Pesquisas em Geociências

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

Os Elementos Terras Raras nas Apatitas do Maciço Alcalino de Anitapolis, SC

Vitor Pereira, Milton Formoso, Claudio Dutra, Ana Figueiredo

Pesquisas em Geociências, 23 (1/2): 3-6, set./dez., 1996.

Versão online disponível em:

<http://seer.ufrgs.br/PesquisasemGeociencias/article/view/21220>

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., 1996.

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

Os Elementos Terras Raras nas Apatitas do Maciço Alcalino de Anitápolis, SC.

VITOR P. PEREIRA¹, MILTON L.L. FORMOSO¹, CLAUDIO V. DUTRA² & ANA M.G. FIGUEIREDO³

¹Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15001,
CEP 91501 - 970, Porto Alegre, RS, Brasil

²Geologia e Sondagens Ltda, GEOSOL, Rua São Vicente, nº255, CEP 30390 - 570,
Belo Horizonte, MG, Brasil

³Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN, Caixa Postal 11040, São Paulo, SP, Brasil

(Recebido em 01/95. Aceito para publicação em 11/96)

Abstract - The rare earth elements from apatites of alkaline igneous rocks and carbonatites of Anitápolis were analysed by ICP and neutronic activation. The apatites, from magmatic, hydrothermal and weathering facies, were separated by different techniques. The results display the characteristic pattern from apatites of alkaline rocks in which the light rare earth elements are enriched in comparison with the heavy ones. The hydrothermal apatites are richer in total contents of REE, and also their La / Yb and LREE / HREE ratios are higher. Calculations of enrichment of different LREE led to conclude that results by ICP and neutronic activation are similar and that the apatites from Anitápolis are poorer in La, Ce, Yb and Lu in comparison with different patterns.

INTRODUÇÃO

O Maciço Alcalino de Anitápolis localiza-se na porção leste do Estado de Santa Catarina situando-se, aproximadamente, nas coordenadas geográficas 49°06' de longitude oeste e 27°49' de latitude sul e ocupa uma área de aproximadamente 6 km². Suas rochas são o resultado de múltiplas injeções alcalinas responsáveis pela fenitização dos granitos encaixantes e por um autometassomatismo, cujo produto resulta em rochas das séries dos álcali-sienitos, nefelina sienitos, ijolitos e flogopita piroxenitos, que distribuem-se em auréolas concêntricas. Estas rochas são cortadas por pelo menos duas gerações de carbonatitos predominantemente sóvíticos e por veios glimeríticos e nelsoníticos mais tardios.

Objetivando conhecer o comportamento dos elementos terras raras (ETR) nas apatitas do Maciço Alcalino de Anitápolis foram selecionadas amostras procedentes dos flogopita piroxenitos, de um carbonatito, de veios glimeríticos e nelsoníticos e de um fosfato secundário apatítico de origem intempérica. A apatita foi o mineral escolhido, porque nas rochas alcalinas os ETR estão distribuídos principalmente nos elementos acessórios e, segundo Mineyev, 1963; Kosterin, 1959 e Fryer, 1979 (*apud* Figueiredo, 1985), esses elementos podem ser remobilizados por fluidos ricos em CO₃²⁻, F⁻ e Cl⁻, em condições hidrotermais.

O flogopita piroxenito é holocristalino, fanerítico fino a médio, de cor verde, localizadamente com tons castanhos, em função da flogopita e aegirina-augita presentes, e possui quantidades variáveis de apatita e/ou magnetita, podendo formar magnetita-flogopita piroxenitos, apatita-flogopita piroxenitos ou apatita-magnetita-flogopita piroxenitos ou equivalentes, onde a flogopita prepondera sobre o piroxênio, o que reflete, provavel-

mente, influências do hidrotermalismo ou metassomatismo.

A ordem de cristalização dos minerais desta fácies e os valores extremos obtidos nas modais das análises petrográficas são: 1°- magnetita (0 - 25%); 2°- flogopita (10 - 65%); 3°- piroxênio (30 - 80%); 4°- apatita (2 - 20%), sendo que as apatitas apresentam grãos aproximadamente equidimensionais, que podem ter de 0,1 a 0,3mm, anédricos e sem inclusões de outros minerais.

O carbonatito, também de origem magmática, é de composição sóvítica e apresenta, além das calcitas, flogopita, agulhas de anfibólio(?) alteradas, magnetita, pirita e apatitas, sendo essas aproximadamente equidimensionais, com grãos variando entre 0,2 e 0,3mm e sem inclusões. Não foi possível, através da microscopia óptica, estabelecer uma ordem de cristalização para os minerais que constituem essa rocha, pois encontram-se dispersos e mantêm relações de contato somente com a calcita.

