III Reunião Nordestina de Ciência do Solo
Integração e uso do conhecimento para uma agricultura sustentável no Nordeste
12 a 15 de setembro de 2016 - Aracaju/SE

Geoquímica de elementos terras raras em granitos tipo I e S da Província Borborema[1]

Rayanna Jacques Agra Bezerra da Silva[2]; Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva[3] ; Clístenes Williams Araújo do Nascimento[4]; Caroline Miranda Biondi[5]; Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva[6]; Rebekka Raíza Ferreira Galvão [7]

[1] Trabalho executado com recursos do grupo de Química Ambiental de Solos da UFRPE. [2] Graduanda em Agronomia da UFRPE. Email: rayanna_96@hotmail.com [3] Doutor em Ciência do Solo pela UFRPE. Email: ygorufrpe@yahoo.com.br [4]Docente do Departamento de Agronomia da UFRPE. Email: clistenes@depa.ufrpe.br; [5]Docente do Departamento de Agronomia da UFRPE. Email: carolinebiondi@yahoo.com [6]Docente do Departamento de Agronomia do IFPI. Email: yuriufrpe@yahoo.com.br [7] Graduanda em Agronomia na Universidade Federal Rural de Pernambuco. Email: rebekkagalvao@gmail.com

RESUMO: Rochas graníticas são importantes fontes de elementos terras raras (ETRs). Contudo, poucos são os estudos que avaliam a influência dos tipos de granitos na geoquímica de ETRs. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi comparar a geoquímica dos granitos tipo I e S da Província Borborema, Nordeste do Brasil. Análises petrográficas, mineralógicas e geoquímicas foram realizadas em ambos os tipos de granitos. Os granitos tipo I apresentaram concentrações mais elevadas de ETRs em relação aos granitos tipo S. A maioria dos ETRs no granito tipo I apresentou enriquecimento em relação à crosta terrestre, enquanto que nos granitos tipo S predominou depleção, exceto para La, Ce, Pr e Er. As claras diferenças geoquímicas entre os tipos de granitos são explicadas por suas diferenças mineralógicas: os granitos tipo I possuem maior proporção de minerais máficos e acessórios, enquanto que os granitos tipo S são caracterizados por maior conteúdo de sílica. Os minerais bastnasita e monazita são as principais fontes de ETRs em granitos tipos I e S, respectivamente.

Termos de indexação: rochas graníticas, elementos traços e série dos lantanídeos.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) constituem um grupo de 17 elementos químicos (série dos lantanídeos, além do escândio e ítrio), sendo comumente divididos em dois grupos: leves (Lantânio ao Európio) e pesados (Gadolínio ao Lutécio) (Hu et al., 2006; Sadeghi et al., 2013). Os ETRs não são tão raros na natureza como o termo sugere, a exemplo do Cério, que é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre (Tyler, 2004). Esses elementos são encontrados em mais de 200 minerais, principalmente em fosfatos, carbonatos, silicatos e óxidos.

Os granitos são amplamente distribuídos em todos os continentes, sendo importantes fontes de ETRs (Yusoff et al., 2013; Sanematsu et al., 2015). Diversos estudos têm abordado a geoquímica dos ETRs em granitos (Aubert et al., 2001; Sanematsu et al., 2015). Porém, poucos são os que diferenciam os tipos de granitos (Clemens, 2003; Yusoff et al., 2013).

Essas rochas podem ser derivadas de diferentes composições e processos petrogenéticos (Chappell & White, 1984). No intuito de simplificar e caracterizar os tipos de granitos, Chappell & White (1974, 2001) os classificou como tipos I e S. Em geral, os granitos tipo I são derivados da fusão de rochas ígneas (ou material infracrustal), ao passo que os granitos do tipo S são originados a partir da fusão de rochas sedimentares (ou material supracrustal) (Chappell & White, 1984). Como resultado, diferentes características mineralógicas e geoquímicas têm sido observadas (Clemens, 2003).

Nesse estudo, levantamos uma questão fundamental: como a assinatura geoquímica dos ETRs difere entre os granitos tipo I e S da Província Borborema? Logo, o objetivo desse trabalho foi comparar a geoquímica e mineralogia dos granitos tipo I e S dessa região.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo e amostragem dos granitos

O estudo foi realizado na Província Borborema, Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. A Província Borborema representa a porção ocidental do continente de Gondwana (Brito Neves, 1975), composto por um mosaico de blocos tectônicos, incluindo rochas supracrustais neoproterozóicas e grandes intrusões de granitos (Van Schmus et al. 2008).

