Pesquisas em Geociências

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias>

Comportamento dos Elementos Terras Raras na Alteração Intempérica de Rochas Vulcânicas Ácidas no Sul do Brasil

Nelson Gasparetto, Egydio Menegotto

Pesquisas em Geociências, 24 (1/2): 59-65, set./dez., 1997.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21184>

Publicado por

Instituto de Geociências

Portal de Periódicos UFRGS

UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL

Informações Adicionais

Email: pesquisas@ufrgs.br

Políticas: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/editorialPolicies#openAccessPolicy>

Submissão: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#onlineSubmissions>

Diretrizes: <http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/about/submissions#authorGuidelines>

Data de publicação - set./dez., 1997.

Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Comportamento dos Elementos Terras Raras na Alteração Intempérica de Rochas Vulcânicas Ácidas no Sul do Brasil

NELSON V. L. GASPARETTO¹ & EGYDIO MENEGOTTO²

¹Departamento de Geografia, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790,
CEP 87.020-900, Maringá, PR, Brasil.

²Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brasil.

(Recebido em 07/97. Aceito para publicação em 09/97)

Abstract - This paper presents the result of a study of the behavior of Rare Earth Elements (REE) in the weathering of acid volcanic rocks (riolites) situated in the southern part of Brazil. Results show a clear loss of all REE in such conditions. The REE amounts decreases from the lower part to the top of the profile. The loss is progressive, increasing as the density become smaller. There are not differences in behavior between light and heavy REE. Little thickness of the weathering crust is the main responsible for the absence of the absolute accumulations in the lower part of the profile of the REE liberated by the rock-minerals decomposition and not fixed to new-formed minerals.

Keywords: rare earth, weathering, acid volcanic rocks

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) têm sido referidos na bibliografia como resistentes à mobilização e ao fracionamento diante dos processos intempéricos (Nance & Taylor, 1977; Hanson, 1980; Henderson, 1984). Outros trabalhos, pelo contrário, têm mostrado que os ETR, em condições especiais, podem ser submetidos a transporte e

fracionamento significativos, especialmente ao longo do próprio perfil e perante intemperismo intenso (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Banfield & Eggleton, 1989; Formoso *et al.*, 1989 b). Através deste trabalho, pretende-se dar uma contribuição para o conhecimento do comportamento desses elementos em baixo grau de intemperização, sob condições de clima subtropical.

Para este estudo, foram analisadas amostras de rochas vulcânicas ácidas, pertencentes à Formação Serra Geral, e de seus produtos de alteração supérgena. A área selecionada situa-se a Norte da cidade de Santa Maria, RS, Brasil, sendo centralizada pelas coordenadas 53°44' W e 29°31' S (Fig. 1).

METODOLOGIA

As amostras não foram coletadas somente em perfis, mas também distribuídas sobre toda a área. Os critérios utilizados para coleta basearam-se na uniformidade dos diferentes graus de alteração, definidos através da densidade aparente, bem como no exame detalhado do local, para garantir que todas as amostras derivassem do mesmo tipo de rocha-mãe, a rocha ácida microcristalina. Dessa forma, foram obtidas amostras representativas da rocha sã, da rocha alterada e de isalterita com diferentes graus de alteração. Todas as amostras utilizadas apresentavam a estrutura original da rocha mãe preservada. De todas as amostras coletadas, foram selecionadas para este trabalho as 3 amostras mais representativas de cada fácies, totalizando 9 amostras.

Figura 1 - Mapa de localização

A parte analítica dos ETR foi feita nos laboratórios da GEOSOL, em Belo Horizonte, através de ICP.

LITOLOGIAS E MEIO FÍSICO

A Formação Serra Geral, na área de estudo, é composta por duas seqüências de rochas vulcânicas: uma porção basal, de natureza básica, onde predominam basaltos toleíticos; outra superior, de natureza ácida, constituída de riólitos e riodacitos.

Na região, foi possível determinar até 5 derrames, sendo três de composição básica e dois de composição ácida, cuja idade situa-se em 125 ± 5 milhões de anos (Sartori *et al.*, 1975).

As litologias que compõem os derrames básicos apresentam cores cinza-escuro, cinza-esverdeado, castanho-escuro. Quando alteradas, têm cores pardas ou amarelo-esverdeadas. A textura é afanítica, com estrutura maciça, exceto nas porções amigdalóides de topo dos derrames. A composição é basáltica, com plagioclásios e piroxênios como minerais essenciais.

