

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

HÉRLON DA SILVA COSTA

SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM AMOSTRAS DE SOLO NO ESTADO DO  
PARANÁ E EM DERRAMES BASÁLTICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ E  
SUAS RELAÇÕES COM ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA

CURITIBA  
2022

HÉRLON DA SILVA COSTA

SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM AMOSTRAS DE SOLO NO ESTADO DO  
PARANÁ E EM DERRAMES BASÁLTICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ E  
SUAS RELAÇÕES COM ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em  
Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade  
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção  
do título de Doutor em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht (UFPR).

Coorientadores: Prof. Dr. Francisco José Fonseca  
Ferreira (UFPR).

Profa. Dra. Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos  
(UFPR).

CURITIBA  
2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Costa, Hérlon da Silva.

Susceptibilidade magnética de derrames basálticos da província ígnea do Paraná e suas relações com elementos do grupo da plantina na porção central do Estado do Paraná, Sul do Brasil. / Hérlon da Silva Costa. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira.

Coorientadora: Profa. Dra. Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos.

1. Ciências da Terra. 2. Geologia. 3. Susceptibilidade magnética 4. Basalto. I. Licht, Otavio Augusto Boni. II. Ferreira, Francisco José Fonseca. III. Vasconcellos, Eleonora Maria Gouvêa. IV. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Geologia. III. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -  
40001016028P5

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **HÉRLON DA SILVA COSTA** intitulada: **SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DE DERRAMES BASÁLTICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ E SUAS RELAÇÕES COM ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA NA PORÇÃO CENTRAL DO ESTADO DO PARANÁ, SUL DO BRASIL**, sob orientação do Prof. Dr. OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 31 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica  
01/09/2022 10:53:43.0  
OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica  
01/09/2022 19:15:50.0  
ALESSANDRA DE BARROS E SILVA BONGIOLO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
01/09/2022 11:18:23.0  
LUCAS DE MAGALHAES MAY ROSSETTI  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)

Assinatura Eletrônica  
01/09/2022 14:59:09.0  
LUÍS GUSTAVO DE CASTRO  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica  
01/09/2022 18:49:15.0  
ODERSON ANTÔNIO DE SOUZA FILHO  
Avaliador Externo (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS  
MINERAIS)

---

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA-CENTRO POLITÉCNICO-UFPR - CURITIBA - Paraná - Brasil  
CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3365 - E-mail: posgeol@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.  
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 219358

**Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>  
e insira o código 219358**



Ministério da Educação  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Setor de Ciências da Terra  
Programa de Pós-Graduação em Geologia



## DECLARAÇÃO

Declaramos para os devidos fins que **HÉRLON DA SILVA COSTA** realizou sua defesa de tese intitulada "**SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DE DERRAMES BASÁLTICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ E SUAS RELAÇÕES COM ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA NA PORÇÃO CENTRAL DO ESTADO DO PARANÁ, SUL DO BRASIL**" em 31 de agosto de 2022, no Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná, área Geologia Exploratória, nível Doutorado, e que por sugestão da banca examinadora, o título foi alterado para "**SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA EM AMOSTRAS DE SOLO NO ESTADO DO PARANÁ E EM DERRAMES BASÁLTICOS DA PROVÍNCIA ÍGNEA DO PARANÁ E SUAS RELAÇÕES COM ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA**".

Curitiba, 09 de janeiro de 2023.

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cary

Coord. Programa de Pós-Graduação em Geologia  
Setor de Ciências da Terra  
Universidade Federal do Paraná

Dedico esta tese à minha mãe, Sílvia,  
minha esposa Tatielli e meus filhos Gael e  
Maya, por serem minha razão de sonhar e  
lutar todos os dias.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Maestro da Vida pela sabedoria, inspiração e construção. A minha amada esposa que participou de forma direta nas etapas de aquisição de dados e pelo apoio contínuo. Aos meus orientadores pelas discussões, suporte, incentivo e trabalho conjunto para que essa pesquisa fosse possível. A Rede de Educação Adventista pelo crédito e pelo apoio. Aos meus colegas da universidade Federal do Paraná pela ajuda e incentivo. E a todos que de alguma forma contribuíram para que essa pesquisa se tornasse ciência.

## RESUMO

Províncias ígneas possuem grande importância científica e econômica. Nos últimos 30 anos, a Província Ígnea do Paraná (PIP) vem sendo bastante estudada, principalmente com abordagens geoquímicas, isotópicas e geocronológicas e apresenta potencial exploratório para Cobre (Cu), Ouro (Au) e Elementos do Grupo da Platina (EGP). Os EGP têm grande interesse comercial, devido sua crescente utilização industrial. Pesquisas anteriores mostraram que na Província Ígnea do Paraná, os EGP estão associados e por vezes incluídos em cristais de magnetita e titanomagnetita em ferrobasaltos e em pegmatitos básicos hospedados nos derrames de basalto submetidos a inflação. Nos ferrobasaltos a proporção dos minerais ferromagnéticos pode chegar a 30%. A utilização de equipamentos portáteis para o estudo de susceptibilidade magnética (SM) em rochas e solos têm se tornado muito frequente em pesquisas de exploração mineral, devido sua praticidade e baixo custo operacional quando comparados a análises realizadas em laboratório. Para suporte metodológico foi realizada comparação entre os valores de SM em 291 amostras de solos derivados de diferentes contextos geológicos do estado do Paraná, obtidas com o equipamento portátil KT-5 e com o equipamento Bartington com correção de massa. A comparação entre os resultados, forneceu uma correlação positiva e significativa, assegurando a confiabilidade das medidas de SM obtidas com o KT-5.

A SM determinada com o equipamento portátil em amostras pulverizadas e de fragmentos de rocha (amostras de calha) coletadas durante a perfuração de sete poços tubulares profundos alinhados em um perfil SW-NE no Estado do Paraná, mostrou correlação estatisticamente significativa entre os valores mais altos de SM e os altos teores de  $Fe_2O_{3(total)}$  nos diferentes tipos geoquímicos. Porém, os resultados mostraram a correlação estatisticamente significativa entre altos teores de  $Fe_2O_{3(total)}$ , a SM e o Pd apenas no tipo geoquímico 1 C-N, incluso na proposta mais recente para a caracterização geoquímica da PIP. Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em fragmentos de rocha (amostras de calha) selecionados por seus valores de SM, foi identificado a presença de cristais de platinoides associados a cristais de magnetita, comprovando a correlação positiva acima citada.

Palavras-chave: Província Ígnea do Paraná; Susceptibilidade Magnética; Basalto.

## ABSTRACT

Igneous provinces have great scientific and economic importance. In the last 30 years, the Igneous Province of Paraná (PIP) has been extensively studied, mainly with geochemical, isotopic and geochronological approaches and has exploratory potential for Copper (Cu), Gold (Au) and Elements of the Platinum Group (PGE). PGEs are of great commercial interest due to their growing industrial use. Previous research has shown that in the Paraná Igneous Province, PGEs are associated and sometimes included in magnetite and titanomagnetite crystals in ferrobasalts and in basic pegmatites hosted in basalt flows subjected to inflation. In ferrobasalts, the proportion of ferromagnetic minerals can reach 30%. The use of portable equipment for the study of magnetic susceptibility (MS) in rocks and soils has become very common in mineral exploration research, due to its practicality and low operating cost when compared to analyzes carried out in the laboratory. For methodological support, a comparison was made between the MS values in 291 soil samples derived from different geological contexts in the state of Paraná, obtained with the KT-5 portable equipment and with the Bartington equipment with mass correction. The comparison between the results provided a positive and significant correlation, ensuring the reliability of the MS measurements obtained with the KT-5.

The MS determined with the portable equipment in pulverized samples and rock fragments (gutter samples) collected during the drilling of seven deep tubular wells aligned in a SW-NE profile in the State of Paraná, showed a statistically significant correlation between the highest values of MS and the high contents of  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  in the different geochemical types. However, the results showed a statistically significant correlation between high levels of  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , MS and Pd only in the geochemical type 1 C-N, included in the most recent proposal for the geochemical characterization of PIP. Through Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis of rock fragments (gutter samples) selected by their MS values, the presence of PGE crystals associated with magnetite crystals was identified, proving the positive correlation mentioned above.

Keywords: Paraná Igneous Province; Magnetic Susceptibility; Basalt.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo.....	18
Figura 2 - Província Ígnea Paraná-Etendeka durante a fase inicial de abertura do Oceano Atlântico. ....	20
Figura 3 - Mapa Geológico do Grupo Serra Geral.....	22
Figura 4 - Diagrama Log fO <sub>2</sub> – Temperatura.. ....	30
Figura 5 - a) Magnetização M em função de um campo H. b) Suscetibilidade $\chi$ em função da temperatura T.. ....	32
Figura 6 - Exemplificação de como ocorre a magnetização (M) em função de um campo (H) em materiais paramagnéticos.....	33
Figura 7 - Principais propriedades físico-químicas dos Elementos do Grupo da Platina.. ....	36
Figura 8 - Distribuição da PI e Pd nos concentrados obtidos dos depósitos relacionados aos Urais (Rússia).....	42
Figura 9 - Etapas de obtenção dos dados de susceptibilidade magnética de uma amostra. ....	47
Figura 10 - (A) Estufa utilizada para a secagem das amostras de basalto; (B) Metalização com ouro das amostras de basalto; (C) Separação e identificação das amostras em recipiente plástico para análises em MEV; (D) Análise em MEV no LAMIR/UFPR.....	49
Figura 11 - Amostras e equipamentos utilizados.....	50
Figure 12 - Distribution of the 309 sample collection points for determining MS in soils developed from different geological units in the state of Paraná (modified from ITCG, 2008). ....	53
Figure 13 - Graphic representation of the cumulative probability estimate of the MS datasets obtained with (A) the KT-5 device; and (B) the Bartington meter.....	59
Figure 14 - (A) Correlation line and frequency histograms of MS data obtained with the portable equipment KT-5 and Bartington.....	60
Figure 15 - Distribution of populations A, B, C and D of MS in the state of Paraná,	

characterized based on data obtained by the portable equipment KT-5 and Bartington .....	61
Figura 16 - Localização dos sete furos de sondagem dispostos ao longo do estado do Paraná, de onde foram realizadas as medições de SM.....	74
Figura 17 - Medições de SM nas amostras de rocha pulverizada e de calha (círculos vazios) em perfilagem contínua nos sete poços tubulares profundos com a indicação dos tipos geoquímicos (1S, 4, 2, 3 e 1C-N) propostos por Licht (2018).....	76
Figura 18 - Comportamento da SM nos tipos geoquímicos (Licht 2018) e rochas sedimentares dos grupos Caiuá e Botucatu.....	77
Figura 19 - Correlação entre os níveis de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (total) (Gomes et al., 2018) e SM obtidos em amostras de rocha pulverizada e de calha.. .....	78
Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).. .....	79
Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).. .....	81
Figura 22 - Gráficos de correlação entre o teor de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (total) (Gomes et al., 2018) e os teores de Pt e Pd para cada tipo geoquímico.....	86
Figura 23 - (A) Gráficos representando uma correlação inversa entre a concentração de S (log) e o teor de Pt (ng/g); (B) Gráficos representando uma correlação inversa entre a concentração de S (log) e o teor de Pd (ng/g).. .....	87

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Statistical parameters calculated from MS data measured with the KT-5 portable equipment and in the laboratory, using the Bartington system.....57
- Tabela 2: Parâmetros estatísticos calculados a partir dos dados SM medidos para os tipos geoquímicos da PIP (Licht, 2018) e as rochas sedimentares subjacentes e sobrejacentes à sequência vulcânica. Dados SM em  $\times 10^{-3}$  SI.....75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LIP – Large Igneous Provinces

PIP – Província Magmática do Paraná

ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geologia

EGP – Elementos do Grupo da Platina

SM – Susceptibilidade Magnética

CT – Contagem Total

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

eU – Urânio equivalente

eTh – Tório Equivalente

Pt – Platina

Pd – Paládio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO.....	17
1.2 CONTEXTO GEOLÓGICO .....	18
1.3 HIPÓTESES E OBJETIVOS .....	26
1.3 ESTRUTURA DA TESE.....	27
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>28</b>
2.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	28
2.1.1 DIAMAGNETISMO .....	31
2.1.2 PARAMAGNETISMO.....	32
2.1.3 FERROMAGNETISMO.....	33
2.2 ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA.....	35
2.2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EGP .....	36
2.2.2 MINERALOGIA DOS EGP.....	37
2.2.3 TIPOS DE DEPÓSITOS .....	37
2.2.4 RELAÇÃO DOS EGP COM ÓXIDOS DE Fe-Ti.....	41
2.2.5 RELAÇÃO DE EGP COM SULFETOS .....	42
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	45
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	47
3.3 SELEÇÃO DOS FUROS DE SONDAGEM .....	49
<b>4 ARTIGOS</b> .....	<b>51</b>
4.1 ARTIGO I – “Validation of the use of portable equipment in the magnetic characterization of soils, State of Paraná, Brazil.” Submetido ao Brazilian Journal of	

Geology ( <a href="https://doi.org/10.1590/2317-4889202220220011">https://doi.org/10.1590/2317-4889202220220011</a> ).....	51
4.2 ARTIGO II - Suscetibilidade Magnética, quimioestratigrafia e ocorrência de EPG nos fluxos basálticos da Província Ígnea do Paraná, Estado do Paraná, Sul do Brasil.....	67
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>96</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>98</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A Província Ígnea do Paraná (PIP) é caracterizada como uma LIP (*Large Igneous Province*), províncias ígneas constituídas por grandes volumes de rochas intrusivas e extrusivas, com o predomínio de rochas máficas, de acordo com as definições de Coffin & Eldholm (1992) e Ernst (2014). Os eventos vulcânicos da PIP ocorreram no Eocretáceo e compreendem atualmente 1,2 milhões de km<sup>2</sup>, abrangendo parte do Paraguai, Argentina e Uruguai e, no Brasil, os estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Minas Gerais. A espessura máxima da sequência vulcânica é de 1.755 m (poço 1-CB-001-SP, Cuiabá Paulista, SP), sendo comuns as espessuras de 500-1.000 m sobre o depocentro da Bacia do Paraná (Wildner et al., 2006).

Apesar de nos últimos anos muitos autores terem utilizado o termo “Grupo Serra Geral”, persiste na literatura a terminologia Formação Serra Geral (p.ex. Milani et al., 2007), pertencente ao Grupo São Bento, tendo em sua base as formações sedimentares Pirambóia e Botucatu. Devido à complexidade faciológica, geoquímica e mesmo estratigráfica desta unidade, existe uma grande discussão no meio científico a respeito da classificação mais adequada para a unidade em questão. Uma formalização do status estratigráfico Grupo Serra Geral foi feita por Rossetti et al. (2017). Assim, neste trabalho, será adotada a denominação “Grupo Serra Geral”.

No Grupo Serra Geral, as rochas vulcânicas dominantes (95 vol.%) são basaltos e basaltos andesíticos, seguidas de riodacitos e riolitos (5 % vol.). As rochas são afíricas, geralmente microporfíricas, sendo alguns riodacitos do tipo Chapecó porfíricos com fenocristais (1 cm) de plagioclásio. São necessárias análises químicas ou mesmo medidas gamaespectrométricas para a separação e delimitação dos derrames (Hartmann, 2014).

O maior volume de lava extravasado na superfície ocorreu em torno de 134,7 Ma (Thiede e Vasconcelos 2010).

Nas últimas décadas, diversos trabalhos com enfoque na tipologia e

estratigrafia geoquímica têm sido realizados no Grupo Serra Geral (p.ex. Melfi & Piccirillo, 1988; Peate et al., 1992; Peate & Hawkesworth, 1996; Waichel et al., 2006, 2007; Dutra, 2009; Ferreira, 2011; Licht & Arioli, 2011a, 2011b, 2011c; Lima et al., 2012; Raposo et al., 2015; Gomes et al., 2017; Rossetti et al., 2017). Trabalhos com enfoque geofísico regional e de detalhe (Pescarini & Raposo, 2017) e paleomagnetismo (p.ex. Raposo & Ernesto, 1995; Ernesto et al., 1996; Raposo et al., 1998; Ernesto et al., 1999; Alva-Valdívia et al., 2003; Mena et al., 2006; Goguitchaichvili et al., 2013) também se tornaram mais frequentes.

Desde 2001, o Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR) e atualmente o Instituto Água e Terra (IAT), vêm realizando o mapeamento geológico sistemático nesta unidade, que abrange mais de 90.000 km<sup>2</sup>, isto é, cerca de 50% do território paranaense.

De acordo com Hartmann (2014), o Grupo Serra Geral envolve grandes jazidas de geodos de ametista de classe mundial, além de diferentes tipos de rochas, sendo algumas especiais para a comercialização. É caracterizado também por apresentar um potencial de bens minerais como Cu, Au e EPG.

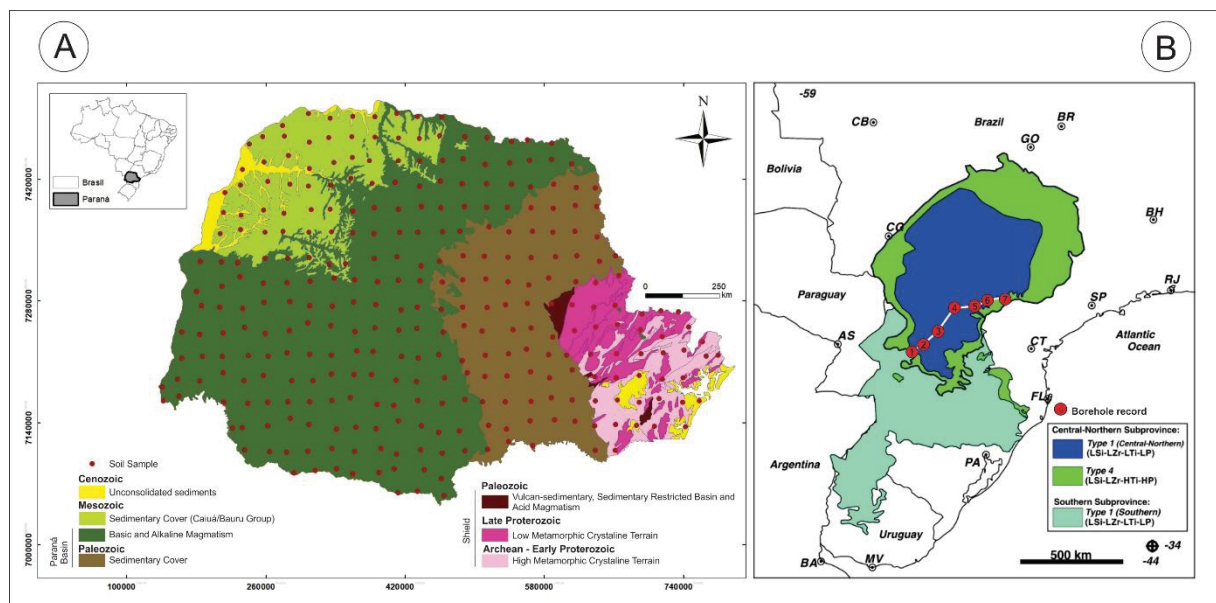
Nessa província, os EGP estão incluídos em cristais de magnetita em derrames de ferrobasaltos e em pegmatitos básicos hospedados nos derrames de basalto submetidos aos processos de inflação. A proporção pode chegar a 30% de magnetita nos ferrobasaltos, que assim deveriam conter as maiores concentrações de EGP (Arioli, 2008). Ainda segundo Arioli (2008), o potencial metalogenético do Grupo Serra Geral tem sido avaliado com base em estudos essencialmente petrogenéticos, sendo poucas as pesquisas geológicas, geoquímicas e geofísicas com enfoque exploratório. Por esse motivo a presente pesquisa, buscou estabelecer uma correlação entre os maiores valores de SM com teores elevados de EGP, propondo assim, essa ferramenta como um indicador para a exploração mineral na PIP.

## 1.1 LOCALIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO

A área de estudo da presente pesquisa concentra-se em todo o estado do Paraná (Fig. 1 A) onde os dados de SM de amostras de solo foram obtidos por Licht

& Plawiak (2005) e cedidos à pesquisa para a caracterização e teste da eficácia do equipamento portátil KT-5 utilizado na pesquisa. Além disso, dados de SM também foram coletados ao longo de sete furos de sondagens distribuídos em uma secção de orientação SW-NE, abrangendo todo o Grupo Serra Geral no estado (Fig. 1 B).

Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo: (A) Mapa Geológico do Estado do Paraná (MINEROPAR, 2006) indicando os pontos de coleta das amostras de solo; (B) Localização dos sete furos de sondagem dispostos ao longo do estado do Paraná, de onde foram realizadas as medições de SM.



Fonte: modificado de Gomes et al. (2018).

## 1.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

Terrenos pré-cambrianos afloram nas regiões sudeste e nordeste do estado do Paraná. Compreendem terrenos granítico-gnáissicos circundados por cinturões de dobramentos, formados durante o final do Neoproterozóico e Paleozóico Inferior (Zalán et al., 1987; Cordani et al., 2009). De modo geral, as rochas metamórficas de alto grau estão concentradas na região sudeste do estado, enquanto as rochas metamórficas de baixo grau predominam no nordeste (Figura 1). Esses litotipos formam a base da Bacia do Paraná e possuem uma arquitetura crustal complexa (Cordani et al., 1984; Zalán et al., 1987; Soares, 1991). Investigações de

suscetibilidade magnética em amostras de solo nesta área indicam valores muito baixos de suscetibilidade magnética (com valores médios de  $75 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; Silva et al., 2010).

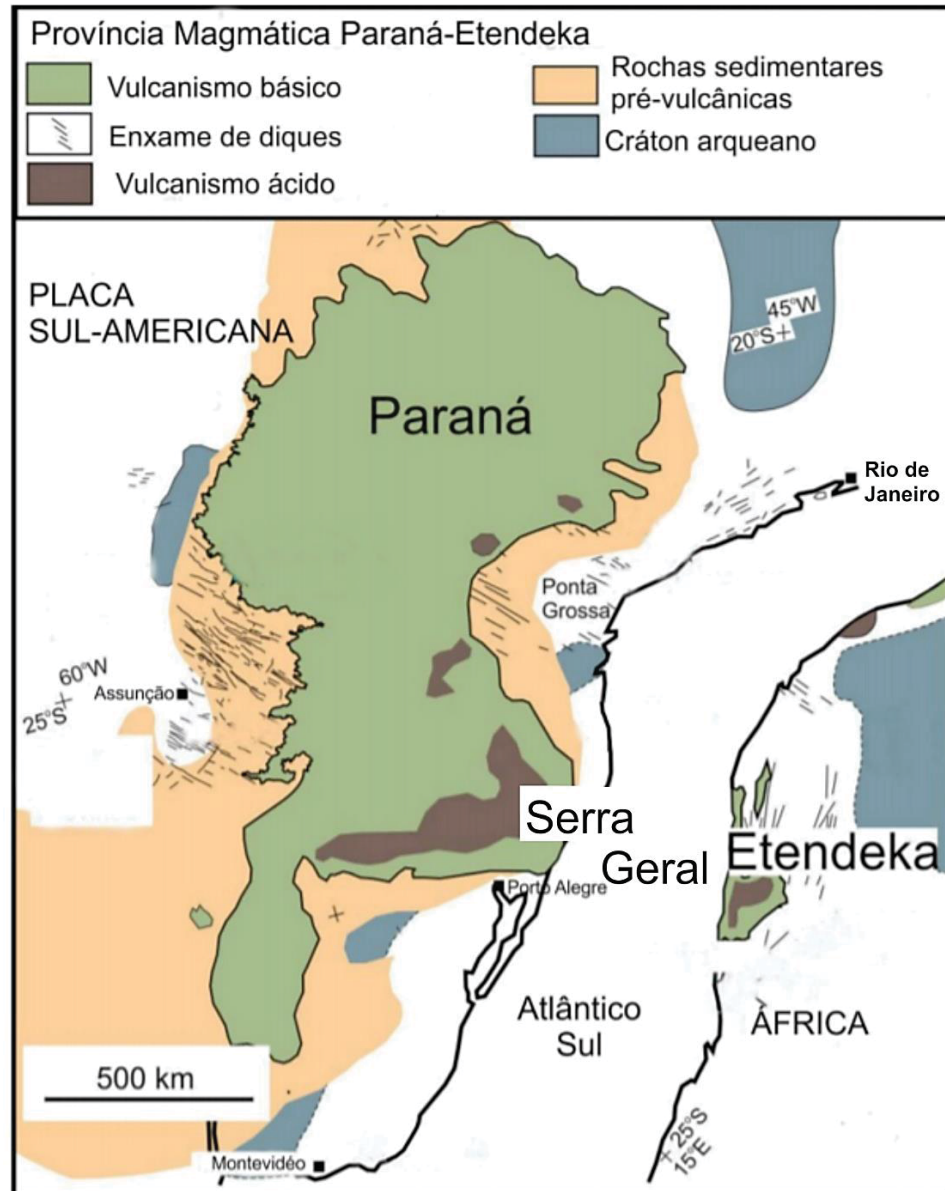
Os processos sedimentares que formam a Bacia do Paraná iniciaram-se no Ordoviciano Superior, estendendo-se até o Cretáceo Superior (Figura 1) (Milani et al., 2007). Abrange uma área de 1,5 milhão de  $\text{km}^2$ , ocupando principalmente partes do sul do Brasil e partes do Paraguai, Argentina e Uruguai (Bortoluzzi et al., 1987). A Bacia do Paraná compreende a superposição de leitos depositados em seis sequências deposicionais principais (Milani et al., 1997): Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Triássico Inferior), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Jurássico Inferior-Cretático Inferior) e Bauru (Cretático Inferior). No geral, cada uma dessas sequências registra processos sedimentares sob diferentes ambientes deposicionais, gradando desde ambientes exclusivamente marinhos até ambientes costeiros-deltaicos e eólicos (Milani et al., 1997; Milani et al., 2007).

Essas supersequências são caracterizadas por uma variedade de litotipos, como conglomerados, diamictitos, ritmitos, carbonatos, folhelhos betuminosos e carbonatos (Almeida & Melo, 1981). Os valores de SM em amostras de solo provenientes de rochas pertencentes à Bacia do Paraná são relativamente baixos, inferiores a  $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  (Silva et al., 2010).

As rochas vulcânicas da Província Ígnea do Paraná (PIP) cobrem os sedimentos do Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná (Figura 1). De acordo com Piccirillo & Melfi (1988), esta província é caracterizada como do tipo LIP (Large Igneous Province) de idade eocretácea. Seus derrames compreendem uma grande área de cerca de 1,2 milhões de quilômetros quadrados abrangendo boa parte do centro sul do Brasil (PR, SC, RS, SP, MG, MS, GO E MG), chegando também a cobrir grandes áreas no Paraguai, Argentina e Uruguai. Possui uma extensão no sudoeste do continente africano, Namíbia, onde, juntamente com a porção na América do Sul, formam a Província Magmática Paraná-Etendeka (PMPE) (Figura 2), o que a coloca como a segunda maior província vulcânica continental do mundo, atrás apenas dos

*Trapps* siberianos, que cobrem em média 2,5 milhões de quilômetros quadrados (Fedorenko et al., 1996).

Figura 2 - Província Ígnea Paraná-Etendeka durante a fase inicial de abertura do Oceano Atlântico.



Fonte: Sarmento (2017).

O volume de lavas extravasados é estimado em cerca de 917.000 km<sup>2</sup> atingindo espessura média de 650 metros (Almeida 1986; Marques & Ernesto, 2004; Wildner et al., 2006), podendo chegar próximo a 1.755 metros no depocentro da Bacia do

Paraná. Associados a estes grandes volumes de derrames, a província apresenta um considerável volume de magmatismo intrusivo. Estes são observados em soleiras e diques encaixados em rochas sedimentares de idade paleozoica da Bacia do Paraná (Bellieni et al., 1984). Há um predomínio de basaltos toleíticos (>70%). As rochas vulcânicas ácidas apresentam-se em menor quantidade (2.5%), entretanto, um volume considerável se comparado a outras províncias CFB (Continental Flood Basalt).

Um intenso vulcanismo ocorreu durante o Cretáceo Inferior, preenchendo a Bacia do Paraná, culminando com o estabelecimento de um enxame de diques expostos nas bordas da Bacia. Dentre estes, destacam-se os enxames associados ao Arco de Ponta Grossa. Os diques relacionados possuem grande espessura e de grandes extensões, com direção preferencialmente NW (Bellieni et al., 1984; Raposo & Ernesto, 1995).

