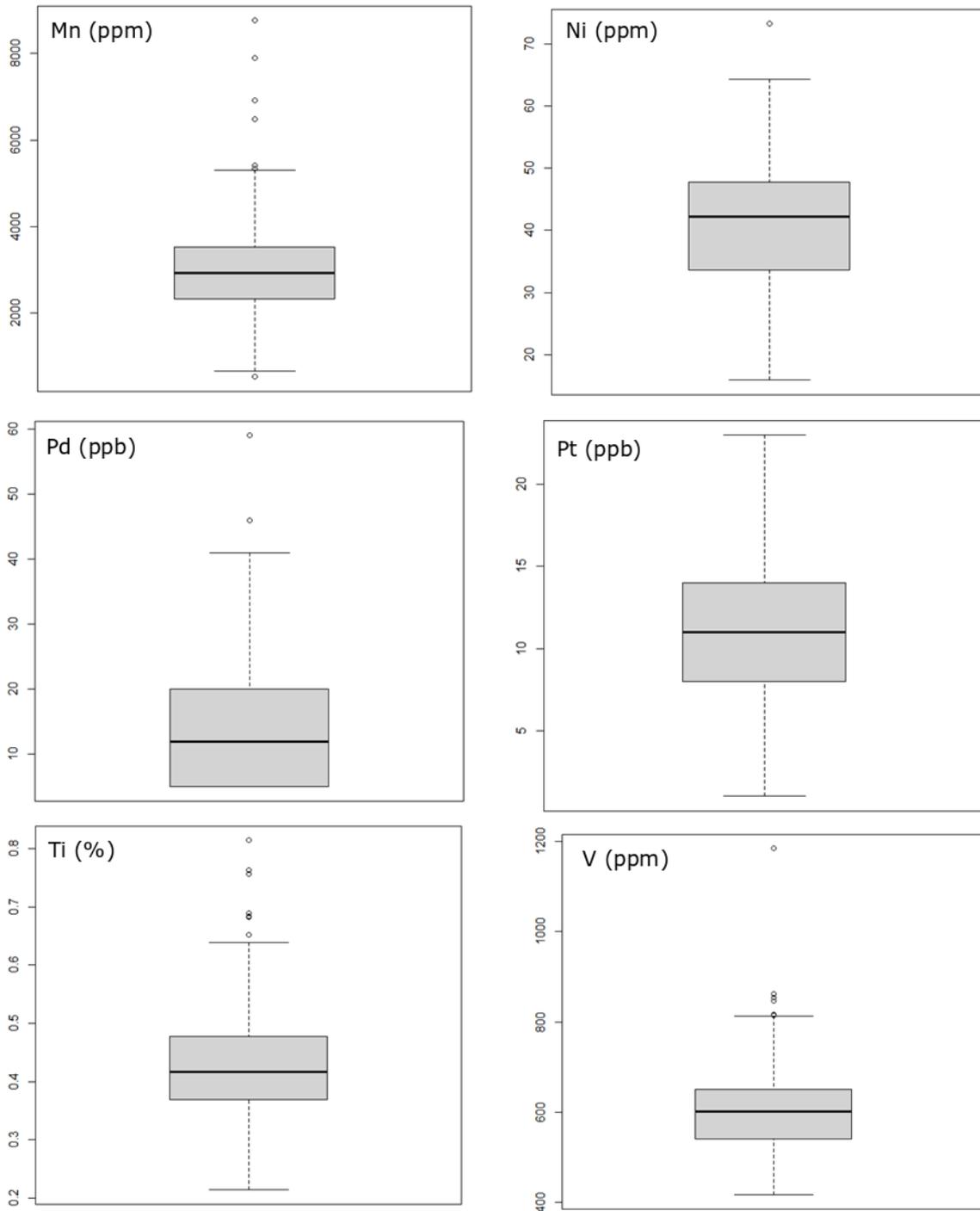


Figura 27: Diagramas de *Boxplot* do Mn, Ni, Pd, Pt, Ti e V para amostras do tipo 1 CN.

Os mapas de teores foram construídos no *software Arcgis* de acordo com a distribuição das amostras em gráficos *boxplot*, conforme utilizado por Carranza (2009). Dessa forma, atribuiu-se uma simbologia diferente para cada intervalo dos diagramas, totalizando um máximo de 5 classes robustas, sendo elas: (1) mínimo ao LW (*Lower Whisker*); (2) LW ao LH (*Lower Hinge*); (3) LH ao UP (*Upper Hinge*); (4)

UP ao UW (*Upper Whisker*); (5) UW ao máximo. A última classe representa os *outliers*. Adotou-se o método de construção de mapas de teores para evitar extrapolação de valores no mapa, visto que as amostras com maiores teores estão na maior parte das vezes dispersas em regiões distintas no mapa e não concentradas em uma região específica.

Os mapas de teores geoquímicos dos sete elementos detalhados para amostras representativas do tipo 1 CN mostram, no geral, distribuições relativamente desordenadas em relação aos teores dos elementos, não havendo concentração de *outliers* em nenhuma região específica na área de estudo. Vale lembrar que boa parte das amostras representam mais de uma unidade litogeoquímica, além do tipo 1 CN, mesmo que essa unidade possua quase sempre uma prevalência maior do que 70% das microbacias das amostras consideradas para os mapas.

Apesar de as amostras estarem relativamente disseminadas espacialmente, quanto aos teores dos diferentes elementos, vale ressaltar alguns padrões e características observadas.

Os mapas de teores do Au e Ag mostram duas regiões com valores de *outliers* em comum, sendo na parte sudeste da área de estudo, onde há certa influência do tipo 4, os dois elementos possuem *outlier* em uma mesma amostra. E na região noroeste da área, onde há predominância exclusiva do tipo 1 CN e há algumas amostras com teores de *outliers* para ambos os elementos. Outras amostras acima do 3º quartil para Au e Ag apresentam-se de forma aparentemente aleatória na área.

O mapa de teores do Co e Mn mostram uma pequena concentração de amostras com maiores teores acima do terceiro quartil e *outliers* na região nordeste da área, com domínio exclusivo do tipo 1 CN, e coincidindo com algumas amostras de teor mais elevado de Au. O mapa de teores do Cu mostra preferência de amostras com maiores teores na região sudeste, onde há certa influência do tipo 4. Os mapas de teores do Ti e V indicam elementos com teores mais elevados, incluindo *outliers* e outras amostras com teores acima do 3º quartil, preferencialmente na região norte da área.

Segundo mapas geoquímicos de variáveis analisadas em Wildner et al. (2006) percebe-se que a individualização das amostras do tipo 1 CN não indica

comportamento consideravelmente diferenciado em relação a todo conjunto amostral da área. Isso deve-se ao fato desses mapas mostrarem que os teores mais elevados dos elementos usados para os mapas de distribuição de teores (Anexo III) ocorrem de forma disseminada tanto dentro do domínio das amostras do tipo 1 CN quanto fora dele.

