

EVIDÊNCIAS DE ENRIQUECIMENTO DE ETR DO TIPO ION- ADSORPTION CLAY NO PERFIL DE INTEMPERISMO DO GRANITO SÃO FRANCISCO (SÃO PAULO, BRASIL)

*EVIDENCES OF ION-ADSORPTION CLAY-TYPE REY ENRICHMENT IN A WEATHERED
CRUST OF THE SÃO FRANCISCO GRANITE (SÃO PAULO, BRAZIL)*

Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR¹, George Luiz LUVIZOTTO², Vania Silvia ROSOLEN²

¹Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Geografia, Km 1, Rodovia LMG-746, Monte Carmelo, Brasil. E-mail: ilio@ufu.br

²Universidade Estadual Paulista - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Av. 24A, 1515, Bela Vista, Rio Claro, Brasil.
E-mails: george.luvizotto@unesp.br; vania.rosolen@unesp.br

Introdução

Materiais e métodos

Aspectos geológicos e geomorfológicos

Descrição dos perfis de intemperismo e coleta de amostras

Métodos analíticos e caracterização de amostras

Resultados

Geologia local

Rocha-mãe

Perfis de intemperismo

Composição química dos perfis de intemperismo

Aspectos químicos do granito

Aspectos químicos dos perfis de intemperismo

Elementos terras raras

Discussões

Conclusões

Agradecimentos

Referências

RESUMO - Os depósitos de elementos terras raras e ítrio (ETR) do tipo *ion-adsorption clay* (IAC) apresentam grande importância para o suprimento global desses metais e se originam pelo intemperismo de biotita e/ou muscovita sienogranitos portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, cujos ETR são enriquecidos por adsorção em caulinita e halloysita neoformadas. Evidências desse tipo de enriquecimento de ETR foram reconhecidas em perfil de intemperismo, com espessuras de 6,1 a 7,8 metros, no Granito São Francisco (GSF – sudeste do Brasil), corpo tardi-tectônico metaluminoso a peraluminoso submetido a greisenização. Petrografia e MEV/EDS indicaram a presença de minerais (fluor)carbonáticos de ETR, susceptíveis ao intemperismo, originados por processo de alteração do sienogranito. Difrações de raios X demonstraram neoformação de caulinita no horizonte saprolítico, enquanto análises químicas revelaram modificações de conteúdo de ETR ao longo do perfil de intemperismo. O fator de enriquecimento indicou perda de ETR nos horizontes com $Ce/Ce^* > 1$ e valores de $CIA > 90$ (solos e saprolito do perfil de intemperismo P1), enquanto se identificou enriquecimento de ETR no saprolito com $Ce/Ce^* < 1$ e valores de $70 < CIA < 90$ (saprolito do perfil de intemperismo P3). O balanço de massa demonstrou a mobilidade dos ETR e ganho de massa desses metais no perfil de intemperismo, condição essa similar aos depósitos de ETR do tipo IAC identificados no sudeste asiático.

Palavras-chave: Elementos terras raras. Balanço de massa. Adsorção. Argilominerais neoformados. Enriquecimento laterítico.

ABSTRACT - The rare earth elements and yttrium (REY) ion-adsorption clay deposits (IAC) are important in the global supply chain of these metals, and originated by the weathering of biotite and/or muscovite syenogranite carrying REY weatherable minerals, with enrichment of REY occurring by adsorption in neofomed clay minerals, mainly kaolinite and halloysite. Evidences of REY IAC enrichment is reported, for the first time, in the 6,1 to 7,8-m-thick weathering profile on the São Francisco Granite (SFG - southeastern Brazil), a late-tectonic metaluminous to peraluminous greisenized syenogranite. Petrography and SEM/EDS analysis indicates that the parent rock, a peraluminous syenogranite, hosts REY-(fluor)carbonate minerals originated by alteration process. X-ray diffraction of the weathering profile, with soil and saprolite horizons, indicates the presence of neofomed kaolinite and halloysite. Chemical analysis of the weathered profile indicates REY content modification along the weathering horizons. The enrichment factor presents REY loss in horizons with positive cerium anomalies and a high chemical index of alteration ($CIA > 90$) (soils and the saprolite of the P1 weathering profile). Meanwhile, REY gain was observed in saprolite horizon with negative cerium anomalies and lower chemical alteration index ($CIA < 90$ and > 70) (saprolite of the P3 weathering profile). Mass balance calculation demonstrates the REY mobility and mass gain in the weathering profile in similar conditions to the Asian REY-IAC deposits.

Keywords: Rare earth elements. Mass balance. Ion-exchangeable. Neofomed clay minerals. Weathering enrichment.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras e o ítrio (ETR) são encontrados, como elementos traço, constituindo minerais silicáticos, carbonáticos e fosfáticos (Linnen et al., 2014). Esses metais estão intimamente integrados à indústria moderna,

com destaque para geração de energia limpa (Massari & Ruberti, 2013). Os ETR podem ser subdivididos em ETR leves (ETRL – La a Sm) e ETR pesados (ETRP – Eu a Lu e Y), onde as reservas mundiais são altamente concentradas na

China, especialmente dos ETRP (Paulick & Machacek, 2017). A perspectiva de crescimento de demanda de ETR resulta em uma crescente demanda por novas fontes globais desses elementos, o que se estabeleceu com foco nos depósitos do tipo *ion-adsorption clay* (IAC) devido a ser a principal fonte global de ETRP (Mariano & Mariano, 2012).

Os depósitos de ETR do tipo IAC se formam pelo intemperismo tropical de biotita ± muscovita sienogranito com afinidade calcioalcalina, dispostos no campo de transição entre as composições metaluminosa e peraluminosa (Figura 1) e portadores de titanita e allanita, comumente encontrados no sudeste da China, em granitos com idades Mesozoica a Paleozoica inferior (Sanematsu & Watanabe, 2016; Watanabe et al., 2017). A alteração hidrotermal do sienogranito por interação com fluidos ricos em flúor é um importante passo para a gênese de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, como (fluor)carbonatos de ETR (Watanabe et al., 2017). Por sua vez, o processo de intemperismo é responsável pela liberação, mobilização e enriquecimento dos ETR no horizonte saprolítico (Figura 1), o que ocorre, principalmente, por adsorção em argilominerais neoformados (Bao & Zhao, 2008). Em depósitos do tipo IAC, o conteúdo total de ETR no horizonte saprolítico pode chegar a 2000ppm, onde mais de 50% desse conteúdo é representado por ETR adsorvidos em argilominerais (Sanematsu & Watanabe, 2016).

MATERIAIS E MÉTODOS

Aspectos geológicos e geomorfológicos

O Granito São Francisco se encontra no Domínio Apiaí-São Roque (Campos Neto, 2000; Janasi et al., 2009), localizado na porção central do Orógeno Mantiqueira, que apresenta estruturação por contatos de alto ângulo formados por cinturões de empurrão e dobramento em sistema transpressivo de evolução diacrônica (Almeida et al., 1981; Trouw et al., 2000; Heilbron et al., 2004, Janasi et al., 2009). Esse domínio faz parte da margem continental ativa da Placa Paranapanema, originada pela convergência de placas que resultou na amalgamação neoproterozoica-cambriana (Janasi et al., 2009). Compreende rochas de baixo grau metamórfico que compõem uma sequência meta-vulcanossedimentar acompanhada de rochas carbonáticas (Tassinari & Campos Neto, 1988) e de intrusões de granitos cálcio-alcalinos de médio a alto potássio, entre sin- e tardi-colisionais no

A despeito da importância desse modelo de mineralização de ETR, pouco se investigou acerca de seu potencial na América do Sul, mesmo com a presença de granitos com potencial prospectivo e extensas coberturas intempéricas (Brito Neves & Fuck, 2014).