Os granitos tipo I e S foram selecionados com base no mapa geológico de Pernambuco (Brasil, 2001) e na confirmação de campo. As amostras foram coletadas em afloramentos.

Análises mineralógicas

A identificação mineralógica foi feita a partir de seções polidas de acordo com Murphy (1986), usando microscópio petrográfico**.**

Após as observações em microscópio óptico, amostras dos granitos foram revestidas com uma camada de ouro de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologie) para identificação dos minerais por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TESCAN, VEGA-3 LMU), a uma voltagem de 15 kV. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) (Oxford instrumento, modelo: 51-AD0007), acoplado ao MEV, também foi utilizado para determinar a composição elementar da assembléia mineralógica.

Análise geoquímica

Para a determinação da composição química total dos ETRs, foi realizada a digestão total das amostras baseado no método proposto pela Sociedade Americana de Ciência do Solo (Mineralogical methods - SSSA, 2008). Para esse procedimento, 1 g das amostras de rochas pulverizadas foi transferida para tubos de teflon, onde foram adicionados 6 mL de HNO_3, 3 mL de HF e 3 mL de HCl, sendo digeridas em forno de microondas.

As concentrações de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Deus, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb, Tm, Y e Sc foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica (ICP-OES / Optima DV7000 , Perkin Elmer). Para melhorar a sensibilidade na determinação dos ETRs, um nebulizador de câmara ciclônica foi acoplado ao ICP-OES.

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando uma amostra de certificação internacional (SRM 2709, San Joaquin Soil). As taxas de recuperações de ETRs (%) apresentaram a seguinte ordem decrescente: Yb (92%) > Lu (83%) > Sm (81%) > Eu (78%) > Nd (77%) > Gd (75%) > La (66%) > Ce (61%) = Sc (61%). Mihajlovic et al. (2014) obtiveram recuperações semelhantes (64 a 98%), realizando digestão pelo método da água régia e determinando os ETRs por espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS).

As concentrações de ETRs foram normalizadas com resultados da crosta terrestre, de acordo com Taylor & McLennan (1985), para investigar seus padrões de distribuição. Valor acima de um representou enriquecimento em comparação a crosta.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Geoquímica dos elementos terras raras

A geoquímica de ETRs em granitos tipo I apresentou padrão distinto quando comparado aos granitos do tipo S (**Tabela 1**). Tais diferenças são explicadas devido aos granitos tipo I serem derivados da fusão de rochas ígneas, enquanto que os granitos tipo S são originados da fusão de rochas sedimentares (Chappell & White 1984). Como resultado, diferenças mineralógicas e geoquímicas de ETRs têm sido observadas (Clemens, 2003; Yusoff et al., 2013).

A maioria dos ETRs nos granitos tipo S apresentaram depleção em comparação com a crosta, exceto para La, Ce, Pr e Er (**Figura 2**). Por outro lado, a maioria dos ETRs em granitos tipo I apresentou enriquecimento em comparação com a crosta, com exceções do Gd, Yb, Dy e Sc. Esses resultados refletem o fracionamento entre os ETRs leves e pesados em ambos os tipos de granitos.

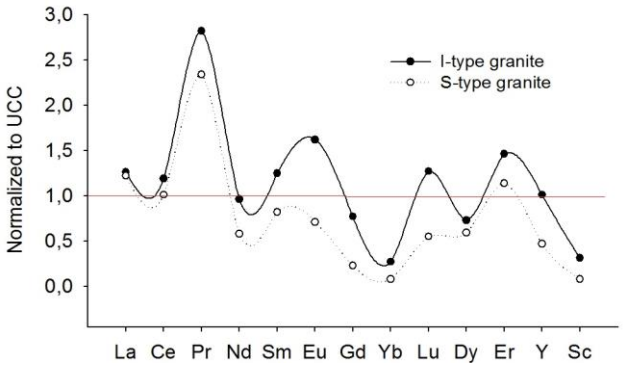


Figura 2. Concentrações de elementos terras raras em granitos tipo I e S, normalizados com a crosta terrestre. Valores da crosta utilizados (Taylor & McLennan 1985) (mg kg^{-1}): La: 30; Ce: 64; Pr: 7.1; Nd: 26; Sm: 4.5; Eu: 0.88; Gd: 3.8; Yb: 2.2; Lu: 0.32; Dy: 3.5; Er: 2.3; Ho: 0.8; Tb: 0.64; Tm: 0.33; Y: 22; Sc: 11.