5. CONCLUSÕES

O principal objetivo dessa monografia foi reconhecer as variações geoquímicas existentes em amostras de sedimento fluvial e identificar as diferenças e possíveis causas dessas variações com a classificação proposta por Licht & Lima (2014) e descrita mais detalhadamente por Gomes (2016). As variações geoquímicas reconhecidas nas amostras de sedimento fluvial são relativamente distintas das amostras de litogeoquímica.

A partir da análise de correlação foi possível fazer algumas considerações. O Al nos dois tipos geoquímicos analisados nesse trabalho possui correlações que indicam a preferência pela fase do piroxênio. Para as amostras de litogeoquímica essa relação só é válida para o tipo 1 CN, enquanto que para o tipo 4 as relações indicam preferência para a fase dos plagioclásios sódicos. As correlações do Ti indicam preferência do elemento para óxidos no tipo 4 e para a estrutura do piroxênio no tipo 1 CN, sendo uma relação semelhante à descrita por Gomes (2016) para as amostras de litogeoquímica.

Os diagramas de correlação bivariada elaborados indicam que os piroxênios determinam uma fase residual a partir das correlações positivas do Mg com Ti, Ca, Ba, Rb e Sr. Além disso as correlações negativas do Mg com o Al, Th, U, Hf, Y, Nb e Zr indicam que fases como apatita e badeleíta são fracionadas com o aumento do Mg.

A quantidade significativamente mais baixa das amostras do tipo 4 resultam em uma menor significância dos dados e poderia explicar a ausência ou baixa correlação de diversos elementos com o Mg nessas amostras, fato que não ocorre nas amostras do tipo 1 CN, onde são identificadas correlações mais significativas.

As principais causas propostas para as respostas geoquímicas distintas das amostras de sedimento fluvial foram: as heterogeneidades das unidades geológicas mapeadas, como a intercalação de litotipos de diferentes unidades basálticas ou a presença de pegmatitos básicos; contaminação por unidades sedimentares arenosas; fatores supergênicos como a lixiviação e concentração de elementos por intemperismo.

As distinções dos padrões geoquímicos identificadas entre as duas bases de dados não invalidam a classificação proposta por Licht & Lima (2014) por esta se tratar de um conjunto amostral de rochas consideravelmente maior e realizado em escala regional ao longo do Grupo Serra Geral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, F. F. M. 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-paleozóico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(4): 325-349.

ATHAYDE, C. V. M. 2014. Hidrogeoquímica multielementar: gerenciamento ambiental e exploratório de bacias hidrográficas. Universidade Federal do Paraná. Tese de Doutorado. 222p.

ARIOLI, E. E. 2008. Arquitetura Faciológica da sequência vulcânica e o significado exploratório das anomalias geoquímicas de elementos do grupo da platina (EGP) e metais associados no Sistema Magmático Serra Geral, Estado do Paraná, Brasil. Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná. 262 p.

ARIOLI E.E., LICHT O.A.B. 2013. O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná. MINEROPAR, Curitiba, 2v. 451p.

BELLIENI G., BROTZU P., COMIN-CHIARAMONTI P., ERNESTO M., MELFI A.J., PACCA I.G., PICCIRILLO E.M., STOLFA D. 1983. Petrological and paleomagnetic

data on the Plateau Basalt to Rhyolite Sequences of the Southern Paraná Basin (Brazil). *Anais Acad. Brasil. Ciências*, 55(4):355-383.

BELLIENI G.; COMIN-CHIARAMONTI P.; MARQUES L.S.; MELFI A.J.; PICCIRILLO E.M.; NARDY A.J.R.; ROISENBERG A. 1984. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahrbuch Mineralogie, Abhandlungen*, 150(3):273-306.

BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., NARDY A.J.R., PAPTRECHAS C., PICCIRILLO E.M., ROISENBERG A., STOLFA D. 1986. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the Paraná Plateau (Brazil): geological, mineralogical and petrochemical relationships. *Journal of Petrology*, 24(4):915-944.

BIGARELLA J.J. 1954. *Esbôço da geologia e paleogeografia do Estado do Paraná*. IBPT, Curitiba. 34p.

BRUCKMANN, M.P., HARTMANN, L.A., KNIJNIK, D.B., TASSINARI, C.C.G., SATO, K. & BAGGIO, S.B. 2014. A duração do magmatismo no Grupo Serra Geral, província vulcânica Paraná. In: HARTMANN, L.A. & BAGGIO, S.B. *Metalogenia e Exploração Mineral no Grupo Serra Geral*. Porto Alegre, UFRGS, p.233-246.

CAMPOS, F.F. & LICHT, O.A.B. 2020. Correlation Diagrams: graphical visualization of geochemical associations using the EzCorrGraph app, *Journal of Geochemical Exploration*.

CARRANZA, E.J.M. 2009. Exploratory analysis of geochemical anomalies. In: *Handbook of exploration and environmental geochemistry*. Vol. 11. Elsevier. p. 51-84.

COURTILLOT, V.; JAUPART, C.; MANIGHETTI, I.; TAPPONNIER, P.; BESSE, J. 1999. On casual links between flood basalts and continental breakup. *Earth Planetary Sciences Letters*, v. 166, p. 177-195.

ERNESTO M., MARQUES L.S., PICCIRILLO E.M., MOLINA E.C., USSAMI N., COMINCHIARAMONTI P., BELLIENI G. 2002. 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.

FAURE, G. 1991. Principles and applications of inorganic geochemistry: a comprehensive textbook for geology students. New York, Macmillan Pub. Co.

FODOR, R. V. 1987. Low- and high-TiO₂ flood basalts of southern Brazil: origin from picritic parentage and a common mantle source. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84, 423-430.

Frank, H.T., Gomes, M.E.B., Formoso, M.L.L., 2009. Review of the areal extent and volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesqui. Geosci.* 36, 49–57.

FREITAS, M. A.; CAYE, B. R.; MACHADO, J. L. F. 2002. Projeto Oeste de Santa Catarina – PROESC: diagnostico dos recursos hidricos subterraneos do Oeste do Estado de Santa Catarina. Florianopolis: CPRM.

GIBSON, S.A.; THOMPSON, R.N.; DICKIN, A.P.; LEONARDOS, O.H. 1995. High-Ti and lowTi mafic potassic magmas: key to plume-lithosphere interactions and continental flood-basalt genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 136, p. 149-165.

GOMES, A. S. 2016. Quimioestratigrafia De Alta Resolução E A Evolução Do Vulcanismo Do Grupo Serra Geral Na Região Central Do Estado Do Paraná, Brasil. Universidade Federal do Paraná. Dissertação de Mestrado, 171p.

GOMES, A. S.; LICHT, O. A. B.; VASCONCELLOS, E. M. G.; SOARES, J. S. 2017. Chemostratigraphy and evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the state of Paraná, Southern Brazil. *Journal Of Volcanology And Geothermal Research*, v. 355, p. 253-269.

GUIMARÃES D. 1933. Província magmática do Brasil Meridional. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim nº64, Rio de Janeiro. 76p.

LICHT, O. A. B.; PLAWIAK R. A. B. 2005. Projeto Geoquímica de Solos, Horizonte B: levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: relatório final. MINEROPAR, Curitiba, 408p.