O glimerito é holocristalino, com textura fanerítica média a grossa e apresenta flogopitas com até 15cm, porém, predominam grãos menores (2-3cm) que, frequentemente, apresentam inclusões de apatitas com tamanhos variando entre 0,5 e 5,0mm. A flogopita forma mais de 90% da rocha, que possui, além dos minerais já citados, a aegirina-augita e a magnetita em quantidades variáveis. A ordem de cristalização mineralógica do glimerito é: 1°- apatita, 2°- flogopita, 3°- magnetita, 4°- piroxênio.

O fato de os veios glimeríticos cortarem as demais rochas e apresentarem contato brusco com as mesmas, além da presença de cristais pegmatóides, indicam uma possível origem hidrotermal para esta fácies.

Os veios apatíticos formam um "stockwork" e cortam as rochas anteriormente descritas. Mineralogicamente são formados por apatitas, com até 5,0mm

de comprimento, flogopita, magnetita e anfibólio (afverdsonita?), todos em quantidades muito variáveis, porém, sempre com o predomínio da apatita.

O fosfato secundário apatítico, que é composto predominantemente por apatitas secundárias resultantes da alteração intempérica de apatitas primárias, apresenta, também, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês.

A separação das apatitas foi realizada utilizando-se bromofórmio e separador isodinâmico Frantz, conforme Hutchison (1974) e Martins (1964). As impurezas da superfície do mineral foram retiradas com um limpador ultrassônico. O fosfato secundário apatítico, devido às pequenas dimensões de seus cristais, ou por se apresentarem principalmente como plasma (material de tamanho coloidal reorganizado e/ou concentrado por processos supergênicos), foi separado com uma broca de dentista.

Após a pulverização de aproximadamente 5,0 gramas por amostra, as apatitas foram analisadas por ICP, nos laboratórios da GEOSOL e, por ativação neutrônica (AN), nos laboratórios do Instituto Nacional de Energia

Nuclear (IPEN), sendo responsáveis, respectivamente, o Dr. Claudio V. Dutra e a Dr^a. Ana Maria G. Figueiredo.

AS AMOSTRAS E OS RESULTADOS

O Quadro 1 mostra as fácies de origem das apatitas analisadas e as tabelas 1 e 2 contêm, respectivamente, os dados das análises por ICP e AN.

FÁCIES	AMOSTRAS	OBSERVAÇÕES
Flogopita piroxenito	A3, AP4, R1*	Fácies magmática
Glimerito	PAR4, PAR5, BB	Fácies hidrotermal
Veios apatíticos tardios	A1, AP11, AP12	Fácies hidrotermal
Carbonatito	CARB	Fácies magmática
Apatitas secundárias	FS1, FS3	Fácies intempérica

Quadro 1- Classificação e tipos de fácies das amostras analisadas.
R1* - Enriquecida em apatita hidrotermal.

Amostra Elemento	A3	AP4	PAR4	PAR5	BB	A1	AP11	AP12	FS1	CARB
La	188,4	183,8	212,1	212,9	245,1	480,9	376,2	377,7	331,5	187,4
Ce	519,1	535	581,7	588,2	661,5	1378	1087	1121	874	531,8
Nd	343,6	352,8	382	386,4	415	764,4	650,1	664,6	514,8	351,2
Sm	96,5	71,8	75,9	78,2	79,9	139,2	116,2	121,9	96,5	66,2
Eu	19,2	19,9	21,2	21,6	21,7	37,1	31	31,8	27,4	18,3
Gd	51,9	51	56,8	57,1	57,1	89	74,9	80,5	68,8	46,2
Dy	34,1	34,6	37,2	38,3	39,7	50,9	44,2	49,7	49,4	29,2
Ho	6	5,5	6,6	6,5	6,8	8,1	7,4	8,3	9,3	5,1
Er	12,3	11,2	13,2	13,3	14,2	15,4	14,3	16,5	21,4	10,9
Yb	5,6	4,9	6	5,9	6,9	6,8	6,5	7,1	14,2	4,7
Lu	0,7	0,5	0,7	0,6	0,7	0,7	0,8	0,8	1,9	0,5
ΣETR	1277,4	1271	1393,4	1409	1548,6	2970,5	2408,6	2479,9	2009,2	1251,5
La / Yb	33,6	37,5	35,3	36,1	35,5	70,7	57,9	53,2	23,3	39,9
ETRL/ETRP	10,5	10,8	10,6	10,6	11,3	16,4	15,3	14,2	11,2	11,9

Tabela 1- Conteúdo dos elementos terras raras (ppm) nas apatitas. Análises por ICP.