O Granito São Francisco (GSF) é um batólito neoproterozoico situado no sudeste do Brasil, majoritariamente composto por biotita sienogranito portando titanita e allanita, com evidências de alteração hidrotermal tardia (Godoy et al., 2010). O GSF é coberto por um espesso perfil de intemperismo, onde se descreve a presença de extenso platô com colinas suaves (Godoy, 1989). Esses aspectos descritos, como a rocha-mãe e a presença do perfil de intemperismo, indicam o potencial para a prospecção de ETR do tipo IAC, o que não foi previamente documentado nesse maciço.

Foram estudados dois perfis de intemperismo desenvolvidos sobre o GSF para avaliar o potencial de gênese de enriquecimento de ETR do tipo IAC. Foram conduzidas caracterizações mineralógicas para avaliar a presença de minerais de ETR no granito, assim como caracterizações químicas e de densidade da rocha-mãe e horizontes de intemperismo, o que permitiu o cálculo do fator de enriquecimento e balanço de massa dos ETR no perfil de intemperismo. Essas caracterizações poderão contribuir para futuras avaliações de enriquecimento de ETR do tipo IAC em corpos graníticos da Província Mantiqueira.

Neoproterozoico (Hackspacher et al., 2000; Prazeres Filho et al., 2003).

O Granito São Francisco (Figura 2) é representante da Província Rapakivi Itu, que margeia a borda sudeste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo (Wernick, 2000). O alojamento desse granito é controlado por estruturas antiformais e de cisalhamento em zonas de componente transtrativa, o que lhe confere aspecto alongado na direção NE-SW (Godoy, 1989; Godoy et al., 2010).

O batólito exibe fácies magmáticas representantes da evolução do seu magmatismo, marcadas por enriquecimento gradual em sílica, composto, em menor parte, por monzogranitos e, majoritariamente, por sienogranitos, com feições rapakivi ou não, onde a biotita é o principal mineral máfico e se registra a presença de titanita e allanita (Godoy et al., 2010).

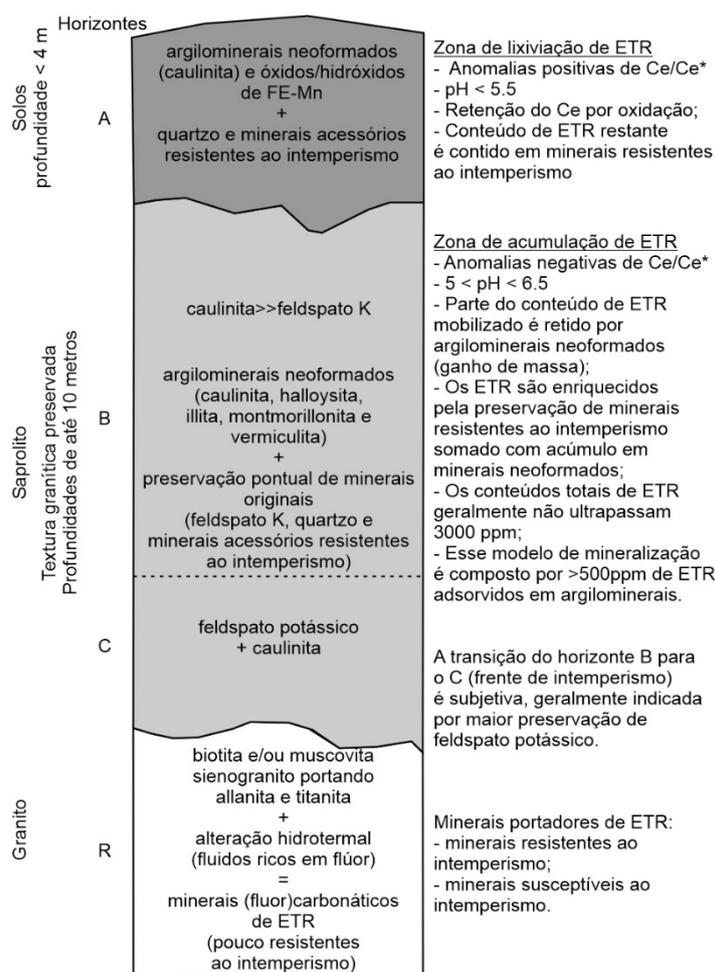


Figura 1 – Representação esquemática do perfil de intemperismo do modelo de mineralização do tipo IAC (Hoshino et al., 2016).

As rochas do Granito São Francisco pertencem à série cálcio-alcálica de médio a alto potássio, com caráter peraluminoso a, localmente, metaluminoso (Godoy et al., 2010). Destacam-se características descritivas de granito Tipo-I, com conjunto intrusivo inicial sin-colisional a tardi-colisional nas fácies acresionárias, mais diferenciadas, os quais podem, em modelos gráficos, apresentarem aspectos pós-orogênicos (Godoy, 1989; Wernick, 2000). Esse corpo granítico foi afetado por alteração hidrotermal tardia pervasiva, com indicativos de greisenização, com presença de fluorita e registro de ocorrências minerais de wolframita, cassiterita, galena, pirita e calcopirita (Godoy, 1989). Datações (Th/U)-Pb em microsonda eletrônica indica idade de cristalização de 615 ± 16 Ma para esse corpo granítico (Vlach & Gualda, 2000).

O Granito São Francisco situa-se na unidade de relevo Planalto de São Roque-Jundiá (Brasil, 1983), com formas de relevo aplanadas ou de colinas suaves, comumente alongadas segundo a estruturação geológica regional. Os topos aplanados se colocam em elevações superiores a

cota de 900 m acima do nível do mar, atingindo, localmente, 1050 m de elevação. Os topos e encostas de colinas são convexos, enquanto os vales são entalhados e profundos, por vezes entremeados por esparsas cristas mais elevadas (Ross & Moroz, 1997). Na região predomina clima úmido, com condições que favorecem a alteração intempérica das rochas, com formação de saprolitos argilosos e pedogênese, direcionados a formação de solos evoluídos (Brasil, 1983).

Descrição dos perfis de intemperismo e coleta de amostras

Foram descritos dois perfis de intemperismo em antigas frentes de lavra de saibro – P1 ($23^{\circ}34'19.43''S/47^{\circ}17'11.24''O$) e P3 ($23^{\circ}35'21.67''S/47^{\circ}23'55.52''O$) (Figura 2). A descrição e delimitação dos horizontes de intemperismo foram feitas seguindo a proposta de Wu et al. (1990) para o modelo de mineralização de ETR do tipo IAC, com a separação dos horizontes feita com base no grau de intemperismo, refletido pelo conteúdo mineral (primários e neoformados), texturas, preservação da fábrica original da rocha e cores.