### **Grupo Serra Geral**

As rochas vulcânicas e subvulcânicas geradas durante o magmatismo da PIP, são conhecidas como Grupo Serra Geral (Figura 3). Esta unidade geológica vem despertando grande interesse tanto na comunidade científica como de modo geral, devido sua larga extensão (em torno de 1.000.000 Km<sup>2</sup>) e por ser repositório de jazidas de geodos de ametistas de classe mundial. Além disso, possui uma grande variação litológica e por possuir um grande potencial de bens minerais (ouro, elementos do grupo da platina e cobre) a serem descobertos (Hartmann, 2014).

Na Bacia do Paraná, este grupo vulcânico localiza-se próximo ao seu topo, coberto apenas pelo Grupo Bauru constituído por rochas sedimentares e em menor proporção, rochas vulcânicas alcalinas. Estima-se que sua espessura total, antes dos processos erosivos atuarem, era de 5.000 metros próximos à costa atlântica e 3.000 metros no interior do continente (Hartmann, 2014).

De acordo com Mariani et al. (2013) postula-se um grande volume de rochas basálticas intrusivas na crosta, sob este grupo vulcânico. A quantidade pode ser bastante expressiva destes sills basálticos, intrusivos em rochas sedimentares da



## Tipos de derrames

De acordo com Waichel et al. (2006) a grande maioria dos derrames basálticos da PIP são classificadas como de morfologia *pahoehoe*, geralmente com estrutura de crosta superior e inferior amigdaloidais e um núcleo maciço. Embora em menores quantidades, também há registros de lavas com morfologia *A'a*, como registraram Waichel et al. (2006) e Waichel et al. (2007), que identificaram no oeste do Paraná, nas regiões de Toledo, Rio Quitéria, Ponte Queimada, Matelândia e Cascavel, derrames *pahoehoe* e *A'a*, com predominância dos tipos *pahoehoe* simples e compostos.

Os derrames *pahoehoe* identificados pelo autor supracitado geralmente apresentam crostas superiores e núcleos maciços bem delimitados. Estes variam de 40-70 m nas porções proximais, 20-30 m de espessura nas porções centrais, com o predomínio de *pahoehoe* do tipo simples, e 5 m de espessura nas porções distais, sendo do tipo composto com lobos pouco espessos (< 2 m).

Dutra (2009) identificou na região de Salto Segredo um derrame descrito como *pahoehoe* inflado. Sua espessura chegava até cerca de 40 m e estava associado a brechas e peperitos. Ferreira (2011) identificou em Salto do Lontra derrames *pahoehoe* com até 50 m de espessura associados a pegmatitos básicos.

Lima et al. (2012) identificaram na região da Sinclinal de Torres, Rio Grande do Sul, três episódios vulcânicos: (1) espessos derrames (ponded) *pahoehoe*; (2) derrames tabulares, menos espessos que os primeiros e (3) derrames *A'a*. Já Rossetti et al. (2014) propôs apenas duas unidades, sendo elas: (1) campos de lavas *pahoehoe* e (2) derrames *rubbly* simples, com núcleo maciço e topo brechado.

Na PIP os derrames basálticos *pahoehoe* possuem espessura da ordem de 10-80 m, com extensão atingindo cerca de 100 km. De acordo com Hartmann (2014), essa grande extensão só pode ser alcançada se houver túneis formados no interior do derrame. O isolamento térmico fornecido pela crosta superior e inferior destes derrames favorece o deslocamento da lava em seu interior, sem a perda desse calor.

Por não possuírem esse conduto interno bem desenvolvido e um completo isolamento térmico, as lavas A'a alcançam extensões menores (10-20 Km).

### **Geração do Grupo Serra Geral**

De acordo com Marsh (2013), diferentes processos geraram as lavas basálticas e riodacíticas. Através de fusão parcial do manto astenosférico e litosférico, o magma basáltico ascendeu e alojou-se na base da crosta, formando câmaras magmáticas, até atingirem a superfície. Durante este processo, vários foram os mecanismos que influenciaram a composição dos diferentes magmas que chegaram até a superfície da crosta.

Dados isotópicos de Os (Rocha-Júnior et al., 2012) indicam um predomínio do manto astenosférico como fonte para os magmas de origem basálticas. Com base nisto, o autor sugere a presença de uma pluma de manto profundo sob a litosfera, que, mediante fusão, teria originado os magmas. De acordo com este autor, o superaquecimento da litosfera sob o supercontinente Gondwana, o que poderia ter ocasionado a fusão parcial do manto, parece pouco provável.

As camadas de riodacitos são geralmente extensas (50-100 km), homogêneas e estrutura interna maciça. Deste modo, são interpretados como sendo também derrames de lava. Sua origem é entendida como associada ao fracionamento de líquidos basálticos dentro de câmaras magmáticas na crosta, tendo posteriormente, ascendido à superfície (Hartmann, 2014).

De acordo com este autor, os basaltos com morfologia pahoehoe na Província Ígnea do Paraná possui espessura de 10-80 m e extensão de até 100 km. Deste modo, o Grupo Serra Geral apresenta um conjunto de mais de 100 derrames em cada seção, sendo cada um deles, característico de um campo de lavas.

A formação do Grupo Serra Geral ocorreu pela associação de diferentes eventos complexos. Hartmann (2014) descreve alguns destes, como por exemplo: magmático (M), três eventos hidrotermais (H1, H2 e H3), grandes falhamentos (F). Destes, o que está associado a gênese de depósitos de Au-EGP-Cu é o evento P.

Os estudos relacionados a tipologia geoquímica das rochas da PIP e suas

variações geográficas não são recentes. Alguns pesquisadores já sugeriram tipologia geoquímica desde o século passado (Guimarães, 1933; Leinz, 1949; Rüegg, 1969, 1975, 1976). Utilizando como base a variação nos teores de  $\text{TiO}_2$ , Bellieni et al. (1984) e Mantovani et al. (1985), propuseram uma classificação voltada inicialmente para rochas basálticas, classificando-as em baixo  $\text{TiO}_2$  (<2%  $\text{TiO}_2$ ) e alto  $\text{TiO}_2$  (>2%  $\text{TiO}_2$ ). De acordo com esses autores, as rochas que apresentam baixo teor de  $\text{TiO}_2$  predominam na porção sul da província, enquanto que as rochas com alto teor, seriam mais abundantes ao norte. Outros autores conseguiram apontar variações geoquímicas regionais, com base em amostras de poços profundos, propondo, deste modo, uma classificação estratigráfica para a província (Piccirillo & Melfi, 1988; Peate et al., 1992). Peate et al (1992), sugeriu a existência de seis magmas-tipo basálticos, a saber: Esmeralda, Gramado, Ribeira, Parapanema, Pitanga e Urubici e dois magmas-tipos ácidos, Palmas e Chapecó. Para essa divisão, levou em consideração a abundância de óxidos e elementos traços isolados  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (total), Sr, Ba, Zr, e a razão entre alguns deles como Ti/Zr, Ti/Y, Zr/Y, Sr/Y e Ba/Y. Muitos autores têm utilizado esta classificação desde então.

Nos últimos anos, algumas limitações para a classificação de Peate (1992) foram discutidas, principalmente levando-se em consideração a utilização de grandes bancos de dados. O autor não fez uso de critérios estatísticos para a delimitação dos campos de classificação, nem foi utilizado um padrão natural de distribuição das populações, como por exemplo, o próprio valor de 2% usado para distinguir populações de baixo e alto titânio (Gomes et al., 2018). Licht e Arioli (2012) salientam ainda que, muitos intervalos usados para distinguir magmas-tipo se sobrepõem, levando a ambiguidades durante a classificação de amostras.

Neste contexto, com um banco de dados maior, composto pelas análises geoquímicas de 4257 amostras, produzidas por trabalhos realizados por dezenas de pesquisadores, ao longo dos anos na província, Licht e Arioli (2012) realizaram um detalhamento estatístico que permitiu chegar identificar a existência de múltiplas subpopulações para os 19 elementos investigados. Os autores sugeriram que essa polimodalidade reflete a complexidade dos processos geológicos e geoquímicos que

se relacionam à gênese da PIP.

Com base neste estudo, Licht (2018) apresentou uma nova proposta para a classificação baseada na combinação de quebras naturais nas curvas de distribuição dos teores de SiO<sub>2</sub> (62,02%), Zr (522,15 µg/g), TiO<sub>2</sub> (2,85%) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,413%), o que resultou na criação de 16 tipos geoquímicos-estatísticos para as rochas da província. Segundo este autor, o Tipo 1 (LSi-LZr-LTi-LP, sendo L = baixo e H = alto) e o Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) são os tipos geoquímicos de baixa sílica mais abundantes (basaltos e basaltos andesíticos). As rochas do Tipo 2 (LSi-LZr-LTi-HP) e Tipo 3 (LSi-L Zr-HTi-LP) estão moderadamente presentes intercaladas aos tipos de baixa sílica, representando respectivamente 1,94 % e 3,85% das amostras do banco de dados utilizados pelo autor. Com base em critérios como a localização geográfica e a posição estratigráfica, o autor ainda subdividiu o Tipo 1 em dois subtipos: Tipo 1 Sul (1 S) e Tipo 1 Centro-Norte (1 C-N). Esses subtipos diferem principalmente em relação a afinidades geoquímicas. O Tipo 1 S tem teores maiores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e Ba. Já o Tipo 1 C-N possui teores maiores de TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (total), MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, Cr, Ni, Sr e Zr.

### 1.3 HIPÓTESES E OBJETIVOS

A principal hipótese da pesquisa é que os elevados valores de susceptibilidade magnética estariam acompanhados de concentrações anômalas de Elementos do Grupo da Platina (EGP).

Secundariamente foi sugerida a hipótese de que a susceptibilidade magnética seria uma ferramenta eficaz na caracterização de solos e derrames basálticos da PIP no estado do Paraná.

Para testar essas hipóteses, alguns objetivos foram traçados, como descritos a seguir:

1. Caracterizar os solos de diferentes litotipos ao longo do estado do Paraná, com a SM. Com isso, secundariamente:
  - a) Verificar a eficácia do equipamento portátil KT-5 na aquisição de dados *in*

*situ*, comparando os dados obtidos com esse equipamento aos obtidos nas mesmas amostras em laboratório, utilizando um equipamento de alta precisão e correção de massa;

b) Identificar a existência de subpopulações de SM nos solos, ao longo de todo o estado do Paraná.

2. Estabelecer associação entre a alta susceptibilidade magnética de derrames basálticos com enriquecimento em EGP, e propor a susceptibilidade magnética como técnica exploratória viável para estes elementos na PIP. Com base nisso, secundariamente:

a) Caracterizar os derrames basálticos com base na susceptibilidade magnética e comparar com os tipos geoquímicos propostos para a PIP por Licht (2018);

b) Compreender as relações existentes entre a SM e as variações químicas dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , S e EGP.

### 1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em quatro capítulos. O Capítulo 1 é introdutório, abordando a área onde ocorreu a pesquisa, sua contextualização geológica, bem como as problemáticas envolvidas. Traz também as hipóteses formuladas e objetivos que nortearam o trabalho. O Capítulo 2 traz uma breve revisão teórica apresentando o modo de ocorrência e o comportamento dos minerais magnéticos nos diferentes litotipos, bem como o histórico, as características físico-químicas dos Elementos do Grupo da Platina, suas associações com minerais e modo de ocorrência. O Capítulo 3 aborda técnicas e procedimentos adotados para a obtenção dos dados de SM com os equipamentos portáteis KT-5 e KT-10, e também o Bartington MS, em laboratório, e o tratamento aplicado. Além disso, descreve a fundamentação do uso do MEV e EDS, utilizados para caracterização das magnetitas e titanomagnetitas.

O Capítulo 4 traz o resultado dos métodos e procedimentos adotados, em dois artigos científicos. O Artigo 1 "*Validation of the use of portable equipment in the*

*magnetic characterization of soils, State of Paraná, Brazil*” discute a validação do uso de equipamentos portáteis na aquisição de dados de SM em amostras de solos, comparando os resultados obtidos com o equipamento portátil KT-5 com resultados obtidos nas mesmas amostras, em um equipamento de mais alta precisão, em laboratório (Bartington MS). Além disso, o artigo propõe um mapa de susceptibilidade magnética para o estado do Paraná. O Artigo 2 intitulado “*Susceptibilidade Magnética, quimioestratigrafia e ocorrência de EPG nos fluxos basálticos da Província Ígnea do Paraná, Estado do Paraná, Sul do Brasil*”, traz resultados de SM magnéticas obtidos com um equipamento portátil mais moderno (KT-10) em amostras de basaltos da PIP. Estes resultados possibilitaram uma caracterização da SM para os diferentes tipos geoquímicos propostos por Licht (2018) além de discutir a relação entre a ocorrência de EGP e valores elevados de SM. Por fim, através de comparações com dados geoquímicos, como por exemplo, teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ , indica quais tipos geoquímicos possuem concentrações mais elevadas de Pt e Pl. Por último, o Capítulo 5 sumariza os resultados da pesquisa, trazendo as considerações finais.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA**

A susceptibilidade magnética (SM) de uma rocha relaciona-se de modo direto a quantidade, tamanho dos grãos e o modo como os minerais ferrimagnéticos estão dispostos no arcabouço desta rocha. Estes minerais são responsáveis pela intensidade e estabilidade da SM ao longo do tempo e sua estabilidade é controlada pelas condições físico-químicas.

De modo geral, as propriedades magnéticas de uma rocha estão condicionadas a partição do Fe entre os minerais óxidos de ferro e titânio, fortemente magnéticos, e as fases fracamente magnéticas, como os silicatos. A composição química, o estado de oxidação e mesmo fatores petrogenéticos, controlam essa partição do ferro (Clark, 1999).

Dentre os minerais ferrimagnéticos, os óxidos de ferro e titânio são os mais

importantes. Suas estruturas cristalinas são constituídas por uma rede de íons de oxigênio, cujos interstícios são ocupados, de forma regular, por íons de ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), íons de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e titânio ( $\text{Ti}^{4+}$ ). A proporção relativa desses três íons determina as propriedades ferromagnéticas do mineral. De acordo com Grant & West (1965) dentre os minerais ferrimagnéticos, apenas a maghemita, franklinita, magnetita e a pirrotita possuem respostas de susceptibilidade magnética suficientemente elevada a ponto de produzirem anomalias detectáveis durante os trabalhos de prospecção. Entretanto, os que mais contribuem significativamente para a magnetização de rochas são a maghemita, a franklinita e a magnetita.

De acordo com Dunlop & Özdemir (1997) a magnetita é o mineral magnético mais importante da natureza, podendo ser encontrada em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas de alto e baixo grau. Está presente em um dos extremos da série das titanomagnetitas (quando  $x = 0$ ), com fórmula química  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo dois íons de  $\text{Fe}^{3+}$  e um íon de  $\text{Fe}^{2+}$ . Sua estrutura é espinélio inversa que forma uma rede cúbica de face centrada. De acordo com Dunlop & Özdemir (1997), a célula unitária é formada por um conjunto de quatro unidades, sendo que, cada célula é constituída por sítios tetraédricos A, onde se encontram oito íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ligando-se a mais quatro íon de oxigênio cada, e octaédricos B onde se encontram dezesseis íons de ferro (8  $\text{Fe}^{2+}$  e 8  $\text{Fe}^{3+}$ ), ligando-se a mais seis íons de oxigênio cada.

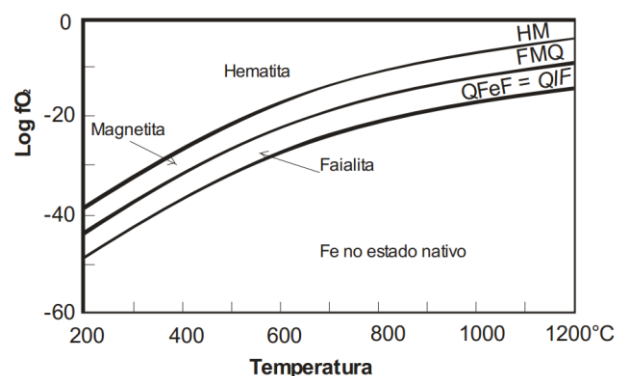
Sua temperatura de Curie é da ordem de  $580^\circ\text{C}$  e magnetização de saturação de  $480\text{kA/m}$ . Abaixo dos  $120\text{K}$ , chamada de transição de Verwey, há um rearranjo dos íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e a rede é ligeiramente distorcida de uma simetria cúbica para monoclinica.

Os minerais magnéticos formadores de rochas mais comuns, são geralmente representados dentro de três sistemas químicos: a)  $\text{FeO-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; b) sulfetos:  $\text{Fe-Ni-S}$ ; e c) ligas metálicas:  $\text{Fe-Ni-Co}$  (Haggerty, 1979). Outros de igual modo importante são os oxi-hidróxidos de ferro, como goethita e lepidocrocita. Entre os componentes de cada sistema, podem ocorrer as soluções sólidas, refletindo nas propriedades magnéticas dos minerais que são condicionadas ao grau de solubilidade do sólido. De acordo com Haggerty (1979), as composições dos minerais individuais

são controladas por fatores como a temperatura inicial, a própria composição química da rocha, pela presença do solvus ao longo da solução sólida e pela fugacidade de oxigênio ( $fO_2$ ) e enxofre ( $fS_2$ ).

Clark (1999) menciona que a  $fO_2$  é um dos principais parâmetros físicos relacionado a formação de minerais magnéticos. Trata-se de uma variável termodinâmica, medida em unidade de pressão e definida como atividade química do oxigênio (Clark, 1999). É possível obter o controle desta em laboratório e caracterizá-la a partir de uma assembleia mineral. Com este parâmetro, é possível saber o grau de oxidação do ferro (Frost, 1991) (Figura 4). No núcleo da Terra, onde as condições de fugacidade de oxigênio são baixas, o Fe é encontrado em forma de metal. Já em sistemas com alta fugacidade de oxigênio e portadores de sílica, o Fe pode ser encontrado como cátion divalente, presente principalmente na estrutura de silicatos, como mostra a reação:  $SiO_2$  (quartzo) +  $2FeO$  (ferro) +  $O_2 = Fe_2SiO_4$  (faialita) – Tampão (QFeF=Q/F). Quando o nível de fugacidade é bastante elevado, o Fe é encontrado em sua forma divalente (ferroso) e trivalente (férico), sendo incorporado principalmente na magnetita, conforme a reação:  $3Fe_2SiO_4$  (faialita) +  $O_2 = 2Fe_3O_4$  (magnetita) +  $3SiO_2$  (quartzo) – Tampão (FMQ). Em fugacidade extremamente alta, o Fe torna-se férrico, sendo encontrado na hematita, como mostra a reação:  $4Fe_3O_4$  (magnetita) +  $O_2 = Fe_2O_3$  (hematita) – Tampão (HM).

Figura 4 - Diagrama Log  $fO_2$  – Temperatura. Apresentação da estabilidade de diferentes fases minerais que contém Fe relacionada com seus diferentes estados de oxidação, no sistema Fe-Si-O. HM (hematita tampão); FMQ (faialita, magnetita e quartzo); QFeF (quartzo, ferro e faialita); QIF (quartzo, ulvoespínélio, ilmenita e faialita).



Fonte: modificado de Frost, 1991.

Os óxidos de Fe e Ti ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) podem formar diversas associações minerais de acordo com a intensidade de oxidação. Cristais de titanomagnetita primária podem apresentar diferentes feições texturais, principalmente relacionados a maneira que se apresentam os intercrescimentos entre magnetita e ilmenita (Nascimento, 2006).

A série das titanomagnetitas apresenta composição química cuja fórmula é:  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ , onde  $x$  varia de 0.0 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetita) a 1.0 ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , ulvospinélio). Com o aumento de  $x$ , os íons de  $\text{Ti}^{4+}$  substituem um íon de  $\text{Fe}^{3+}$  e um outro íon de  $\text{Fe}^{3+}$  se transforma em  $\text{Fe}^{2+}$ . Os íons de titânio enfraquecem o acoplamento dos íons de ferro, fazendo com que a temperatura de Curie diminua quase linearmente com o valor de  $x$ . O aumento de titânio também influencia na transição de Verwey, que não pode ser observada para valores de  $x > 0.1$  (Zaffani, 2013).

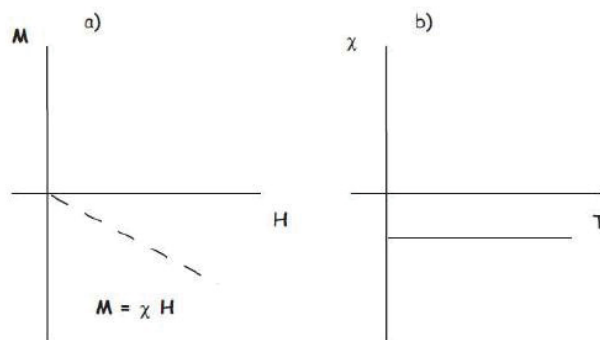
Quando a titanomagnetita é submetida a condições de intemperismo ou a alterações hidrotermais a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$ , pode ocorrer a formação de espinélio com deficiência em cátions. Um exemplo pode ser observado na oxidação da magnetita, produzindo maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), cuja composição química é semelhante à da hematita, porém, preserva a estrutura do espinélio. De acordo com Butler (1992), durante o processo de oxidação da magnetita, ocorre uma substituição de  $2/3$  do  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$ , levando à remoção do  $1/3$  restante do  $\text{Fe}^{2+}$ . Como resultado, há uma queda na magnetização de saturação de  $4,8 \times 10^5 \text{ A/m}$  (magnetita) para  $4,2 \times 10^5 \text{ A/m}$  (maghemita). Geralmente a maghemita é metaestável e sua estrutura muda irreversivelmente para uma estrutura hexagonal a temperaturas de  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ .

### 2.1.1 DIAMAGNETISMO

O diamagnetismo é uma propriedade encontrada em todos os minerais. Mediante a aplicação de um campo em um determinado mineral, ocorrerá uma alteração no movimento orbital dos elétrons que resultará em uma pequena magnetização, que é proporcional e contrária ao campo aplicado. Basta remover o campo indutor e a magnetização volta a ser nula (Tauxe, 2005). Os minerais

diamagnéticos possuem SM menor que zero ( $\chi < 0$ ), não variando com a temperatura (Figura 5). Ocorrem geralmente em minerais onde todas as camadas de elétrons nos átomos são preenchidas, como por exemplo, nos sólidos. O quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) é um bom exemplo de mineral diamagnético com susceptibilidade magnética de aproximadamente  $0,8 \times 10^{-7}$  SI.

Figura 5 - a) Magnetização  $M$  em função de um campo  $H$ . Nota-se que a SM assume um valor constante e negativo; b) Suscetibilidade  $\chi$  em função da temperatura  $T$ . Observa-se que  $\chi$  independe da temperatura.



Fonte: Tauxe (2005).

### 2.1.2 PARAMAGNETISMO

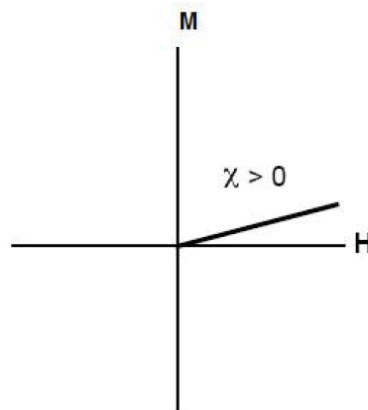
O paramagnetismo ocorre quando os átomos possuem momento magnético resultante, causado pelos spins desemparelhados que agem como dipolos magnéticos. Esse movimento orbital dos elétrons gera uma contribuição diamagnética, enquanto que o spin gera uma contribuição paramagnética (Kearey et al., 2009). Se a temperatura for acima de zero absoluto, há uma vibração na rede cristalina causada pela energia térmica, fazendo com que os momentos magnéticos oscilem rapidamente e tenham direção aleatória.

Mediante a aplicação de um campo magnético, a força aplicada faz com que os momentos magnéticos se alinhem na mesma direção que o campo induzido, gerando uma competição entre a energia aplicada e a energia térmica. Mesmo em temperatura ambiente a magnetização resultante é pequena, pois a energia térmica

ainda supera a energia aplicada.

De acordo com Butler (1992), a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é positiva, sendo maior que a dos materiais diamagnéticos (duas ordens de grandeza a mais), entretanto, ainda considerada pequena (Figura 6). Semelhante ao que ocorre com os materiais diamagnéticos, nos materiais paramagnéticos a magnetização volta a ser nula quando o campo externo é retirado. A ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) é um exemplo de mineral paramagnético.

Figura 6 - Exemplificação de como ocorre a magnetização (M) em função de um campo (H) em materiais paramagnéticos. A susceptibilidade magnética assume um valor constante e positivo.



Fonte: Butler (1992).

### 2.1.3 FERROMAGNETISMO

Geralmente os sólidos ferromagnéticos são conhecidos por apresentarem susceptibilidade magnética muito positiva ( $\chi \gg 1$ ). A temperatura é um fator significativo na diminuição da susceptibilidade magnética nesse tipo de material, podendo ser zero quando o material atinge a temperatura de Curie (Kearey et al., 2009). Quando têm os spins desemparelhados, esses materiais contêm uma forte interação entre os dipolos magnéticos, conhecidos como “domínios magnéticos”. Quando a temperatura é aumentada, os spins se desalinham e, conseqüentemente,

sua rotação.

Nos materiais ferromagnéticos, os átomos com momentos magnéticos resultantes interagem fortemente entre si, resultando em uma magnetização mais intensa que a presente nos materiais paramagnéticos. Há neste caso, uma permanência da magnetização, mesmo após a retirada do campo externo, chamada de “magnetização remanente”. A remanência adquirida próxima ao tempo de formação da rocha é chamada de magnetização primária. Já se ocorrer uma magnetização posterior à sua formação, chamamos de magnetização secundária (Kearey et al., 2009). As rochas ígneas possuem normalmente uma magnetização remanescente natural, quando ocorre o resfriamento de minerais magnéticos, abaixo da temperatura de Curie. Quando a rocha esfria e passa por essa temperatura de Curie, surge uma remanência. Porém, a magnetização é instável, pois a energia térmica ainda é superior a energia magnética. À medida que a temperatura diminui, a energia magnética se torna mais forte que a energia térmica, até que o sistema atinja uma temperatura baixa o suficiente para formar a “temperatura de bloqueio”, que é quando a temperatura remanente é bloqueada.

Ainda existe a magnetização remanente viscosa. Essa ocorre quando há uma ação contínua de um campo magnético ambiente, como o campo geomagnético. Essa magnetização tende a ter maior efeito sobre os grãos de mais baixa coercitividade em uma rocha, que tentem, ao longo do tempo, a perderem a magnetização original e assumir a magnetização influenciada pelo campo atual.

Outro tipo de magnetização é a magnetização remanente isotérmica. Ocorre quando há uma aplicação de um campo magnético sob uma temperatura constante. Geralmente ocorre de forma induzida na natureza, como por exemplo, quando há a incidência de raios, que acaba destruindo a magnetização primária. Em laboratório, ela pode ser induzida por equipamentos, para a identificação de minerais magnéticos.

Dependendo da estrutura magnética dos minerais ferromagnéticos, eles podem ser classificados em: a) antiferromagnéticos: quando ocorre uma magnetização nula, resultado da disposição oposta e de mesma intensidade dos momentos magnéticos; b) ferrimagnéticos: que ocorre quando, embora sejam opostas as disposições dos

momentos magnéticos, a intensidade é diferente, resultando em uma magnetização pequena; c) ferromagnéticos: ocorre quando os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente, resultando numa forte magnetização espontânea. Na natureza são encontrados apenas minerais ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

## 2.2 ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA

Os Elementos do Grupo da Platina (EGP) são amplamente utilizados na indústria. Porém, historicamente, seu uso remonta a época da colonização espanhola na América do Sul, quando os garimpeiros associavam esse metal ao ouro extraído, por exemplo, na Colômbia. Alguns anos mais tarde, amostras desse metal foram enviadas à Inglaterra onde só então William Lewis, pesquisador, conseguiu fornecer uma descrição completa do que se tratava. Lewis propôs também um método aplicado até hoje, que consiste em precipitação da platina através da amônia, a partir da solubilização do concentrado com água-régia Frizzo (1991).

A distinção entre diferentes elementos dentro de um grupo só ocorreu em 1803 por W.H. Wollaston. O pesquisador conseguiu distinguir as propriedades do paládio e do ródio dando início a intensas pesquisas sobre esses elementos. Em 1804, outro pesquisador, S. Tennant, reconheceu o irídio e o ósmio. Por último, em 1844, K. Klaus, químico russo, conseguiu identificar o rutênio, cujo nome foi uma homenagem ao seu país de origem.