LICHT O.A.B., ARIOLI E.E. 2012. Statistic behavior of major and minor elements in basic, intermediate and acidic rocks of the Serra Geral Formation and Arapey Group, Paraná Large Igneous Province, South America. *Pesquisas em Geociências*, 39(3):247-267.

LICHT O.A.B, LIMA E.F. 2014. A associação dos gaps de Si-Zr-Ti-P na subdivisão das rochas da Província Ígnea do Paraná. 47º Congresso Brasileiro de Geologia, Anais, p. 334.

LICHT, O. A. B. 2018. A revised chemo-chrono-stratigraphic 4-D model for the extrusive rocks of the Paraná Igneous Province. *Journal of Volcanology And Geothermal Research*, v. 355, p. 253-269.

LICHT O.A.B., ARIOLI E.E. 2018. Mapa Geológico do Grupo Serra Geral no Estado do Paraná – Nota Explicativa. Curitiba : ITCG, Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná. 316p.

LEINZ V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. *Bol. Univ. São Paulo. Fac. Filos. Ciê. Letras.*, 103, Geol p. 5-61.

LUSTRINO, M. 2005. How the delamination and detachment of lower crust can influence basaltic magmatism. *Earth Science Reviews*, v. 72, p. 21-38.

MANTOVANI M.S.M., MARQUES L.S., DE SOUSA M.A., CIVETTA L., ATALLA L., INNOCENTI F. 1985. Trace elements 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.

MARQUES L.S., DUPRÉ B., PICCIRILLO E.M. 1999. Mantle source compositions of the Paraná Magmatic Province (southern Brazil): evidence from trace element and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry. *Journal of Geodynamics*, 28:439-458.

MARQUES, L. S., ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: Mantesso neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, A. D. R.; Brito-Neves, B. B. (eds.). 2004. *Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo: Beca, p. 245-264.

MILANI E.J., FRANÇA A.B., SCHNEIDER R.L. 1994. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1):69-82.

MILANI, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2v.

MILANI E.J., MELO J.H.G., SOUZA P.A., FERNANDES L.A., FRANÇA A.B. 2007. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, 15(2):265-287.

PINTO, V.M. & HARTMANN, L.A. 2011. Flow-by-flow chemical stratigraphy and evolution of thirteen Serra Geral Group basalt flows from Vista Alegre, southernmost Brazil. Anais de Academia Brasileira de Ciências, 83(2): 425-440.

PEATE D.W. 1989. Stratigraphy and petrogenesis of the Paraná Continental Flood Basalts, Southern Brazil. PhD thesis, Open University. 359p.

PEATE D.W., HAWKESWORTH C.J., MANTOVANI M.S.M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. Bull. Volcanology, 55:119-139.

PEATE D.W., HAWKESWORTH C.J., MANTOVANI M.S.M., ROGERS N.W. TURNER S.P. 1999. 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. J Petrol 40: 451-473.

O'CONNOR J.M., DUNCAN R.A. 1990. Evolution of the Walvis Ridge-Rio Grande Rise Hot Spot System: Implications for African and South American Plate Motions Over Plumes. Journal of geophysical research, 95(11):17.475-17.502.

RENNE, P. R., ERNESTO, M., PACCA, I. G., COE, R. S., GLEN, J. M., PRÉVOT, M., PERRIN, M. 1992. The age of Parana flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic Cretaceous boundary, Science 258, 975-979.

RENNE, P.R.; DECKART, K.; ERNESTO, M.; FÉRAUD, G.; PICCIRILLO, E.M. 1996. Age of the Ponta Grossa dyke swarm (Brazil), and implications to Parana flood volcanism. Earth Planetary Science Letters, v. 144, p. 199-211.

ROCHA-CAMPOS, A.C., CORDANI, U.G., KAWASHITA, K., SONOKI, H.M. & SONOKI, L.K. 1998. Age of the Paraná Flood Volcanism. In: PICCIRILLO, E.M. & MELFI, A.J. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico – USP, p. 25-45.

ROCHA-JÚNIOR E.R.V., MARQUES L.S., BABINSKI M., NARDY A.J.R., FIGUEIREDO A.M.G., MACHADO F.B. 2013. Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná Continental Flood Basalts (Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*, 46:9-25.

RÜEGG N.R. 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. Tese de Doutorado. Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. 171p.

STEWART, K., TURNER, S., KELLEY, S., HAWKESWORTH, C., KIRSTEIN, L., MANTOVANI, M. 1996. 3-D, ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology in the Paraná continental flood basalt province. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 95–109.

THIEDE, D. S., VASCONCELLOS, P. M., 2010. Paraná flood basalts: rapid extrusion hypothesis confirmed by new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ results. *Geology* 38 (8), 747–750.

TURNER, S., REGELOUS, M., KELLEY, S., HAWKESWORTH, C., MANTOVANI, M. 1994. Magmatism and continental break-up in the South Atlantic: high precision $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 333–348.

WILDNER, W. ; BRITO, R. S. C. de ; LICHT, O. A. B. ; ARIOLI, E. E. 2006. Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do estado do Paraná. 1. ed. Curitiba: CPRM. v. 1. 95p.

WHITE I.C. 1908. Comissão de estudos das minas de carvão de pedra do Brazil. 617p.

ZALÁN P.V., WOLFF S., CONCEIÇÃO J.C.J., ASTOLFI M.A.M., VIEIRA I.S., APPI V.T., ZANOTTO O.A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba, 1:4.