Mineralogia de ETRs em granitos tipo I e S

As concentrações mais elevadas de ETRs nos granitos tipo I, em comparação com os tipos S, são explicadas pela maior proporção de minerais máficos e acessórios, principalmente bastnasita, titanita, alanita, apatita, anfibólio e minerais opacos (**Tabela 2**).

Table 2. Composição mineralógica (%) de granitos tipos I e S da Província Borborema

Mineral	**Granito Tipo I**			**Granito Tipo S**		
K-Feldspato	61	55	65	45	37	23
Quartzo	12	7	8	23	26	34
Plagioclásio	7	12	7	5	22	28
Biotita	10	11	5	14	12	8

Anfibólio	4	4	7	nd	nd	nd
Muscovita	nd	nd	nd	6	3	6
Opacos	2	4	4	4	<1	1
Alanita	3	2	< 1	3	<1	< 1
Apatita	1	2	3	nd	nd	nd
Titanita	nd	2	1	nd	nd	nd
Clorita	< 1	< 1	nd	nd	nd	< 1
Total	100	100	100	100	100	100

A biotita do granito tipo I é enriquecido em ETRs leves, devido a inclusões de bastnasita (**Figura 3**, espectro 34). Este mineral parece ser a fonte principal de ETRs nesse tipo de granito.

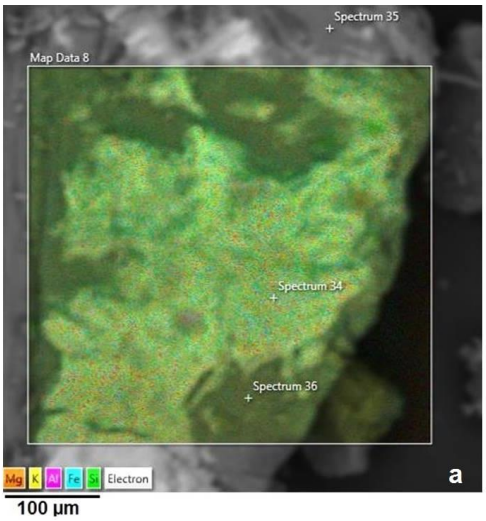


Figura 3. Seção transversal da biotita com inclusões de bastnasita por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X acoplada ao mesmo (MEV-EDS) (a): Spectro 34 (Bastnasita, Ce – 32%, La – 20%, F – 13%, Nd – 9%, Ca – 8%, Si, Fe – 5%, Pr – 3%, Al, K – 2%, Mg – 1%).

O mineral apatita, presente no granito tipo S, apresentou enriquecimento de ETRs leves devido às inclusões de monazita (**Figura 4**, espectro 90). Esse fosfato de terras raras parece ser a principal fonte de ETRs nesse tipo de granitos.

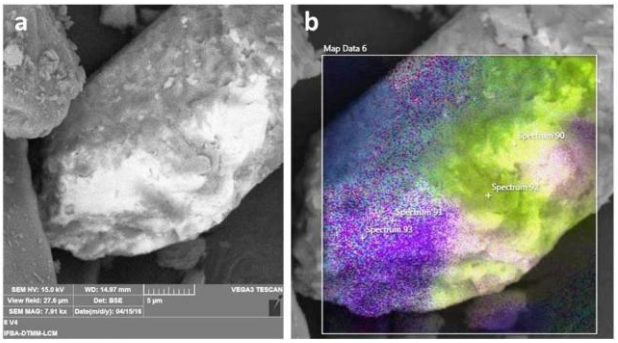


Figura 4. Apatita com inclusões de monazita em granitos tipo S por microscopia eletrônica de varredura (EDS) (a) e suas respectivas composições elementares por energia dispersiva de raios X (EDS) (b). Spectro 90 (Apatita com inclusões de monazita, Ca – 28%, P – 20%, Ce – 15%, Si – 11%, La – 7%, Nd – 5%, Al, K, Th – 4%, Pr – 2%), spectro 91 (Monazita, Ce – 35%, Nd – 19%, La – 15%, Si – 7%, Pr – 6%, Sm – 5%, Al – 3%, K -2%, Ca, Cd - 1%).