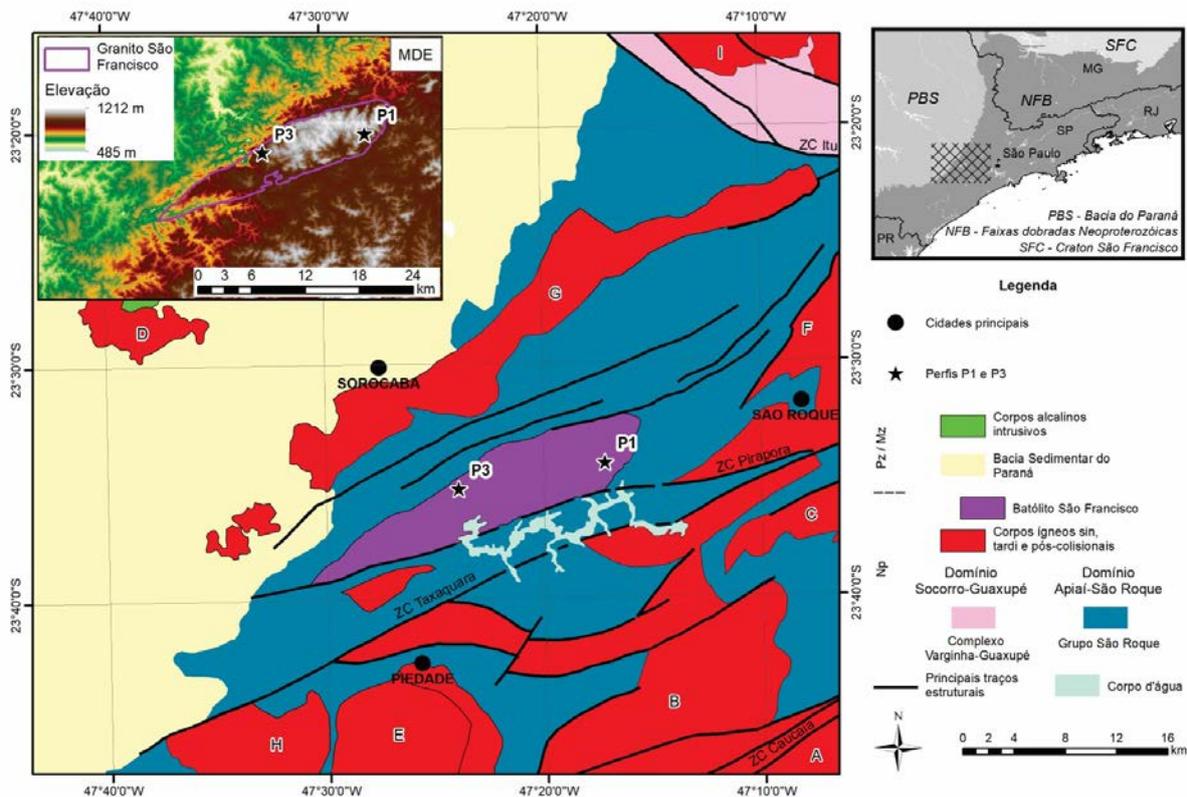


Figura 2 - Mapa geológico do Granito São Francisco, modelo digital de elevação do relevo e localização dos perfis de intemperismo estudados. A - Granito Caucaia; B - Granito Ibiúna; C - Granito Itapevi; D - Granitoide tipo I (indiviso); E - Granito Piedade; F - Granito São Roque; G - Granito Sorocaba; H - Granito Serra dos Lopes; I - Granito Itu.

Inicialmente, a divisão apresenta o conjunto “A” para se referir aos horizontes pedogenéticos (solo). A letra B denomina o saprolito superior e a letra C o saprolito inferior, próximo ao contato com a rocha. Abaixo desses se situa a rocha não intemperizada (R). Para uma melhor representação do horizonte B, optou-se pela subdivisão desse em superior e inferior, respectivamente descritos como B1 e B2. Em cada horizonte descrito no perfil de intemperismo foram coletadas duas amostras, uma deformada, utilizada para caracterização química e mineralógica, e outra não deformada, utilizada para a medição da densidade (Tabela 1). As profundidades de coleta de cada amostra foram medidas a partir do contato entre o horizonte A (solo) e saprolítico (B).

Métodos Analíticos e Caracterização de Amostras

A caracterização petrográfica das amostras de rocha foi realizado através de descrição de seções delgadas em microscópio petrográfico (Zeiss Axioskop A1). Essas mesmas seções também foram descritas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL, modelo JSM 6010 LA), com espectrometria por energia dispersiva (EDS) acoplado. O MEV/EDS foi utilizado para análises qualitativas e semiquantitativas de composição de minerais de ETR na rocha, onde se obtém

resultados semiquantitativos apenas para os conteúdos de La e Ce dentre os lantanídeos. Nas amostras dos horizontes de intemperismo, a caracterização mineralógica foi realizada através de difratometria de raios X (DRX) (equipamento PANalytical EMPYREAN) em alíquotas de amostras resultantes da preparação para caracterização química. A caracterização petrográfica, por MEV/EDS e DRX foram conduzidos no Departamento de Geologia da UNESP – Rio Claro.

A caracterização química de rocha total foi aplicada às amostras de rocha e dos horizontes de intemperismo, com determinação de elementos maiores, menores e traços. As amostras foram analisadas por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para os teores de SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O e P₂O₅. Análises por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foram conduzidas para determinar os teores de Zr, U, Th, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y. O pH das amostras dos perfis de intemperismo foi medido em alíquotas de amostra moída e dispersada em água deionizada. As caracterizações químicas e de pH foram realizadas pelo laboratório SGS GEOSOL.

Tabela 1 - Amostras coletadas para caracterizações dos perfis de intemperismo estudados no Granito São Francisco. As profundidades medidas se situam acima (+) ou abaixo (-) do contato dos horizontes A e B.

Perfil P1			Perfil P3		
Tipo	Amostra	Prof. (cm)	Tipo	Amostra	Prof. (cm)
Solo	P1-A	+150	Solo	P3-A	+120
Saprolito	P1-B1	-140	Saprolito	P3-B1	-40
	P1-B2	-230		P3-B2	-250
	P1-C	-480		P3-C	-390
Rocha	P1-R	-	Rocha	P3-R	-

Os resultados químicos de ETR nos perfis de intemperismo foram normalizados pelo condrito de Sun & McDonough (1989). A intensidade de intemperismo na extensão dos perfis descritos foi avaliada pelo CIA

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O) - \text{conteúdos moleculares} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Ce/Ce^* = C_{eN} / (P_{rN}^2 / Nd_N) \quad (\text{Eq. 2})$$

As densidades a seco foram obtidas seguindo o método do torrão parafinado (Van Remortel & Shields, 1993) no Laboratório de Geotecnia da UNESP de Rio Claro.

O fator de enriquecimento nos horizontes de intemperismo foi calculado segundo Nesbitt (1979) (Equação 3).

O cálculo do balanço de massa e os cálculos de transporte geoquímico foram feitos com base em Chadwick et al. (1990) (Equações 4 a 6), em que as normalizações utilizaram o Al_2O_3 como elemento

(*Chemical Index of Alteration*; Nesbitt & Young, 1982) (Equação 1). O cério anômalo (Ce/Ce^* ; Lawrence et al., 2006) (Equação 2) foi utilizado para avaliar o fracionamento dos ETR em condições oxidantes.

imóvel (Chadwick et al., 1990; Murakami & Ishihara, 2008). A distinção do comportamento geoquímico do Ce frente às condições de oxidação (Braun et al., 1990) exigiu um tratamento a parte para esse elemento. Para o cálculo do transporte geoquímico foram aplicadas as espessuras dos horizontes A, B e C em cada perfil e, para o horizonte B, se utilizou a média dos valores de deformação das amostras B1 e B2 de cada perfil, enquanto os horizontes A e C tiveram valores próprios para a deformação.

$$\text{Enriquecimento (\%)} = ((C_{m,w} / C_{i,w}) / (C_{m,p} / C_{i,p}) - 1) * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Migração de elementos: } \tau_{i,m} = ((C_{m,w} * C_{i,p}) / (C_{m,p} * C_{i,w})) - 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{Deformação: } \varepsilon_{i,w} = ((\rho_p * C_{i,p}) / (\rho_w * C_{i,w})) - 1 \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\text{Balanço de massa (g/cm}^2\text{): } M_{m, \text{flux}} = \rho_p * (C_{m,p} / 100) \int \tau_{i,m}(z) dz \quad (\text{Eq. 6})$$

C: conteúdo em porcentagem de um dado elemento;
m: elemento móvel;
i: elemento imóvel;
w: horizonte de intemperismo;
p: rocha-mãe;

ρ : densidade;
dz: profundidade de coleta da amostra.

Os valores do balanço de massa foram convertidos de g/cm^2 para g/m^2 pela multiplicação por 10.000 para melhor apresentação dos resultados.