Anexo I

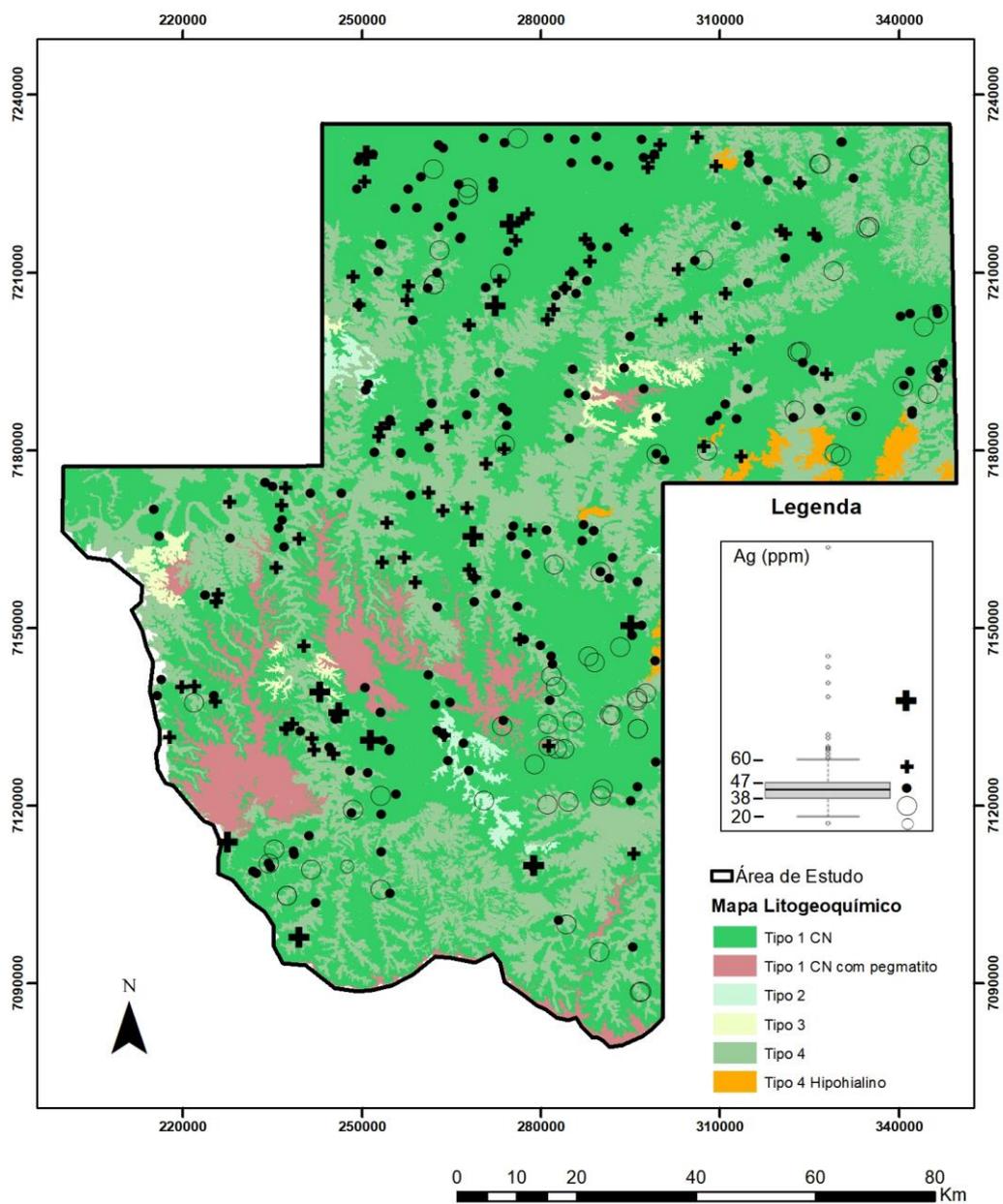
TIPO 1 CN									
Elemento	Unidade	Mínimo	1° Quartil	Média	Mediana	3° Quartil	Máximo	Variância	Desvio Padrão
Ag	ppm	24,00	38,00	44,50	43,00	47,00	179,00	147,72	12,15
Al	%	1,71	3,05	3,78	3,44	4,20	9,33	1,38	1,17
As	ppm	0,60	1,88	2,52	2,40	3,10	7,00	1,10	1,05
Au	ppb	0,10	2,98	3,77	3,70	4,40	13,10	2,32	1,52
B	ppm	0,50	1,00	1,34	1,00	2,00	3,00	0,34	0,58
Ba	ppm	79,00	160,15	192,12	192,15	221,48	376,90	2109,49	45,93
Be	ppm	0,60	0,90	1,12	1,10	1,30	2,40	0,08	0,28
Bi	ppm	0,05	0,10	0,15	0,14	0,18	0,48	0,01	0,07
Ca	%	0,09	0,21	0,26	0,25	0,30	0,64	0,00	0,07
Cd	ppm	0,05	0,11	0,13	0,13	0,15	0,46	0,00	0,03
Ce	ppm	40,10	58,50	65,10	64,75	70,30	101,10	85,37	9,24
Co	ppm	26,90	54,98	67,07	66,45	77,63	162,20	343,92	18,55
Cr	ppm	40,30	86,20	116,35	123,25	139,53	205,40	1049,52	32,40
Cs	ppm	0,40	1,25	1,80	1,78	2,24	4,05	0,48	0,69
Cu	ppm	117,67	219,36	255,99	251,68	284,75	527,36	3055,59	55,28
Fe	%	8,24	13,01	13,71	13,78	14,44	17,51	1,36	1,17
Ga	ppm	13,10	18,40	21,23	20,50	23,40	35,70	19,36	4,40
Ge	ppm	0,05	0,10	0,11	0,10	0,10	0,20	0,00	0,03
Hf	ppm	0,28	0,48	0,58	0,55	0,64	1,28	0,02	0,15
Hg	ppb	13,00	36,50	47,95	45,00	57,00	103,00	256,27	16,01
In	ppm	0,07	0,10	0,12	0,11	0,13	0,18	0,00	0,02
K	%	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,08	0,00	0,01
La	ppm	17,20	21,48	23,61	23,40	25,60	34,90	8,53	2,92
Li	ppm	4,30	8,30	11,12	10,50	13,00	22,50	12,52	3,54
Mg	%	0,06	0,12	0,19	0,17	0,24	0,52	0,01	0,08
Mn	ppm	524,00	2337,25	2989,04	2924,50	3530,50	8763,00	1012928,69	1006,44
Mo	ppm	0,50	0,70	0,81	0,77	0,88	1,74	0,03	0,19
Na	%	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
Nb	ppm	0,18	0,36	0,48	0,44	0,57	1,33	0,03	0,17
Ni	ppm	15,90	33,68	40,94	42,20	47,73	73,20	89,65	9,47
P	%	0,03	0,06	0,07	0,07	0,07	0,13	0,00	0,01
Pb	ppm	7,33	12,80	15,27	14,61	16,91	37,70	14,49	3,81
Pd	ppb	5,00	5,00	13,85	12,00	20,00	59,00	76,59	8,75
Pt	ppb	1,00	8,00	11,47	11,00	14,00	23,00	19,44	4,41
Rb	ppm	2,70	6,20	7,30	7,30	8,60	12,90	3,70	1,92
Re	ppb	0,50	0,50	0,76	0,50	1,00	6,00	0,26	0,51
S	%	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00
Sb	ppm	0,06	0,11	0,17	0,15	0,20	0,63	0,01	0,08
Sc	ppm	12,60	26,58	30,78	30,45	34,73	49,80	38,10	6,17
Se	ppm	0,05	0,20	0,29	0,30	0,40	0,50	0,01	0,10
Sn	ppm	1,00	1,40	1,76	1,60	2,00	7,90	0,35	0,59
Sr	ppm	5,70	16,10	19,93	19,30	23,28	39,60	33,14	5,76
Ta	ppm	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,14	0,00	0,01
Te	ppm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	0,00	0,01
Th	ppm	2,30	3,90	4,98	4,80	5,70	10,80	2,10	1,45
Ti	%	0,21	0,37	0,43	0,42	0,48	0,81	0,01	0,09
Tl	ppm	0,07	0,14	0,17	0,17	0,19	0,30	0,00	0,04
U	ppm	0,40	0,90	1,12	1,10	1,30	2,60	0,15	0,39
V	ppm	417,00	541,75	600,66	602,00	650,25	1184,00	7217,52	84,96
W	ppm	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00
Y	ppm	12,54	19,20	21,92	21,66	24,27	36,61	14,66	3,83
Zn	ppm	59,50	109,70	127,51	126,30	143,53	238,30	623,00	24,96
Zr	ppm	17,50	24,80	28,58	27,20	31,13	51,50	32,35	5,69