CONCLUSÕES

Os granitos tipo I apresentaram concentrações mais elevadas de ETRs em relação aos granitos tipo S. A maioria dos ETRs no granito tipo I apresentou enriquecimento em relação à crosta terrestre, enquanto que nos granitos tipo S predominou depleção, exceto para La, Ce, Pr e Er.

As claras diferenças geoquímicas entre os tipos de granitos são explicadas por suas diferenças mineralógicas: os granitos tipo I possuem maior proporção de minerais máficos e acessórios, enquanto que os granitos tipo S são caracterizados por maior conteúdo de sílica.

Os minerais bastnasita e monazita são as principais fontes de ETRs em granitos tipos I e S, respectivamente.

REFERÊNCIAS

Aubert, D., Stille, P., Probst, A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65: 387–406, 2001.

Brasil. Mistério de Minas e Energia. Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco. Serviço Geológico do Brasil e do Estado de Pernambuco, Recife, CPRM, 2001.

Brito Neves, B.B. Regionalização geotectônica do Pré-cambriano nordestino. São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Livre Docência, 1975, 198p.

Chappell, B.W., & White, A.J.R. Two contrasting granite types. Pacific Geology, 8: 173–174, 1974.

Chappell. B.W. & White, A.J.R. I- and S- type granites in the Lachlan Fold Belt. southeastern Australia. In: Keqin. Xu.. Guangchi. Tu. (Eds.). Geology of Granites and their Metallogenic Relation: Beijing Science Press., 1984, pp.87–101,

Chappell, B.W., & White, A.J.R. Two contrasting granite types: 25 years later. Australian Journal of Earth Sciences, 48: 489–499, 2001.

Clemens, J.D. S-type granitic magmas – petrogenetic issues, models and evidence. Earth-Science Reviews, 61: 1–18, 2003.

Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G., Schnug, E. Rare earth elements in soils. Commun. Soil Science and Plant Nutrition, 37: 1381–1420, 2006.

Mihajlovic, J., Stärk, H.J., Rinklebe, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. Geoderma, 228–229: 160–172, 2014.

Mineralogical methods SSSA. Part 5 – Methods Of Soils Analysis – soil science society of America. Book Series 5. A.L. Ulery and L.R. Drees (Editors); Madison, USA, Wiscosin, 2008.

Murphy, C.P. Thin section preparation of soils and sediments. Berkhanmsterd: Academic Publishing., 1986, 145p.

Sadeghi, M., Morris, G.A., Carranza, E.J.M., Ladenberger, A., Andersson, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. Journal of Geochemical Exploration, 133: 160–175, 2013.

Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. Journal of Asian Earth Sciences, 111: 14–30, 2015.

Taylor, S.R., & McLennan, S.M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford, 1985.

Tyler, G. Rare earth elements in soil and plant systems—a review. Plant and Soil, 267 (1–2): 191–206, 2004.

Van Schmus, W.R., Oliveira, E.P., da Silva Filho, A.F., Toteu, S.F., Penaye J., Guimarães, I.P. Proterozoic links between the Borborema Province, NE Brazil, and the Central African Fold Belt. Geological Society, London, Special Publications, 294: 69-99, 2008.

Yusoff, Z. M., Ngwenya, B. T., Parsons, I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. Chemical Geology, 349: 71–86, 2013.

Table 1. Geoquímica de ETRs em granitos tipo I e S da Província Borborema, Nordeste do Brasil

Climatic zone	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu	Dy	Er	Y	Sc
I-type granite													
Humid	56.0	108.3	26.7	40.4	8.3	1.7	4.6	0.9	0.6	3.3	3.5	18.3	5.2
Sub-humid	31.6	67.6	18.3	14.7	3.2	0.9	1.2	0.2	0.2	2.0	3.1	6.2	1.7
Dry	26.1	54.1	15.1	20.0	5.4	1.7	3.0	0.7	0.4	2.4	3.5	11.9	3.4
S-type Granite													
Humid	37.9	75.4	17.5	15.7	3.1	0.7	0.8	0.3	0.2	2.0	2.5	6.3	1.2
Sub-humid	45.0	70.6	18.1	16.1	4.3	0.6	0.9	0.2	0.2	2.2	2.6	5.1	0.6
Dry	27.3	48.8	14.4	13.6	3.8	0.6	1.0	0.2	0.2	2.0	2.8	5.6	0.9