Os derrames de composição ácida recobrem, na região, aos de filiação básica. No local da coleta das amostras, as rochas vulcânicas ácidas, em termos texturais, são divididas em dois tipos, representando o quarto e o quinto derrames da Formação Serra Geral na região (Sartori *et al.*, 1975).

O primeiro tipo textural é representado por um espesso derrame e de ampla distribuição horizontal (3º derrame). É constituído por rochas de cor cinza-clara, textura afanítica microcristalina uniforme ou subordinadamente com pequenos cristais pórfiros de plagioclásio, quartzo, raros piroxênios e anfibólios imersos em matriz formada por intercrescimento micrográfico de feldspato alcalino e quartzo (riólito granofírico). Pequenas porções de vidro podem ser observadas nos interstícios. Magnetita ocorre como acessório e calcita como mineral fissural.

O segundo tipo de rocha ácida ocorre sob forma de um derrame de pequena espessura e distribuição lateral limitada (4º derrame). Tem cor preta e composição química do riólito (riólito vitrofírico ou vitrófiro). Para este estudo, foram utilizadas somente amostras de riólito granofírico e de seus produtos de alteração.

No contato entre os derrames básicos e ácidos é comum estar presente uma camada de arenito eólico, que, em alguns locais, pode atingir até dezenas de metros de espessura.

Essas litologias representam o topo da coluna estratigráfica do Mesozóico na área, a uma altitude de cerca de 440 metros. Estão situadas em uma posição topográfica de planalto, capeando uma seqüência de rochas sedimentares eólicas, pertencentes à Formação Botucatu.

O clima, na região, é subtropical úmido, sem estiação, caracterizado pelo tipo *Cfa* (Köppen, 1948). No inverno, as temperaturas variam de 3°C a 18°C, com mínimas absolutas alcançando valores negativos. Os verões são quentes, com temperaturas médias superiores a 22°C, tendo máximas absolutas que ultrapassam a 40°C (Pereira *et al.* 1985). A pluviosidade é da ordem de 1500 mm a 1750 mm, com distribuição aproximadamente regular ao longo do ano, (Menegotto, 1982).

CARACTERIZAÇÃO DO PERFIL DE ALTERAÇÃO

O manto de alteração, no local selecionado para a coleta, é de pequena espessura, em raros locais alcançando 1 metro, representando um perfil de intemperização pouco desenvolvido. Apresenta a **rocha sã**, sobre a qual é possível identificar as fácies **rocha alterada**, **isalterita** (nível I, representando consistência rígida; nível II, com consistência friável) e **solo** (Fig. 2). Além dos aspectos morfológicos, as fácies caracterizam-se pela diferenciação da densidade aparente. A rocha sã tem densidade aparente média de aproximadamente 2,50. A rocha alterada apresenta densidade aparente média de 1,97. As isalteritas têm densidade aparente variando entre 1,64 e 1,34.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho apresentavam a estrutura original preservada, com alteração pseudomórfica isovolumétrica. Mas, segundo Menegotto & Gasparetto (1987), pode ter ocorrido alguma expansão de volume, em vista do grande desenvolvimento de esmectitas, associadas a materiais amorfos hidratados, como produtos finais do processo intempérico. A figura 3 sintetiza a mineralogia da rocha original, bem como os produtos secundários que se originam no processo intempérico.

Figura 2 - As fácies do perfil de alteração.

Tabela 1. Concentração de Terras Raras nas nove amostras analisadas, representando rochas vulcânicas ácidas e produtos intemperizados. Teores em ppm. Densidade = g/Cm³.

	NG 43	NG 28	NG 4	NG 54	NG 50	NG 48	NG 46	NG 07	NG 47
	*	*	*	**	**	**	***	***	***
Densidade	2,50	2,50	2,49	1,97	1,97	1,97	1,64	1,58	1,34
La	44,21	49,47	44,43	65,54	25,6	42,160	44,82	30,46	61,26
Ce	82,25	80,04	78,13	92,99	43,31	57,42	42,82	36,05	39,55
Nd	43,84	45,88	42,65	68,76	18,84	40,18	37,06	17,79	46,57
Sm	8,10	8,90	8,10	13,75	3,30	7,30	6,20	3,88	10,24
Eu	1,39	1,43	1,37	1,97	0,79	1,59	1,30	0,71	1,31
Gd	7,73	7,96	7,43	9,37	3,65	7,59	5,88	3,26	7,12
Dy	6,90	7,33	6,51	8,61	4,04	7,12	5,60	3,82	7,21
Ho	1,25	1,42	1,20	1,60	0,67	1,46	1,34	0,88	1,40
Er	4,02	4,30	3,97	4,70	2,68	4,59	3,61	2,52	4,33
Yb	3,90	4,20	3,76	4,66	3,02	4,51	3,82	2,82	4,32
Lu	0,51	0,57	0,50	0,62	0,41	0,60	0,54	0,40	0,59

* = rocha sã; ** = rocha alterada; *** = isalteritas

Figura 3 - As filiações mineralógicas no processo intempérico.