RESULTADOS

Geologia local

O Granito São Francisco é um corpo elíptico alongado na direção ENE-WSW, largamente coberto por perfil de intemperismo. O perfil de intemperismo investigado se localiza na porção central do GSF, onde se estende na mesma direção do corpo granítico. A região onde se encontra o perfil de intemperismo preservado é marcado por um platô aplanado por volta da cota de 950 m, onde as cotas podem variar entre 920 e 1000 m, compondo colinas suaves. Esse perfil de intemperismo preservado é composto por dois horizontes, solo e saprolito, cujas seções podem

ser encontradas em regiões de meia-encosta das colinas. A rocha-mãe, o granito não intemperizado, mostra exposições em regiões de maior dissecação do relevo, que marca a rede de drenagem atual, que pode atingir as menores cotas por volta de 630 m de altitude.

Rocha-mãe

Os perfis de intemperismo caracterizados se desenvolveram a partir de duas fácies graníticas com texturas distintas. No perfil P1, se descreveu a presença de sienogranito grosso com textura rapakivi, enquanto no perfil P3 o sienogranito é equigranular e não apresenta textura *rapakivi*.

A fácies granítica *rapakivi* (Figura 3A) mostra coloração rósea devido a predominância de cristais de feldspato potássico (FK). Essa rocha é isotrópica, composta, majoritariamente, por megacristais róseos (até 5 cm), ovalados e subedrais de FK, por vezes manteados por plagioclásio, de cor branca (textura *rapakivi*), que formam anéis descontínuos. Os interstícios desses megacristais são preenchidos por cristais milimétricos de quartzo, pequenos cristais de FK e plagioclásio, ambos submilimétricos, todos esses anedrais, além de menor presença de minerais máficos, com destaque para a biotita. Os cristais de FK e plagioclásio apresentam feições de sericitização com distinta intensidade, comumente mais proeminente nos cristais de menor tamanho, enquanto a biotita apresenta bordas

cloritizadas.

Na fácies granítica equigranular (Figura 3B) também predomina o FK e coloração rósea. A rocha é isotrópica, composta, essencialmente, por cristais anedrais a subedrais de FK e quartzo. Plagioclásio e biotita apresentam menor contribuição nessa rocha quando comparada ao perfil P1 e ocupam, junto ao quartzo, os espaços entre os cristais de FK. Os cristais de FK atingem até 2 cm, no entanto, prevalecem aqueles com 1 cm, enquanto o quartzo mostra tamanho máximo de 0,5 cm e ocupa, junto com cristais submili-métricos de plagioclásio e biotita, os interstícios entre os cristais de FK. Repete-se a feição de sericitização de cristais de FK e plagioclásio, assim como cloritização das bordas da biotita.

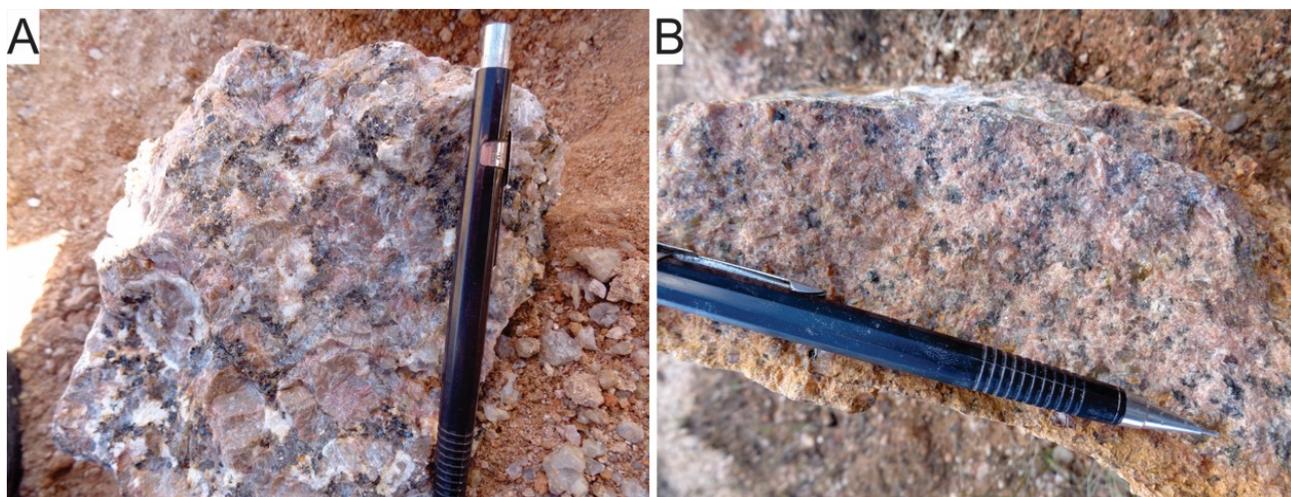


Figura 3 – Rocha-mãe dos perfis de intemperismo descritos no Granito São Francisco. A) sienogranito com textura *rapakivi* e coloração rósea, com megacristais de FK manteados por plagioclásio de cor branca. B) sienogranito equigranular grosso, com predominância de cristais de feldspato róseo.

A despeito das distinções entre as duas rochas, em ambas a biotita apresenta inclusões de zircão, opacos, titanita e allanita, todos esses como cristais subedrais a eudrais menores que 1 mm. Apatita e monazita são raras, também presentes inclusas na biotita, enquanto a fluorita mostra presença destacável, comumente com cristais de hábito cúbico de até 0,5 mm, majoritariamente disposta entre cristais de FK.

Em descrições petrográficas de ambos sienogranitos, titanita e allanita apresentam modificação de suas feições petrográficas, por vezes quase totalmente obliteradas, enquanto seus hábitos são preservados. A ausência de halos pleocróicos envolvendo esses minerais indicam a ausência de processos de metamictização.

A petrografia com MEV/EDS foi voltada às fases minerais acessórias, principalmente de minerais de ETR. Com isso, foi possível

distinguir três grupos de minerais de ETR: I – minerais silicáticos, como titanita, allanita e zircão; II – minerais fosfáticos, em que se descreve apatita e monazita; III – minerais carbonáticos e fluorcarbonáticos, ou simplesmente (fluor)carbonáticos, representados por fluorita e uma série de (fluor)carbonatos de ETR. Esses (fluor)carbonatos não são identificáveis em petrografia de luz transmitida, apenas em MEV/EDS. Certamente, outros minerais silicáticos formadores de rocha, como biotita e plagioclásio, apresentam conteúdos de ETR (Bea, 1996), porém, em pequenas proporções, não detectados pelo MEV/EDS.

A análise em MEV/EDS aponta que os minerais fosfáticos (Figura 4A) e silicáticos de ETR comumente apresenta zoneamento no conteúdo de ETR, demonstrando sobre crescimento desses cristais. Também, se observou

que quando os cristais de titanita e allanita apresentam feições petrográficas típicas obliteradas, esses cristais se mostravam, em MEV/EDS, substituídos por (fluor)carbonatos de ETR, com preservação do hábito original dos silicatos (pseudomorfos) (Figura 4D).

Os (fluor)carbonatos de ETR, com exceção da fluorita, são cristais muito pequenos e com composição química variada, dificultando a determinação precisa de sua mineralogia no MEV/EDS. Esses minerais encontram-se preenchendo interstícios pré-existentes em minerais (clivagens, juntas ou superfícies de contato) (Figura 4B, C e D), sendo comuns em clivagens de cristais de FK, ou se encontram em estreita relação com cristais de titanita e allanita (Figuras 4D e 4E). Esses (fluor)carbonatos de ETR comumente apresentam hábito acicular sem orientação preferencial ou compõem massas disformes.

Por sua vez, a fluorita, descrita em petrografia de luz transmitida, pode ser distinguida dos demais (fluor)carbonatos de ETR pelo seu hábito cúbico e tamanho superior. A fluorita apresenta conteúdos variáveis de ETR, sendo comum identificar zoneamentos com porções mais enriquecidas nesses metais dentro do cristal (Figura 4F). Similar aos (fluor)carbonatos de ETR, a fluorita apresenta cristais dispostos em planos pré-existentes em cristais e em meio a cristais na matriz da rocha.