TIPO 4									
Elemento	Unidade	Mínimo	1° Quartil	Média	Mediana	3° Quartil	Máximo	Variância	Desvio Padrão
Ag	ppm	34,00	38,00	41,88	41,00	45,00	56,00	28,78	5,36
Al	%	2,19	2,58	3,02	3,10	3,29	4,13	0,29	0,54
AS	ppm	1,00	1,40	2,06	2,10	2,60	4,70	0,76	0,87
Au	ppb	2,20	3,10	4,42	3,70	4,70	17,80	8,98	3,00
B	ppm	0,50	1,00	1,20	1,00	2,00	2,00	0,29	0,54
Ba	ppm	111,80	174,00	200,20	216,40	224,20	290,60	2102,40	45,85
Be	ppm	0,60	0,90	0,98	1,00	1,10	1,20	0,02	0,14
Bi	ppm	0,04	0,10	0,12	0,12	0,15	0,27	0,00	0,05
Ca	%	0,15	0,26	0,29	0,28	0,33	0,44	0,01	0,07
Cd	ppm	0,07	0,11	0,14	0,13	0,16	0,26	0,00	0,05
Ce	ppm	44,80	56,70	64,14	65,20	70,80	87,10	113,17	10,64
Co	ppm	54,10	61,60	76,70	82,20	89,40	103,00	239,91	15,49
Cr	ppm	100,00	116,60	133,96	127,40	147,00	184,90	550,44	23,46
Cs	ppm	0,53	1,01	1,51	1,35	1,86	3,51	0,54	0,73
Cu	ppm	141,83	220,52	272,63	244,20	328,72	430,86	5755,08	75,86
Fe	%	10,73	12,87	13,19	13,26	13,84	14,35	0,76	0,87
Ga	ppm	13,00	16,70	18,34	18,30	20,00	23,60	6,83	2,61
Ge	ppm	0,05	0,10	0,11	0,10	0,10	0,20	0,00	0,04
Hf	ppm	0,38	0,45	0,51	0,50	0,57	0,63	0,00	0,07
Hg	ppb	29,00	42,00	59,52	53,00	77,00	108,00	522,01	22,85
In	ppm	0,08	0,09	0,10	0,10	0,11	0,12	0,00	0,01
K	%	0,03	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,00	0,01
La	ppm	16,20	20,00	21,46	21,60	22,60	28,60	7,72	2,78
Li	ppm	6,40	7,30	8,85	8,50	10,10	14,80	3,88	1,97
Mg	%	0,09	0,20	0,23	0,22	0,29	0,44	0,01	0,09
Mn	ppm	1953,00	2500,00	3213,96	3025,00	4027,00	4990,00	840854,04	916,98
Mo	ppm	0,56	0,68	0,72	0,71	0,76	0,89	0,01	0,09
Na	%	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00
Nb	ppm	0,29	0,34	0,41	0,39	0,45	0,61	0,01	0,09
Ni	ppm	28,80	41,30	44,64	46,30	48,50	58,50	61,40	7,84
P	%	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,00	0,01
Pb	ppm	7,52	11,53	13,81	13,97	15,76	22,18	11,64	3,41
Pd	ppb	5,00	5,00	16,36	15,00	21,00	37,00	103,07	10,15
Pt	ppb	7,00	13,00	14,08	14,00	15,00	22,00	10,83	3,29
Rb	ppm	6,30	7,00	8,17	7,80	9,30	10,30	1,71	1,31
Re	ppb	0,50	0,50	0,66	0,50	0,50	2,00	0,12	0,35
S	%	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01
Sb	ppm	0,06	0,09	0,13	0,12	0,15	0,27	0,00	0,05
Sc	ppm	15,40	24,20	27,59	28,20	31,60	38,50	33,71	5,81
Se	ppm	0,10	0,20	0,30	0,30	0,40	0,50	0,01	0,11
Sn	ppm	1,10	1,20	1,46	1,40	1,60	2,20	0,11	0,33
Sr	ppm	12,10	19,70	23,54	23,20	26,40	38,00	48,90	6,99
Ta	ppm	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00
Te	ppm	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01
Th	ppm	2,40	3,60	4,34	3,90	5,50	7,60	1,52	1,23
Ti	%	0,24	0,37	0,46	0,44	0,57	0,74	0,02	0,13
Tl	ppm	0,08	0,13	0,17	0,16	0,21	0,29	0,00	0,05
U	ppm	0,50	0,70	0,97	0,90	1,20	1,80	0,12	0,34
V	ppm	467,00	580,00	613,40	613,00	642,00	828,00	5215,25	72,22
W	ppm	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,00
Y	ppm	14,85	16,47	18,69	18,94	19,73	25,27	7,61	2,76
Zn	ppm	72,70	111,80	128,20	124,20	153,60	179,40	806,22	28,39
Zr	ppm	20,50	22,20	24,71	24,60	26,60	32,70	9,10	3,02