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO
SUPÉRGENO

A tabela 1 apresenta os teores em ETR das amostras de rochas vulcânicas ácidas e seus produtos de alteração, analisadas no presente trabalho. Os teores médios para cada fácies são apresentados na tabela 2.

A normalização dos resultados, feita em relação ao condrito C₁ (Nakamura, 1974), mostra que a distribuição do ETR nas fácies alteradas não é significativamente diferente do padrão existente na rocha ácida inalterada (Fig. 4), o que é compatível com baixo grau de partição no ciclo supérgeno.

Pela observação dos resultados analíticos médios é possível verificar a ocorrência de um empobrecimento geral em ETR nas fácies de intemperismo, comparando-se seus teores na rocha sã e em seus respectivos produtos de alteração intempérica (Tab. 2). Verifica-se que o processo intempérico introduz uma anomalia negativa em Ce, não existente na rocha. No caso de Eu, o processo intempérico apenas repete a anomalia constatada na rocha sã. Os demais ETR mostram, através de suas curvas normalizadas em relação ao condrito (Fig. 4), perdas progressivas, que acompanham o grau de alteração. Este fato é mais claramente observado através do gráfico de linhas que ilustra a concentração dos diferentes ETR, dados em ppm (Fig. 5).

Tabela 2. Teores médios de ETR nas rochas vulcânicas ácidas e seus produtos intemperizados. Teores em ppm. Densidade em g/cm³

	ROCHA SÃ	ROCHA ALTERADA	ISALTERITAS
DENSIDADE	2,50	1,97	1,52
La	46,066	44,433	45,510
Ce	80,140	64,573	39,435
Nd	44,113	42,593	33,803
Sm	8,360	8,119	6,773
Eu	1,396	1,450	1,123
Gd	7,706	6,870	5,420
Dy	6,913	6,590	5,513
Ho	1,290	1,243	1,206
Er	4,096	4,016	3,480
Yb	3,953	4,063	3,650
Lu	0,526	0,543	0,510

Figura 4 - Padrão de distribuição média dos ETR nas rochas vulcânicas ácidas e seus produtos intemperizados, na região de Santa Maria, RS. Normalização em relação ao condrito C₁ (Nakamura, 1974).

Figura 5 - Variação da concentração média dos ETR nas rochas vulcânicas ácidas e seus produtos intemperizados, região de Santa Maria, RS. Dados em ppm.

A normalização em relação aos condritos, ainda que usual, não é a técnica mais aconselhada para o ciclo exógeno, para o qual a normalização preferencial deve ser referente à rocha-mãe (Formoso *et al.*, 1989 a). Com essa normalização, pode-se melhor avaliar o comportamento dos elementos no processo de alteração, ilustrando a variação da rocha para as diferentes fácies. Utilizando-se escala decimal, para ilustrar os valores dos ETR normalizados em relação à rocha sã, nas diferentes fácies, as perdas dos elementos ficam mais facilmente evidenciadas (Fig. 6).

Entretanto, as perdas devem ser analisadas através de métodos que permitam quantificá-las. A utilização das razões entre as concentrações dos elementos nas fácies alterada e na rocha sã (Makenzie & Murata, *apud* Formoso *et al.*, 1989 a), para a quantificação das perdas, não satisfaz porque compara materiais com massas específicas muito diferentes. Pelo mesmo motivo, não mostra eficácia o índice *r* (Ronov *et al.*, 1967, *apud* Duddy, 1980). A interpretação das perdas torna-se mais correta e conclusiva ao se analisar os dados recalculados em relação à própria rocha, transformados em teores absolutos através do processo isovolumétrico (Millot & Bonifas, 1955). Para a presente situação, representa uma técnica adequada para medir a mobilidade, porque baseia-se no critério de massa, em volume constante, o que permite quantificar as mobilidades em termos percentuais. A tabela 3 apresenta os teores absolutos dos ETR (dados em mg/cm^3), ilustrados na

Figura 6 - Distribuição dos ETR nas fácies, em escala decimal. Normalização em relação à rocha-mãe.

figura 7, cujos percentuais de perda das fácies, são representados na figura 8.