Ainda na caracterização por MEV/EDS, foi identificado a presença de um mineral de estanho (Figura 4C), possivelmente cassiterita, encontrado na borda de cristal de FK. Porém, seu tamanho é micrométrico e não apresenta hábito específico para caracterizações adicionais.

Perfis de Intemperismo

Os perfis de intemperismo P1 e P3 apresentam, respectivamente, espessuras dos horizontes A de 2,0 e 1,8m, B de 4,3 e 2,8m e C de 1,5m em ambos os perfis. Com isso, a espessura total dos perfis P1 (Figura 5) e P3 são de 7,8 e 6,1 m, respectivamente. Ainda que as fácies graníticas sejam distintas, os aspectos gerais das feições de intemperismo são similares.

O horizonte A é argiloso e apresenta exemplares ocre e vermelho, composto por argilas e quartzo, onde esse último é o único mineral do granito preservado do intemperismo, além de matéria orgânica no topo do horizonte. No perfil P3, o contato entre os horizontes A e B

apresenta camada descontínua, com espessura máxima de 5cm, de concreção ferruginosa cimentando grãos de quartzo. O contato do horizonte A com o saprolito é abrupto e mostra distribuição ondulada, marcado pela preservação da fábrica original do granito nesse horizonte B.

O horizonte B (Figura 6), saprolítico, com petrotrama original preservada, apresenta coloração variando entre ocre-esbranquiçado e róseo.

No topo do horizonte B observam-se localizados avanços da frente pedogenética em planos de junta, o que não chega a afetar a preservação das estruturas herdadas da rocha. Na parte superior desse horizonte, denominada B1, se preservam cristais de quartzo, enquanto a caulinita é o mineral neoforado em maior proporção, a qual substitui, formando pseudomorfos, os cristais de FK. No perfil P1, o horizonte B ainda conserva resquícios de FK no núcleo de pretéritos megacristais desse mineral, sendo manteados por caulinita. A distinção entre os intervalos B1 e B2 nesse horizonte é dada por um aumento gradativo dos núcleos de FK preservados. A preservação de núcleos de FK não foi observada no perfil P3. Aglomerados esféricos de cor vermelha são identificados na matriz em volta dos pseudomorfos de FK, sendo interpretados como agregados de óxidos e hidróxidos de ferro. O contato do horizonte B com o C é transicional, marcado por uma maior preservação de núcleos de cristais de FK envoltos por caulinita.

Os dois perfis apresentaram horizonte C com coloração esbranquiçada predominante, principalmente no perfil P3. Como no horizonte B, a petrotrama original da rocha encontra-se preservada, assim como cristais de quartzo. Dado à significativa preservação de núcleos de FK em meio à caulinita, nota-se que o saprolito é muito friável. A caulinita se mantém como principal mineral neoforado. No perfil P1, pontuais núcleos de cristais de biotita são envoltos por cristais tabulares de cor amarela, possivelmente vermiculita. Também no perfil P1, podem ser identificados, no horizonte C, núcleos de granito preservados e com formatos arredondados, os quais podem atingir dimensões métricas e apresentam esfoliação esferoidal (*boulders*). O contato do horizonte C com a rocha é abrupto e apresenta formato ondulado que, quando exposto, faz com que se tenha um aspecto de lajedo.

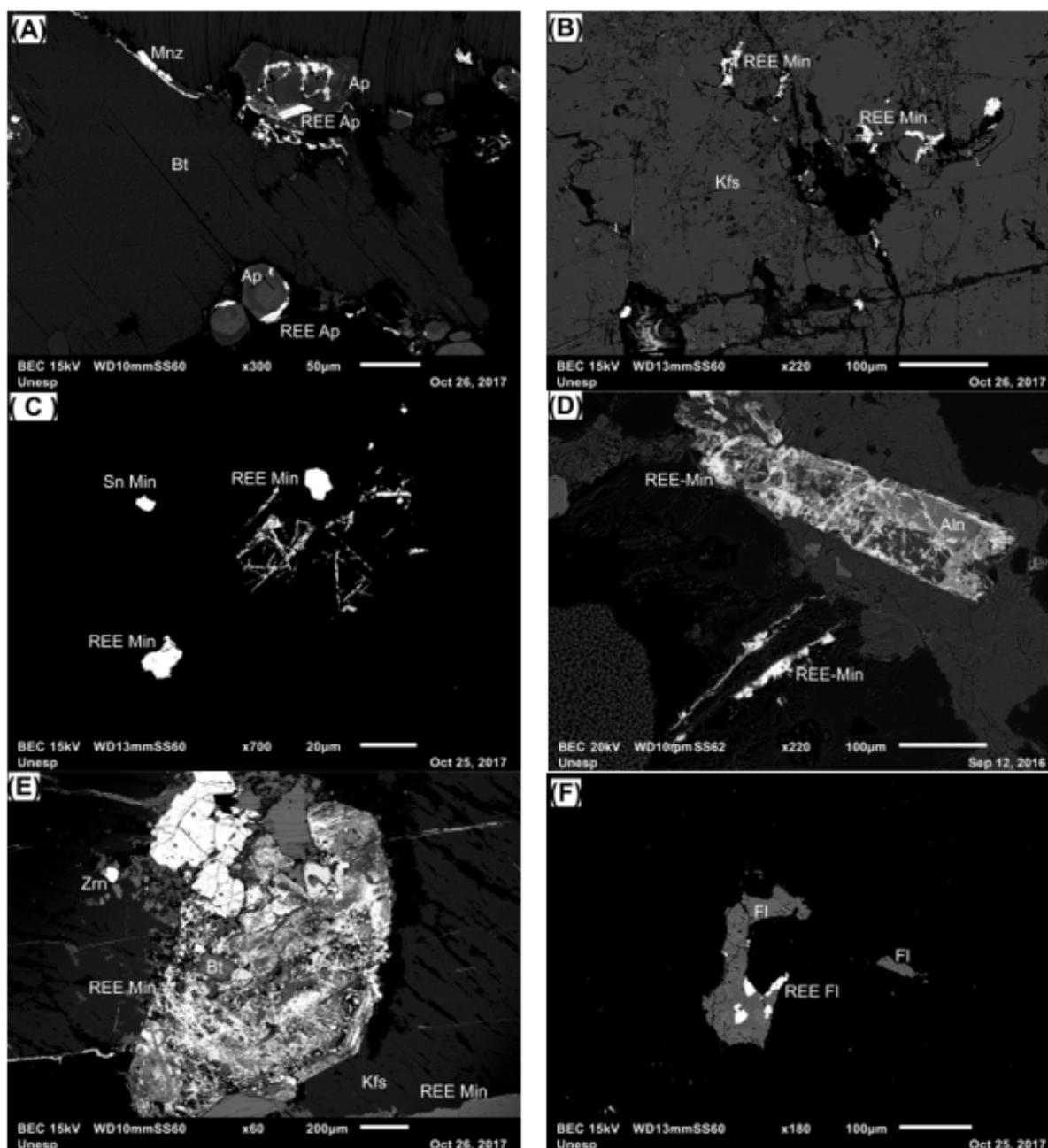


Figura 4 – Imagens de elétrons retroespalhados das rochas geradoras dos dois perfis de intemperismo estudados. (A) Fluorapatita com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P3). (B) (Fluor)carbonatos de ETR em planos em cristal de FK (P1). (C) (Fluor)carbonatos de ETR (P3). (D) Geração de (fluor)carbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal de allanita (P1). (E) Geração de (fluor)carbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal, possivelmente, de titanita (P1). (F) Cristal de fluorita com porções enriquecidas em ETR (P3). (REE Min – (fluor)carbonatos de ETR; REE Ap – apatita enriquecida em ETR; REE FI – fluorita enriquecida em ETR; FI-Ap – fluorapatita; Kfs – feldspato potássico; Sn Min – mineral de estanho, possivelmente cassiterita; Bt – biotita; Zrn – zircão; Aln - allanita).