Registros de ocorrências desses elementos no Brasil datam do início do século XIX, quando um pesquisador chamado José de Sá Bittencourt Câmara, ao estudar a ocorrência de outro em uma região da Serra da Piedade, em Minas Gerais, mencionou que o ouro formava uma liga metálica com outro elemento, que, mais tarde, descobriu se tratar do paládio (Oliveira & Leonardos, 1943). Outros trabalhos pioneiros, como por exemplo, o de Eugen Hussak em 1906, abordaram a ocorrência de EGP em Minas Gerais.

Grandes depósitos mundiais ganharam notoriedade, como os associados aos “placers” de Dakovlov, na Rússia, em 1819; em Sudbury, no Canadá, em 1930; o

complexo de Bushveld, na África do Sul, em 1925; e os depósitos aluvionares do Alaska, em 1934.

### 2.2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS EGP

Os metais platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), irídio (Ir) e ósmio (Os), fazem parte de um grupo de elementos que possuem propriedades físico-químicas semelhantes, chamados de Elementos do Grupo da Platina (EGP). Normalmente ocorrem associados na natureza e pertencem ao Grupo VIII da tabela periódica, ao qual estão inclusos também os elementos ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni). Estes elementos são conhecidos por sua alta capacidade catalítica, elevada densidade e alto ponto de fusão (são refratários). São muito resistentes a maioria dos agentes corrosivos até em altas temperaturas. A Figura 7 abaixo mostra as principais propriedades destes elementos.

Figura 7 - Principais propriedades físico-químicas dos Elementos do Grupo da Platina. 1) Número Atômico, 2) Peso Atômico, 3) Valências, 4) Raio Iônico, 5) Potencial de Ionização estimado, 6) Densidade a 20 °C em g/cm<sup>3</sup>, 7) Sistema de Cristalização, 8) Ponto de Fusão em °C, 9) Ponto de Ebulição em °C, 10) Resistividade Elétrica em uohm-cm, 11) Calor Latente de Fusão em cal/g, 12) Dureza na escala de Mohs.

#### I- Propriedades físico-químicas dos elementos do grupo da platina

	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
1)	78	46	45	77	44	76
2)	195,2	106,7	102,9	193,1	101,7	190,2
3)	2-4	2-4	3-4	3-4	3-4-6-8	4-6-8
4)	0,8-0,64	0,8-0,64	0,75-0,65	0,65(4+)	0,62(4+)	0,65(4+)
5)	29-55	33-66	46-67	57	63	54
6)	21,45	12,02	12,44	22,65	12,20	22,48
7)	cúbico	cúbico	cúbico	cúbico	hexagonal	hexagonal
8)	1773,5	1554	1966	2454	2400	2700
9)	3800	2900	3700	4500	4080	5020
10)	9,83	10,0	4,51	4,9	7,1-7,6	9,5
11)	24	38,6	-	6,8	-	-
12)	4,3	4,8	6,0	6,5	6,5	7,0

Fonte: Frizzo (1991).

## 2.2.2 MINERALOGIA DOS EGP

É muito rara a ocorrência de EGP de forma individualizada, pura. Na natureza são comumente encontrados de forma associada, constituindo uma enorme variedade de minerais. São, deste modo, divididos em dois grupos:

I – Ligas entre si e compostos intermetálicos com Fe, Ni, Cu, Co, Sn, e Au.

II – Compostos com S, As, Sb, Te, Bi.

Deste primeiro grupo, podem ser citadas as ligas platinirídio e osmirídio, a cuproplatina, a ferroplatina, polyxeno e estanopaladinita. Do segundo temos a esperrilita, geversita, monchefta, hollingswortita, laurita e etc. Em 1976, L. J. Cabri apresentou um glossário com 74 minerais de EPG, porém, outros 65 ainda sem denominação ou não completamente caracterizados não foram incluídos (Frizzo, 1991). Milliotti (1978) trouxe uma tabela detalhada sobre as propriedades físico-químicas de 67 minerais e ligas de EPG.

## 2.2.3 TIPOS DE DEPÓSITOS

De acordo com Boyle (1982), são conhecidos 14 tipos de depósitos de EPG, variando nas litologias hospedeiras, nos minerais e elementos-traço associados. Diferentes classificações foram propostas ao longo do tempo. Naldrett & Cabri (1976) trazem uma classificação baseada no ambiente tectônico. Farina (1988) utiliza o mesmo modelo dos autores anteriormente mencionados, acrescentando apenas as categorias sedimentar e metamórfica. Já Cabri (1982) traz uma proposta diferente, baseada mais na característica de dominância ou não dos EGP no depósito. Cabri & Naldrett (1984) trouxeram uma nova proposta, baseada nas características calcófilas (associação com sulfetos) e siderófilas (associação óxido/silicato), sendo mais restrita a depósitos de origem magmática. Os autores sugerem ainda que os diferentes depósitos variam muito em idade, desde o Triássico ao Arqueano. Explicam que não há uma clara correlação entre a idade da mineralização e o tipo de depósito gerado. Essa classificação, extraída de Frizzo (1991), será brevemente descrita a seguir:

## Tipos de depósitos segundo Cabri & Naldrett (1984)

### I - ASSOCIAÇÃO SULFETO

#### a) Tipo Sudbury (Sudbury):

- Geometria do depósito: sulfetos Cu-Ni disseminados, veios, maciços;
- Tipo/geometria da rocha: complexo norítico elíptico;
- Teor em PGE: < 1 ppm;
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = 0,44-53$   
 $Pt/(Pt+Pd) = 0,4-0,52$   
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) = 13-19$ ;
- Observações: astroblema;

#### b) Tipo Merensky Reef (Bushveld, Stillwater):

- Geometria do depósito: sulfetos Cu-Ni estratiformes disseminados;
- Tipo/geometria da rocha: complexo máfico-ultramáfico acamadado;
- Teor em PGE: < 4 a 22 ppm;
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = <0,3$   
 $Pt/(Pt+Pd) = <0,7-<0,14$   
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) = <12,5 \text{ 247 (Stillwater)}$ ;
- Observações: alguma distância acima da base do complexo;

#### c) Tipo Noril'sk (Noril'sk, Duluth):

- Geometria do depósito: sulfetos Cu-Ni disseminados, veios, maciços;
- Tipo/geometria da rocha: intrusiva equivalente a basalto de fundo oceânico;
- Teor em PGE: variável;
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = <0,58$   
 $Pt/(Pt+Pd) = <0,27$   
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) = <12,6$ ;
- Observações: rifteamento intracontinental;

#### d) Tipo Pechenga (Pechenga, Lynn Lake):

- Geometria do depósito: sulfetos Cu-Ni disseminados, veios;
- Tipo/geometria da rocha: intrusivas toleíticas;
- Teor em PGE: < 1 ppm;

- Razões:  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0,35$   
 $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Pd}) = 0,55$   
 $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}) = -$
  - Observações: atividade magmática precoce em "greenstone";
  - e) Tipo Kambalda (Kambalda, Marbridge):
  - Geometria do depósito: sulfetos Fe-Ni disseminados, veios;
  - Tipo/geometria da rocha: lavas komatíticas e intrusivas;
  - Teor em PGE: < 0,1 a 1 ppm;
  - Razões:  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0,44-0,10$   
 $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Pd}) = 0,2-0,43$   
 $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}) = 1,76-2,96;$
  - Observações: atividade magmática precoce em "greenstone".
  - f) Tipo Platreef (Bushveld, Lac-des-Iles):
  - Geometria do depósito: sulfetos Cu-Ni disseminados, veios;
  - Tipo/geometria da rocha: complexo máfico-ultramáfico acamadado;
  - Teor em PGE: < 0,3 ppm;
  - Razões:  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0,43$   
 $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Pd}) = 0,43$   
 $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}) = 2900$  (Lac-des-Iles);
  - Observações: na base do complexo
- II - ASSOCIAÇÃO ÓXIDO/SILICATO
- a) Tipo UG2 (Bushveld, Stillwater):
  - Geometria do depósito: cromititos estratiformes;
  - Tipo/geometria da rocha: complexo máfico-ultramáfico acamadado;
  - Teor em PGE: < 7 ppm;
  - Razões:  $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ni}) = 0,33$   
 $\text{Pt}/(\text{Pt}+\text{Pd}) = 0,62$   
 $(\text{Pt}+\text{Pd})/(\text{Ru}+\text{Os}+\text{Ir}) = < 3,5;$
  - Observações: alguma distância acima da base.
  - b) Tipo Alpino e "Placers" associados (Tasmânia, Grécia, Oman):

- Geometria do depósito: cromititos podiformes;
- Tipo/geometria da rocha: dunitos e peridotitos com ortopiroxênio;
- Teor em PGE: até 0,9 ppm;
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = -$   
 $Pt/(Pt+Pd) = 0,47-0,87$   
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) = 0,14-1,12$ ;
- Observações: seqüências ofiolíticas desmembradas tectonicamente.

c) Tipo Zonado Alaska (Tulameen, Goodnews, Choco):

- Geometria do depósito: segregação em cromititos;
- Tipo/geometria da rocha: complexo zonado concêntrico;
- Teor em PGE: até 3 ppm ("placer");
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = -$   
 $Pt/(Pt+Pd) =$  muito alta;  
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) =$  alta;
- Observações: intrusos em zonas orogênicas.

d) Tipo Zonado Inagli (Inagli, Kondyor, Yubdo):

- Geometria do depósito: segregação em cromitito;
- Tipo/geometria da rocha: complexo zonado concêntrico;
- Teor em PGE: até 3 ppm ("placer");
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = -$   
 $Pt/(Pt+Pd) =$  muito alta  
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) =$  alta;
- Observações: intrusos em plataforma estável.

e) Tipo Kachkanar (Kachkanar, Guseva Gora):

- Geometria do depósito: segregação em magnetita titanífera
- Tipo/geometria da rocha: complexo werhlito-clinopiroxenito
- Teor em PGE: -
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = -$   
 $Pt/(Pt+Pd) =$  muito alta  
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) =$  alta

- Observações: intrusos em zona orogênica
- f) Tipo E Bushveld (Onverwacht, Driekop do Bushveld):
- Geometria do depósito: "pipes" ou funil
- Tipo/geometria da rocha: pegmatitos ultramáficos
- Teor em PGE: variável
- Razões:  $Cu/(Cu+Ni) = -$   
 $Pt/(Pt+Pd) = \text{muito alta}$   
 $(Pt+Pd)/(Ru+Os+Ir) = \text{alta}$
- Observações: alguma distância acima da base

#### 2.2.4 RELAÇÃO DOS EGP COM ÓXIDOS DE Fe-Ti

Normalmente os EGP associados a titanomagnetita são encontrados principalmente em maciços do tipo zonado, onde os mais conhecidos são os pertencentes aos Urais (Rússia) (Volchenko et al., 1975). Esses depósitos concentram platinóides pesados, como Pt, Ir, Os, cuja ocorrência está relacionada a minerais de solução-sólida, e em menores proporções, como componentes intermetálicos ou outros. Uma dessas associações minerais é dominada por ferroligas de Pt (polyxeno dominante), ósmio nativo, soluções sólidas de irídio, e alguns sulfetos de Os, Rh, Ir e Ru, associados parageneticamente a titanomagnetita, diopsídio e olivina, contidas em clinopiroxênios-gabros, magnetita-piroxenito e outros litotipos associados (Cabri & Naldrett, 1984).

Conforme Volchenko et al. (1975), as maiores concentrações destes elementos estão associadas às zonas frontais reativas dos corpos, compostas por minérios de alto grau disseminado. Ainda segundo este, esse depósito é composto por olivina-magnetita piroxenito, com disseminações pouco espaçadas e filetes de titanomagnetita, geralmente enriquecidos em sulfetos de Fe, Cu e Ni. Embora o paládio seja mais concentrado na fase sulfetada, a relação Pt-Pd pode variar entre 3:1 e 1:5, mas geralmente são equivalentes. O autor apresenta ainda a abundância relativa de EGP no minério:  $Pd > Pt > Os > Rh > Ir$ . A Figura 8, mostra a distribuição

da platina e paládio no minério, obtidas em frações de concentrados. É possível concluir que a maior concentração está localizada na fração sulfeto, associada aos óxidos de Fe e Ti.

Alguns trabalhos apresentam a determinação dos teores de de EGP em rochas ricas em magnetitas, como por exemplo, Raicevic & Cabri (1976) determinaram teores de 0,12 e 0,47 ppm de Pt em magnetita maciça de hornblenda piroxenito, pertencente ao Complexo Tulameen (Canadá). No Brasil, Avena Neto (1988) encontrou 1,62 ppm de Pt em magnetita piroxenito, na Fazenda Gulçari-Maracás, no estado da Bahia. Associado a sulfetos, na Bolívia, Annels et al. (1985) identificou 0,11 ppm de Pt e 0,012 a 0,049 ppm de Pd em magnetita gabro do Complexo Rincón del Tigre, correspondendo a teores de Cu de 0,09% a 1,95% em peso. Outros autores como Gottfried et al. (1990) discutiram o fracionamento de Pt e Pd associados a um dique de diabásio diferenciado na Pennsylvania (EUA). Estes autores encontraram maiores teores de Pt (9 a 21 ppb) e menores de Pd (1,4 a 10 ppb) em um ortopiroxeniocumulato (bronzita), e a relação inversa (concentrações de 2,4 a 21 ppb de Pt e 11 a 165 ppb de Pd) em ferrogabros ricos em Fe (até 18%) e cloro (até 0,44%).

Figura 8 - Distribuição da Pt e Pd nos concentrados obtidos dos depósitos relacionados aos Urais (Rússia).

Minerais	% concentrado	teor		% distribuição	
		Pd	Pt	Pd	Pt
Magnetita	15,9	0,6	0,05	0,79	0,82
Ilmenita	6,5	2,52	1,24	1,36	8,32
Sulfetos	0,8	1.280	82,5	85,09	67,86
Silicatos	76,8	2,0	0,29	12,76	23,00

Fonte: Frizzo (1991).

## 2.2.5 RELAÇÃO DE EGP COM SULFETOS

É muito comum encontrar na literatura a associação de EGP a depósitos de

sulfetos de Fe, Ni e Cu ocorrentes nas rochas máfico-ultramáficas. Isso se deve ao fato de, muito antes do início da cristalização do magma (cerca de 1.200 °C) já coexiste uma fase sulfetada (formados a temperaturas acima de 1.500 °C) imiscíveis no líquido silicático (Smirnov, 1976). De acordo com o autor, a concentração inicial de enxofre e os teores de Fe, Mg e Si, bem como a de elementos calcófilos influenciam na segregação dessa fase. Frizzo (1991) afirma que a posição de parte desse líquido sulfetado, distribuído em gotas, de forma compacta ou disseminada é considerada resultado do tempo de esfriamento e da localização dessa fase no corpo do maciço em consolidação.

A semelhança na distribuição, concentrada ou disseminada dos sulfetos foi descrita por Naldrett et al (1979) estudaram vários tipos de depósitos associados a komatiitos (Kambalda, Manitoba, Pipe) e rochas gabróicas (Sudbury, Noril'sk). Normalmente esses sulfetos situavam-se na base ou próximo à base de corpos ultramáficos ou do complexo.

Em Sudbury (Canadá), Cabri & LaFlamme (1976) registraram teores entre <0,2 e 15 ppm de Pt, <1 a 16,3 ppm de Pd, sendo possível a observação desses EGP em seção polida quando o teor desses elementos supera os 150 ppm. Watkinson & Dunning (1979) descrevem uma outra associação mineral com pirrotitapentlandita-pirita-calcopirita, mais ou menos millerita e violarita, no Complexo Lac-des-Iles (Canadá). Os PGM ocorrem mais comumente em pentlandita, como grãos anédricos discretos ou intercrescimento lamelar. Wilmshurst (1975) aponta que os EGP em rochas ultramáficas mineralizadas com sulfetos de Ni e Cu, na Austrália, ocorrem como acessórios. Os maiores valores são de 0,84 ppm de Pt e 1 ppm de Pd na faixa de dunito com sulfeto maciço; em veios com sulfetos remobilizados a concentração de Pd é consideravelmente mais alta, e Pt baixa, sugerindo a maior mobilidade do primeiro.

Um outro bom exemplo é o que ocorre no Complexo Stillwater (EUA), onde a mineralização mais importante ocorre num horizonte rico em sulfetos, associados principalmente a grãos finos disseminados e como glóbulos de vários tamanhos. Há também a ocorrência de veios intersticiais, com paragênese de pentlandita, calcopirita

e pirrotita. Em menor escala ocorre a esfalerita, galena, milerita e marcassita. Esporadicamente ocorre covelita, cobre nativo, estibinita, tetraedrita de prata, magnetita, grafita, ouro e ouro-paládio. De acordo com Conn (1979), os principais minerais do grupo da platina são braggita, vijsotskita, moncheíta e ligas Fe-Pt, e os teores atingem a 14,7 g/t de Pt + Pd, com Pt/Pd = 3,5 e 0,15% de cobre + níquel.

Hakli et al. (1976) descreve um outro depósito de grande relevância, localizado na Finlândia: Hitura. Nesse depósito, o maior enriquecimento é observado em cloritito + sulfetos maciços, com 2,2% em média de níquel + cobre, 11,6% de enxofre e 0,36 g/t de platina + paládio; conforme os autores, os EGP encontram-se dissociados dos sulfetos, e apresentam-se em concentrações elevadas restritamente nas porções marginais tectonizadas do corpo, onde os clorititos indicam movimentos de cisalhamento tardios. As relações Pt:Pd:Rh obtidas no depósito são na ordem de 32:57:11.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na presente pesquisa foram analisados e interpretados dados de susceptibilidade magnética e geoquímica compondo duas bases de dados.

A primeira base de dados foi utilizada para a verificação da relevância e a precisão dos dados de susceptibilidade magnética obtidos por equipamentos portáteis. Para isso, foram usados os dados de susceptibilidade magnética de 291 amostras de solos derivados de diferentes unidades geológicas, obtidos durante o Levantamento Geoquímico de Solos do Estado do Paraná (Licht & Plawiak, 2005), por dois métodos diferentes. Primeiramente, as medidas em amostras de solo foram obtidas pelo equipamento portátil Kappameter KT-5. Em seguida, essas mesmas amostras foram analisadas em laboratório utilizando o sistema Bartington MS2 (*Bartington Instruments LTD, Oxford, England*), com correção de massa. Estes dados foram cedidos a presente pesquisa.

A segunda base de dados foi obtida em escala regional, onde dados de susceptibilidade magnética foram obtidos em 1.561 amostras pulverizadas e de

fragmentos de rocha coletados por sete poços tubulares profundos, alinhados em uma secção de 530 km, de direção SW-NE no Estado do Paraná (Figura 1B). Estas amostras foram fornecidas pelo Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná (ITCG) e já haviam sido previamente analisadas em laboratório comercial para 60 elementos conforme especificado em Licht (2018) e Gomes et al (2018).

Os detalhes dos procedimentos adotados serão descritos nos itens subsequentes.

### 3.1 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Nas amostras de solo, como mencionado, dois métodos diferentes foram utilizados para a obtenção dos dados. O primeiro foi com o equipamento portátil Kappameter KT-5, Microkappa fabricado pela GEOFYZIKA a.s. (Czech Republic), pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Análise Geofísica (LPGA) da Universidade Federal do Paraná, cujos valores são apresentados em unidade eletromagnética volumétrica do Sistema Internacional (SI).

O Kappameter KT-5 possui um oscilador LC de 10 kHz, cuja indutividade é detectada por uma bobina de medição plana situada na face ativa do instrumento, sendo, deste modo, o componente principal do aparelho. A medição da susceptibilidade é realizada em duas etapas. A frequência do oscilador é medida por meio de medidas de indutância, com a bobina primeiramente no ar, longe da amostra, em seguida, com a bobina aplicada sobre a superfície da amostra. A partir da diferença de frequência o valor real da susceptibilidade magnética é calculado por um microcomputador nativo do equipamento, dentro do próprio aparelho, e exibido no display. Todas as leituras foram obtidas em superfícies planas, diretamente nas amostras de solo dispostas em pequenos sacos etiquetados, a fim de assegurar um bom contato com o sensor.

O tempo de leitura do aparelho é de 5 s, divididos entre a sequência ar-amostra. Em todas as amostras foram realizadas três leituras com o aparelho, de cinco segundos cada, obtendo-se ao final uma média aritmética simples. Os valores são

registrados no próprio aparelho e transferido via software, GeoView, para o computador, onde foram arquivados em planilhas utilizando o software Excel.

O segundo método consistiu na análise das mesmas amostras em laboratório para a obtenção da susceptibilidade magnética por unidade de massa ( $\chi = 10^{-8} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ). O sistema utilizado foi o Bartington MS2 (*Bartington Instruments LTD, Oxford, England*) acoplado com um sensor MS2B. Este sensor é sensível a pequenas variações nos valores de susceptibilidade, isto é, tem capacidade de identificar pequenas variações na quantidade de minerais ferrimagnéticos (Costa et al., 1999). No mesmo equipamento foi determinada a frequência dependente da susceptibilidade magnética ( $\chi_{fd}\%$ ) que é uma medida qualitativa da presença de maghemita superparamagnética. Esta determinação utiliza a relação entre os valores obtidos em baixa (0,46 KHz -  $\chi_{lf}$ ) e alta frequência (4,6 KHz -  $\chi_{hf}$ ).

Os resultados dos dois métodos foram comparados e avaliados através de retas de correlação e tabela de contingência para averiguar a significância dos dados.

Nas amostras dos sete poços tubulares profundos em escala regional, a susceptibilidade magnética foi obtida com o auxílio do susceptibilímetro de tecnologia mais avançada, modelo KT-10, fabricação *Terra Plus*, Canadá, devidamente calibrado, pertencente à Itaipu Binacional. Este aparelho utiliza um oscilador de LC kHz com uma bobina indutiva para medir a susceptibilidade magnética. O cálculo é obtido a partir da diferença de indutância entre a amostra e o ar.

O KT-10 leva em consideração as correções geométricas para determinar a verdadeira susceptibilidade magnética. A frequência do oscilador é muito sensível a desvios de temperatura. Para corrigir esses efeitos, o aparelho registra várias medições no ar, antes de medir a amostra, e novamente, mais medições no ar. Então, mediante a algoritmo avançado, corrige os impactos negativos durante a obtenção dos dados. De modo geral, estas leituras são realizadas em três etapas. Primeiramente no ar, na amostra e, em seguida, no ar novamente, totalizando 7 s (Figura 9). O espaçamento entre as medidas adotado foi de 8 m nos derrames e 20 m nas rochas sedimentares. Nos poços pertencentes a Itaipu, o espaçamento adotado foi de 10 cm.

Os dados foram salvos no próprio equipamento e transferidos via software GeoView para o computador onde foram trabalhados.

Figura 9 - Etapas de obtenção dos dados de susceptibilidade magnética de uma amostra: (A) Primeiramente a leitura é feita no ar; (B) Logo em seguida a leitura é realizada na amostra; (C) Por último, no ar novamente; (D) O resultado aparece imediatamente no sensor do aparelho.



Fonte: o autor (2019)

### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (Dedavid et al., 2007). O feixe pode então ser orientado a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem é então gerado devido à interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O detector recolhe o sinal que é usado para modular o brilho do monitor, o que permite a observação. Na maioria dos instrumentos, o filamento utilizado é o de tungstênio (W) aquecido, como fonte de elétrons. O feixe é acelerado pela alta tensão criada pelo filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas por um *spot* menor que 54nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em sinal de vídeo (Dedavid et al., 2007).

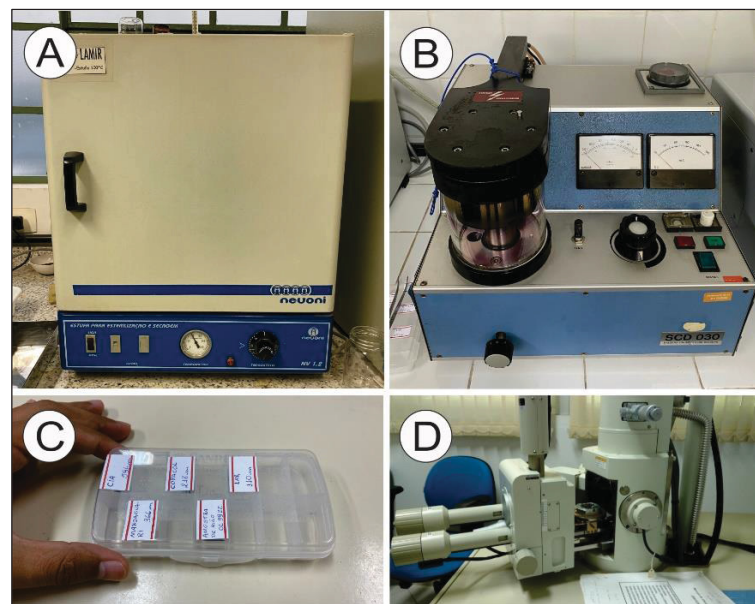
Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto a resolução espacial depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados (Dedavid et al., 2007).

O microscópio utilizado na presente pesquisa, pertence ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Foram separadas, em uma primeira etapa, 4 amostras de basaltos, coletadas pelos poços Cianorte (a 600 m de profundidade), LAR (a 120 m de profundidade), Copacol (a 224 m de profundidade) e P2 (a 124 m de profundidade), que encerravam alta SM. As amostras possuíam volume de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>. Foram inicialmente lavadas com água destilada e colocadas em placas de Petri devidamente identificadas e então conduzidas à estufa (Figura 10 A) por 48 horas a uma temperatura de 35°C. Após a retirada da estufa, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos individuais. A etapa seguinte de preparação ocorreu no Laboratório de Física da Universidade Federal do Paraná, onde às amostras foi aplicada fita adesiva dupla face de modo a fixá-las à base, uma pastilha metálica. Foram então metalizadas com ouro pelo metalizador DENTON VACUUM DESK V com auxílio do aparelho ADIXEN PASCAL 2005 SD, responsável por criar vácuo na câmara de metalização (Figura 10 B). Após metalizadas, as amostras foram devidamente embaladas e etiquetadas (Figura 10 C) e submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM – 6010LA (Figura 10 D), com o objetivo de reconhecer os aspectos texturais e feições de alterações na magnetita, bem como, identificar os tipos de EGP. A aquisição das imagens geradas pelo microscópio foi realizada através do software In Touch Scape versão 1.0.5.

As imagens adquiridas são suplementadas por análises de espectrometria por dispersão de energia (EDS). Este método consiste na resposta característica de cada

elemento químico à emissão do feixe de elétrons, capaz de retirar elétrons das camadas menos energéticas dos átomos (mais próximas ao núcleo) e fazer com que esta lacuna seja ocupada por um elétron mais energético (mais distante do núcleo). A sobra de energia no trânsito destas partículas é emitida na forma de fótons na faixa dos raios-X com comprimentos de onda específicos para cada elemento químico, possibilitando assim, a sua identificação.

Figura 10 - (A) Estufa utilizada para a secagem das amostras de basalto; (B) Metalização com ouro das amostras de basalto; (C) Separação e identificação das amostras em recipiente plástico para análises em MEV; (D) Análise em MEV no LAMIR/UFPR.



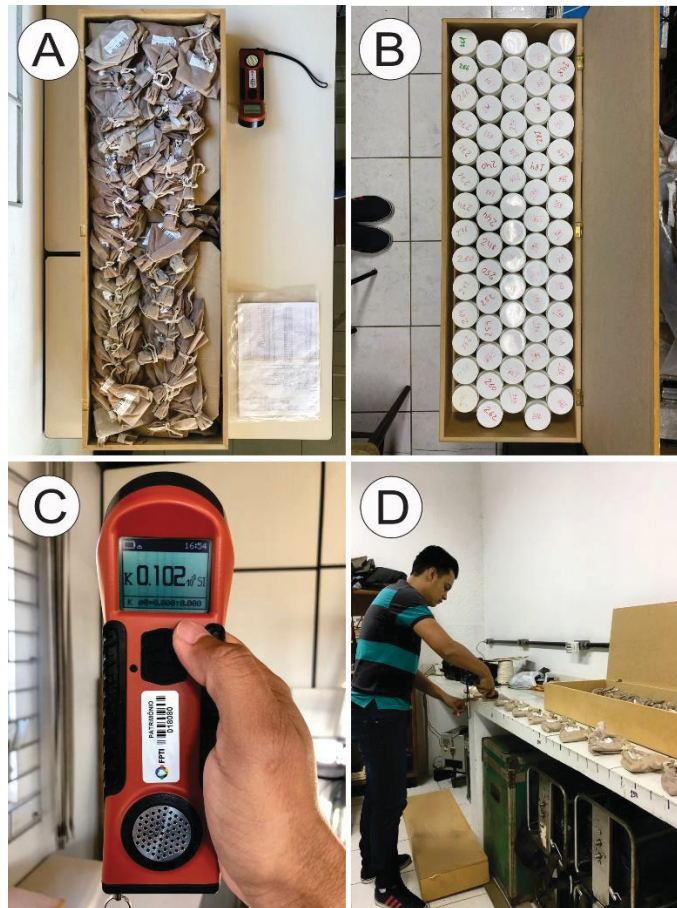
Fonte: o autor (2020).