Nas amostras analisadas, verifica-se empobrecimento geral de ETR da ordem de 20% a 30% na fácies rocha alterada, que aumenta progressivamente para 40% a 50% na fácies isalterita (Tab. 3). O Ce apresenta perdas mais acentuadas, de 36% na fácies rocha alterada e 70% na fácies isalterita. As menores perdas no perfil são apresentadas pelo Lu, de 18% na fácies rocha alterada e 41% na isalterita. O Eu também apresenta perda de apenas 18% na fácies rocha alterada, mas na isalterita sua perda aumenta para 51%. No cômputo geral dos ETR, não é significativa a diferença de comportamento entre os elementos terras raras leves (ETRL) e pesados (ETRP), para as amostras do presente estudo, o que é evidenciado pelas razões indicativas do fracionamento não apresentarem variações significativas nas fácies alteradas em relação à rocha sã (Tab. 4).

Este comportamento, mostrando mobilidade de todos os ETR, encontra explicação no fato de que os perfis de alteração, no local de coleta, são pouco espessos, devido ao baixo grau do intemperização, com presença de solo orgânico poucos decímetros acima, tornando o meio ácido. Dessa forma, não existe possibilidade desses elementos mobilizados serem adsorvidos ou reprecipitados na base do perfil, na forma do mecanismo verificado em outros locais, em que a variação do pH atua como armadilha para fixação (Banfield & Eggleton, 1989; Fortin *et al.*, 1989). Na alteração de rochas alcalinas em Lages, SC, Brasil, foi verificada a perda de ETR na bauxita, mas

Figura 7 - Teores absolutos médios em ETR calculados pelo método isovolumétrico, dados em $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ (Millot & Bonifas, 1975).

significativa concentração dos mesmos na fácies saprólito (Formoso *et al.*, 1989 b), indicando que o mecanismo de mobilização e concentração, num processo de migração lateral e/ou vertical ao longo do próprio perfil, pode ser invocado. Este mecanismo busca a explicação para a mobilização dos ETR no topo dos perfis bem desenvolvidos, com sua fixação na base, através da variação do pH (Duddy, 1980). Os ETR são muito sensíveis às variações de pH, alcalinidade e concentração de carbonato nas soluções percolantes. Variações nesses fatores, podem conduzir ao fracionamento (Lottermann, 1990), mas somente assumem papel importante se os perfis forem espessos e bem desenvolvidos.

De uma forma geral, os ETRP têm um comportamento menos estável que os ETRL, durante a evolução do processo intemperístico, ocorrendo um enriquecimento relativo em ETRL nos níveis mais alterados (Formoso, *et al.*, 1989 a), especialmente em locais de intensa lixiviação, como nas condições de intemperismo lateritizante.

A fixação ou mobilização relativa dos ETR, bem como seu conseqüente fracionamento, também está relacionado com a alteração diferencial dos minerais que contêm estes elementos (Alderton *et al.*, 1980), mas a natureza das soluções percolantes (Lottermann, 1990) e a mineralogia resultante (Duddy, 1980; Banfield & Eggleton, 1989) têm efeito muito significativo.

Para este estudo, as amostras foram coletadas em local com drenagem imperfeita, abundante desenvolvimento de esmectita, associada a elevado teor de amorfos sílico-aluminosos (Menegotto & Gasparetto, 1987), que poderiam adsorver parcialmente os ETR e possibilitar algum fracionamento entre os ETRP e ETRL (Banfield & Eggleton, 1989). Todavia, em conseqüência das condições

do local, onde o manto de intemperismo tem espessura reduzida, esse fracionamento não alcança um grau que possa ser detectado com valores significativos.

Figura 8 - Distribuição dos ETR nas fácies. Normalização em relação à rocha-mãe. Dados em % de perda em relação à rocha mãe.

Tabela 3. Teores absolutos médios de ETR (mg/cm³) e percentagens de perda, calculados com base à composição média da rocha sã (método isovolumétrico).

	ROCHA SÃ	ROCHA ALTERADA		ISALTERITA	
	µg/cm ³	µg/cm ³	PERDA	µg/cm ³	PERDA
La	115,09	87,53	- 24 %	69,17	- 39 %
Ce	200,35	127,20	- 36 %	59,94	- 70 %
Nd	110,28	83,90	- 23 %	51,38	- 53 %
Sm	20,90	15,99	- 23 %	10,29	- 50 %
Eu	3,49	2,85	- 18 %	1,70	- 51 %
Gd	19,26	13,53	- 29 %	8,42	- 56 %
Dy	17,28	12,98	- 25 %	8,38	- 51 %
Ho	3,22	2,44	- 24 %	1,83	- 43 %
Er	10,24	7,91	- 23 %	5,29	- 48 %
Yb	9,88	8,00	- 19 %	5,54	- 44 %
Lu	1,31	1,07	- 18 %	0,77	- 41 %

Tabela 4. Razões entre ETR leves e pesados.