Anexo II

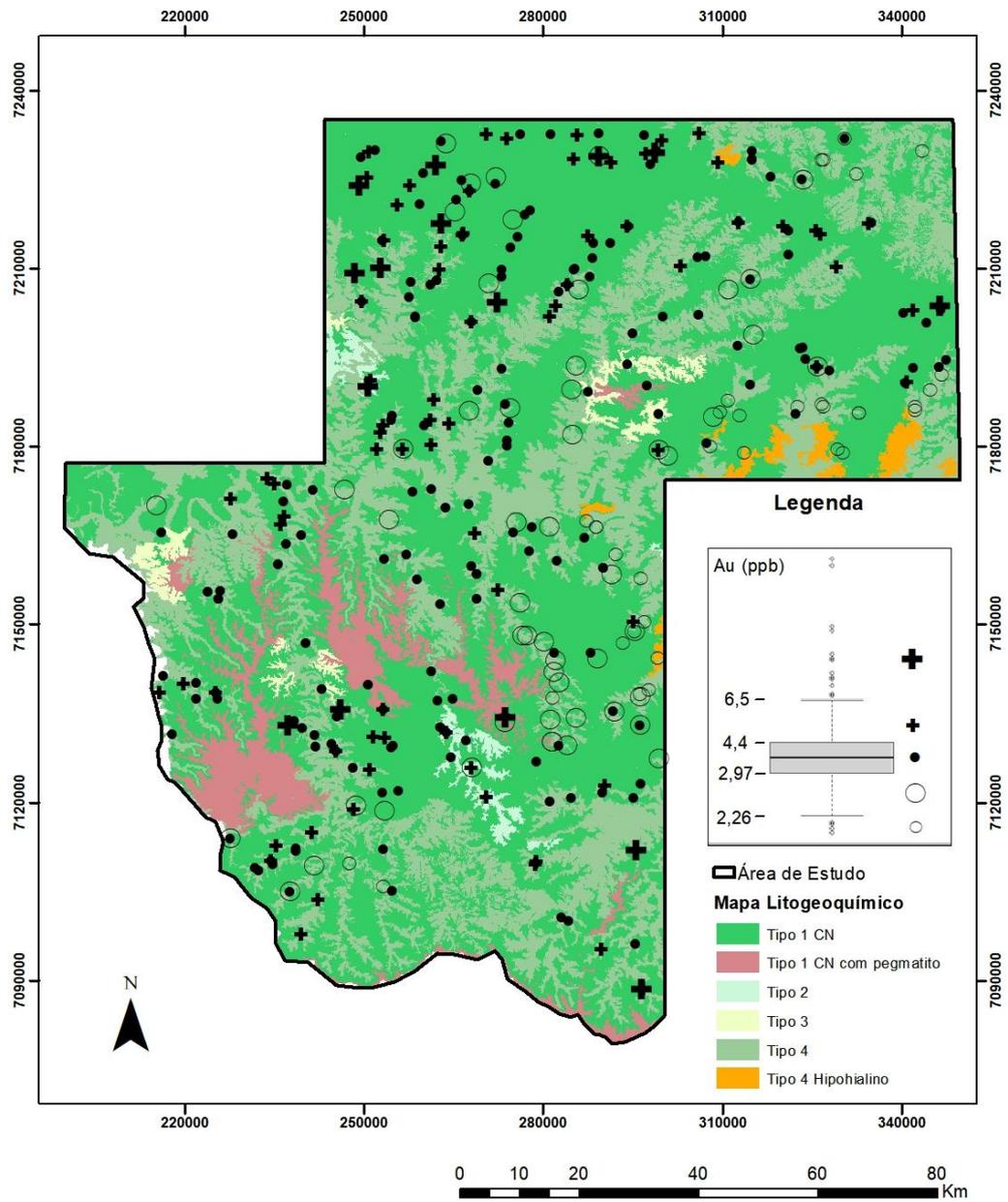
Anexo III

Mapa de distribuição de teores Ag



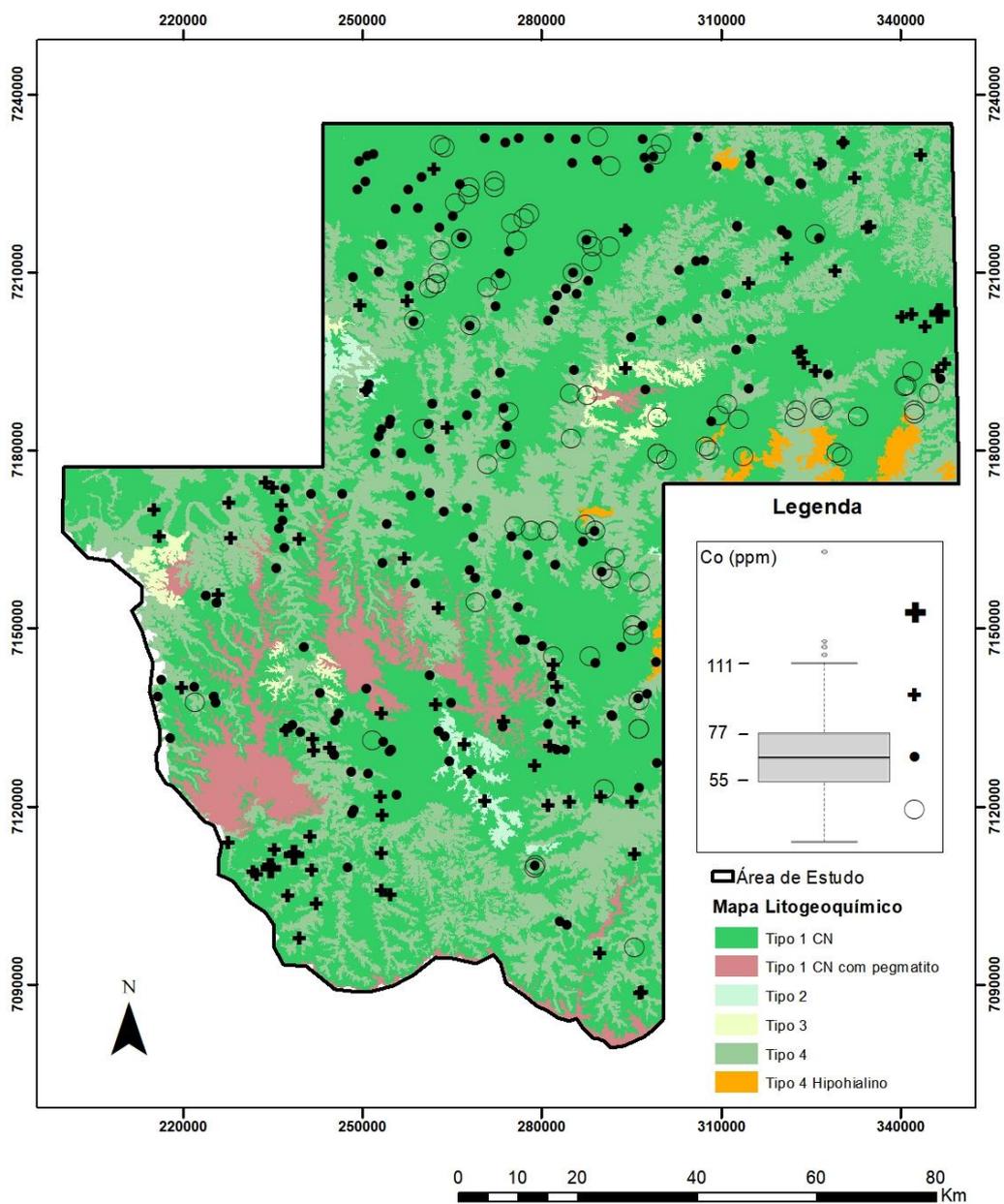
Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores Au