A difratometria de raios X do solo (A) e saprolito (B e C) indicou a constante presença de argilominerais em ambos os perfis (Figura 7). A caulinita (pico de 7 Å) foi reconhecida nos saprolitos (B e C) e na amostra de solo (A) do perfil P3. A halloysita foi identificada pela quebra do pico de 7 Å após aquecimento das amostras do saprolito do perfil P3. Nas amostras B2 e C do perfil P1 se identificou a presença de montmorilonita (pico discreto em 17,5 Å),

enquanto no P3 foi identificada gibbsita (pico de 4,8 Å) na amostra de solo (A).

O microclínio (FK) foi, continuamente, identificado no saprolito (B e C) do perfil P1. Apesar da não identificação em descrições de campo, a definição da presença de FK foi feita através da difratometria de raios X da amostra do horizonte C do perfil P3. O plagioclásio foi completamente obliterado nos horizontes de intemperismo de ambos os perfis.

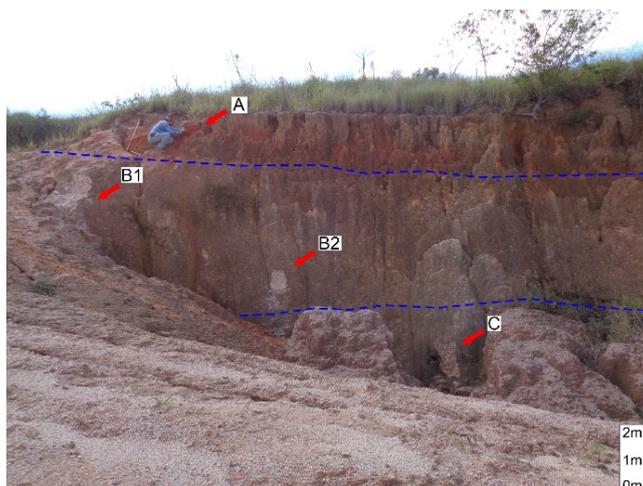


Figura 5 – Perfil de intemperismo P3, com a linha tracejada delimitando os horizontes descritos e o apontamento dos locais de amostragem do perfil.

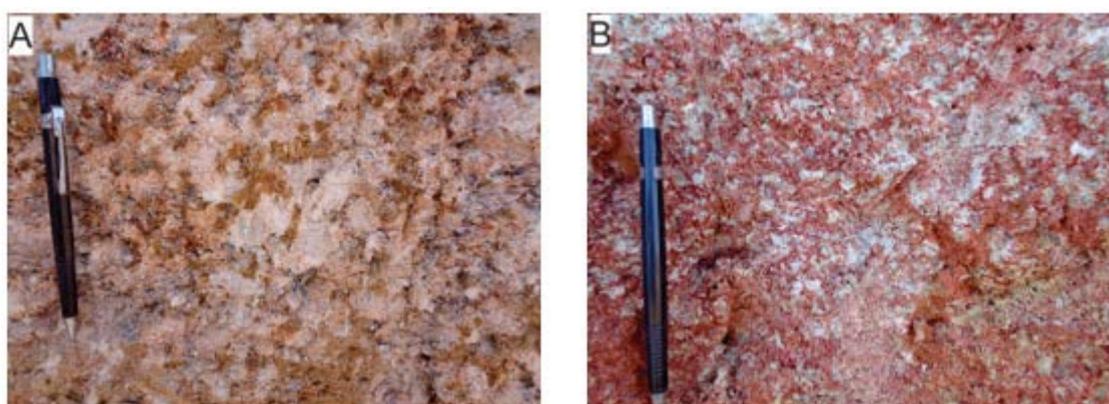


Figura 6 – Exemplos de saprolitos dos horizontes B2 dos perfis analisados, onde se observa a petrotrama do granito preservada. A) Perfil P1; B) Perfil P3.

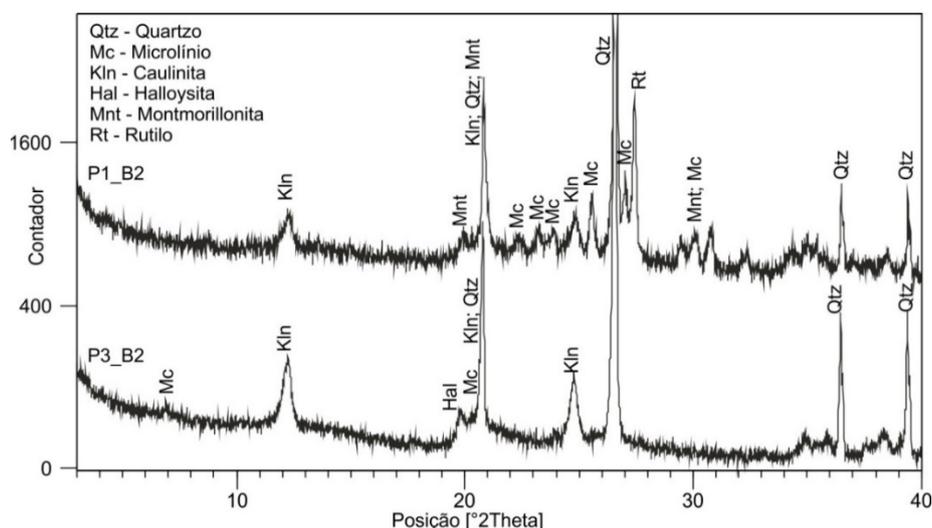


Figura 7 - Difratogramas de raios X de amostras dos horizontes B2 dos perfis estudados.

Composição química dos perfis de intemperismo

Aspectos químicos do granito

Os sienogranitos (Tabela 2) apresentam altos conteúdos de SiO₂ (P1: 72,6%; P3: 80,03%) e de K₂O (P1: 6,16%; P3: 4,02%), compatíveis com a predominância de FK no perfil P1 e de quartzo no perfil P3.

A diminuta presença de minerais fosfáticos, como apatita e monazita, em ambas as rochas é confirmada pelos baixos conteúdos de P₂O₅, inferiores a 0,1%. Esses sienogranitos são peraluminosos, com ASI de 1,38 (P1) e 1,45 (P3), onde os conteúdos de ETR totais são de 683,56 e 588,96ppm, respectivamente, nas rochas dos perfis P1 e P3.

Tabela 2 – Resultados químicos dos perfis de intemperismo analisados.