	ROCHA SÃ	ROCHA ALTERADA	ISALTERITA
$\frac{\sum \text{ETRL}}{\sum \text{ETRP}}$	7,3	7,2	6,4
$\frac{\text{La}}{\text{Lu}}$	87	82	89
$\frac{\text{La}}{\text{Yb}}$	11,6	11,0	12,4
$\frac{\text{Eu}}{\text{Sm}}$	0,16	0,14	0,16

CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, fica evidente que ocorre perda de todos os ETR no ciclo intemperico, para as condições estudadas. A perda é progressiva, sendo menor nas fácies menos alteradas, tornando-se cada vez mais acentuada à medida que o grau de intemperismo aumenta. O fracionamento dos ETR nos materiais intemperizados estudados é insignificante. A pequena espessura do manto de intemperização, resultante de sua evolução estar ainda em fase inicial, não possibilita que os ETR liberados dos minerais sejam fixados em outra parte do perfil, bem como impossibilita o seu fracionamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alderton, D.H.M; Pearce, J.A. & Potts, J.A. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from south-west England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49:149-165.
Banfield, J.F. & Eggleton, R.A. 1989. Apatite replacement and Rare Earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering.

Clays and Clay Minerals, 37(2):113-127.
Duddy,I.R. 1980. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, 30:363-381.
Formoso, M.L.L.; Melfi, A.J. & Kronberg, B.I. 1989(a). Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. In: Formoso, M.L.L.; Nardi, L.V.S. & Hartmann, L.A.(ed.): *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM, DNPM, SBGq. p.109-120.
Formoso, M.L.L.; Retzmann, K. & Valetton, I. 1989 (b). Fractionation of rare earth elements in weathering profiles on phonolites in the area of Lages, Santa Catarina, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, III(1):51-61.
Fortin, P.; Trescases, J.J.; Melfi, A.J.; Schmitt, J.M. & Thiry,M. 1989. Rare earth elements (REE) accumulations in the Curitiba Basin (Brazil). In: INTERNATIONAL GEOCHEMICAL EXPLORATION SYMPOSIUM, 13 e BRAZILIAN GEOCHEMISTRY CONGRESS, 2 Abstracts... p. 66-68.
Gasparetto, N.V.L. 1990. Alteração intemperica de rochas vulcânicas ácidas na região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 119 p. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Hanson, G.N. 1980. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 8:371-406.
Henderson, P. 1984. *Rare earth element geochemistry*. London Dep. of Mineralogy, British Museum (Natural History). 369 p.
Köeppen, W. 1948. *Climatologia; con un estudio de los climas de la tierra*. Fondo de Cultura Económica, Mexico. 466 p.
Lottermann, B.G. 1990. Rare-earth element mineralization within the Mt. Weld Carbonatite laterite, Western australia. *Lithos*, 24:151-167.
Menegotto, E. 1982. Alteração intemperica de rochas ultrabásicas em clima subtropical; evolução mineralógica e geoquímica em alguns maciços ultrabásicos do Rio Grande do Sul, Brasil. Porto Alegre, 356p. Tese de doutoramento, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Menegotto, E. & Gasparetto, N.V.L. 1987. Intemperização de rochas vulcânicas básicas e ácidas na região de Santa Maria, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 1º. Anais... 2. p. 69-84.
Millot, G. & Bonifas, M. 1955. Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latérisation et de bauxitizations. *Bulletin du Service de la Carte Géologique d'Alsace et Lorraine*, 8:3-10.
Nance, W.B. & Taylor, S.R. 1977. Rare earth element patterns and crustal evolution. 2-Archean sedimentary rocks from Lalgoorlie, Australia. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 41:225-231.
Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279: 206-210.
Pereira, P.R.; Netto, L.R. & Borin, C.J. 1985. Contribuição à geografia física do município de Santa Maria: compartimentação geomorfológica. Trabalho de graduação, Departamento de Geociências, Universidade Federal de Santa Maria. 77p.
Sartori, P.L.; Maciel Filho, C.L. & Menegotto, E. 1975. Contribuição ao estudo das rochas vulcânicas da Bacia do Paraná na região de Santa Maria, RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 3(5):141-159.