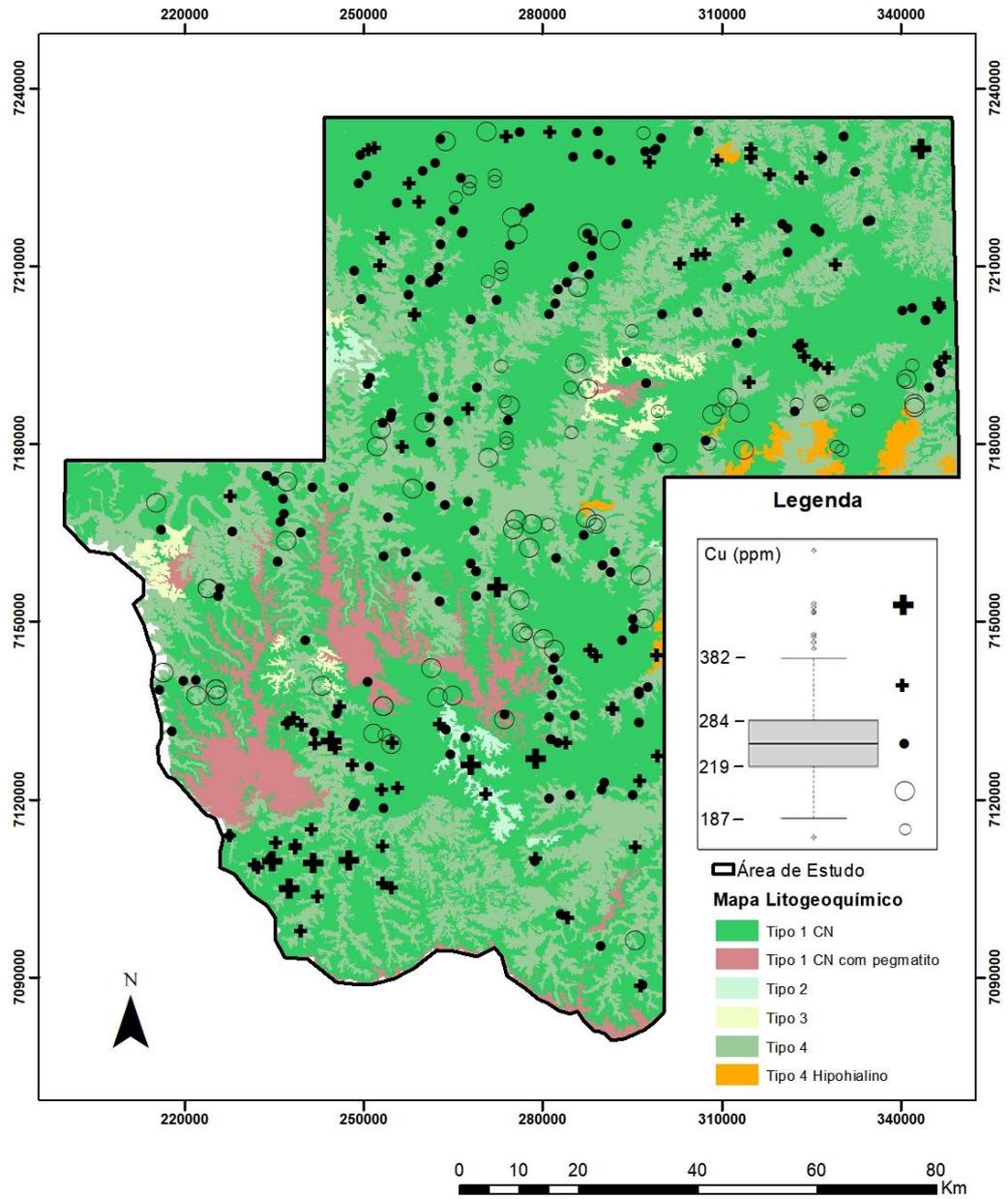
Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores Co



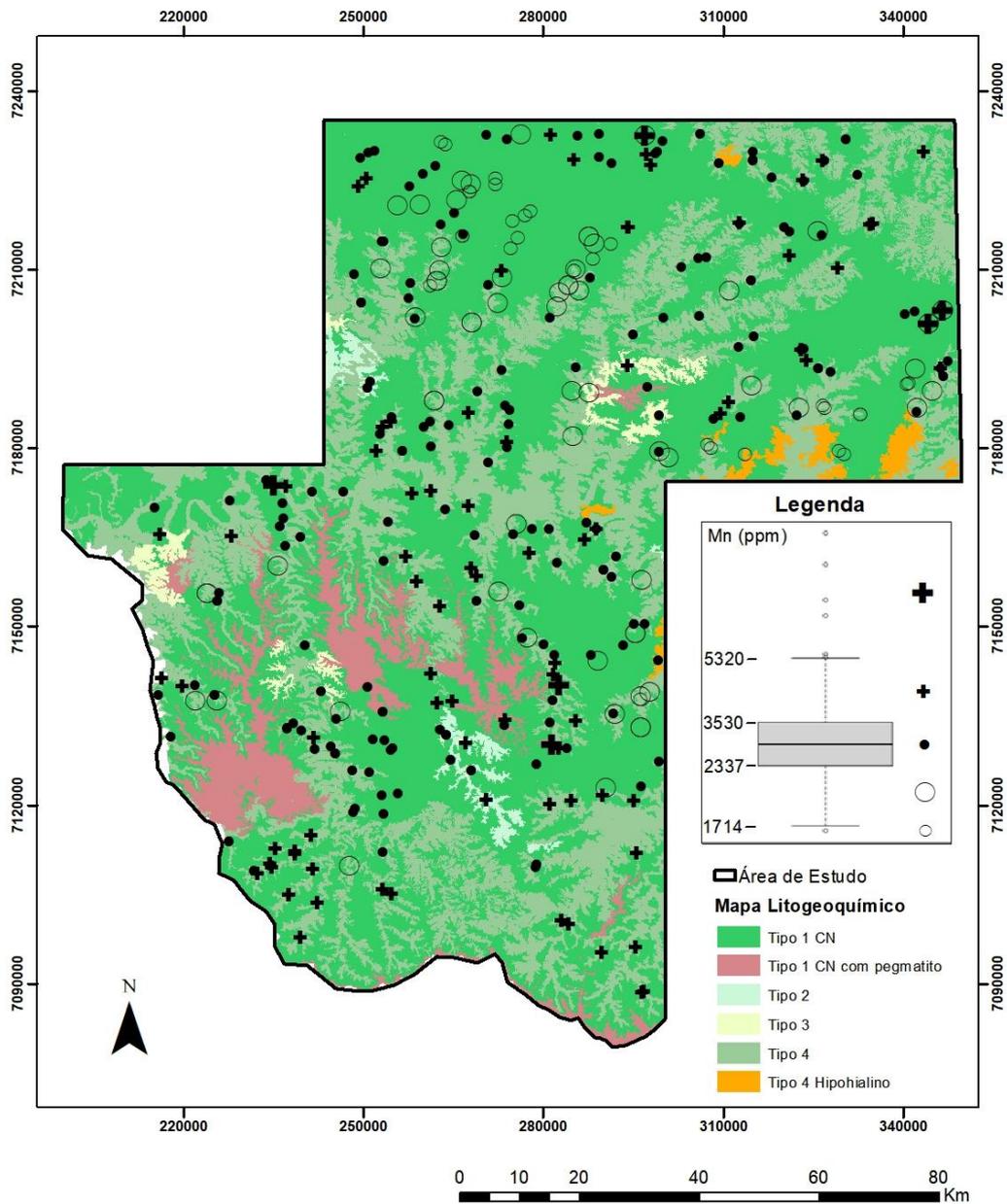
Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores Cu