### 3.3 SELEÇÃO DOS FUIROS DE SONDAGEM

Para a escala regional, foram selecionados sete poços com boa amostragem, abrangendo todo o Grupo Serra Geral ao longo do Estado do Paraná, distribuídos no sentido NE-SW. As caixas contendo as amostras de rochas pulverizadas (Figura 11 A) e de calha (Figura 11 B) foram transportadas da sede do ITCG e armazenadas no LPGA da Universidade Federal do Paraná, onde foram realizadas as obtenções dos dados de susceptibilidade magnética com o equipamento portátil cedido pela Itaipu

Binacional (Figura 11 C e D).

Figura 11 - Amostras e equipamentos utilizados: (A) Caixa com amostras pulverizadas de rochas em sacos plásticos, pertencente a um dos furos utilizados na pesquisa, enumerados de acordo com a profundidade; (B) Caixa com amostras de rochas em calha dispostas em potes plásticos, enumerados de acordo com a profundidade; (C) Susceptímetro portátil (KT-10) pertencente a Itaipu, utilizado na pesquisa; (D) Modo de aquisição dos dados de SM com o equipamento portátil KT-10.



Fonte: o autor (2019).

## 4 ARTIGOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados da pesquisa em forma de artigos científicos. As formatações seguem as normas das revistas pretendidas.

4.1 ARTIGO I – “Validation of the use of portable equipment in the magnetic characterization of soils, State of Paraná, Brazil.” Submetido ao Brazilian Journal of Geology (<https://doi.org/10.1590/2317-4889202220220011>).

### **Validation of the use of portable equipment in the magnetic characterization of soils, State of Paraná, Brazil.**

Hérilon da Silva Costa<sup>a</sup>, Otavio Augusto Boni Licht<sup>a</sup>, Francisco José Fonseca Ferreira<sup>a</sup>, Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos<sup>a</sup>, Antonio Carlos Saraiva da Costa<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Rua Francisco Heráclito dos Santos, 100, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CEP 81531-980 Curitiba, Paraná, Brasil

<sup>b</sup> Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Av. Colombo, 5790, 87020-260, Maringá, PR, Brasil

#### **Abstract**

Studies involving the magnetic susceptibility (MS) of rocks are becoming increasingly frequent in geological surveys, mainly in those with petrogenetic approaches and in mineral prospecting. Portable devices have become a good alternative for data acquisition because of their practicality and low cost when compared to laboratory analyses. To assess the efficiency of data acquisition with such devices, 291 soil samples were measured with a Terra Plus KT-5 portable device in the field and with a double frequency Bartington MS2B sensor, with mass correction, in the laboratory. The data obtained allowed the characterization of four distinct populations, ranging from high to very low MS values. Statistical analysis showed good correlation between measurements with mass correction in the laboratory and those made with portable devices, resulting in a correlation coefficient ( $r$ ) = 0.98. All samples obtained in the field and laboratory were utilized in this correlation. The populations identified by both means are in agreement, with subtle discrepancies, thereby demonstrating the efficiency of portable equipment for acquisition of MS data in geological studies.

**Keywords:** magnetic susceptibility, soil mapping, soil magnetic susceptibility

#### **1. Introduction**

The magnetic susceptibility (MS) of a rock measure its ability to magnetize itself through the action of an induced magnetic field. This attribute is directly related to the

characteristics of its ferromagnetic minerals. The abundance, size and distribution of such minerals in the framework of a given lithotype impact on the intensity of MS (Grant & West, 1965).

According to Clark (1999), these magnetic properties are conditioned by the partition of Fe between strongly magnetic minerals, such as Fe and Ti oxides, and phases with weaker magnetism, such as silicates and carbonates. This partition also depends on the chemical composition of the rock, on the oxidation state of Fe and on the petrogenetic conditions involved. Among ferromagnetic minerals, Fe and Ti oxides (e.g., titanomagnetite, ilmenite) are the most important. Their crystalline structures are constituted by a network of oxygen ions ( $O^{2-}$ ), ferrous iron ( $Fe^{2+}$ ), ferric iron ( $Fe^{3+}$ ) and titanium ( $Ti^{4+}$ ). The relative proportion of these three cations determines the ferromagnetic properties of the mineral. According to Grant & West (1965), among the ferromagnetic minerals, only maghemite (ideal formula  $\gamma Fe_2O_3$ ), franklinite ( $(Zn, Fe^{2+}, Mn^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{3+})_2 O_4$ ), magnetite ( $(Fe_3O_4(FeO.Fe_2O_3))$ ) and pyrrhotite ( $(Fe_{1-x}S)$ , where x indicates the number of vacancies) provide sufficiently high magnetic susceptibility responses to produce detectable anomalies during the prospecting work. Among these, franklinite and magnetite are the minerals that mostly contribute to the magnetization of rocks.

Magnetic susceptibility data have been used in several geological surveys for multiple purposes, such as petrological investigations, mineral exploration and environmental surveys (Mooney & Bleiffus, 1953; Henkel, 1976; Ishihara, 1981; Criss & Champion, 1984; Lapointe et al., 1984, 1986; Magalhães et al., 1994; Oudeika et al., 2020). Magnetic susceptibility measurements are either conducted in laboratory facilities or directly made with portable devices on outcrops, drillcores or hand samples. Laboratory analyses, however, are generally costly and demand longer operating times. Hence, some companies and researchers prefer to use portable instruments, given that they provide faster results at relatively lower costs. For this reason, comparative studies are made necessary to assess the quality of magnetic susceptibility data obtained from in situ field measurements (Kapička et al., 1997; Lecoanet et al., 1999; Nascimento, 2006).

To assess the reliability of the magnetic susceptibility data obtained by portable equipment, we compared magnetic susceptibility results determined using a portable device with data acquired in a laboratory. For this purpose, we analyzed several soil samples collected all over the state of Paraná, Brazil (Fig. 12).

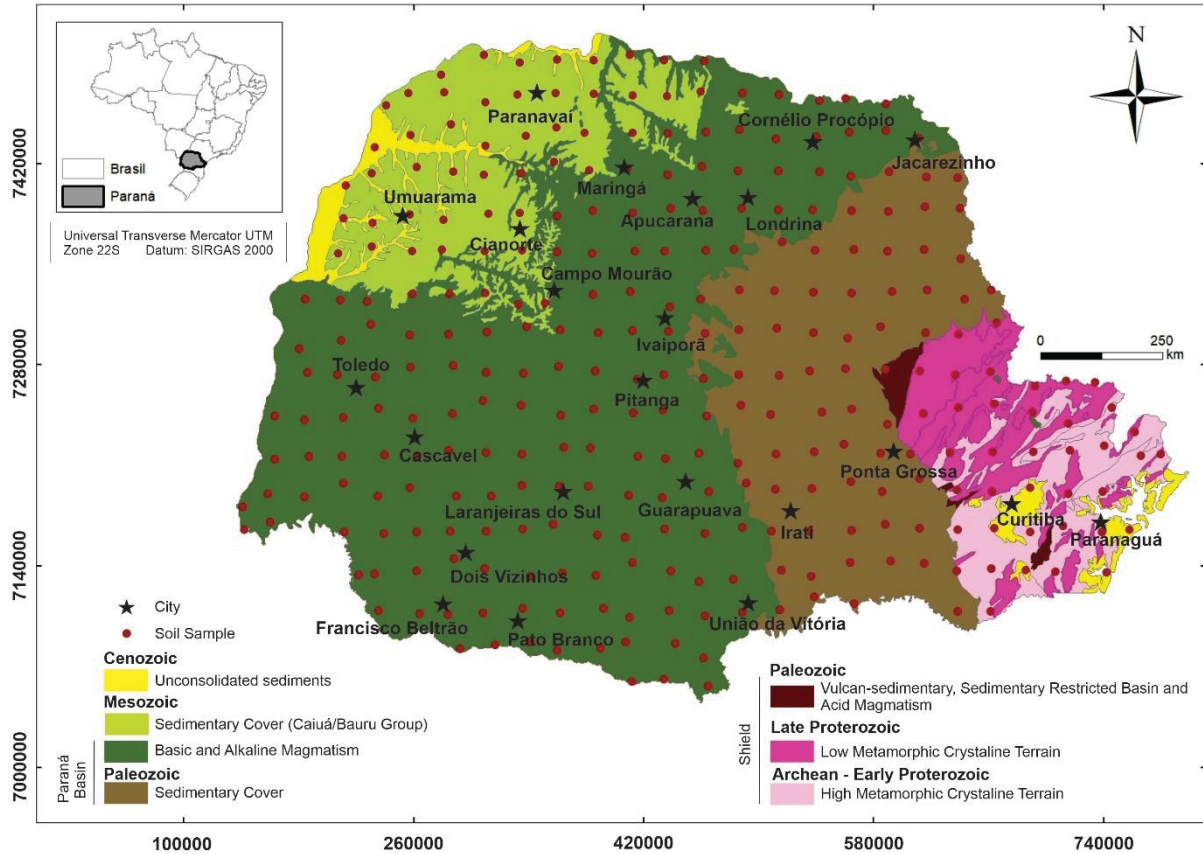


Figure 12 - Distribution of the 309 sample collection points for determining MS in soils developed from different geological units in the state of Paraná (modified from ITCG, 2008).

## 2. Geological Setting

Pre-Cambrian terranes outcrop in the southeastern and northeastern areas of the state of Paraná. They comprise granite-gneissic terranes surrounded by folding belts, formed during the end of the Neoproterozoic and Lower Paleozoic (Zalán et al., 1987; Cordani et al., 2009). Overall, high-grade metamorphic rocks are concentrated in the southeastern area of the state, whereas low-grade metamorphic rocks predominate in the northeastern (Figure 12). These lithotypes form the basis of the

Paraná Basin and have a complex crustal architecture (Cordani et al., 1984; Zalán et al., 1987; Soares, 1991). Magnetic susceptibility investigations in soil samples in this area indicate very low values of magnetic susceptibility (with average values of  $75 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ; Silva et al., 2010).

The sedimentary processes forming the Paraná Basin started during the Upper Ordovician, lasting until the Late Cretaceous (Figure 12) (Milani et al., 2007). It covers an area of 1.5 million  $\text{km}^2$ , primarily occupying parts of southern Brazil and parts of Paraguay, Argentina and Uruguay (Bortoluzzi et al., 1987). The Paraná Basin comprises the superposition of beds deposited in six main depositional sequences (Milani et al., 1997): Rio Ivaí (Ordovician-Silurian), Paraná (Devonian), Gondwana I (Carboniferous-Lower Triassic), Gondwana II (Meso to Neotriassic), Gondwana III (Lower Jurassic-Lower Cretacic) and Bauru (Lower Cretacic). Overall, each of these sequences record sedimentary processes under different depositional environments, grading from exclusively marine settings to coastal-deltaic and eolian environments (Milani et al., 1997; Milani et al., 2007). These supersequences are characterized by a variety of lithotypes, such as conglomerates, diamictites, rhythmites, carbonates, bituminous shales and carbonates (Almeida & Melo, 1981). SM values in soil samples derived from rocks belonging to the Paraná Basin are relatively low, less than  $500 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  (Silva et al., 2010).

The volcanic rocks of the Paraná Large Igneous Province (LIP) cover the Early Cretaceous sediments of the Paraná Basin (Figure 12). The lavas cover an area of 1.2 million  $\text{km}^2$  (Fedorenko et al., 1996), extending throughout the southern and central parts of Brazil and occupying parts of Paraguay, Argentina and Uruguay in South America, and parts of Namibia and Angola in Africa. Most extrusive events took place between  $135.0 \pm 0.6$  and  $133.2 \pm 0.3$  Ma, lasting approximately 1.6 to 3.0 m.y. (Gomes & Vasconcelos, 2021). In addition to the lava flows, a large volume of intrusive rocks (dykes, sills and intrusive complexes) was formed during this event (Bellieni et al., 1984). Overall, the Paraná LIP comprises tholeiitic basalts and andesites, with subordinate acidic, volcanoclastic and alkaline rocks (Melfi et al., 1988). Soils derived from the Paraná basalt flows yield significantly high MS (up to  $7,790 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ;

Silva et al., 2010; Ramos et al., 2021).

The Caiuá and Bauru groups are sedimentary units that overlie the Paraná lavas (Figure 12) (Milani et al., 2007). The Caiuá Group is made up of fine siliceous sandstones, with a reddish brown color due to the iron oxide cement. The Bauru Group is also composed of fine sandstones ranging from slightly pink to brown, siltstones, conglomerates and conglomeratic sandstones. Soil derived from these units yield low MS values (91 to 219 x 10<sup>-8</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>; Silva et al., 2010).

## **Materials and Methods**

### **2.1. MS analysis**

Magnetic susceptibility data from 291 soil specimens sampled by the Geological Survey of Paraná (Licht & Plawiak, 2005) were provided for this research to test the reliability of MS measurements on portable devices. To address this issue, two different approaches were adopted.

Firstly, MS was measured on a Microkappa Kappameter KT-5 rock susceptibility meter (GEOFYZIKA, Czech Republic) available in the Department of Geology of UFPR, Curitiba, Brazil. The Kappameter KT-5 has a 10 kHz LC oscillator, whose inductivity is detected by a flat measuring coil located on the active face of the instrument. The MS measurement is carried out in two stages. Initially, the measurement is made with the coil in the air, away from the sample, and then with the coil applied on the sample surface. All readings were obtained on flat surfaces, directly on the soil samples, to ensure good contact with the sensor. Three readings of 5 seconds each, divided between the air-sample sequence, were performed for each sample. A final MS value per sample was estimated by averaging the triplicate measurements. The MS values recorded on the device are transferred via GeoView to the computer, where they are processed using Excel. All measurements are presented in the volumetric electromagnetic unit of the International System of Units (m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>).

Secondly, MS of the soil samples was measured using a Bartington MS2 system (Bartington Instruments LTD, Oxford, England) at the Soil Chemistry and Mineralogy

Laboratory of the Department of Soils of UEM, Maringá, Brazil. The Bartington MS2B meter is coupled with a sensor sensitive to small variations in susceptibility values, and, consequently, in the amount of ferromagnetic minerals (Costa et al., 1999). The magnetic susceptibility per unit of mass ( $\chi_{BF}$ ) was determined at low ( $\chi_{BF} = 0,47$  kHz) and high frequency ( $\chi_{AF} = 4,7$  kHz) and calculated by the equation:  $\chi_{BF} = (10 \times k)/m$  (mass of the sample), where k (reading) is dimensionless. The frequency dependent on the magnetic susceptibility per unit of mass ( $\chi_{BF}$ , %) was determined by the difference between the low and high frequency measurements, according to the equation:  $\chi_{FD}$  (magnetic susceptibility, %) =  $100 \times [(\chi_{BF} - \chi_{AF}) / \chi_{BF}]$  (Dearing, 1994). This mineralogical attribute serves as a qualitative measure of the presence of single and multiple domain magnetic minerals (Dearing, 1999).

## 2.2. Statistical analysis

Following analysis, statistical parameters (e.g., min a max values, median, mean absolute deviation) were calculated for both MS databases. Linear correlation between the data pairs was measured using the Pearson's linear correlation coefficient (Pearson, 1895).

The separation of MS populations was performed based on the inflection points in the probability plots made. Sinclair (1974) details how to partition polymodal distribution curves containing two or more populations. The characterization of different MS populations was represented by maps using ArcMap v.10.5.

## 3. Results and Discussion

The data obtained for the soil samples with the KT-5 portable device and the Bartington MS2B meter show significant variations of MS values (Table 1), reflecting the multiple lithotypes of the study area.

The analysis of the inflection points in the graphs of cumulative probability (Fig. 13 A and B), as well as the combination of these with the frequency histograms (Fig. 14 A) allows the identification of different populations (Sinclair, 1974): Population A -

high MS values ( $50.31-66.26 \times 10^{-3}$  SI); Population B - intermediate MS values ( $30.27-47.17 \times 10^{-3}$  SI); Population C - low MS values ( $5.28-25.21 \times 10^{-3}$  SI); Population D - very low MS values ( $0.00-2.69 \times 10^{-3}$  SI) (Fig. 3 B and C). The box plots (Fig. 14 B and C) summarize the MS measurements obtained from the two different approaches, showing the statistical distribution of these data. Although expressed in different units, the populations derived from the two methods indicate very similar statistical behavior (Fig. 14 B and C). The KT-5 and the Bartington soil MS data from multiple geological units throughout the state of Paraná show good correlation ( $r = 0.98$ ). Similar results were described by Nascimento (2006) who, in methodological tests, compared the MS data obtained by portable equipment with those obtained in the laboratory, in samples of granodiorites. Kapička et al. (1997) made MS measurements with a portable equipment in soil samples and compared them with the data obtained in laboratories in the same samples, concluding that the variations between the measurements were little between them. The results obtained with the KT-5 also show little variation when compared to those obtained in the laboratory, using the Bartington system (Fig. 14 A).

Table 1: Statistical parameters calculated from MS data measured with the KT-5 portable equipment and in the laboratory, using the Bartington system.

Equipment	Min	Max	Mean	SD	First Quartile (Q1)	Median	Third Quartile (Q3)	MAD
KT-5 portable device ( $\times 10^{-3}$ SI)	0	65.73	12.94	15.76	0.94	5.12	22.95	12.90
Bartington MS2B meter ( $\times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )	1	8338	1680	2057	116.75	577	3010.50	1685.68

Notes: SD – Standard deviation; MAD – Mean absolute deviation.

Importantly, the four MS populations identified in the cumulative probability plots correlate with the main geological domains of the state of Paraná (Figure 15 A and B). The highest MS values (Population A) are found in soils formed by the weathering of the Paraná LIP basalts. This likely reflects the high proportion of ferromagnetic minerals (e.g., ilmenite, magnetite) in the soils derived from the basalts. High rainfall and high temperatures favor the formation of ferromagnetic minerals in soils derived

from basaltic rocks, through processes such as magnetite oxidation, dehydration of lepidocrocite or via the redox cycle that occur under normal pedogenic conditions (Mullins, 1977; Torrent et al., 2006; Lu et al., 2008). Importantly, the area delimited by Population A appears to correlate with the, Type 3 (LSi-LZr-HTi-LP) lava flows in the upper levels of the Paraná geochemical stratigraphy, which contain large concentrations of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (x-y wt%) and  $\text{TiO}_2$  (x-y wt%) (Gomes et al., 2018; Licht, 2018).

Population B, represented by intermediate MS values, is related to basic volcanics classified as Type 1CN geochemical types (Licht 2018). Population C, represented by relatively low DM MS values, is related to soils formed from the weathering of the PIP volcanic rocks classified as Type 4 and 2 geochemical types, and also comprising acidic volcanics of the 9 and 14 geochemical types (Licht 2018). Importantly, the source of iron of the PIP volcanic geochemical types, may have contributed to the formation of pedogenic maghemite, due to the climatic conditions of the region (Maher et al. 2003, Silva et al. 2010).

Population D, characterized by the lowest MS values, is primarily related to soils formed from the weathering of sandstones from the Guabirotuba Formation and metasedimentary rocks, gneisses and marbles from the Setuva and Castro groups and Serra Negra and Coastal complexes. The very low MS values suggest very low contents of ferromagnetic minerals in these soils, compatible with soils derived from sedimentary and metasedimentary lithotypes (Schwertmann & Taylor, 1989).

The samples obtained from soils originating from the alteration of the basalts related to the Serra Geral Group, presented a wide variation of MS values, reflecting the presence of this unit in all the identified populations (Fig. 15 A and B). Licht (2018) and Gomes et al. (2018) studied the geochemical variations existing in the basalts of the Serra Geral Group and showed that, although it is the same lithotype, there are evident chemical differentiations between spills. These differences may have influenced the amount of magnetic minerals in each basaltic spill, resulting in this wide range of recorded MS values. However, these variations in MS related to the chemical composition of each basaltic spill in the Serra Geral Group need to be better

understood.

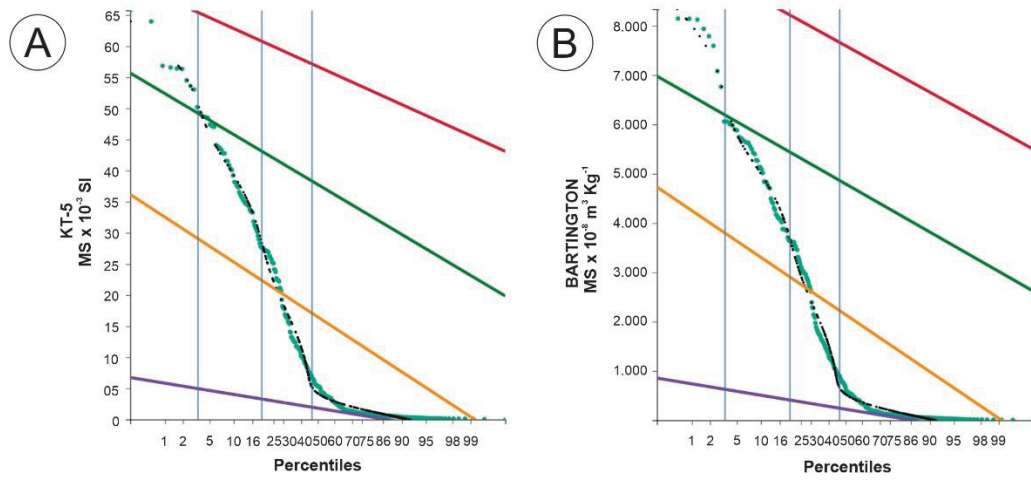


Figure 13 - Graphic representation of the cumulative probability estimate of the MS datasets obtained with (A) the KT-5 device; and (B) the Bartington meter. At least four populations (colored lines) were identified based on inflection points on the probability curves following the method of Sinclair (1974).

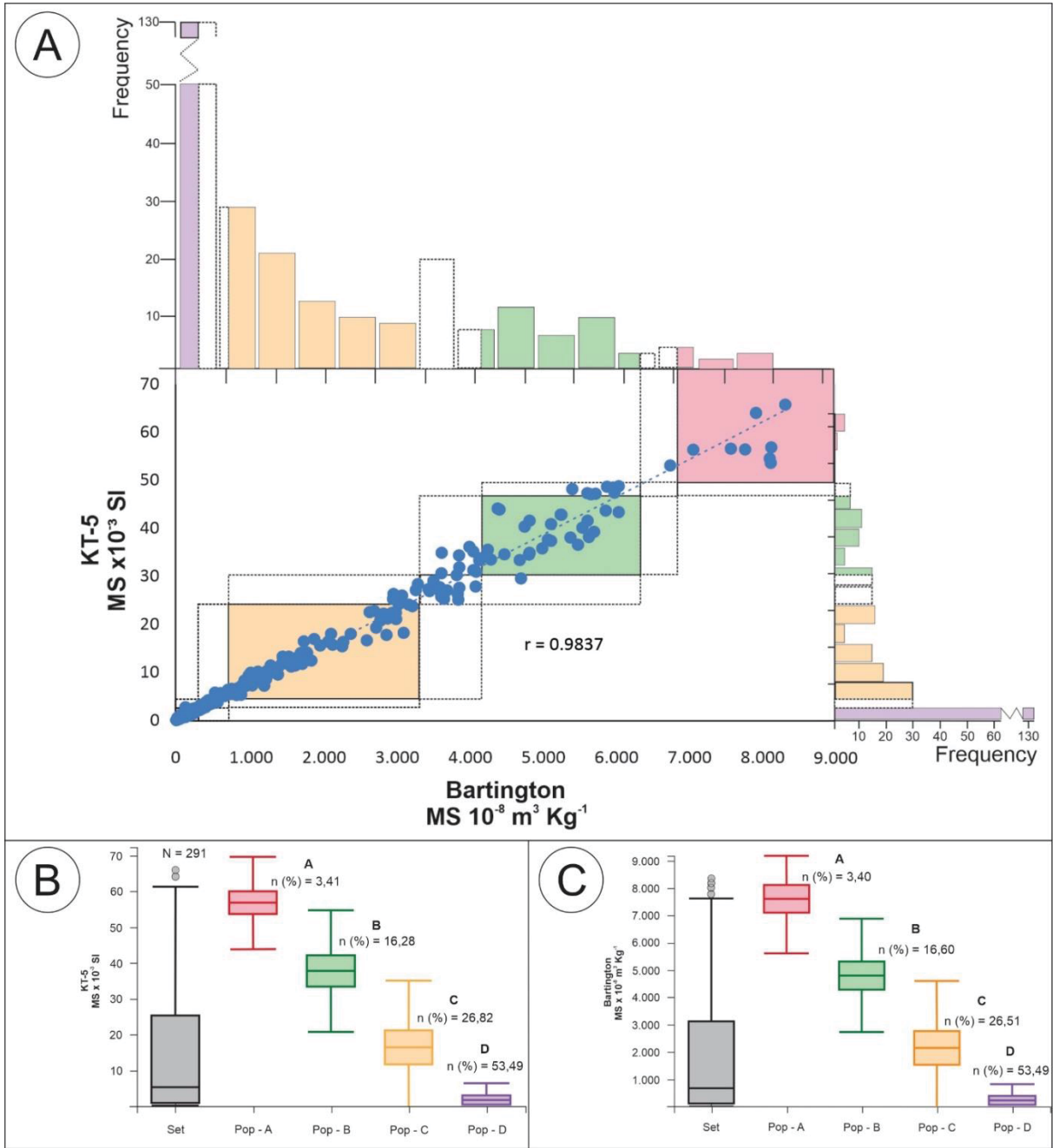


Figure 14 - (A) Correlation line and frequency histograms of MS data obtained with the portable equipment KT-5 and Bartington. The data pairs suggest a good correlation ( $r = 0.9837$ ) between the different datasets. The correlation coefficients are significant at a probability level of 95% ( $\alpha = 0.05$ ); (B) Box-plot representing the statistical distribution of MS data obtained by the portable equipment KT-5; (C) Box-plot representing the statistical distribution of SM data obtained by the Bartington equipment.