Perfil	Am.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PF	Soma	Zr	Th	U	
		%												ppm			
P1	P1-A	60,92	0,65	21,75	4,86	0,05	0,07	0,05	0,06	1,93	0,03	8,5	90,37	748	46,1	8,5	
	P1-B1	72,97	0,35	15,49	2,72	0,05	0,17	0,04	0,16	5,68	0,02	3,36	97,65	355	33,3	5,58	
	P1-B2	69,29	0,52	16,67	4,26	0,08	0,31	0,06	0,14	5,29	0,04	3,9	96,66	531	30,4	8,07	
	P1-C	70,32	0,46	16,2	3,66	0,06	0,23	0,04	0,16	6,32	0,03	3,36	97,48	455	25	8,38	
	P1-R	72,62	0,41	14,57	3,39	0,06	0,34	0,92	3,44	6,16	0,08	0,41	101,99	381	32,1	5,82	
P3	P3-A	79,94	0,28	12,21	3,03	<0,01	0,03	0,03	0,01	0,08	0,02	5,81	95,63	227	47,6	6,42	
	P3-B1	75,22	0,19	16,51	2,8	0,02	0,05	0,03	0,02	0,27	0,01	6,1	95,12	189	52,5	7,67	
	P3-B2	80,28	0,2	13,62	2,12	0,02	0,08	0,02	0,01	0,49	0,01	4,75	96,85	237	69,1	10,5	
	P3-C	73,11	0,19	18,73	1,91	0,03	0,1	0,04	0,01	0,65	0,02	6,51	94,79	244	68,8	11,07	
	P3-R	80,03	0,12	11,17	2,12	0,03	0,05	0,47	3,17	4,02	0,01	0,39	101,19	109	44,4	26,54	
Perfil	Am.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Yb	Y	ΣETR
		ppm															
P1	P1-A	67,5	352,9	12,1	41,7	6,5	0,89	5,07	0,81	4,37	0,88	2,87	0,47	0,54	3,5	19,58	519,68
	P1-B1	170	266,9	33,67	115	17	1,72	13,8	2,01	8,73	1,7	4,84	0,7	0,79	4,9	40,72	682,48
	P1-B2	265	202	46,74	159	26,1	2,56	27,8	4,07	21,7	4,34	12,1	1,79	1,61	10,8	121,54	907,15
	P1-C	189	155,2	31,74	115	20,1	2,36	25,7	4,44	26,4	5,43	15,4	2,25	1,92	13,4	176,65	784,99
	P1-R	144	269,3	28,83	103	16,7	1,71	15,3	2,35	12,4	2,53	7,47	1,1	1,16	7,6	70,11	683,56
P3	P3-A	32,2	87	6,24	22,1	4,7	0,2	4,85	0,98	6,42	1,44	4,79	0,83	0,92	6,6	36,11	215,38
	P3-B1	37,6	100,1	8,25	29,6	6,1	0,17	6,36	1,17	7,99	1,86	6	1,01	1,16	7,9	45,79	261,06
	P3-B2	60,8	145,5	14,21	50,3	9,7	0,22	9,12	1,66	10,5	2,26	7,55	1,23	1,36	9,3	53,95	377,66
	P3-C	92,8	206,5	21,35	78,1	14,7	0,64	14,1	2,3	13,8	2,92	9,67	1,7	1,71	12,1	79,81	552,2
	P3-R	80,4	140,4	19,83	74,3	17,7	0,63	19,2	3,57	21,9	4,68	15,9	2,64	2,73	19,1	165,98	588,96

Aspectos químicos dos perfis de intemperismo

Os horizontes de intemperismo do perfil P3 apresentaram maior intensidade de intemperismo (CIA) e maior acidez, com menores valores de pH, quando comparados aos seus respectivos no perfil P1 (Tabela 3, Figura 8). Exceto pela amostra B2 do perfil P3, em todos os horizontes de intemperismo os conteúdos de SiO₂ são inferiores aos das respectivas rochas-mãe (Tabela 2, Figura 8), mesmo com a preservação do quartzo. Em contrapartida, os conteúdos de Al₂O₃ (Tabela 2, Figura 8) apresentam maiores valores nos horizontes de intemperismo comparados aos respectivos granitos.

Os conteúdos de K₂O diminuem do topo para a base dos perfis, e de maneira mais pronunciada nos horizontes de intemperismo do perfil P3, enquanto no perfil P1, com a preservação de núcleos de FK no saprolito, o conteúdo desse óxido se assemelha ao da respectiva rocha (Tabela 2, Figura 8). CaO e Na₂O demonstram diminuto conteúdo químico nos horizontes de

intemperismo, concomitante à obliteração do plagioclásio nesses perfis. No perfil P1 os conteúdos de P₂O₅ são menores nos horizontes de intemperismo comparados à rocha, não havendo uma tendência contínua para o comportamento desse elemento ao longo do perfil. Em contrapartida, no perfil P3 os conteúdos de P₂O₅ demonstram certa estabilidade no conteúdo desse elemento ao longo do perfil. Já o conteúdo de TiO₂ é continuamente superior nos horizontes de intemperismo em comparação às respectivas rochas-mãe, com maior conteúdo químico no horizonte de solo (A).

O fator de enriquecimento (Figura 9) mostrou perda de SiO₂ em ambos os perfis, o que se relaciona ao intemperismo e lixiviação dos minerais silicáticos, mas é parcialmente atenuado pela preservação do quartzo. Isso ocorre mesmo no horizonte B2 do perfil P3, onde o conteúdo de SiO₂ é superior ao da rocha. O conteúdo de Fe₂O₃ apresenta destacável enriquecimento no horizonte A do perfil P3, onde se descreveu a

presença de concreção ferruginosa na base desse horizonte de solo, ganho esse que se repete na amostra do horizonte B2 do perfil P1. Os demais resultados mostram empobrecimento de Fe_2O_3

nos horizontes de ambos os perfis, com perda mais pronunciada no horizonte C do perfil P3, em que se descreveu um saprolito de coloração esbranquiçada predominante.

Tabela 3 – Parâmetros físicos e químicos dos perfis de intemperismo.

Perfil	Amostra	pH	Densidade (g cm^{-3})	CIA	La_N/Yb_N	Ce/Ce^*
P1	P1-A	5,40	1,409	90,52	13,83	3,17
	P1-B1	5,82	1,445	70,49	24,81	0,86
	P1-B2	6,28	1,466	73,32	17,58	0,47
	P1-C	6,19	1,522	69,30	10,11	0,56
	P1-R	-	2,540	51,00	13,59	1,06
P3	P3-A	5,06	1,547	98,73	3,50	1,56
	P3-B1	5,70	1,499	97,75	3,41	1,37
	P3-B2	5,24	1,539	95,89	4,69	1,14
	P3-C	5,80	1,532	95,94	5,50	1,12
	P3-R	-	2,558	51,73	3,02	0,84

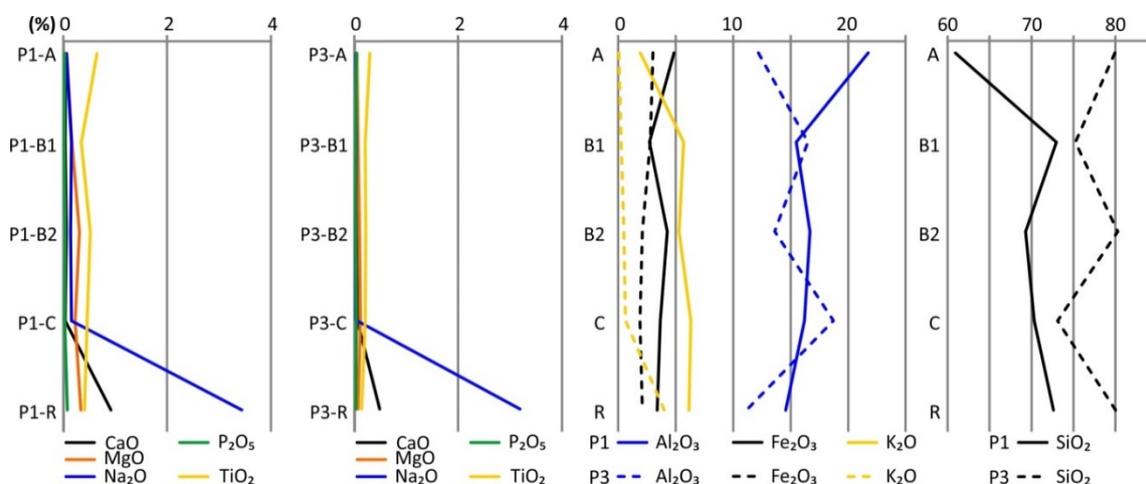


Figura 8 - Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P1 e P3.

O P_2O_5 mostra pronunciada perda nos horizontes de intemperismo do perfil P1 (Figura 9), enquanto no perfil P3 apresenta enriquecimento nos horizontes A e C, o qual é bastante pronunciado no primeiro. Zr e TiO_2 apresentam empobrecimento no horizonte B1 do perfil P1 e enriquecimento nos demais horizontes. No perfil P3, com exceção do TiO_2

no horizonte C, Zr e TiO_2 apresentam contínuo enriquecimento nos horizontes de intemperismo (Figura 9). O Th apresenta enriquecimento apenas no horizonte B2 do perfil P3, com perda nos demais horizontes de ambos os perfis, enquanto o U apresenta enriquecimento na base do perfil P1 (B2 e C) e perda nos demais horizontes de ambos os perfis (Figura 9).