Amostra Elemento	R1	A3	PAR4	PAR5	AP11	AP12	FS3
La	515	244	256	240	460	460	425
Ce	1221	521	604	515	1199	1084	646
Pr	155	81	105	83	180	181	81
Nd	682	402	418	411	763	645	553
Sm	129	83	85	78	137	128	107
Eu	36	22	22	22	35	33	30
Tb	11	8,2	10	8,9	11,5	11,3	12,9
Dy	52	44	44	42	52	53	67
Yb	9,2	7,6	6,7	7,3	9,3	8,9	30
Lu	1	0,8	0,8	0,7	0,8	0,7	3,7
ΣETR	2811,2	1413,6	1551,5	1407,9	2847,6	2604,9	1955,6
La/Yb	56	32,1	38,2	32,9	49,5	51,7	14,2
ETRL/ETRP	37,4	22,3	24,2	22,9	37,7	34,2	16,2

Tabela 2 - Conteúdo dos elementos terras raras (ppm) nas apatitas. Análises por ativação neutrônica.

DISCUSSÃO

As figuras obtidas com as análises por ICP e AN normalizadas pelo condrito de Evensen *et al.* (1978), exibem o padrão característico das apatitas provenientes das rochas alcalinas e carbonatitos, onde se verifica o enriquecimento dos elementos terras raras leves (ETRL) em relação aos elementos terras raras pesados (ETRP).

Clark (1984) diz que a substituição do cálcio por ETR, em apatitas provenientes de rochas alcalinas, pode ser de até 12%, sendo que estes elementos vão ocupar lugares diferentes com coordenação 7 e 9.

Ao se observar os padrões de distribuição dos elementos terras raras, obtidos com os dados apresentados nas tabelas 1 e 2, verifica-se a inexistência de carência de európio nas apatitas de Anitápolis (Eu / Eu^* próximo a 1, sendo Eu^* calculado pela interpolação logarítmica do ponto geométrico situado entre os valores de Sm e Gd (para as análises por ICP) ou Sm e Tb (para as análises por ativação neutrônica) e projetado no eixo das ordenadas. Salienta-se que as apatitas secundárias possuem razões semelhantes herdadas das apatitas endógenas. Segundo Puchelt e Emmermann, 1984 (*apud* Clark, 1984), uma anomalia negativa de Eu seria um indicador de baixa fugacidade de oxigênio, desde que a rocha não seja carente nesse elemento.

A razão Ce/Ce^* (Ce^* com procedimento de cálculo semelhante ao do Eu^* descrito anteriormente), próxima a 1, evidencia a falta de fracionamento ou oxidação do elemento durante os processos endógenos.

Observa-se que em algumas análises do fosfato secundário apatítico, não apresentadas nas tabelas anteriores, verificou-se a presença de conteúdos anormalmente altos de Ce que, segundo Braun, 1989 (*apud* Rankin e Childs, 1976), se deve ao fato desse elemento passar do estado de oxidação $3+$ para $4+$, não sendo remobilizado quando oxidado. A presença de óxido de manganês amorfo junto com as apatitas secundárias é, provavelmente, outra razão responsável pela concentração deste elemento. A existência destas anomalias em poucas amostras indica que a concentração do cério varia nos diversos microssistemas.

Os espectros de catodoluminescência das diferentes amostras indicam que as apatitas endógenas se formam em condições fracamente redutoras, pois não aparecem as bandas do Eu^{3+} .

A Figura 1 apresenta o ΣETR em diferentes amostras, podendo se observar um aumento no conteúdo desses elementos nas apatitas das fases tardias, com exceção daquele encontrado no carbonatito sóvítico, que é mais pobre em terras raras totais, quando comparado com as demais fácies analisadas e de uma amostra (R1), que mostra uma "assinatura" semelhante àquela obtida para as apatitas dos veios hidrotermais.

Figura 1 - Somatório dos elementos terras raras nas diferentes amostras analisadas.

Nos resultados das análises dos ETR apresentados por Furtado (1989), o carbonatito sóvítico possui 774 e 779 ppm de ΣETR , cujas amostras continham, respectivamente, 4,0 e 26,4% de apatita, o que permite concluir que o carbonatito é originalmente pobre em ETR, assim como as apatitas, em comparação com as demais fácies analisadas.

O ΣETR das apatitas da amostra R1 (flogopita piroxenito) pode ser explicado se se considerar que os flogopita piroxenitos contêm não somente apatitas de origem magmática, como também hidrotermal e a amostra é enriquecida em apatitas hidrotermais. As evidências de campo também evidenciam essa possibilidade, pois os flogopita piroxenitos são intensamente cortados pelos glimeritos e veios apatíticos tardios.