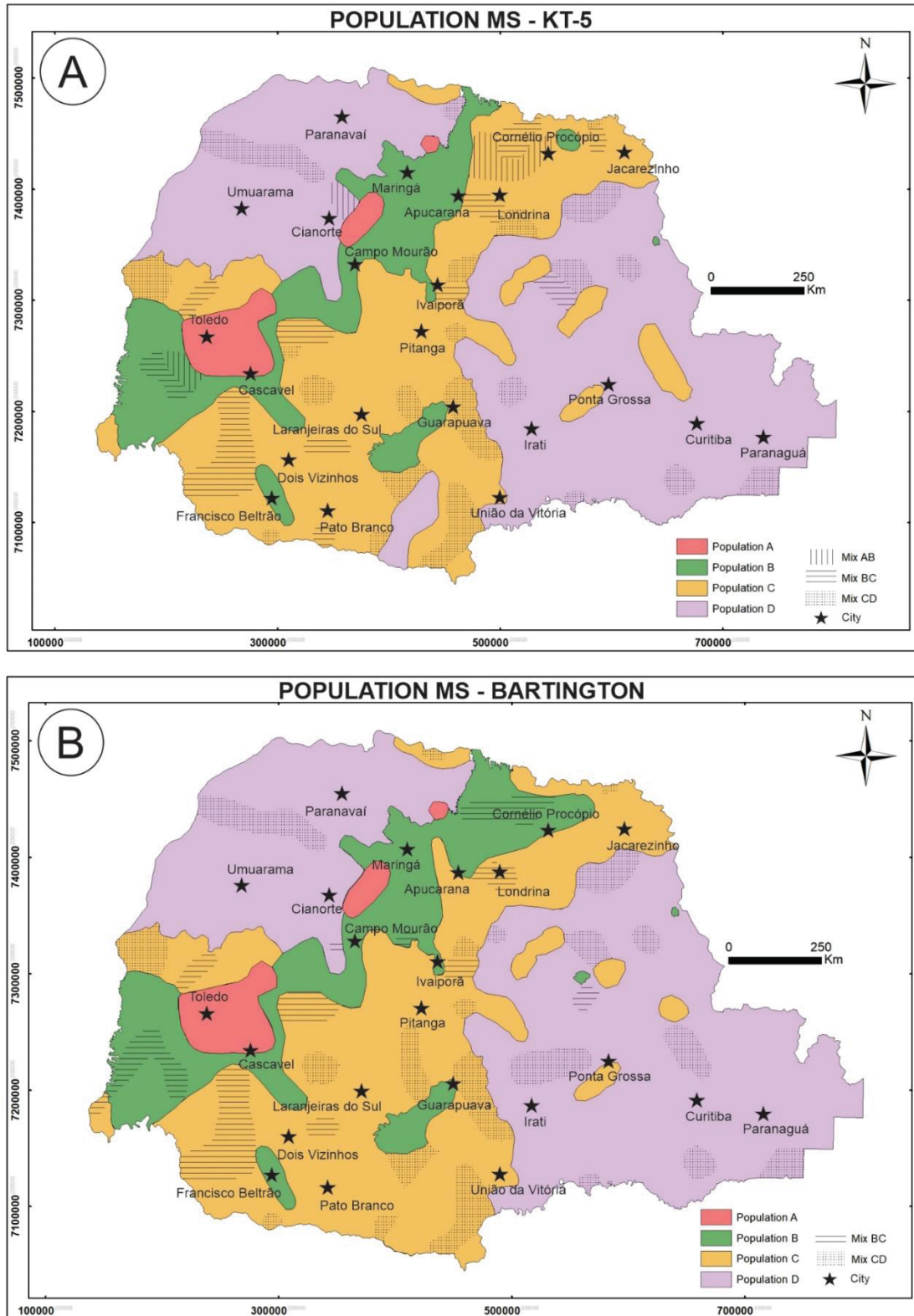


Figure 15 - (A) Distribution of populations A, B, C and D of MS in the state of Paraná, characterized based on data obtained by the portable equipment KT-5; (B) Distribution of populations A, B, C and D

of SM in the state of Paraná, characterized based on data obtained by the Bartington equipment. The hatched zones on both maps symbolize the mixing zones (statistical uncertainty) between two populations

## 5. Conclusions

The MS data in soil samples, with portable equipment (KT-5) and in the laboratory (Bartington) showed good correlation, validating the use of portable equipment in field work. Furthermore, it was possible to outline four populations (A, B, C and D) of MS, identified by high, low and very low values, respectively, related to the main outcropping geological units in the state of Paraná.

The different MS populations reflect the different lithologies in the state of Paraná. Population A and B, with the highest values, is constituted by soils whose source area is the basalts of the Paraná LIP. Intermediate values and lower values (Populations C and D) are attributed to soils whose source areas are sedimentary rocks of the Paraná Basin and several lithotypes belonging to the Precambrian shield.

The Serra Geral Group presents a great variation in the values of MS, thus covering all the subpopulations described in this article. The great existing geochemical variation and described by Licht (2018) and Gomes et al. (2018) may indicate that the amount of ferromagnetic minerals also varies from one geochemical type to another, reflecting in the magnetic response of each lava flow. However, this information needs further studies.

## Acknowledgements

This study had the support of the ITCG (*Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná*) in providing samples of gutter and pulverized rocks for geophysical analyzes. The authors would like to thank Itaipu Binacional for the loan of the KT-10 equipment. To the Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada (LPGA), the Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), of the Universidade Federal do Paraná (UFPR) and the Soil Laboratory of the Universidade Estadual de Maringá (UEM) for their support and infrastructure. We also thank the engineer Tatielli Machado Costa for

the support during data collection and treatment. We appreciate the comments of Dr. Allan Gomes on an earlier version of the manuscript. This study was partially funded by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) grant 303826 / 2018-5 (to F.J.F. Ferreira).

## References

- ALMEIDA F.F.M., MELO M.S.A. 1981. Bacia do Paraná e o vulcanismo mesozóico. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, São Paulo: IPT, 1981, v.1, p.46-81. Escala 1:500.000.
- BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., PICCIRILO E.M., NARDY A.J, ROISENBERG A.J.R. 1984. High-Ti and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahr. Miner. Abh.*, **150**:272 – 306.
- BOCARDI L.B., FERNANDES L.A., ROSTIROLLA, S.P., APPI C.J. 2006. Diagênese dos arenitos do Grupo Itararé, permocarbonífero, Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2), 221-231.
- BORTOLUZZI C.A., AWDZIEJ J., ZARDO S.M. 1987. Geologia da Bacia do Paraná em Santa Catarina. In: SILVA, L. C.; BORTOLUZZI, C. A. (Ed.). *Textos básicos de Geologia e recursos minerais de Santa Catarina: Mapa geológico do Estado de Santa Catarina. Texto explicativo e mapa –Escala 1:500.000.* Florianópolis: Departamento Nacional de Produção Mineral, n. 1, p. 135-167.
- CLARK D.A. 1999. Magnetic Petrology of igneous intrusions: implications for exploration and magnetic interpretation. *Exploration Geophysics*, 30: 5-26.
- CORDANI U.G., BRITO NEVES B.B., FUCK R.A., PORTO R., THOMAZ FILHO A., CUNHA F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração Petróleo*, 15, 1-70.
- CORDANI U.G., BRITO NEVES B.B., THOMAZ FILHO A. 2009. Estudo preliminar de integração do Pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras (atualização). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 17 (1), 205-219.
- COSTA A.C.S., BIGHAM J.M., RHOTON F.E., TRAINA S.J. 1999. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473.

CRISS R.E., CHAMPION D.E. 1984. Magnetic properties of granitic rocks from southern half of Idaho Batholith: influences of hydrothermal alteration and implications for aeromagnetic interpretation. *J. Geophys. Res.*, 89(B8):7061-7076.

DEARING J. 1999. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 54p.

FEDORENKO V.A., LIGHTFOOT P.C., NALDRETT A.J., CZAMANSKE G.K., HAWKESWORTH C.J., WOODEN J.L., EBEL D.S. 1996. Petrogenesis of the Siberian flood-basalt sequence at Noril'sk, north central Siberia. *International Geology Review*, 38:99-135.

FERNANDES L.A., COIMBRA A.M. 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Rev. Bras. Geociências*, 30(4):717-728.

GOMES A.S., LICHT O.A.B., VASCONCELLOS E.M.G., SOARES J.S. 2018. High-resolution chemostratigraphy and the evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the State of Paraná, Southern Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research - Special Volume Parana-Etendeka Igneous Province*.

GOMES A.S., VASCONCELLOS E.M.G. 2021. Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province, *Earth-Science Reviews*, Volume 220, 2021, 103716.

GRANT F.S., WEST G.F. 1965. Interpretation Theory in Applied Geophysics. McGraw-Hill, 583 p.

HENKEL H. 1976. Studies of density and magnetic properties of rocks from northern Sweden. *Pure Appl. Geophys.*, 114:235-249.

ISHIHARA S. 1981. The granitoid series and mineralization. In: SKINNER. B. J. ed. *Economic Geology Seventy-fifth Anniversary-volume*. Lancaster. *Econ. Geol.*, p. 458-484.

ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná. 2008. Geomorfologia do Estado do Paraná. Escala base 1:2.000.000. Informações Cartográficas. Disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/modules/faq/category.php?categoryid=9#>. Acesso em: 21 de agosto de 2020.

KAPIČKA A., PETROVSKÝ E., JORDANOVA N. 1997. Comparison of in-situ Field Measurements of Soil Magnetic Susceptibility with Laboratory Data. *Studia Geophysica et Geodaetica* 41, 391–395. <https://doi.org/10.1023/A:1023363502016>.

LAPOINTE P., CHOMYN B. A., MORRIS W.A., COLES R.L. 1984. Significance of magnetic susceptibility measurements from Lac du Bonnet Batholith, Manitoba, Canada. *Geoexploration*, 22:217-229.

- LAPOINTE P., MORRIS W.A., HARDING K.L. 1986. Interpretation of magnetic susceptibility: a new approach to geophysical evaluation of the degree of rock alteration. *Can. J. Earth Sci.* 23:393-401.
- LECOANET H., LÉVÊQUE F., SEGURA S. 1999. Magnetic susceptibility in environmental applications: comparison of field probes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v.115, p191-204.
- LICHT O.A.B., PLAWIAK R.A.B. 2005. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto: Mineropar. 2 v.
- 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. 32-54.
- LU S.G., XUE Q.F., ZHU L., YU J.Y. 2008. Mineral magnetic properties of weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73:23-33.
- MAGALHÃES M.S., FIGUEIREDO M.A.B.M., ALTHOFF R.J. 1994. Comportamento magnético do íbnalitp Arco Verde e do Granito Garantã, Rio Maria, Pará: suscetibilidade magnética e minerais opacos. In: SIMP. GEOL. AMAZ., 4, Belém, 1994. Resumos Expandidos. Belém, SBG.
- MAHER B.A., ALEKSEEV A., ALEKSEEVA T. 2003. Magnetic mineralogy of soils across the Russian steppe: Climate dependence of pedogenic magnetite formation. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaecol.*, 201:321-341.
- MELFI A.J., NARDY A.J.R., PICCIRILLO E.M. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: An introduction. In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (eds.). *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and geophysical aspects*. IAG-USP, p. 1-13.
- MILANI E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental. 1997. 2 v. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.
- MILANI E.J., MELO J.H.G., SOUZA P.A., FERNANDES L.A., FRANÇA A.B. 2007. Bacia do Paraná. In: *Cartas Estratigráficas*. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287.
- MOONEY H.M., BLEIFUSS R. 1953. Magnetic susceptibility measurements in Minnesota, part II, analysis of field results. *Geophysics*, 18:383-393.
- MULLINS C.E. 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a review. *J. Soil Sci.*, 28:223-246.
- NASCIMENTO F.G.C.DO. 2006. *Petrologia magnética das associações magmáticas*

*arqueanas da região de Canaã dos Carajás – Pa.* Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 183 pp.

OUDEIKA M., ALTINOGLU F., AKBAY F., AYDIN A. 2020. The use of magnetic susceptibility and chemical analysis data for characterizing heavy metal contamination of topsoil in Denizli city, Turkey. *Journal of Applied Geophysics*. 183. 10.1016/j.jappgeo.2020.104208.

PEARSON K. 1895. Notes on regression and inheritance in the case of two parents. *Proceedings of the Royal Society of London*, 58:240-242.

RAMOS P.V., INDA A.V., BARRON V., TEIXEIRA D.B., MARQUES J. 2021. Magnetic susceptibility in the prediction of soil attributes in southern Brazil. *Soil Science Society Of America Journal*. Hoboken: Wiley, v. 85, n. 1, p. 102-116, 2021.

SCHWERTMANN U., TAYLOR R.M. 1989. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society America, p.379-438.

SILVA A.R.S., JUNIOR I.G.S., COSTA A.C.S. 2010. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **34**:329-337.

SINCLAIR A.J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *J. Geochem. Explor.* 3:129–149. [http://dx.doi.org/10.1016/0375-6742\(74\)90030-2](http://dx.doi.org/10.1016/0375-6742(74)90030-2).

SOARES P.C. 1991. Tectônica sinsedimentar cíclica na Bacia do Paraná – controles. Ph. D. Thesis, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil, 131 p.

TORRENT J., BARRÓN V., LIU Q.S. 2006. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophys. Res. Lett.*, 33:L02401.

ZALÁN P. V., WOLFF S., CONCEIÇÃO J.C.J., VIEIRA I.S., ASTOLFI M.A.M., APPI V.T., ZANOTTO O.A. 1987. A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252.

4.2 ARTIGO II - Suscetibilidade Magnética, quimioestratigrafia e ocorrência de EPG nos fluxos basálticos da Província Ígnea do Paraná, Estado do Paraná, Sul do Brasil

## **Suscetibilidade Magnética, quimioestratigrafia e ocorrência de EPG nos derrames basálticos da Província Ígnea do Paraná, Estado do Paraná, Sul do Brasil**

Hérion da Silva Costa<sup>a</sup>, Otavio Augusto Boni Licht<sup>a</sup>, Francisco José Fonseca Ferreira<sup>a</sup> e Eleonora Maria Gouvêa Vasconcellos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Rua Francisco Heráclito dos Santos, 100, Centro Politécnico, Jardim das Américas, CEP 81531-980 Curitiba, Paraná, Brasil

### **RESUMO**

A susceptibilidade magnética (SM) tem sido uma ferramenta muito útil em estudos que envolvem desde análises de solos até a caracterização de rochas. Sua utilização tem se tornado cada vez mais frequente em prospecção mineral. Os derrames de basaltos toleíticos da Província Ígnea do Paraná (PIP), uma das maiores províncias ígneas do mundo, apresentam potencial para Elementos do Grupo da Platina (EPG), associados a minerais ferromagnéticos. Para investigar essa associação, dados de SM de 1.561 amostras de fragmentos de rochas e rochas pulverizadas, coletadas ao longo de testemunhos de sondagens de perfurações realizadas no estado do Paraná, sul do Brasil, foram obtidos com o equipamento portátil Terra Plus KT-10. Os dados foram comparados com a proposta mais recente tipologia geoquímica para a PIP, que combina variações composicionais de baixos (L) e altos (H) teores de SiO<sub>2</sub>, Zr, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, e compreende 16 tipos geoquímicos para a PIP. Destes, quatro são abordados nesse trabalho. Essa comparação permitiu a caracterização dos diferentes tipos com o sinal de SM. Os gráficos de correlação entre a SM e o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> para cada tipo geoquímico, revelaram significativa influência da concentração deste óxido na formação de minerais ferromagnéticos como magnetita e titanomagnetita. As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado com um Detector de Energia Dispersiva (EDS), comprovaram a existência desses minerais. Análises de MEV também revelaram a ocorrência de EGP associados a magnetita. Os gráficos de correlação entre o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e a Pt e o Pd, para cada tipo geoquímico, mostraram correlação estatística significativa apenas para o Tipo 1 C-N (Centro-Norte) (LSi-LZr-LTi-LP), indicando o controle desempenhado pela magnetita e a titanomagnetita na concentração de EGP apenas neste tipo. Embora os tipos 3 (LSi-LZr-HTi-LP) e 4 (LSi-LZr-HTi-HP) possuam os maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e conseqüentemente maiores medianas de SM, não existe uma correlação estatística significativa entre o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e a Pt e o Pd para esses tipos. O Tipo 1 S (Sul) (LSi-LZr-LTi-LP) possui o menor teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e a menor mediana de SM. Não há correlação estatística significativa entre os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e a SM, nem entre o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> e a Pt ou o Pd. Estes dados sugerem a ocorrência de diferentes processos relacionados a gênese destes derrames, influenciando na concentração e

retenção dos EGP.

**Palavras-chave:** susceptibilidade magnética, basaltos, Província Ígnea do Paraná

## INTRODUÇÃO

A Província Ígnea do Paraná (PIP) é constituída por grandes volumes de rochas intrusivas e extrusivas, com o predomínio de rochas máficas. É classificada como uma LIP (*Large Igneous Province*), de acordo com Coffin & Eldholm (1992). O magmatismo da PIP ocorreu no Eocretáceo e compreende atualmente 1,2 milhões de km<sup>2</sup>, abrangendo toda a região sul e central do Brasil, alcançando parte significativa do Paraguai, Argentina e Uruguai.

Devido a sua grande relevância global, muitos estudos têm sido realizados buscando compreender os processos envolvidos na gênese e evolução deste magmatismo complexo ao longo do tempo geológico (por exemplo, Guimarães, 1933; Leinz, 1949; Rüegg, 1969, 1975; Rüegg & Amaral, 1976; Bellieni et al., 1984; Mantovani et al., 1985; Piccirillo & Melfi, 1988; Peate et al., 1992; Licht & Arioli, 2012; Licht, 2018; Gomes et al., 2018). Trabalhos geofísicos em escala regional e de detalhe também se tornaram mais frequentes, focando o posicionamento (*emplacement*) e as relações estratigráficas e temporais dos litotipos extrusivos e intrusivos (Raposo & Ernesto, 1995; Raposo et al., 1998; Ernesto et al., 1999; Alva-Valdívia et al., 2002; Mena et al., 2006; Goguitchaichvili et al., 2013; Pescarini & Raposo, 2017; Costa et al., 2022).

Arioli (2008) salientou que o potencial metalogenético da Província Ígnea do Paraná tem sido avaliado com base em estudos essencialmente petrogenéticos, sendo poucas as pesquisas geológicas, geoquímicas e geofísicas de caráter exploratório.

De acordo com Hartmann (2014), a PIP apresenta um grande potencial econômico para a ocorrência de ouro, cobre e Elementos do Grupo da Platina (EGP). Os depósitos com maior concentração de EGP no mundo estão relacionados a magmatismo intraplaca e a crátons continentais espessos, como é o caso de Noril'sk-

Talnakh na Sibéria, o Complexo de Skaergaard na Groenlândia, o Complexo de Rum na Escócia e o Complexo de Bushveld na África do Sul (Naldrett, 1996). Embora a ocorrência de EGP não seja comum nas porções mais silicáticas, plumas na interfície núcleo-manto podem, além de concentrar, transportar os EGP até a superfície (Brandon & Walker, 2005; Day, 2013). Ressalta-se ainda que, processos magmáticos crustais concentram esses metais em depósitos economicamente viáveis (Lindsay et al., 2021), tornando a PIP um objeto de grande interesse exploratório. Nessa Província, os EGP estariam associados a cristais de magnetita em ferrobasaltos e em pegmatitos básicos hospedados nos derrames de basalto. Nesses, o conteúdo de magnetita pode chegar a 30%, podendo conter, deste modo, as maiores concentrações de EGP (Arioli, 2008).

A capacidade de magnetizar-se, mediante a atuação de um campo magnético induzido, é o que confere a uma rocha a propriedade da Susceptibilidade Magnética (SM). Os valores altos ou baixos estão controlados pela presença de minerais ferromagnéticos, como a magnetita, bem como sua quantidade, dimensão e distribuição no arcabouço da rocha (Grant & West, 1965). Essa propriedade magnética está diretamente relacionada à partição do Fe entre os minerais fortemente magnéticos, que possuem em sua estrutura interna óxidos de Fe e Ti. Minerais com magnetismo mais fraco, geralmente são silicatos ou carbonatos. Nesta pesquisa, amostras de fragmentos de rocha com valores altos e baixos de SM foram investigadas com o intuito de testar a hipótese de relação entre os minerais magnéticos e os EGP e assim, propor a SM como técnica exploratória viável para estes elementos em diferentes províncias ígneas. Segundo esse modelo, é esperado que elevados valores de Susceptibilidade Magnética (SM), nestes litotipos, também indiquem concentrações significativas de EGP. Os dados de SM foram obtidos com o auxílio de um equipamento portátil (KT-10), que pode ser utilizado *in situ* ou em amostras de mão, fornecendo resultados satisfatórios e de baixo custo, quando comparados a análises obtidas em laboratório (Costa et al., 2022).

## Síntese geológica

O grande evento magmático que originou a PIP, antecedeu a ruptura do Supercontinente Gondwana, e contribuiu para a origem do Oceano Atlântico Sul (Milani, 2004). Na América do Sul, a área total coberta pela PIP chega a 1,2 milhão de km<sup>2</sup> distribuída entre países como Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. Uma outra porção, denominada Província Etendeka, está localizada no sudoeste do continente africano, na Namíbia e em Angola. As porções sul-americana e africana formam a Província Ígnea Paraná-Etendeka (PIPE), a segunda maior província ígnea continental do planeta, com um volume de magma estimado em 1.700.000 Km<sup>3</sup> (Frank et al., 2009). Segundo Gomes & Vasconcelos (2021), a maioria dos eventos extrusivos da PIP ocorreu entre  $135,0 \pm 0,6$  e  $133,2 \pm 0,3$  Ma, com duração aproximada de 1,6 a 3,0 Ma. Esses eventos ocorreram sobre aos arenitos da Formação Botucatu, que marcam a última fase de evolução da Bacia do Paraná (Milani et al., 2007). Apesar do contato entre a Formação Botucatu e os derrames basálticos da PIP na Bacia do Paraná ser uma não-conformidade, a interdigitação entre arenitos eólicos e lavas, no intervalo estratigráficos de passagem, caracteriza-o como transicional (Scherer, 2002).

Neste contexto, na base das rochas vulcânicas da PIP, na Bacia do Paraná, encontram-se numerosas camadas de arenitos, cuja espessura total varia entre 100 e 120 metros, representadas predominantemente por fácies eólicas, que constituem a Formação Botucatu (Milani et al., 2007). Seus arenitos rosados, médios a finos, foscos e de elevada esfericidade, juntamente com grandes estratificações tangenciais evidenciam a existência do grande “deserto Botucatu”, que representa a última fase de evolução da Bacia do Paraná. Nesta unidade ocorrem também, de maneira mais localizada, arenitos médios a grossos, por vezes conglomeráticos, associados a ambientes alúvio-fluviais (Almeida e Melo, 1981).

Sobreposto à Formação Botucatu, está posicionado o Grupo Serra Geral, denominação dada às rochas vulcânicas e intrusivas geradas durante o magmatismo da PIP (Rossetti et al., 2017), composto por um volume de lava com espessura média

de 650 metros e máxima de até 1.722,50 metros (Almeida, 1986; Marques & Ernesto, 2004). Junto com os fluxos de lava, houve um grande volume de magmatismo intrusivo, formando principalmente soleiras e diques hospedados pelas rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná (Bellieni et al., 1984). Os litotipos dominantes são basaltos toleíticos, andesi-basaltos, e rochas vulcânicas ácidas subordinadas (riolitos, rio-dacitos e dacitos).

Os estudos relacionados à diferenciação geoquímica das rochas da PIP e suas variações geográficas não são recentes. Alguns pesquisadores sugeriram tipos geoquímicos distintos desde o século passado (por exemplo, Guimarães, 1933; Leinz, 1949; Rüegg, 1969, 1975; Rüegg & Amaral, 1976; Bellieni et al., 1984; Mantovani et al., 1985; Piccirillo & Melfi, 1988; Peate et al., 1992). Mais recentemente, novas propostas foram sugeridas nesse tema (por exemplo, Licht & Arioli, 2012; Licht, 2018; Gomes et al., 2018). Este estudo utilizou a classificação de Licht (2018), baseada na combinação de quebras naturais (*gaps*) nas curvas de distribuição (teores baixos (L) e altos (H)) de SiO<sub>2</sub> (62,02%), Zr (522,15 ppm), TiO<sub>2</sub> (2,85%) e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,413%), e que propõe 16 tipos geoquímicos para as rochas ígneas da província.

De acordo com este autor, o Tipo 1 (LSi-LZr-LTi-LP, sendo L = baixo e H = alto) e o Tipo 4 (LSi-LZr-HTi-HP) são os tipos geoquímicos de baixa sílica mais abundantes (basaltos e basaltos andesíticos). As rochas do Tipo 2 (LSi-LZr-LTi-HP) e Tipo 3 (LSi-L Zr-HTi-LP) estão moderadamente presentes intercaladas aos tipos de baixa sílica, representando respectivamente 1,94 % e 3,85% das amostras do banco de dados utilizados pelo autor. Com base em critérios como a localização geográfica e a posição estratigráfica, o autor ainda subdividiu o Tipo 1 em dois subtipos: Tipo 1 Sul (1 S) e Tipo 1 Centro-Norte (1 C-N). Esses subtipos diferem principalmente em relação a afinidades geoquímicas. O Tipo 1 S tem teores maiores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e Ba. Já o Tipo 1 C-N possui teores maiores de TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (total), MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, Cr, Ni, Sr e Zr.

A cobertura pós-basáltica é descrita por Milani et al (2007) como uma supersequência conhecida como Bacia de Bauru. É constituída pelos grupos crono correlacionados Caiuá e Bauru. O Grupo Caiuá é composto por arenitos finos a silte,

de coloração marrom avermelhada devido a presença de óxido de ferro em seu cimento. O Grupo Bauru também é caracterizado por arenitos finos que variam de levemente rosado ao marrom, além de siltitos, conglomerados e arenitos conglomeráticos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os dados de SM foram obtidos ao longo dos testemunhos dos furos de sondagem, percorrendo amostras de basaltos e rochas sedimentares (Figura 16). O espaçamento entre as medidas adotado foi de 8 m nos basaltos e 20 m nas rochas sedimentares. Os detalhes dos procedimentos adotados serão descritos a seguir.

### 1. Análise de SM em amostras de basalto

Os dados de SM foram determinados para 1.561 amostras de fragmentos de rocha e basalto pulverizado, coletadas em sete furos de sondagem no estado do Paraná (Figura 16). As amostras dos furos foram cedidas pelo ITCG, Curitiba, Brasil, e correspondem aos mesmos exemplares analisados por Licht (2018) e Gomes et al. (2018), que realizaram um estudo geoquímico e estatístico de detalhe. Foi utilizado um medidor de suscetibilidade magnética portátil KT-10 (Terra Plus, Canadá), fornecido pela Itaipu Binacional, para aquisição dos dados. Este dispositivo usa um oscilador LC de 10 kHz com uma bobina indutiva para medir a suscetibilidade magnética. O cálculo da SM é obtido a partir da diferença de leituras na amostra e no ar.

Estimadores estatísticos (média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, valores mínimo e máximo, etc.) e gráficos de box plots foram utilizados para analisar a distribuição dos dados de SM nos tipos geoquímicos propostos por Licht (2018), que ocorrem na área de estudo. Gráficos de dispersão e coeficientes de correlação linear (Pearson, 1985) foram usados para comparar os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  e os valores de SM para cada tipo geoquímico, com valores de SM no eixo x e teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  no eixo y. Teores de S comparados com os teores de Pt e Pd também foram correlacionados através de gráficos de dispersão e coeficiente de correlação

linear de Spearman (1904).

## 2. Microscopia eletrônica de varredura

As características texturais e a composição química dos minerais ferromagnéticos em amostras selecionadas de fragmentos de rocha basáltica obtidos pelos poços Cianorte, LAR, Copacol e P2, foram investigadas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-6010LA operado a 20kV acoplado a um espectrômetro de raios-x de energia dispersiva (EDS) Jeol EX-94410T1L11. As análises de MEV foram realizadas no laboratório LAMIR da UFPR, Curitiba, Brasil. As imagens foram obtidas usando o software In Touch Scape v. 1.0.5. Afim de uma investigação mais detalhada sobre modo de ocorrência dos EGP, imagens com o Microscópio Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU, de maior intervalo de energia (maior que 20kV), pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, foram obtidas. Com resolução de 3 nm permite magnificações de até 300 kX. Possui também um sistema de análise química tipo EDS (Oxford) com software AZ Tech (Advanced) com detector tipo SDD de 80 mm<sup>2</sup>, que foi utilizado durante as análises.

Um total de oito amostras (fragmentos de basalto com cerca de 1 cm de diâmetro) sendo quatro de baixa SM e quatro de alta SM, foram selecionados para análises de MEV. As amostras foram inicialmente lavadas em água destilada e colocadas em placas de Petri devidamente identificadas. Após a limpeza, as amostras foram secas em estufa por 48 horas a uma temperatura de 35°C. Depois de secas, foram armazenadas em sacos plásticos individuais.

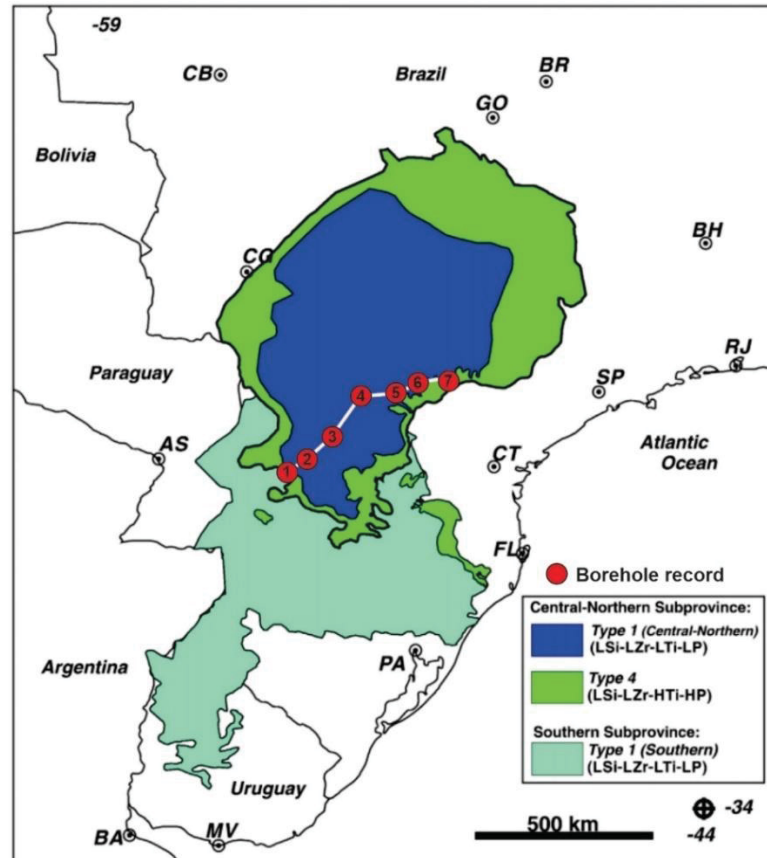


Figura 16 - Localização dos sete furos de sondagem dispostos ao longo do estado do Paraná, de onde foram realizadas as medições de SM. Modificado de Gomes et al. (2018).