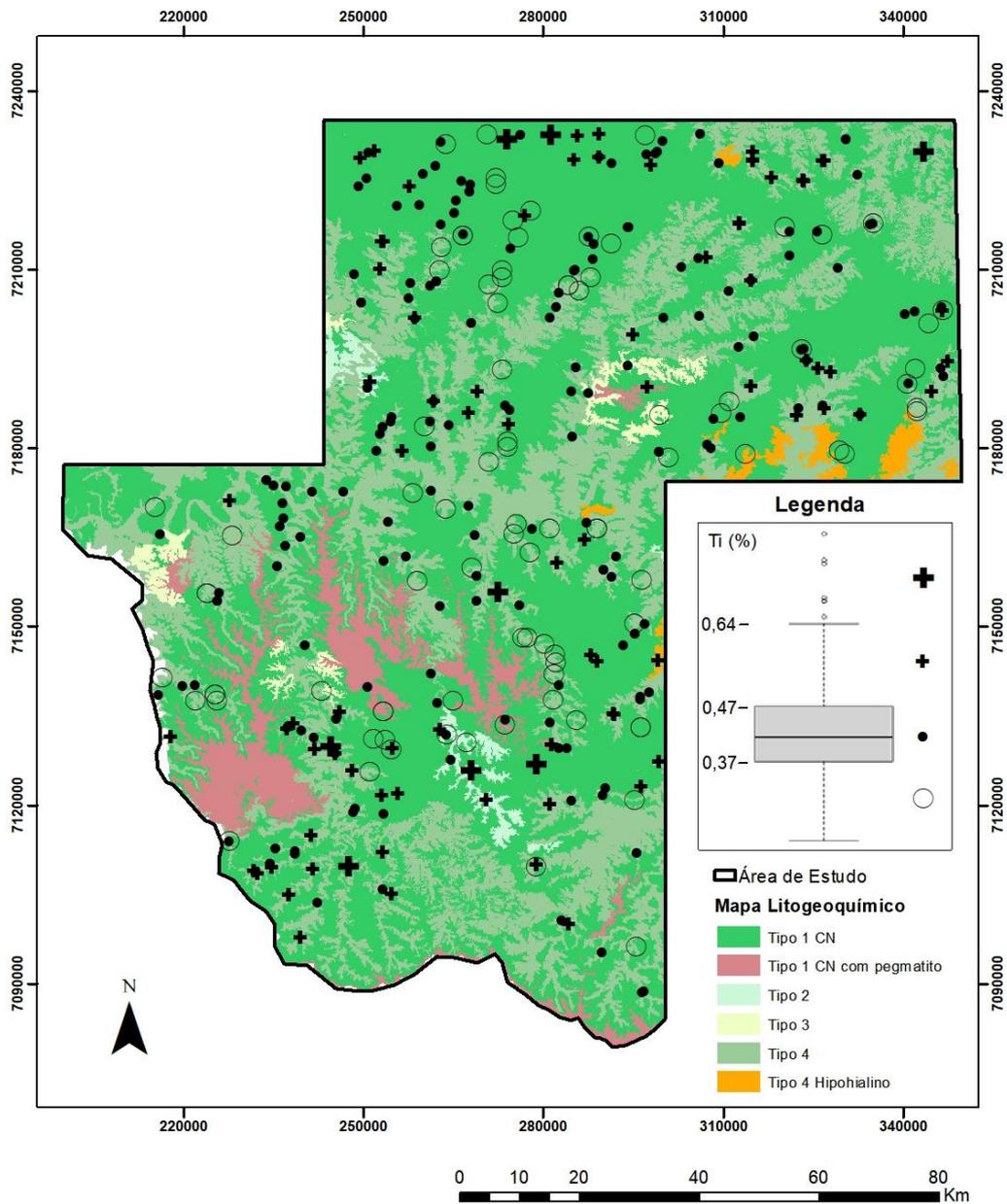
Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores Mn



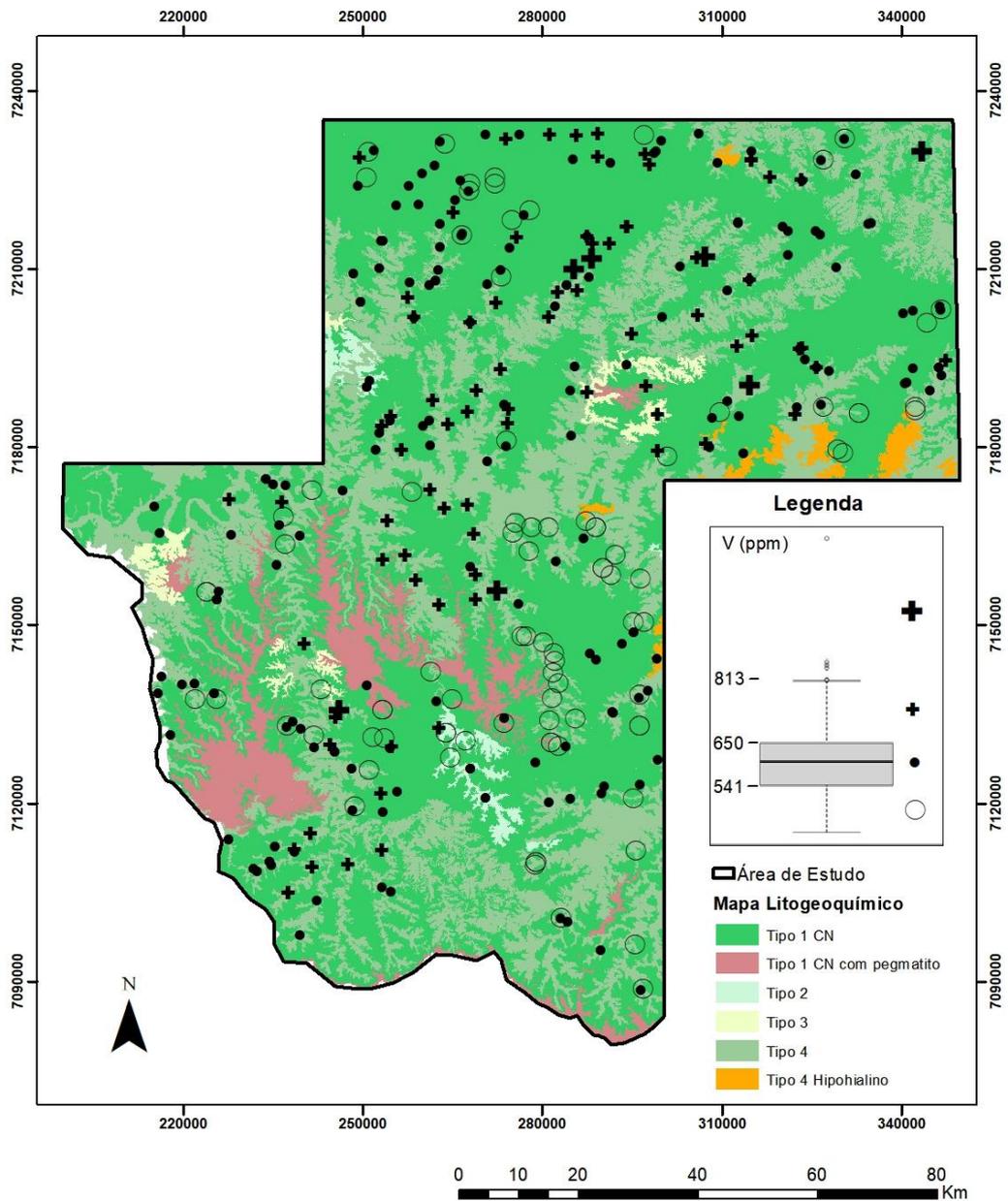
Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores Ti



Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).

Mapa de distribuição de teores V



Base do Mapa Litogeoquímico segundo Licht & Arioli (2018).