As razões La / Yb e $ETRL / ETRP$ são maiores nas apatitas dos veios hidrotermais, evidenciando um enriquecimento em ETRL nos estágios finais, em relação aos ETRP. Estas razões são menores no fosfato secundário apatítico, embora este se apresente relativamente enriquecido em ETRL e ETRP. O conteúdo de ETRL das apatitas secundárias é inferior àquele encontrado nos veios hidrotermais, enquanto que o dos ETRP é superior aos das demais fácies.

Para melhor compreensão do comportamento dos ETR em apatitas primárias, calcularam-se as razões de enriquecimento ou empobrecimento dos ETR, considerando a concentração de um elemento como sendo

normal, conforme critérios estabelecidos por Lagerwey (1977). O modelo de cálculo é apresentado a seguir, tendo se escolhido o Sm como elemento normal, por existir em proporções significativas, ter sido analisado por ICP e AN, possuir massa atômica intermediária aos demais ETR e, finalmente, por possuir valores próximos aos padrões com os quais foi comparado.

Exemplo dos cálculos realizados para a amostra PAR5 (cf. Tab. 2):

4,83% Sm (Padrão) $\Rightarrow$ 78,00 ppm Sm (amostra PAR5)
 13,02% La (Padrão) $\Rightarrow$ x ppm La (calculado)
 $x = 210,26$ ppm

Como na análise da amostra PAR5, de glimerito, se obteve 240 ppm de La (Tab. 2), conclui-se que este elemento enriquece em relação ao padrão utilizado.

Cálculos semelhantes foram realizados para outros elementos e para as diferentes amostras utilizando-se diferentes padrões (média da análise de 21 apatitas de diferentes procedências, conforme Lagerwey (*op. cit.*); Clarke, 1982 (*apud* Roeder *et al.* 1987) para as apatitas de Khibina (antiga URSS); apatita de Oka, Canadá, conforme Eby (1975); apatita de Tapira, Brasil, em análises realizadas pelo terceiro autor deste trabalho.

Os resultados dos diferentes cálculos permitiram concluir que os mesmos elementos exibem comportamento similar, em relação aos mesmos padrões, para as duas técnicas empregadas e que as apatitas de Anitápolis, quando comparadas com esses padrões, são pobres em La, Ce, Yb e Lu, ou seja, se tivessem uma distribuição normal em relação ao conteúdo de Sm, deveriam mostrar valores maiores que aqueles obtidos nas diferentes análises.

CONCLUSÕES

- As apatitas de Anitápolis apresentam "assinaturas" características das apatitas das rochas alcalinas e carbonatitos, onde os ETRL são enriquecidos em relação aos ETRP;

- as razões Eu/Eu* e Ce/Ce* próximas a 1, com exceção de uma amostra de fosfato secundário apatítico,

onde o cério foi oxidado e concentrado, indicam que as apatitas se formam em condições fracamente redutoras, o que é confirmado pelas ausências do Eu³⁺ em "assinaturas" obtidas dos espectros de catodoluminescência dessas amostras;

- as fases hidrotermais tardias (veios apatíticos e glimeritos) concentram ETR e aumentam as razões La / Yb e ETRL / ETRP;

- as apatitas secundárias concentram ETRL e ETRP, porém, com menores razões ETRL/ETRP que as demais fácies analisadas;

- os resultados obtidos por ICP e ativação neutrônica são similares em relação aos mesmos padrões;

- as apatitas de Anitápolis, quando comparadas com diferentes padrões de apatitas, são pobres em La, Ce, Yb e Lu.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.-P., Bilong, P., Michard, A. & Guillet, B. 1989. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:781-795.
- Clark, A.M. 1984. Mineralogy of the rare earth elements. In: Henderson, P. (ed.). *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam, Elsevier Science. 510p.
- Eby, G.N. 1975. Abundance and distribution of rare earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka Carbonatite Complex, Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39:597-620.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J. & O'Nions, R.K. 1978. Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:1199-1212.
- Figueiredo, M.H.C. 1985. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. *Boletim IG-USP*, 16:15-31.
- Furtado, S.M.A. 1989. *Petrologia do Maciço Alcalino de Anitápolis*, SC. São Paulo, 245p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Hutchison, C.S. 1974. Mineral separation. *Laboratory handbook of petrographic techniques*. New York, John Wiley & Sons. 527p.
- Lagerwey, A. A. F. 1977. Detection of trace elements in apatite crystals from Panasqueira, Portugal, by non-destructive optical methods, especially polarized petrography. *Scripta Geologica*, 42:1-52.
- Martins, L.R. 1964. Uso do separador magnético no estudo de minerais pesados. *Boletim Paranaense de Geografia*, 10-15:311-323.
- Mason, B. & Moore, C.B. 1982. *Principles of geochemistry*. New York, John Wiley & Sons. 344p.
- Roeder, P. L., Mac Arthur, D., Ma, X. P. & Palmer, G.R. 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72:801-811.