## RESULTADOS

Os dados de SM obtidos nos basaltos da PIP receberam tratamento estatístico e foram correlacionados com os tipos geoquímicos propostos por Licht (2018) (Tabela 1). Além das amostras de basalto, rochas sedimentares subjacentes (Formação Botucatu) e sobrejacentes (Grupo Caiuá) à sequência vulcânica também foram amostradas e analisadas.

### 1. Suscetibilidade magnética de amostras de basalto e de rochas sedimentares

As rochas sedimentares analisadas, frequentemente apresentam valores de SM muito inferiores aos determinados para os basaltos da PIP (Tabela 2). No entanto, ainda existem casos em que as rochas sedimentares ocasionalmente apresentam

valores de SM mais elevados do que os registrados para os basaltos (por exemplo, na base do poço CIA; Figura 17). Os dados de SM determinados para os basaltos da PIP variam significativamente ao longo da estratigrafia geoquímica da província.

O Tipo 1 C-N e o Tipo 1 S possuem muitas semelhanças geoquímicas, mas algumas diferenças nos teores de alguns elementos são notadas: o tipo 1 C-N possui maiores concentrações de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sr}$  e  $\text{Zr}$ , enquanto o tipo 1 S contém maiores concentrações de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Ba}$  (Licht 2018; Gomes et al 2018). Os dados do SM também refletem essas variações. As amostras pertencentes ao Tipo 1 C-N apresentaram maiores valores de SM (Figura 18), com mediana de  $0,474 \times 10^{-3}$  SI, variando de  $0,049 \times 10^{-3}$  SI a  $2,10 \times 10^{-3}$  SI, em relação ao Tipo 1 S, que apresentaram valores medianos de  $0,401 \times 10^{-3}$  SI, variando de  $0,015 \times 10^{-3}$  SI a  $0,824 \times 10^{-3}$  SI. Embora os maiores valores de SM tenham sido registrados nas amostras do Tipo 1 C-N, o maior valor da mediana móvel, calculada com janela de 5 medidas contíguas, foi observado nos basaltos Tipo 3, correspondendo a  $0,68 \times 10^{-3}$  SI (Figura 18). Licht (2018) caracterizou este tipo geoquímico por maiores concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cr}$  e  $\text{Ni}$ . Segundo o autor, esses teores são ligeiramente maiores nas amostras de basalto do Tipo 3 do que os registrados nas amostras do Tipo 1 C-N, o que pode explicar a maior mediana de SM nas amostras do Tipo 3. Segundo o mesmo autor, os teores de  $\text{TiO}_2$  também são mais elevados no Tipo 3.

Tabela 2: Parâmetros estatísticos calculados a partir dos dados SM medidos para os tipos geoquímicos da PIP (Licht, 2018) e as rochas sedimentares subjacentes e sobrejacentes à sequência vulcânica. Dados SM em  $\times 10^{-3}$  SI.

Tipo Geoquímicos	N	t	1° Q	M	X	3° Q	T	s	MAD	CV (%)
Caiuá*	9	0,101	0,172	0,226	0,243	0,279	0,484	0,118	0,09	48,5
1 C-N	332	0,049	0,296	0,474	0,504	0,669	2,108	0,278	0,22	55,3
4	842	0,064	0,384	0,510	0,537	0,632	1,507	0,226	0,17	42,0
3	195	0,092	0,437	0,682	0,700	0,921	1,529	0,329	0,27	47,0
2	2	0,112	0,187	0,262	0,262	0,337	0,412	0,212	0,15	80,9
1 Sul	99	0,015	0,2545	0,401	0,398	0,522	0,824	0,186	0,16	46,7

Botucatu*	81	0,057	0,114	0,168	0,272	0,397	0,756	0,197	0,17	72,4
-----------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	------	------

Notas: Os valores da mediana foram escolhidos para melhor representar a medida de SM de cada unidade, pois não são afetados por outliers. N = número de dados; t = menor valor; 1° Q = 1° Quartil (25%); M = mediana; X = média aritmética; 3° Q = 3° Quartil (75%); T = valor mais alto; s = desvio padrão; MAD = desvio absoluto mediano; CV = coeficiente de variação. \* Unidades Estratigráficas Sedimentares.

Segundo Licht (2018), o Tipo 4 é um dos mais abundantes do Grupo Serra Geral nessa região da PIP, superando o Tipo 1 (Figura 17). Sua tipologia geoquímica é LSi-LZr-HTi-HP e altos teores de  $Fe_2O_3(\text{total})$  e  $TiO_2$ , porém inferiores aos do Tipo 3. Os dados de suscetibilidade magnética refletem essas variações químicas, uma vez que, a mediana do Tipo 4 é  $0,51 \times 10^{-3}$  SI, inferior ao registrado no Tipo 3 ( $0,68 \times 10^{-3}$  SI) e ligeiramente superior ao do Tipo 1 C-N ( $0,474 \times 10^{-3}$  SI), corroborando os dados geoquímicos. A Figura 18 sintetiza os estimadores estatísticos de SM para cada tipo geoquímico. Devido à sua baixa representatividade no banco de dados, o Tipo 2 não é apresentado nos gráficos das Figuras 18 e 19.

Nas amostras dos grupos Caiuá e Bauru (rochas sedimentares), a mediana é  $0,22 \times 10^{-3}$  SI, sendo os valores mínimo e máximo  $0,10 \times 10^{-3}$  SI e  $0,48 \times 10^{-3}$  SI, respectivamente. O sumário dos estimadores estatísticos das unidades sedimentares também está apresentado na Figura 18.

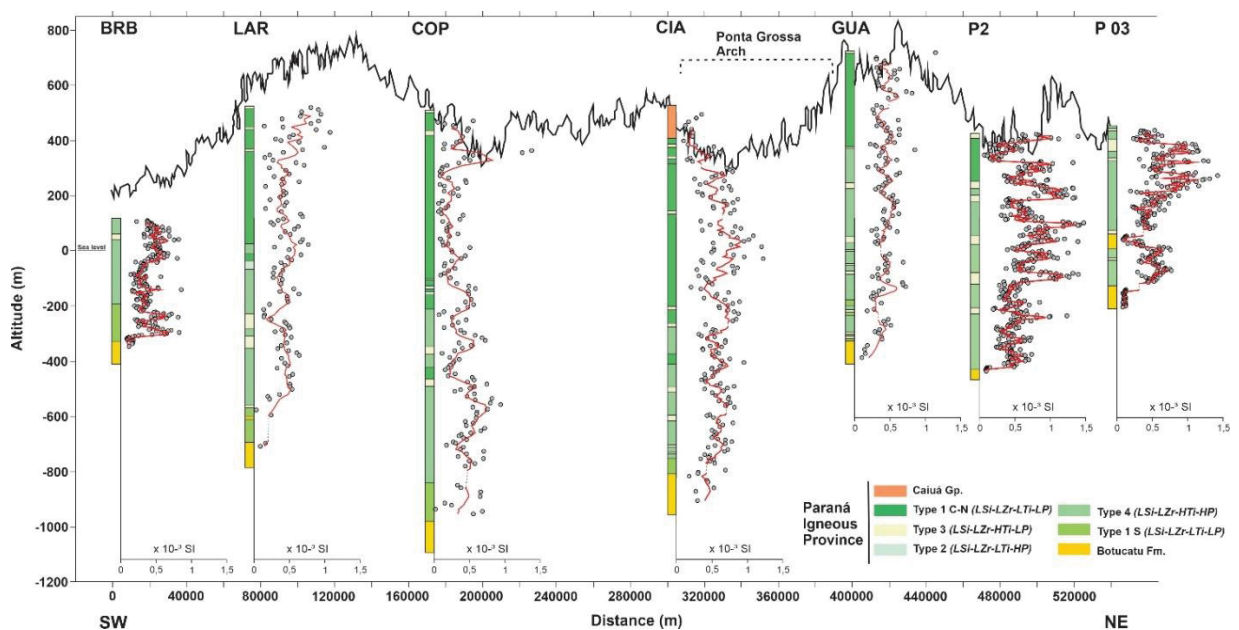


Figura 17 - Medições de SM nas amostras de rocha pulverizada e de calha (círculos vazios) em perfuração contínua nos sete poços tubulares profundos com a indicação dos tipos geoquímicos (1S,

4, 2, 3 e 1C-N) propostos por Licht (2018). As linhas vermelhas são as medianas móveis calculadas com janela de cinco amostras contíguas. Siglas para os poços: Bourbon (BRB), Cooperativa Lar (LAR), Copacol (COP), Cianorte (CIA), Mandaguari (GUA), Poço 2 (Londrina - P2) e Poço 3 (Bandeirantes - P3). A localização dos poços é mostrada na Figura 16.

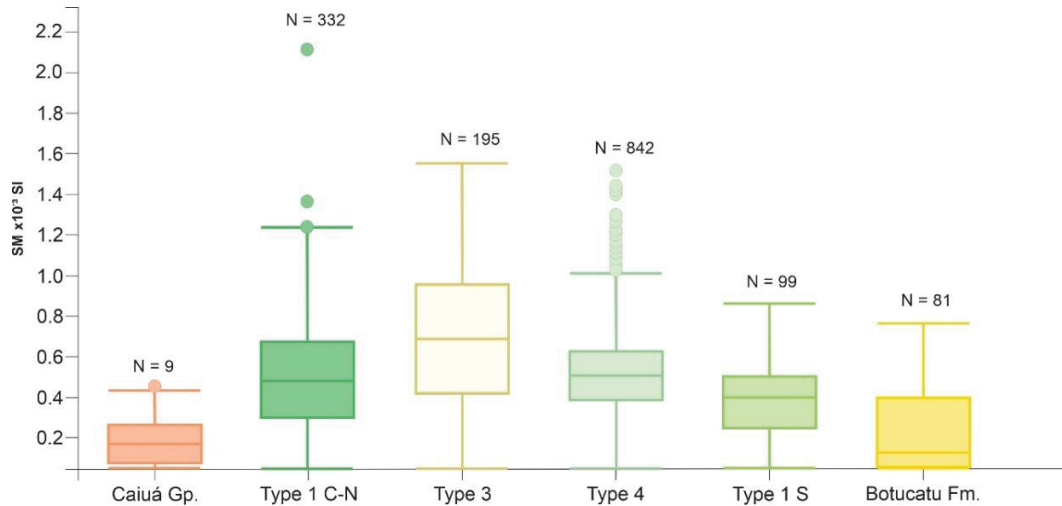


Figura 18 - Comportamento da SM nos tipos geoquímicos (Licht 2018) e rochas sedimentares dos grupos Caiuá e Botucatu. Dados da Tabela 1.

Os tipos geoquímicos 3 e 4 contêm os maiores teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  (Figura 19) e também produzem os maiores valores de SM. Isso sugere um aumento de minerais ferrimagnéticos, como magnetita e titanomagnetita. A Figura 19 mostra o gráfico de correlação entre os valores de SM e os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  para os diferentes tipos geoquímicos. A correlação entre os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  e a SM nos tipos 1 C-N, 3 e 4 apresentam índices significantes a um nível de probabilidade de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ). Apenas o Tipo 1 S não apresentou uma correlação estatisticamente significativa, mostrando não existir correlação entre o  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  e a SM nesse tipo geoquímico.

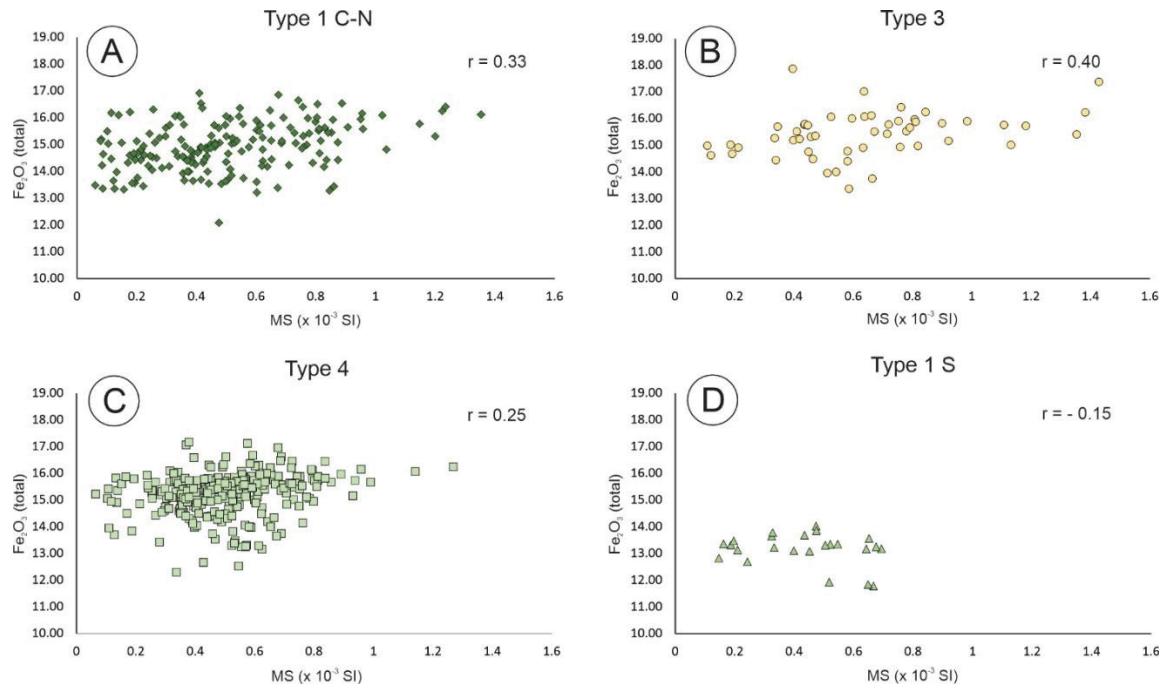


Figura 19 - Correlação entre os níveis de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (total) (Gomes et al., 2018) e SM obtidos em amostras de rocha pulverizada e de calha. (A) Correlação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (total) SM para o Tipo 1 C-N; (B) Correlação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (total) SM para o Tipo 3; (C) Correlação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (total) SM para o Tipo 4; (D) Correlação entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (total) SM para o Tipo 1 S. Os gráficos dos tipos 1 C-N, 3 e 4 apresentam índices significantes a um nível de probabilidade de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ). Apenas o Tipo 1 S não apresentou uma correlação estatisticamente significativa.

## 2. Microscopia eletrônica de varredura na identificação de minerais ferrimagnéticos e EGP

As imagens de MEV (Figura 20 A, B, C e D) associadas a EDS (Figura 20 E e F) foram fundamentais na identificação de minerais ferrimagnéticos, responsáveis pelas respostas de SM nas amostras de basalto. Cristais de magnetita (Figura 5 B) e titanomagnetita (Figura 20 C e D) ocorrem com mais frequência em amostras com alta suscetibilidade magnética. Geralmente apresentam-se parcialmente dissolvidos, subédricos ou esqueletais, com diâmetros que variam entre  $50\mu\text{m}$  e  $200\mu\text{m}$ . Alguns cristais apresentam inclusões de minerais da matriz não identificados pelos dados semiquantitativos do EDS, constituindo uma textura poiquilítica. De acordo com Arioli (2008) a porcentagem dessas inclusões pode variar de 5 a 50% nas magnetitas dos basaltos da PIP. Os cristais de titanomagnetita possuem diâmetros que variam entre

50 $\mu$ m e 300 $\mu$ m, sendo os cristais maiores mais abundantes. Geralmente apresentam-se de forma subédrica, com ou sem inclusões (Figura 20 C e D).

Nas amostras de baixa SM, os cristais de magnetita não apresentam particularidades ou grandes diferenças quando comparados aos cristais observados em amostras de alta SM, além do fato de serem mais escassos e terem dimensões menores ( $\sim 20\mu$ m). Geralmente são subédricos, com poucas feições de dissolução. Cristais de titanomagnetitas são ainda mais raros, tendo sido observado apenas um nas amostras de baixa SM.

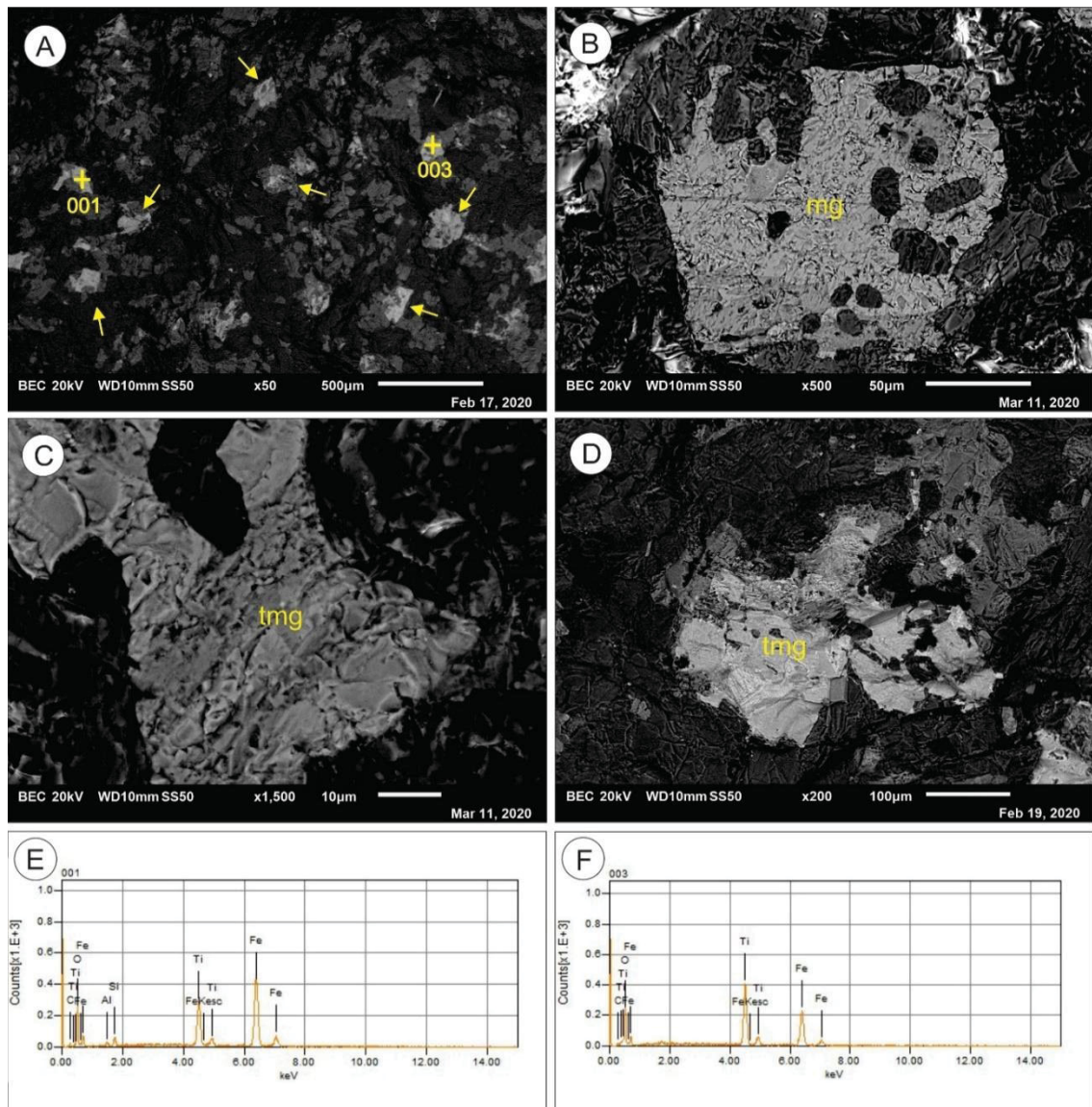


Figura 20 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (A) Cristais de magnetita (cinza

claro, indicados pelas setas amarelas) em uma amostra de basalto do poço Cianorte (CIA, Fig. 2) coletada a 600 m de profundidade, associada ao geoquímico tipo 1 C-N. Os pontos 001 e 003 indicam onde foram realizadas as análises com o EDS; (B) Cristal de magnetita (mg) parcialmente dissolvido em uma amostra de basalto do poço Cooperativa Lar (LAR, Fig. 2), coletada a uma profundidade de 120 m, associada ao geoquímico tipo 1 C-N); (C) Cristal de titanomagnetita (tmg) em uma amostra de basalto do poço Copacol (COP, Fig. 2) coletada a 224 m de profundidade, associada ao geoquímico tipo 1 C-N); (D) Cristal de titanomagnetita (tmg) em uma amostra de basalto do Poço 2, Londrina (P2, Fig. 2), coletada a 194 m de profundidade, associada ao geoquímico tipo 3; (E) Espectro EDS indicando os elementos contidos no cristal de magnetita; (F) Espectro EDS indicando os elementos contidos no cristal de titanomagnetita.

Embora seja muito difícil a observação de cristais de platina (Pt), paládio (Pd) ou qualquer outro EGP em basaltos da PIP, Arioli (2008) propôs que estes estariam associados a cristais de magnetita. Durante as análises em MEV foi possível a identificação de dois microcristais de Pt inclusos em cristais de magnetita e titanomagnetita (Figura 21 A e B), tendo sido confirmados por EDS (Figura 21 E e F), associadas aos basaltos do Tipo 1 C-N. O primeiro microcristal (Figura 21 A) possui forma mais prismática, com dimensões em torno de  $2\mu\text{m}$ . O segundo, possui a forma de um pequeno grão disforme, inferior a  $2\mu\text{m}$ .

Através das análises em MEV, foi observada uma quantidade significativa de pequenas pepitas de ouro (Figura 21 C) e, em menor proporção, de prata (Figura 21 D), todas elas dispersas na matriz das amostras de basalto, com dimensões que variam de  $2\mu\text{m}$  a  $5\mu\text{m}$ , e associadas ao Tipo 1 C-N. Isso corrobora os dados geoquímicos (Gomes, 2018) que mostram que o Tipo 1 C-N possui teores diferenciados de Au e Ag em relação aos outros.

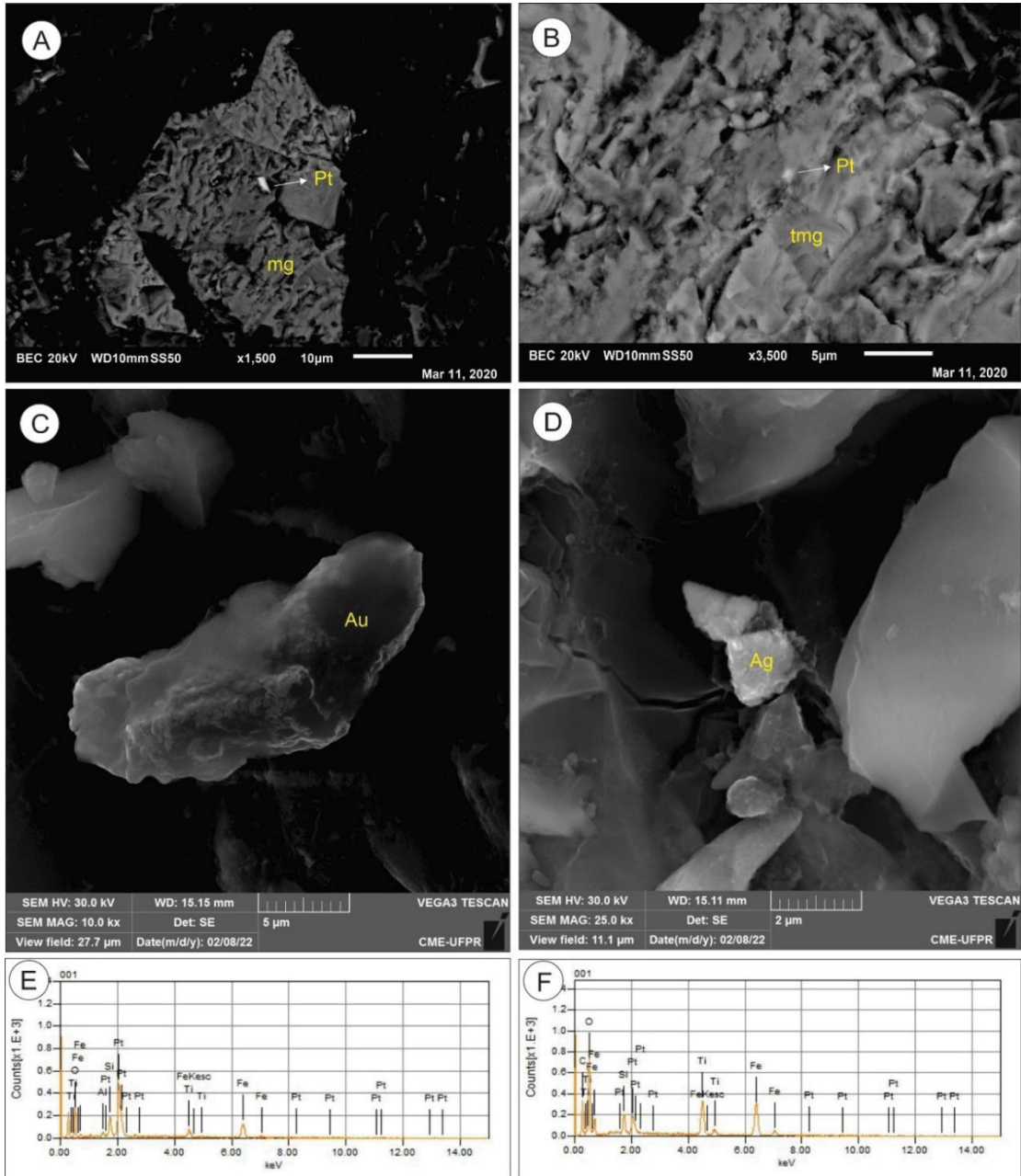


Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). (A) Cristal de platina (Pt, branco) incluído em um cristal de magnetita (mg) (COP, Fig. 2), em amostra associada ao Tipo 1 C-N; (B) lamela de platina (Pt) incluída em cristal de titanomagnetita (tmg) (CIA, Fig. 2), em amostra associada ao Tipo 1 C-N; (C) pepita de ouro (Au) em uma amostra de basalto do poço Bourbon (BRB, Fig. 2), associada ao Tipo 1 C-N; (D) pepita de prata (Ag) em uma amostra de basalto do poço Bourbon (BRB, Fig. 2), também associada ao Tipo 1 C-N; (E) Espectro EDS no cristal de platina que está incluído na magnetita na Figura A; (F) Espectro EDS indicando a presença de platina, associada a titanomagnetita na Figura B.

## DISCUSSÃO

Os diferentes tipos geoquímicos analisados também apresentam características geofísicas distintas, que foram descritas e correlacionadas a seguir.

### 1. Suscetibilidade magnética na caracterização dos tipos geoquímicos da PIP (<52,05% SiO<sub>2</sub>)

Embora seja esperado que rochas sedimentares naturalmente apresentem valores de SM menores que basaltos, amostras de arenitos coletadas na base de todos os poços, indicaram valores significativos (Tabela 2) para esses litotipos. Isso pode ser explicado, por exemplo, pelo fato dessas rochas estarem associadas à Formação Botucatu, caracterizada por altas proporções de ilmenita e magnetita, compreendendo até 80% da assembleia de minerais pesados (Wu, 1981). Esses minerais formam finas lentes, por elutriação pela ação do vento, que podem influenciar a resposta magnética nestas rochas sedimentares.

Os valores de SM obtidos nos diversos tipos geoquímicos dos basaltos da PIP mostraram uma grande variação que reflete as diferenças na composição química (Licht, 2018; Gomes et al., 2018) e isso também é observado no sinal de SM, ao longo da estratigrafia geoquímica da província. Os basaltos pertencentes aos tipos 1 C-N e 1 S são geoquimicamente muito semelhantes. Mas os dados de SM registrados para as amostras pertencentes a esses tipos geoquímicos mostraram existir uma distinção entre eles. Licht (2018) afirma que os basaltos do Tipo 1 C-N possuem teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> maiores quando comparados aos do Tipo 1 S. Essa concentração elevada desempenhou um papel na formação de minerais ferrimagnéticos, que conferiram uma resposta de SM maior dos basaltos do Tipo 1 C-N.

Os basaltos do Tipo 3 foram os que apresentaram os maiores valores de mediana móvel para a SM. De acordo com Licht (2018), esses basaltos apresentam os maiores teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3(total)</sub> (Figura 18), o que se reflete na SM. Minerais ferrimagnéticos como magnetitas e titanomagnetitas são abundantes nesses basaltos (Figura 20) explicando a alta SM. A quantidade considerável de TiO<sub>2</sub> também sugere

a influência da titanomagnetita na magnetização dessas rochas.

Os basaltos do Tipo 4 são os mais abundantes da PIP. Seus altos valores de SM também condizem com as altas concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , descritas por Licht (2018) para esses litotipos, embora os valores mais elevados sejam conferidos aos basaltos do Tipo 3, como já mencionado.

Os grupos Caiuá e Baurú, apresentam valores de SM relativamente baixos, porém, maiores que as amostras pertencentes aos arenitos da Formação Botucatu. A área fonte para os arenitos pertencentes a essas unidades (SM média) tem importante contribuições do Grupo Serra Geral (SM alta), o que lhes confere um aporte de sedimentos mais ricos em magnetitas (Fernandes & Coimbra, 2000). De acordo com os mesmos autores, muitos arenitos pertencentes a estas unidades apresentam cimentação ferruginosa, o que também pode influenciar a SM nestes litotipos.

Todos os dados de SM obtidos ao longo da estratigrafia geoquímica da PIP corroboram os dados geoquímicos sugeridos por Licht (2018) e Gomes (2018). Deste modo, a SM mostrou-se uma ferramenta precisa e eficaz e pode ser usada na diferenciação física de basaltos quimicamente distintos ao longo de extensos derrames em todo o mundo.

## 2. A Susceptibilidade Magnética no rastreamento de EPG

Importantes depósitos de EPG, em diversas partes do mundo, estão associados a magmatismo intraplaca e crátons continentais espessos, como por exemplo, Norilsk-Talnakh (Sibéria), Complexo de Skaergaard (Groenlândia), Complexo de Rum (Escócia) e o Complexo de Bushveld (África do Sul) (Naldrett, 1996). Embora os processos que envolvem a diferenciação e até mesmo a contaminação magmática durante a gênese dos basaltos das LIPs sejam importantes para a formação de depósitos minerais, fatores como grau de fusão do manto e a assinatura geoquímica inicial desses magmas podem ter grande influência na característica metalogenética, bem como para elucidar questões importantes sobre como esses metais se mobilizam a partir do manto (Lindsay et al., 2021). Arioli (2008) sugeriu que na PIP, os EPG estariam associados a minerais ferrimagnéticos. As

análises de MEV revelaram que os minerais ferrimagnéticos que conferem alta SM às amostras de basaltos associados aos tipos geoquímicos 3, 4 e 1-CN são magnetitas e titanomagnetitas. No tipo geoquímico de mais baixa SM (1 S) observamos apenas um decréscimo na quantidade e tamanho desses minerais, o que reflete em baixos valores de SM nesses basaltos. Apesar de baixos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , a resposta magnética dessas rochas indica a influência desse óxido na formação de minerais ferrimagnéticos.

Embora exista uma correlação positiva entre a SM e o teor de ferro nas amostras investigadas dos diferentes tipos geoquímicos, a correlação entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e o teor de Pt e Pd não é estatisticamente significativa para todos os tipos geoquímicos. Mesmo em derrames de um mesmo tipo, a relação entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e o teor de cada EGP pode ser distinta, como representado nos gráficos da Figura 22.

O tipo 1 C-N apresentou uma correlação estatisticamente significativa entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e Pd (Fig. 22 A e B). Entretanto, o mesmo comportamento não se aplica a Pt, onde não houve uma correlação estatisticamente significativa. Esses dados corroboram as conclusões de Lindsay et al. (2021), que afirmam que esse tipo contém teores elevados de Pd e muito baixos de Pt. Os autores atribuem a origem dos basaltos desse tipo geoquímico a uma fonte mais rasa no manto, enriquecida por metassomatismo, que contribuiu de maneira significativa com metais preciosos, como Pd, Au e Cu. O enriquecimento em Pd e a correlação estatisticamente significativa da concentração desse EGP com o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , fortalecem a hipótese deste elemento estar associado a magnetita e titanomagnetita nos basaltos do Tipo 1 C-N. Além disso, Gomes (2018) mostra que a mediana dos teores de Au (Figura 21 C) é inferior à do Pd no tipo 1 C-N. Durante as análises em MEV pequenas pepitas de Au dispersas na matriz de algumas amostras associadas ao tipo 1 C-N foram identificadas, porém, nenhum cristal isolado de Pt ou Pd foi observado, suportando a hipótese da associação dos EGP com cristais de magnetita ou titanomagnetita.

A correlação positiva entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e a Pt associada aos dados de MEV e EDS (Figura 21 a e B) sugerem um controle da concentração desse EGP pela

magnetita e a titanomagnetita no Tipo 1 C-N. Ademais, Lindsay et al. (2021) concluíram que o fracionamento de sulfetos não controla a concentração de EGP na PIP, como comumente notado em depósitos famosos de EGP, por exemplo Noril'sk-Talnakh, na Sibéria. Gráficos de correlação apresentados na figura 23 (A e B) mostram uma fraca correlação negativa (inversa) entre o S e a Pt e o Pd. Isso reforça a não associação entre esses elementos na PIP.

Mesmo tendo o maior teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , maior mediana de SM e uma correlação significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM, o Tipo 3 não apresenta nenhuma correlação estatisticamente significativa entre os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e EGP (Fig. 22 C e D). O mesmo ocorre com o Tipo 4 que possui alto teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , que reflete em mediana alta de SM, porém, uma correlação muito baixa ( $r = 0.25$ ) entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM (Fig. 19 C), e entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e EGP ( $r = 0.12$ ) (Fig. 22 E e F). A mediana dos teores de Pt e Pd é mais baixa, nesses tipos, quando comparada aos basaltos do Tipos 1 C-N (Gomes, 2018). Estes dados sugerem que, para estes tipos geoquímicos, os minerais ferrimagnéticos possuem pouca influência na retenção de EGP em sua estrutura. De acordo com Gomes (2018) e Lindsay et al. (2021), os Tipos 3 e 4 são os que menos concentram EGP na PIP, o que pode explicar essa baixa correlação com a SM. Além disso, Lindsay et al. (2021) que associa esses tipos geoquímicos a magmas originados da fusão de uma porção mais profunda do manto astenosférico, enriquecido em elementos-traço, porém, sem contribuição clara de metais preciosos, como EGP.

O Tipo 1 S possui o menor teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , que implica na menor mediana de SM. Além disso, não existe uma correlação estatisticamente significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e a SM, nem entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e EGP. Lindsay et al. (2021) afirma que esse tipo é originado de um magma empobrecido em EGP e que obteve uma importante contaminação crustal, o diferenciando do Tipo 1 C-N.

Embora estatisticamente significativa, a correlação entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e a SM para os tipos 1 C-N, 3 e 4, é baixa (Fig. 19 A, B e C). Isso ocorre devido a análise química detectar o teor de ferro integral da rocha, que não está contido somente em minerais ferrimagnéticos, mas em diferentes fases minerais como piroxênios e

ilmenita. Esse fracionamento entre espécies minerais provavelmente influencia nessa correlação.

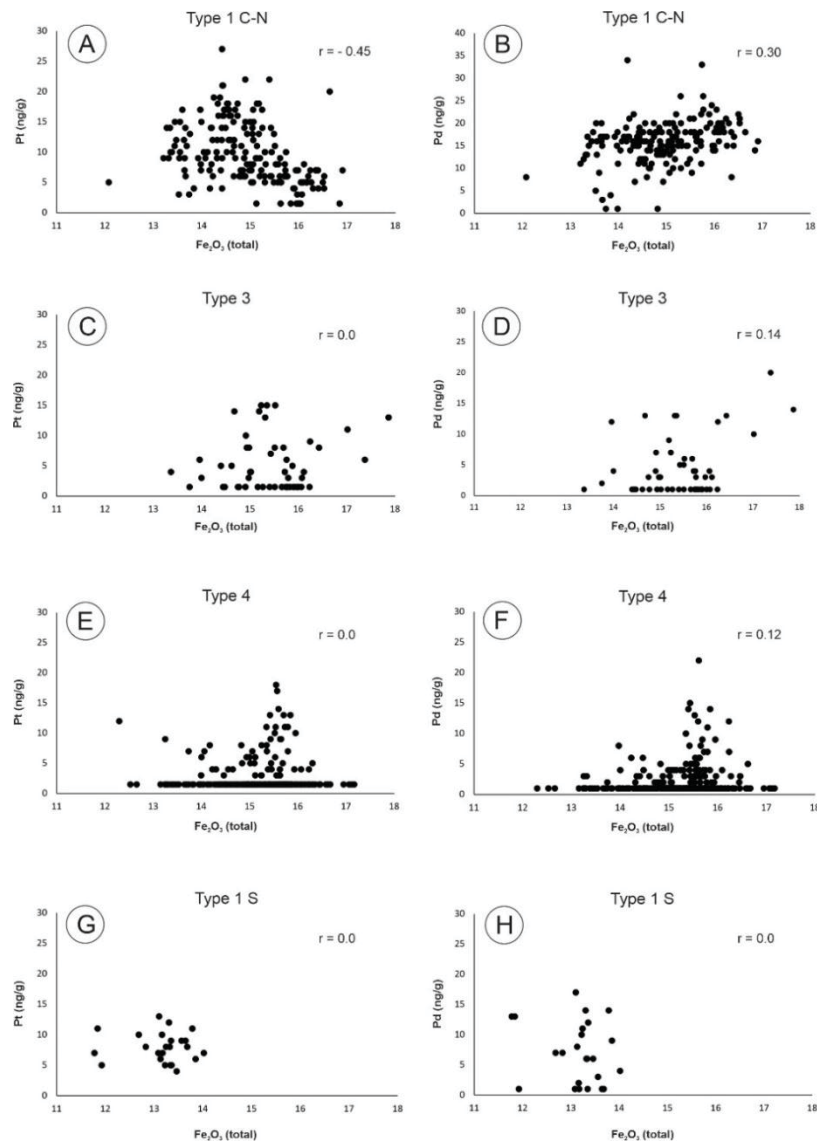


Figura 22 - Gráficos de correlação entre o teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) (Gomes et al., 2018) e os teores de Pt e Pd para cada tipo geoquímico. (A) Tipo 1 C-N, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pt; (B) Tipo 1 C-N, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pd; (C) Tipo 3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pt; (D) Tipo 3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pd; (E) Tipo 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pt; (F) Tipo 4, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pd; (G) Tipo 1 S, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pt; (H) Tipo 1 S, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pd. Apenas o gráfico que relaciona Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(total) vs Pd nos tipos 1 C-N e 4 apresentam índices significantes a um nível de probabilidade de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ).

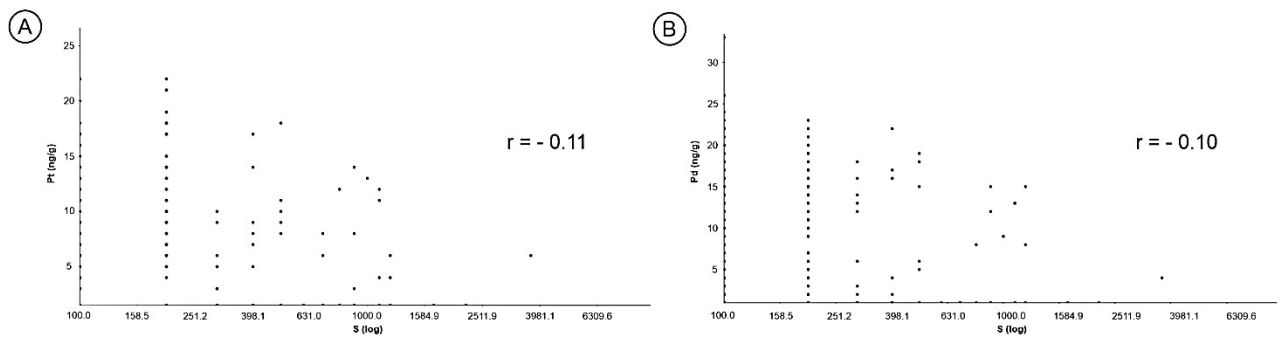


Figura 23 - (A) Gráficos representando uma correlação inversa entre a concentração de S (log) e o teor de Pt (ng/g); (B) Gráficos representando uma correlação inversa entre a concentração de S (log) e o teor de Pd (ng/g). Mesmo em valores tão baixos, os coeficientes de correlação são significantes a um nível de probabilidade de 95 % ( $\alpha = 0,05$ ).

Arioli (2008) afirma que o controle metalogenético das concentrações de EGP e metais associados, na PIP, é exercido pelo ferro, sob condições de máxima fugacidade de oxigênio, condicionando a concentração de elementos siderófilos em minerais ferromagnéticos. A correlação entre o  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  e os teores de Pt e Pd parece indicar isso. A correlação positiva apenas para os basaltos dos tipos 1 C-N e 1 S, e a fraca ou inexistente correlação para os demais tipos geoquímicos, evidencia não somente as diferenças físico-químicas, mas também a heterogeneidade da fonte e eventos geológicos envolvidos na gênese desses derrames, que refletiram claramente na concentração dos EGP, bem como a associação destes com minerais ferromagnéticos, em tipos geoquímicos específicos.

## CONCLUSÃO

A Província Ígnea do Paraná apresenta grande variação nos valores de susceptibilidade magnética, concordantes com todos os tipos geoquímicos descritos por Licht (2018) e Gomes et al. (2018). Essa variação está associada aos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{total})}$  que influencia na formação de minerais ferrimagnéticos, como magnetitas e titanomagnetitas.

A SM mostrou-se uma ferramenta muito útil na caracterização geofísica dos basaltos e andesi-basaltos da PIP.

- (1) O Tipo 1 C-N possui o terceiro maior teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e mediana de SM. Possui correlação significativa entre o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM e significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e Pd;
- (2) O Tipo 3 possui o maior teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e maior mediana de SM. Possui correlação significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM, porém, não há correlação significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , Pt e Pd;
- (3) O Tipo 4 possui o segundo maior teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e a segunda maior mediana de SM. Possui correlação significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM e  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e Pd, porém, muito baixa;
- (4) O Tipo 1 S possui o menor teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e mediana de SM. Não apresenta correlação significativa entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$  e SM e  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ , Pt e Pd.

## AGRADECIMENTOS

Este estudo contou com o apoio do ITCG (Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná) no fornecimento de amostras de calha (amostras de fragmentos de rocha ou pulverizadas) para análises geofísicas. Os autores agradecem a Itaipu Binacional pelo empréstimo do equipamento KT-10. Ao Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada (LPGA) e ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Agradecemos também à engenheira Tatielli Machado Costa pelo apoio durante a coleta e tratamento dos dados. Este estudo foi parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) bolsa 303826/2018-5 (a F.J.F. Ferreira).

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F. F. M.; MELO, M. S. A. 1981. Bacia do Paraná e o vulcanismo mesozóico. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, São Paulo: IPT, 1981, v.1, p.46-81. Escala 1:500.000.
- ALMEIDA F.F.M. 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-Paleozóico no Brasil. Revista Brasileira de Geociências, **16**(4):325 – 349.

ALVA-VALDIVIA LM, GOGUITCHAICHVILI A, GRAJALES M, DIOS AF de, URRUTIA-FUCUGAUCHI J, ROSALES C & MORALES J. 2002. Further constraints for Permo-Carboniferous magnetostratigraphy: case study of the sedimentary sequence from San Salvador - Pantlanoaya (Mexico). *C. R. Geoscience* 334: 811-817.

ARIOLI, E. E. 2008. Arquitetura faciológica e significado exploratório das anomalias geoquímicas de Elementos do Grupo da Platina (EGP) e metais associados no Sistema Magmático Serra Geral, Estado do Paraná, Brasil. 194 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BELL, G. 1954. Uranium and Thorium in Sedimentary Rocks. In: FAUL, H. 1954. *Nuclear Geology; A Symposium of Nuclear Phenomena in Earth Sciences*. New York, John Wiley & Son. p. 98-114.

BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., PICCIRILO E.M., NARDY A.J, ROISENBERG A.J.R. 1984. High-Ti and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahr. Miner. Abh.*, **150**:272 – 306.

BOCARDI, L. B., FERNANDES, L. A., ROSTIROLLA, S. P., & APPI, C. J. Diagênese dos arenitos do Grupo Itararé, permocarbonífero, Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2), 221-231. 2006.

BORTOLUZZI, C. A.; AWDZIEJ, J.; ZARDO, S. M. 1987. Geologia da Bacia do Paraná em Santa Catarina. In: SILVA, L. C.; BORTOLUZZI, C. A. (Ed.). *Textos básicos de Geologia e recursos minerais de Santa Catarina: Mapa geológico do Estado de Santa Catarina. Texto explicativo e mapa –Escala 1:500.000*. Florianópolis: Departamento Nacional de Produção Mineral, n. 1, p. 135-167.

BRANDON A. D. AND WALKER R. J. 2005. The debate over core-mantle interaction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 211-225.

CLARK, D. A. 1999. Magnetic Petrology of igneous intrusions: implications for exploration and magnetic interpretation. *Exploration Geophysics*, 30: 5-26.

COFFIN M. F & ELDHOLM O. 1992. Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces. *Geological Society, London, Special Publications*, 68:17-30.

CORDANI, U.G., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A., PORTO, R., THOMAZ FILHO, A., CUNHA, F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração Petróleo*, 15, 1-70.

CORDANI, U.G., BRITO NEVES, B.B., THOMAZ FILHO, A. 2009. Estudo preliminar de integração do Pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras (atualização). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 17 (1), 205-219.

COSTA, A.C.S., BIGHAM, J.M., RHOTON, F.E. & TRAINA, S.J. 1999. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473.

CRISS, R.E. & CHAMPION, D.E. 1984. Magnetic properties of granitic rocks from southern half of Idaho Batholith: influences of hydrothermal alteration and implications for aeromagnetic interpretation. *J. Geophys. Res.*, 89(B8):7061-7076.

DAY J. M. D. 2013. Hotspot volcanism and highly siderophile elements. *Chem. Geol.* 341, 50-74. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.010>.

DEARING, J. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.

ERNESTO M., RAPOSO M.I., MARQUES L.S., RENNE P.R., DIOGO L. A., DE MIN A. 1999. 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.

FEDORENKO V.A., LIGHTFOOT P.C., NALDRETT A. J., CZAMANSKE G.K., HAWKESWORTH C. J., WOODEN J.L., EBEL D.S. 1996. Petrogenesis of the Siberian flood-basalt sequence at Noril'sk, north central Siberia. *International Geology Review*, 38:99-135.

FERNANDES L.A. & COIMBRA A.M. 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Rev. Bras. Geociências*, 30(4):717-728.

FRANK, H. T., GOMES, M. E. B., FORMOSO, M. L. L., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências* 36 (1), 49–57.

GOGUITCHAICHVILI, A., CERVANTES, M.S., CAMPS, P., SÁNCHEZ, L.B., MENA, M., TRINDADE, R., AGUILAR, B.R., MORALES, J., LOPEZ H.L., 2013. The Earth's magnetic field prior to the Cretaceous Normal Superchron: new palaeomagnetic results from the Alto Paraguay Formation. *International Geology Review*, 55, 692-704(13).

GOMES, A.S., LICHT, O.A.B., VASCONCELLOS, E.M.G., SOARES, J.S., 2018. High-resolution chemostratigraphy and the evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the State of Paraná, Southern Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research - Special Volume Parana-Etendeka Igneous Province*.

GOMES, A.S., VASCONCELLOS, E.M.G., 2021. Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province, *Earth-Science Reviews*, Volume 220, 2021, 103716.

GRANT, F.S.; WEST, G.F. Interpretation Theory in Applied Geophysics. McGraw-Hill,

583 p., 1965.

GUIMARÃES, D., 1933. Província magmática do Brasil Meridional. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim no 64, Rio de Janeiro (76 pp.).

HARTMANN, L. A. 2014. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente. *Ciência e Natura*, v. 36 Ed. Especial, 2014, p. 173–182.

HENKEL, H. 1976. Studies of density and magnetic properties of rocks from northern Sweden. *Pure Appl. Geophys.*, 114:235-249.

ISHIHARA, S. 1981. The granitoid series and mineralization. In: SKINNER, B. J. ed. *Economic Geology Seventy-fifth Anniversary-volume*. Lancaster. *Econ. Geol.*, p. 458-484.

ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná. 2008. Geomorfologia do Estado do Paraná. Escala base 1:2.000.000. Informações Cartográficas. Disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/modules/faq/category.php?categoryid=9#>. Acesso em: 21 de agosto de 2020.

KAPIČKA, A., PETROVSKÝ, E. & JORDANOVA, N. 1997. Comparison of in-situ Field Measurements of Soil Magnetic Susceptibility with Laboratory Data. *Studia Geophysica et Geodaetica* **41**, 391–395. <https://doi.org/10.1023/A:1023363502016>.

LAPOINTE, P.; CHOMYN, B. A.; MORRIS, W. A. & COLES, R. L. 1984. Significance of magnetic susceptibility measurements from Lac du Bonnet Batholith, Manitoba, Canada. *Geoexploration*, 22:217-229.

LAPOINTE, P., MORRIS, W. A. & HARDING, K.L. 1986. Interpretation of magnetic susceptibility: a new approach to geophysical evaluation of the degree of rock alteration. *Can. J. Earth Sci.* 23:393-401.

LECOANET, H., LÉVÊQUE, F., SEGURA, S. 1999. Magnetic susceptibility in environmental applications: comparison of field probes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v.115, p191-204.

LEINZ, V., 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo*, Boletim 103, Geologia. 5 pp. 1 –61.

LICHT O. A. B. & PLAWIAK R.A.B. 2005. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto: Mineropar. 2 v.

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. 32-54.

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.

LINDSAY, J. J., ANDERSEN, J. C. Ø., HUGHES, H. S. R., MCDONALD, I. HASTIE, A. R., BESSER, M. R., LICHT, O. A. B., ARIOLI, E. E. 2021. Platinum-group element geochemistry of the Parana´ flood basalts – Modelling metallogenesis in rifting continental. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 311, 74–101.

LU, S.G.; XUE, Q.F.; ZHU, L. & YU, J.Y. 2008. Mineral magnetic properties of weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73:23-33.

MAGALHÃES, M. S., FIGUEIREDO, M.A.B.M. & ALTHOFF, RJ. 1994. Comportamento magnético do íbnaítp Arco Verde e do Granito Guarantã, Rio Maria, Pará: suscetibilidade magnética e minerais opacos. In: SIMP. GEOL. AMAZ., 4, Belém, 1994. Resumos Expandidos. Belém, SBG.

MAHER, B.A.; ALEKSEEV, A. & ALEKSEEVA, T. 2003. Magnetic mineralogy of soils across the Russian steppe: Climate dependence of pedogenic magnetite formation. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaecol.*, 201:321-341.

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). *J. Petrol.* 26:187–209. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/26.1.187>.

MARQUES S.L. & ERNESTO M. 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. *In: Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca. São Paulo.

MENA, M., ORGEIRA, M.J., LAGORIO, S., 2006. Paleomagnetism, rock-magnetism and geochemical aspects of early Cretaceous basalts of the Paraná Magmatic Province, Misiones, Argentina. *Earth Planets Space* 58, 1283–1293.

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

MILANI, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Montesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Ed Becca, pp. 265 –279.

MILANI, E.J.; MELO, J.H.G., SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A. e FRANÇA, A.B. 2007. Bacia do Paraná. In: *Cartas Estratigráficas*. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287.

- MILLIOTTI, C. A. 1978. Tabelas de propriedades de minerais do grupo da platina. B. Brasiliense de Geol., Brasília, n. 1, p. 55-72.
- MOONEY, H.M. & BLEIFUSS, R. 1953. Magnetic susceptibility measurements in Minnesota, part II, analysis of field results. *Geophysics*, 18:383-393.
- MULLINS, C.E. 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a review. *J. Soil Sci.*, 28:223-246.
- NALDRETT, A.J.; FEDORENKO, V.A.; ASIF, M.; LIN, S.; KUNILOV, V.E.; STEKHIN, A.I.; LIGHTFOOT, P.C.; GORBACHEV, N.S. 1996. Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. *Economic Geology*, v. 91, p. 751-773.
- NARDY, A.J.R; MOREIRA, C.A; MACHADO, F.B; LUCHETTI, A.C.F; HANSEN, A.F; ROSSINI, A.J; BARBOSA JR, V. 2014. Gamma-Ray Spectrometry Signature of Paraná Volcanic Rocks: Preliminary Results. *Geociências - UNESP*, v. 33, n. 2, p.216-227.
- NASCIMENTO, F. G. C. DO. 2006. *Petrologia magnética das associações magmáticas arqueanas da região de Canaã dos Carajás – Pa*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 183 pp.
- PEARSON, K. 1895. Notes on regression and inheritance in the case of two parents. *Proceedings of the Royal Society of London*, 58:240-242.
- 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. Volcanol.* 55:119–139. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00301125>.
- PESCARINI, T., RAPOSO, I. 2017. Estudos magnéticos da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná) na região de Santa Cruz do Sul-Herveiras, RS, Brasil: Resultados Preliminares. *Latinmag Letters*, Volume 7, Special Issue, PM16, 1-5.
- PICCIRILLO, E.M., MELFI, A.J., 1988. The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petro-genetic and Geophysical Aspects. Universidade de São Paulo, São Paulo (600 pp.).
- RAPOSO, M. I. B.; ERNESTO, M. 1995. Anisotropy of magnetic susceptibility in the Ponta Grossa dyke swarm (Brazil) and its relationship with magma flow direction. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. V. 87(3), p. 183-196.
- RAPOSO, M. I. B., ERNESTO, M., RENNE, P. R. 1998. 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.

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

ROSSETTI, L. M., LIMA, E. F., WAICHEL, B. L., HOLE M. J., SCHERER, C. M., SIMÕES, M. S., 2017. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>.

RÜEGG, N.R., 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. (PhD thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (171 pp.).

RÜEGG, N.R., 1975. Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação. (Habilitation thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (214 pp.).

RÜEGG, N.R., AMARAL, G., 1976. Variação regional da composição química das rochas basálticas da Bacia do Paraná. *Boletim IG, USP* 7:131–147. <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-8978.v7i0p131-147>.

SCHERER, C.M. 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná basin, Southern Brazil. *Sedimentology, Oxford*, v. 49, n.1, p. 97-116.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. 1989. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society America, p.379-438.

SERRA, O. 1994. *Fundamentals of Well-Log Interpretation*, Dev. Pet. Sci., vol. 15A, Elsevier, Amsterdam.

SILVA, A.R.S., JUNIOR, I.G.S, COSTA, A.C.S. 2010. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **34**:329-337.

SOARES, P.C. 1991. Tectônica sinsedimentar cíclica na Bacia do Paraná – controles. Ph. D. Thesis, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil, 131 p.

SOWEK, G.A., FERREIRA, J.F.F., VESELY, F.F., BERTON, F. 2013. Assinatura gamaespectrométrica de depósitos fluviais: estudo de caso na Formação Rio do Rasto, Permiano Superior da Bacia do Paraná. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v. 13, p. 83-98.

Spearman, C. 1904. The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology*. 15 (1): 72–101. doi:10.2307/1412159

TORRENT, J.; BARRÓN, V. & LIU, Q.S. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophys. Res. Lett.*, 33:L02401, 2006.

WU, F. T. 1981. Minerais pesados das seqüências arenosas paleozóica e mesozóica no centroleste do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 78 p.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; VIEIRA, I. S.; ASTOLFI, M. A. M.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. 1987. A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A comparação dos dados de SM obtidos em amostras de solo com o equipamento portátil KT-5, com dados de SM nas mesmas amostras em laboratório, utilizando equipamento de alta precisão com correção de massa, trouxe a garantia de que equipamentos portáteis não são somente práticos, mas tão precisos quanto outros mais sofisticados e de alto custo. Os mapas de SM magnética gerados com as duas séries de medidas comprovam isso. Essas informações são de grande relevância, uma vez que equipamentos portáteis permitem a aquisição de dados *in situ* e com maior rapidez, além de baixo custo, quando comparado a aquisição dos mesmos dados em laboratório. Ademais, essas medidas possibilitaram a caracterização do solo do estado do Paraná de acordo com a susceptibilidade magnética. Permitindo a categorização em populações distintas e contribuindo, deste modo, para o mapeamento geofísico do estado.

Uma vez validada a técnica, com um equipamento ainda mais moderno, o KT-10, fornecido pela Itaipu Binacional, um levantamento de SM em 1.561 amostras de calha e pulverizadas, de rochas basálticas e sedimentares, permitiu a caracterização dos derrames da PIP. Além disso, a comparação com os tipos geoquímicos de Licht (2018) salientou as diferenças existentes entre esses diferentes tipos e permitiu uma investigação da ocorrência de EGP, associados ou não a SM destes litotipos. Embora as diferenças químicas sejam mais notórias, o cruzamento de dados com a SM permitiu estabelecer correlações importantes, elucidando questões chaves que nortearam essa pesquisa, principalmente no que diz respeito a associação de EGP com minerais ferromagnéticos.

A correlação positiva entre o teor de ferro e a SM apontavam para a hipótese de que os EGP estariam associados a magnetitas e titanomagnetitas, o que para este contexto específico, pode ser corroborado pelas análises de MEV e EDS. Entretanto, como estudos anteriores salientaram, não há uma homogeneidade na ocorrência de EGP entre os tipos geoquímicos. Os dados de SM confirmaram isso. Apenas os tipos 1 C-N apresentaram correlação positiva entre o teor de  $Fe_2O_3$ (total) e Pd, sendo a

correlação do Tipo 4 muito baixa. Esse fato sugere mecanismos e fontes diferentes envolvendo a gênese dos diferentes tipos geoquímicos da PIP, o que, certamente, influenciou no enriquecimento ou empobrecimento relativo destes elementos, bem como o controle da concentração dos EGP pelos minerais ferromagnéticos.

## 6 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA F.F.M. 1986. Distribuição regional e relações tectônicas do magmatismo pós-Paleozóico no Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, **16**(4):325 – 349.
- ALMEIDA, F. F. M.; MELO, M. S. A. 1981. Bacia do Paraná e o vulcanismo mesozóico. In: INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. Mapa Geológico do Estado de São Paulo, São Paulo: IPT, 1981, v.1, p.46-81. Escala 1:500.000.
- ALVA-VALDIVIA, L.M., GOGUITCHAICHVILI, A., URRUTIA-FUCUGAUCHI, J., RIISAGER, J., RIISAGER, P., LOPES, O.F., 2003. Paleomagnetic poles and paleosecular variation of basalts from Paraná Magmatic Province, Brazil: geomagnetic and geodynamic implications. *Phys. Earth Planet. Int.* 138: 183–196.
- ANNELLS, R. N., FLETCHER, C. J. N., STYLES, M. T. 1985. Mineral potential of the Rincon del Tigre igneous complex: a major Upper Proterozoic layered intrusion in the shield of eastern Bolivia. In: GALLAGHER, M.J. et al. *Metallogeny of Basic and Ultrabasic Rocks*. London, IMM, 522 p.p. 487-498.
- ARIOLI, E. E. 2008. Arquitetura faciológica e significado exploratório das anomalias geoquímicas de Elementos do Grupo da Platina (EGP) e metais associados no Sistema Magmático Serra Geral, Estado do Paraná, Brasil. 194 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- AVENA NETO, R. 1988. Elementos do grupo da platina (EGP) no corpo máfico-ultramáfico da Fazenda Gulçari-Maracás/Bahia. In: CONG. BRAS. DE GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. *Anais...*, Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, 6 v. v.1 p. 144-154.
- BELL, G. 1954. Uranium and Thorium in Sedimentary Rocks. In: FAUL, H. 1954. *Nuclear Geology; A Symposium of Nuclear Phenomena in Earth Sciences*. New York, John Wiley & Son. p. 98-114.
- BELLIENI G., COMIN-CHIARAMONTI P., MARQUES L.S., MELFI A.J., PICCIRILO E.M., NARDY A.J, ROISENBERG A.J.R. 1984. High-Ti and low-Ti flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. *Neues Jahr. Miner. Abh.*, **150**:272 – 306.
- BOCARDI, L. B., FERNANDES, L. A., ROSTIROLLA, S. P., & APPI, C. J. Diagênese dos arenitos do Grupo Itararé, permocarbonífero, Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 36(2), 221-231. 2006.
- BORTOLUZZI, C. A.; AWDZIEJ, J.; ZARDO, S. M. 1987. Geologia da Bacia do Paraná em Santa Catarina. In: SILVA, L. C.; BORTOLUZZI, C. A. (Ed.). *Textos básicos de*

Geologia e recursos minerais de Santa Catarina: Mapa geológico do Estado de Santa Catarina. Texto explicativo e mapa –Escala 1:500.000. Florianópolis: Departamento Nacional de Produção Mineral, n. 1, p. 135-167.

BRANDON A. D. AND WALKER R. J. 2005. The debate over core-mantle interaction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 232, 211-225.

BUTLER, R.F. 1992. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes.* Blackwell Scientific Publications.

CABRI, L. J., LAFLAMME, J. H. G. 1976. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper-nickel deposits of the Sudbury area, Ontario. *Econ. Geology*, v. 71, p. 1159-1195.

CABRI, L. J. 1982. Classification of platinum-group element deposits with reference to the Canadian Cordillera. In: LEVINSON, A.A. *Precious metals in the Northern Cordillera.* Spec. Publ. Assoc. Explor. Geochemists, n. 10, Calgary, p. 1-19.

CABRI, L. J., NALDRETT, A. J. 1984. The nature of the distribution and concentration of platinum-group elements in various geological environments. In: INTERN. GEOL. CONGRESS, 27, Moscou, 1984. *Proceedings...* Moscou, v. 10, p. 17-46

CLARK, D. A. 1999. Magnetic Petrology of igneous intrusions: implications for exploration and magnetic interpretation. *Exploration Geophysics*, 30: 5-26.

COFFIN M. F & ELDHOLM O. 1992. *Volcanism and continental break-up: a global compilation of large igneous provinces.* Geological Society, London, Special Publications, 68:17-30.

COIMBRA, A. M.; COUTINHO, J. M. V.; BRANDT NETO, M.; ROCHA, G. A. 1981. Lavas fonolíticas associadas ao Grupo Bauru no Estado de São Paulo. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 3., 1981, Curitiba. *Atas.* São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, 1981. v. 1, p. 324-327.

CONN, H. K. 1979. The Johns-Manville platinum-palladium prospect, Stillwater Complex, Montana, USA. *Canadian Mineralogist*, v. 17, p. 436-468.

CORDANI, U.G., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A., PORTO, R., THOMAZ FILHO, A., CUNHA, F.M.B. 1984. Estudo preliminar de integração do pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras. *Ciência Técnica Petróleo, Seção Exploração Petróleo*, 15, 1-70.

CORDANI, U.G., BRITO NEVES, B.B., THOMAZ FILHO, A. 2009. Estudo preliminar de integração do Pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras (atualização). *Boletim de Geociências da Petrobrás*, 17 (1), 205-219.

COSTA, A.C.S., BIGHAM, J.M., RHOTON, F.E. & TRAINA, S.J. 1999. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. *Clays Clay Miner.*, 47:466-473.

COUTINHO, J. M. V.; COIMBRA, A. M.; BRANDT NETO, M.; ROCHA, G. A. 1982. Lavas alcalinas analcímicas associadas ao Grupo Bauru (Kb) no Estado de São Paulo, Brasil. In: CONGRESO LATINAMERICANO DE GEOLOGIA, 5., 1982, Buenos Aires. Actas. Buenos Aires: Servicio Geológico Nacional, 1982. v. 2, p.185-196.

CRISS, R.E. & CHAMPION, D.E. 1984. Magnetic properties of granitic rocks from southern half of Idaho Batholith: influences of hydrothermal alteration and implications for aeromagnetic interpretation. *J. Geophys. Res.*, 89(B8):7061-7076.

DAY J. M. D. 2013. Hotspot volcanism and highly siderophile elements. *Chem. Geol.* 341, 50-74. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.12.010>.

DEDAVID, B. A., GOMES, C., MACHADO, G. 2007. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores - Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, EDIPUCRS.

DEARING, J. Environmental magnetic susceptibility: Using the Bartington MS2 System. 2.ed. Kenilworth, Chi Publishing, 1999. 54p.

DUNLOP, D.J., OZDEMIR, O. 1997. Rock Magnetism: Fundamental and frontiers. Cambridge University Press, 573 pp.

DUTRA C. R. 2009. *Caracterização morfológica e petrográfica do derrame Salto Segredo – Província Magmática do Paraná – PR*. Dissertação de Mestrado, UFPR, 171 pp.

ERNST, R.E. 2014. *Large Igneous Provinces*. Cambridge Unives. Press. Cambridge., 667 pp.

ERNESTO, M.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C.B.; CASTILLO, A.M.C. & VELAZQUEZ, J.C. 1996. Paleomagnetic data from the Central Alkaline Province, Eastern Paraguay. In: Alkaline magmatism in Central-Eastern Paraguay, Gomes, C.B. & Comin-Chiaramonti, P. (eds.), FAPESP/EDUSP: 85-102.

ERNESTO, M.; RAPOSO, M.I.B; MARQUES, L.S.; RENNE, P.R.; DIOGO, L.A. & DE MIN, A. 1999. 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.

FEDORENKO V.A., LIGHTFOOT P.C., NALDRETT A. J., CZAMANSKE G.K.,

HAWKESWORTH C. J., WOODEN J.L., EBEL D.S. 1996. Petrogenesis of the Siberian flood-basalt sequence at Noril'sk, north central Siberia. *International Geology Review*, **38**:99-135.

FERNANDES L.A. & COIMBRA A.M. 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo). *Rev. Bras. Geociências*, 30(4):717-728.

FERREIRA C. H. N. 2011. *Geologia do derrame Salto do Lontra e gênese dos pegmatitos básicos associados, Província Magmática do Paraná, sudoeste do estado do Paraná*. Dissertação de Mestrado, UFPR, 102 pp.

FARINA, M. Metais do grupo da Platina: Ambiências geológicas e ensaio sobre a geologia quantitativa com aplicação para descobrimento de depósitos. In: CONG. BRAS. GEOLOGIA, 35, Belém, 1988. Anais...Belém, Sociedade Brasileira de Geologia, 1988. 6 v. v.1 p. 144-154.

FRANK, H. T., GOMES, M. E. B., FORMOSO, M. L. L., 2009. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. *Pesquisas em Geociências* 36 (1), 49–57.

FRIZZO, F. J. 1991. *Prospecção Geoquímica de Elementos do Grupo da Platina Através de Concentrados de Bateia de Solos – Poço Redondo (SE)*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal da Bahia, 132 pp.

FROST, B. R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In: LINDSLEY, D.H. (Ed) *Oxide minerals: petrologic and magnetic significance*. p. 1-9 (Reviews in Mineralogy, 25).

GOGUITCHAICHVILI, A., CERVANTES, M.S., CAMPS, P., SÁNCHEZ, L.B., MENA, M., TRINDADE, R., AGUILAR, B.R.; MORALES, J., LOPEZ H.L. 2013. The Earth's magnetic field prior to the 56 Cretaceous Normal Superchron: new palaeomagnetic results from the Alto Paraguay Formation. *InternationalGeologyReview*, 55, 692-704(13).

GOMES, A.S., LICHT, O.A.B., VASCONCELLOS, E.M.G., SOARES, J.S. 2018. High-resolution chemostratigraphy and the evolution of the Paraná Igneous Province volcanism in the central portion of the State of Paraná, Southern Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research - Special Volume Parana-Etendeka Igneous Province*.

GOMES, A.S., VASCONCELLOS, E.M.G. 2021. Geochronology of the Paraná-Etendeka large igneous province, *Earth-Science Reviews*, Volume 220, 2021,103716.

GOTTFRIED, D., FROELICH, A. J., RAIT, N., ARUSCAVAGE, P. J. 1990. Fractionation of palladium and platinum in a Mesozoic diabase sheet, Gettysburg basin, Pennsylvania: implications for mineral exploration. In: DUNN, C.E., CURTIN,

G.C., HALL, G.E. Geochemistry of platinum-group elements. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 37, n. 1 (Special issue), p. 75-89.

GUIMARÃES, D. 1933. Província magmática do Brasil Meridional. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim no 64, Rio de Janeiro, 76 pp.

GRANT, F.S.; WEST, G.F. 1965. *Interpretation Theory in Applied Geophysics*. McGraw-Hill, 583 pp.

GUIMARÃES, D. 1933. Província magmática do Brasil Meridional. Instituto Geológico e mineralógico do Brasil, Boletim no 64, Rio de Janeiro (76 pp.).

HAGGERTY, S. E. 1979. The aeromagnetic mineralogy of igneous rocks. *Can. J. Earth Sci.* 16: 1281-1293.

HAKLI, T. A., HANNINEN, E., VUORELAINEN, Y. 1976. Platinum-group minerals in the Hitura nickel deposit, Finland. *Econ. Geology*, v. 71, p. 1206-1213.

HARTMANN, L. A. 2014. A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente. *Ciência e Natura*, v. 36 Ed. Especial, p. 173–182.

HENKEL, H. 1976. Studies of density and magnetic properties of rocks from northern Sweden. *Pure Appl. Geophys.*, 114:235-249.

ISHIHARA, S. 1981. The granitoid series and mineralization. In: SKINNER, B. J. ed. *Economic Geology Seventy-fifth Anniversary-volume*. Lancaster. *Econ. Geol.*, p. 458-484.

ITCG – Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná. 2008. *Geomorfologia do Estado do Paraná*. Escala base 1:2.000.000. Informações Cartográficas. Disponível em: <http://www.itcg.pr.gov.br/modules/faq/category.php?categoryid=9#>. Acesso em: 21 de agosto de 2020.

JANASI, V.A., FREITAS, V.A., HEAMAN, L.H. 2011. The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U-Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. *Earth and Planetary Science Letters* 302, 147-153.

KAPIČKA, A., PETROVSKÝ, E. & JORDANOVA, N. 1997. Comparison of in-situ Field Measurements of Soil Magnetic Susceptibility with Laboratory Data. *Studia Geophysica et Geodaetica* 41, 391–395. <https://doi.org/10.1023/A:1023363502016>.

KEAREY, P.; BROOKS, M.; HILL, I. 2009. *Geofísica de Exploração*. São Paulo, p. 355-390.

LAPOINTE, P.; CHOMYN, B. A.; MORRIS, W. A. & COLES, R. L. 1984. Significance of magnetic susceptibility measurements from Lac du Bonnet Batholith, Manitoba,

Canada. *Geoexploration*, 22:217-229.

LAPOINTE, P., MORRIS, W. A. & HARDING, K.L. 1986. Interpretation of magnetic susceptibility: a new approach to geophysical evaluation of the degree of rock alteration. *Can. J. Earth Sci.* 23:393-401.

LECOANET, H., LÉVÊQUE, F., SEGURA, S. 1999. Magnetic susceptibility in environmental applications: comparison of field probes. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v.115, p191-204

LEINZ, V. 1949. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. *Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo*, Boletim 103, Geologia. 5 pp. 1 –61.

LICHT O. A. B. & PLAWIAK R. A. B. 2005. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto: Mineropar. 2 v.

LICHT O. A. B. & ARIOLI E. E. 2011A. Hidrovulcanismo, um modelo eruptivo para a Formação Serra Geral. *In: V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Cidade de Goiás, Brasil.

LICHT O. A. B. & ARIOLI E. E. 2011B. Evidências de eventos explosivos – Hidrovulcanismo – Na Formação Serra Geral, Estado do Paraná, Brasil. *In: V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Cidade de Goiás, Brasil.

LICHT O. A. B. & ARIOLI E. E. 2011C. O conduto hidrovulcânico da Serra do Paredão, Cruz Machado, Paraná. *In: V Simpósio de Vulcanismo e Ambientes Associados*, Cidade de Goiás, Brasil.

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. 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. 32-54.

LIMA E. F., WAICHEL B. L., ROSSETTI L. M. M., VIANA A. R., SCHERER C. M., BUENO G. V., DUTRA G. 2012. Morphological patterns of the pahoehoe and a'a' flows of the Serra Geral Formation in the Torres Syncline (Rio Grande do Sul state, Brazil). *Revista Brasileira de Geociências*, 42(4): 744-753.

LINDSAY, J. J., ANDERSEN, J. C. Ø., HUGHES, H. S. R., MCDONALD, I. HASTIE, A. R., BESSER, M. R., LICHT, O. A. B., ARIOLI, E. E. 2021. Platinum-group element geochemistry of the Parana' flood basalts – Modelling metallogenesis in rifting continental. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 311, 74–101.

LU, S.G.; XUE, Q.F.; ZHU, L. & YU, J.Y. 2008. Mineral magnetic properties of weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73:23-33.

MAGALHÃES, M. S., FIGUEIREDO, M.A.B.M. & ALTHOFF, R.J. 1994. Comportamento magnético do íbnalitp Arco Verde e do Granito Guarantã, Rio Maria, Pará: suscetibilidade magnética e minerais opacos. In: SIMP. GEOL. AMAZ., 4, Belém, 1994. Resumos Expandidos. Belém, SBG.

MAHER, B.A.; ALEKSEEV, A. & ALEKSEEVA, T. 2003. Magnetic mineralogy of soils across the Russian steppe: Climate dependence of pedogenic magnetite formation. *Paleogeog., Paleoclimatol., Palaecol.*, 201:321-341.

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). *J. Petrol.* 26:187–209. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/26.1.187>.

MARIANI, P., BRAITENBERG, C., USSAMI, N. 2013. Explaining the thick crust in Paraná basin, Brazil, with satellite GOCE-gravity observations. *Journal of South American Earth Sciences* 45, 209-223.

MARQUES S.L. & ERNESTO M. 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. *In: Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Beca. São Paulo.

MARSH, B.D. 2013. On some fundamentals of igneous petrology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 166, 665-690.

MELFI, A.J.; NARDY, A.J.R.; PICCIRILLO, E.M. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: An introduction. In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (eds.). *The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: Petrogenetic and geophysical aspects*. IAG-USP, p. 1-13.

MENA, M., ORGEIRA, M.J., LAGORIO, S. 2006. Paleomagnetism, rock-magnetism and geochemical aspects of early Cretaceous basalts of the Paraná Magmatic Province, Misiones, Argentina. *Earth Planets Space* 58, 1283–1293.

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

MILANI, E.J., 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Montesso-Neto, V., Bartorelli, A., Carneiro, C.D.R., Brito-Neves, B.B. (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano – Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Ed Becca, pp. 265 –279.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G., SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A. e FRANÇA, A. B. 2007. Bacia do Paraná. In: Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287.

MOONEY, H.M. & BLEIFUSS, R. 1953. Magnetic susceptibility measurements in Minnesota, part II, analysis of field results. *Geophysics*, 18:383-393.

MULLINS, C.E. 1977. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science – a review. *J. Soil Sci.*, 28:223-246.

NALDRETT, A. J., CABRI, L. J. 1976. Ultramafic and related mafic rocks: their classification and genesis with special reference to the concentration of nickel sulfides and platinum-group elements. *Econ. Geology*, v. 71, p. 1131-1158.

NALDRETT, A. J., HOFFMAN, E. L., GREEN, A. H. 1979. The composition of Ni-sulfide ores, with particular reference to their content of PGE and Au. *Canadian Mineralogist*, v. 17, p. 403-415.

NALDRETT, A.J.; FEDORENKO, V.A.; ASIF, M.; LIN, S.; KUNILOV, V.E.; STEKHIN, A.I.; LIGHTFOOT, P.C.; GORBACHEV, N.S. 1996. Controls on the composition of Ni-Cu sulfide deposits as illustrated by those at Noril'sk, Siberia. *Economic Geology*, v. 91, p. 751-773.

NARDY, A. J. R; MOREIRA, C. A; MACHADO, F. B; LUCHETTI, A. C. F; HANSEN, M. A. F; ROSSINI, A. J; BARBOSA JR, V. 2014. Gamma-ray Spectrometry Signature of Paraná Volcanic Rocks: Preliminary Results. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 33, n. 2, p.216-227.

NASCIMENTO, F. G. C. DO. 2006. *Petrologia magnética das associações magmáticas arqueanas da região de Canaã dos Carajás – Pa*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 183 pp.

OLIVEIRA, A. I., LEONARDOS, O. H. 1943. Geologia do Brasil. Série Didática n.2, Serviço de Inf. Agrícola, 2 ed. Rio de Janeiro, Imprensa Nacional, 813 pp.

PEARSON, K. 1895. Notes on regression and inheritance in the case of two parents. *Proceedings of the Royal Society of London*, 58:240-242.

PEATE, D. W. HAWKESWORTH, C. J., MANTOVANI, M. S. M. 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South América): classification of magma types and their spatial distribution. *Bulletin of Volcanology*, Berlin, 55 (1): 119-139.

PEATE, D. & HAWKESWORTH, C.J. 1996. Lithospheric to asthenospheric transition in lowTi flood basalts from Southern Paraná, Brazil. *Chem. Geol.*, 127: 1-24.

PESCARINI, T., RAPOSO, M.I.B. 2017. Estudos Magnéticos da Formação Serra

Geral (Bacia do Paraná) na Região de Santa Cruz do Sul-Herveira, RS, Brasil: Resultados Preliminares. *LatinmagLetters*, Volume 7, Special Issue, PM16, 1-5.

PICCIRILLO, E.M., MELFI, A.J. 1988. The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin: Petro-genetic and Geophysical Aspects. Universidade de São Paulo, São Paulo, 600 pp.

PINTO, V.M., HARTMANN, L.A., SANTOS, J.O.S., MCNAUGHTON, N.J., WILDNER, W. 2011. Zircon U–Pb geochronology from the Paraná bimodal volcanic province support a brief eruptive cycle at ~135 Ma. *Chemical Geology* 281, 93–102.

RAICEVIC, D., CABRI, L. J. 1976. Mineralogy and concentration of Au- and Pt-bearing placers from the Tulameen River area in British Columbia. *CIM Bulletin*, v. 69, n. 770, p. 111-119, Jun.

RAPOSO, M.I.B. & ERNESTO, M. 1995. An Early Cretaceous paleomagnetic pole from Ponta Grossa dykes (Brazil): implications for the South America Mesozoic APWP. *Journal of geophysical Research*, 100 (B10): 20095-20109.

RAPOSO, M.I.B.; ERNESTO, M. & RENNE, P.R. 1998. 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.

RAPOSO, M.I.B., CAÑON-TAPIA, E., GUIMARÃES, L.F., JANASI, V.A. 2015. Palaeomagnetic directions of the volcanic rocks from Gramado Xavier, Rio Grande do Sul State, South Brazil: implications for time duration of the volcanic activity. Fall Meeting AGU, São Francisco, USA.

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

ROSSETTI, L. M., LIMA, E. F., WAICHEL, B. L., HOLE M. J., SCHERER, C. M., SIMÕES, M. S. 2017. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>.

RÜEGG, N.R. 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. (PhD thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (171 pp.).

RÜEGG, N.R. 1975. Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação. (Habilitation thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (214 pp.).

RÜEGG, N.R., AMARAL, G. 1976. Variação regional da composição química das rochas basálticas da Bacia do Paraná. Boletim IG, USP 7:131–147. <http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-8978.v7i0p131-147>.

RIDER, M. H. 1990. Gamma-ray log shape used as a facies indicator: critical analysis of an oversimplified methodology. In: A. Hurst, M.A. Lovell & A.C. Morton. Geological Society Special Publication 48: Geological applications of wireline logs. London: The Geological Society.

ROCHA-JÚNIOR, E.R.V., PUCHEL, I.S., MARQUES, L., WALKER, R.J., MACHADO, F.B., NARDY, A.J.R., BABINSKI, M., FIGUEIREDO, A.M.G. 2012. Re-Os isotope and highly siderophile element systematics of the Paraná continental flood basalts (Brazil). *Earth and Planetary Science Letters* 337–338, 164–173.

ROSSETTI M.L., LIMA E.F., WAICHEL B.L., SCHERER C.M., BARRETO C. J. 2014. Stratigraphical framework of basaltic lavas in Torres Syncline main valley, southern Paraná-Etendeka Volcanic Province. *Journal of American Earth Sciences*, 56:409-421.

ROSSETTI, L. M., LIMA, E. F., WAICHEL, B. L., HOLE M. J., SCHERER, C. M., SIMÕES, M. S. 2017. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, In Press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008>.

RÜEGG, N.R. 1969. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. (PhD thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 171 pp.

RÜEGG, N.R. 1975. Modelos de variação química na província basáltica do Brasil Meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação. (Habilitation thesis). Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo 214 pp.

SARMENTO, C.C.T. 2017. *Geologia e petrologia das rochas hipabissais associadas à Província Magmática Paraná-Etendeka e a sua correlação petrogenética com o vulcanismo da calha de Torres no Sul do Brasil*. Tese de doutorado. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 186 pp.

SCHERER, C.M. 2002. Preservation of aeolian genetic units by lava flows in the Lower Cretaceous of the Paraná basin, Southern Brazil. *Sedimentology*, Oxford, v. 49, n.1, p. 97-116.

SERRA, O. 1994. *Fundamentals of Well-Log Interpretation*, Dev. Pet. Sci., vol. 15A, Elsevier, Amsterdam.

SILVA, A.R.S., JUNIOR, I.G.S, COSTA, A.C.S. 2010. Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **34**:329-337.

SMIRNOV, V. I. 1976. *Geology of ore deposits*. Transl. Ed. H.C. Greighton, Moscow, Mir Publishers, 520 p.

SOARES, P.C. 1991. Tectônica sinsedimentar cíclica na Bacia do Paraná – controles. Ph. D. Thesis, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil, 131 p.

TAUXE. L. 2005. *Lectures in Paleomagnetism*. Disponível em: <https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials/>. Acessado em 20 de dezembro de 2022.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. & LIU, Q.S. Magnetic enhancement is linked to and precedes hematite formation in aerobic soil. *Geophys. Res. Lett.*, **33**:L02401, 2006.

THIEDE D.S. & VASCONCELOS P.M. 2010. Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  results. *Geology*, v. 38; no. 8; p. 747–750; doi: 10.1130/G30919.1

VOLCHENKO, Yu. A., NECHEUKHIN, V. M., RADYGIN, A. I. 1975. New type of platinum-group mineralization in ultramafic rocks of fold belts. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, v. 224, p. 97-100.

WAICHEL B. L. LIMA E. F., SOMMER C. A. 2006. Tipos de derrame e reconhecimento de estruturas nos basaltos da Formação Serra Geral – Terminologia e aspectos de campo. *Pesquisa em Geociências*, **33**(2):123 – 133.

WAICHEL B. L., LIMA E. F., SOMMER C. A., LUBACHESKY R. 2007. Peperite formed by lava flows over sediments: An example from the central Paraná Continental Flood Basalts, Brazil. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **159**:343–354.

WATKINSON, D. H., DUNNING, G. 1979. Geology and platinum-group mineralization, Lac-des-Iles Complex, Northwestern Ontario. *Canadian Mineralogist*, v. 17, p. 453-462.

WILDNER, W., ARIOLI, E.E., LICHT, O.A.B., COSTA, V.S., CARRILHO, J.C., LONGO, E.G., CANTARINO, S.C., SANDER, A., PERROTA, M., FILHO, C.R.S. 2006. *Geologia e Recursos Minerais do Sudoeste do Estado do Paraná*. Convênio CPRM/MINEROPAR, Brasília, Distrito Federal, 95 pp.

WILMSHURST, J. R. 1975. The weathering products of nickeliferous sulphides and their associated rocks in Western Australia. *Dev. Econ. Geology*, n. 1, p. 417-436.

WU, F. T. 1981. Minerais pesados das seqüências arenosas paleozóica e mesozóica no centroleste do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 78 p.

ZAFFANI, L. A. 2013. *Paleomagnetismo e Anisotropia Magnética de derrames e sills da região Norte da Província Magmática do Paraná*. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP, 64 pp.

ZALÁN, P. V.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J. C. J.; VIEIRA, I. S.; ASTOLFI, M. A. M.; APPI, V. T.; ZANOTTO, O. A. 1987. A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 242-252.