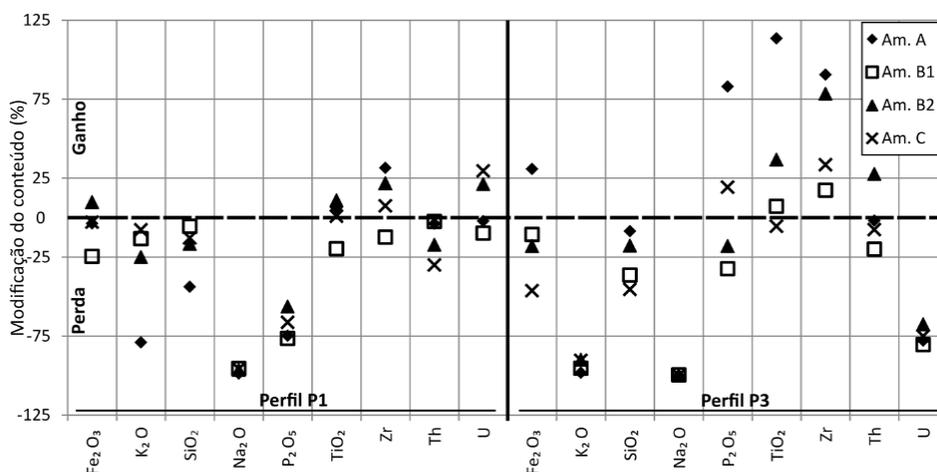


Figura 9 - Fatores de enriquecimento (Nesbitt, 1979) normalizados pelo conteúdo de Al_2O_3 nos perfis de intemperismo analisados.

Elementos terras raras

O perfil P1 apresentou conteúdo total de ETR (Tabela 2, Figura 10) inferior ao da rocha-mãe (683,93ppm) apenas no horizonte de solos (A; 519,68ppm), enquanto no horizonte saprolítico esse conteúdo total se manteve superior ao sienogranito, com ápice de 907,21ppm no horizonte B2.

O horizonte A desse perfil foi o único intervalo com indicativo de condição oxidante ($Ce/Ce^* > 1$), enquanto no saprolito (B1, B2 e C) se tem $Ce/Ce^* < 1$ (Tabela 3, Figura 10). Frente a essa condição, no horizonte A apenas o Ce apresentou conteúdo superior à rocha-mãe, situação oposta aos dos demais ETR (Tabela 2, Figura 11). Já no horizonte B1, La, Pr, Nd, Sm e Eu apresentaram conteúdos químicos superiores à rocha-mãe, condição oposta à dos demais ETR (Gd a Y) (Tabela 2, Figura 11). Com exceção do Ce, os demais ETR apresentam conteúdos superiores à rocha-mãe nos horizontes B2 e C desse perfil (Tabela 2, Figura 11).

O perfil P3 apresentou conteúdo total de ETR inferior à rocha-mãe (588,95ppm) em todos os horizontes de intemperismo (Tabela 2, Figura 10).

Todos os horizontes de intemperismo desse perfil apresentaram $Ce/Ce^* > 1$ (Tabela 3, Figura 10), demonstrando condições oxidantes. Tratados em separado, nos horizontes B2 e C os conteúdos de Ce foram superiores à rocha-mãe, enquanto apenas no horizonte C os conteúdos de La, Pr e Nd também superaram os respectivos conteúdos na rocha-mãe (Tabela 2, Figura 11).

Comparando os sienogranitos, o conteúdo total de ETR é maior na rocha do perfil P1 em relação ao P3 (Tabela 2, Figura 10). Porém, tratados em separado, o conteúdo de ETRL é superior na rocha do perfil P1 em relação ao P3, condição oposta aos ETRP, cujo conteúdo é superior na rocha do perfil P3 em relação ao perfil P1 (Tabela 2, Figura 11), resultando em relação La_N/Yb_N inferior no perfil P3 (3,02) frente ao perfil P1 (13,59).

A relação La_N/Yb_N apresenta valores superiores à rocha nos horizontes A, B1 e B2 do perfil P1, indicando tendência de aumento de conteúdo de ETRL relativo ao ETRP (Tabela 2). Situação oposta é observada no horizonte C desse perfil. No perfil P3 há um aumento contínuo da relação La_N/Yb_N do topo (A – 3,5) para a base (C – 5,5) do perfil de intemperismo (Tabela 3, Figura 10). Nesse caso, a tendência de aumento

do conteúdo de ETRL em relação ao de ETRP se propaga por todo o perfil de intemperismo (Tabela 2).

A distribuição dos resultados normalizados pelo condrito (Figura 11) no perfil P1 apresenta um aumento de conteúdo de Ce relativo a La e Pr no horizonte de solo (A). Enquanto isso, os horizontes B1, B2 e C apresentam situação oposta, com redução do conteúdo de Ce em relação aos conteúdos de La e Pr (Figura 11).

O aumento de conteúdo de Ce em relação La e Pr se repete de forma tímida nos horizontes A, B1 e B2 do perfil P3 (Figura 11), em que apenas no horizonte B2 o conteúdo de Ce supera o conteúdo do elemento na rocha (Tabela 2). No horizonte C a distribuição de La, Ce e Pr se assemelham à rocha (Figura 11), com conteúdo de Ce superior à rocha (Tabela 2).

O conteúdo normalizado de Y (Figura 11) também mostra uma variação diferencial em comparação ao Lu. Nota-se uma redução mais pronunciada do Y em relação ao Lu nos horizontes A e B1 do perfil P1, assim como condição oposta nos horizontes B2 e C. No perfil P3 se repete essa variação diferencial, com redução do Y em relação ao Lu em todos os horizontes de intemperismo (Figura 11), em condição, novamente, distinta da distribuição dos conteúdos normalizados na rocha.

O fator de enriquecimento indica a perda de ETRL e ETRP no horizonte A do perfil P1 (Figura 12).

O horizonte B1 apresentou diminuto enriquecimento dos ETRL, enquanto a perda de ETRP se repetiu nesse horizonte (Figura 12). Nos horizontes B2 e C os ETRL novamente mostram enriquecimento, atingindo o máximo no horizonte B2.

Essa condição se repete para os ETRP, que mostram enriquecimento nos horizontes B2 e C, com intensidade máxima no horizonte C (Figura 12). O Ce, tratado a parte, apresentou perda em todos os horizontes do perfil de intemperismo (Figura 12).

No perfil P3 o fator de enriquecimento mostrou uma contínua perda de todos os ETR em seus horizontes de intemperismo (Figura 12). Nota-se que a perda de ETRL, Ce e ETRP no horizonte A foi inferior à perda dos respectivos elementos no horizonte B1 (Figura 12). Por sua vez, no horizonte saprolítico (B1, B2 e C), a perda dos ETR diminuiu do topo (B1) para a base (C) nesse perfil (Figura 12).

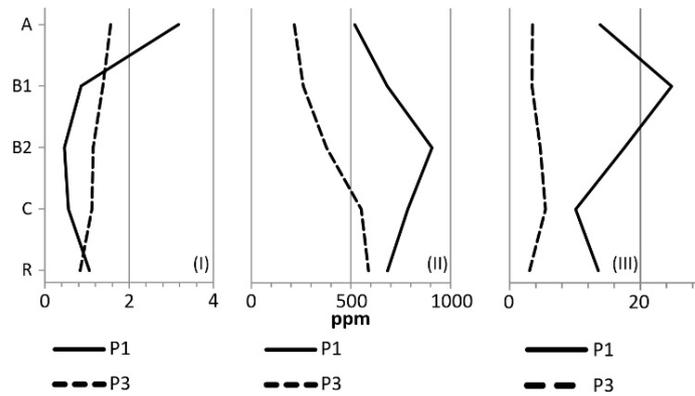


Figura 10 - Ce/Ce* (I), conteúdo total de ETR (II) e razão La_N/Yb_N (III) nos perfis de intemperismo P1 (linha contínua) e P3 (linha tracejada).

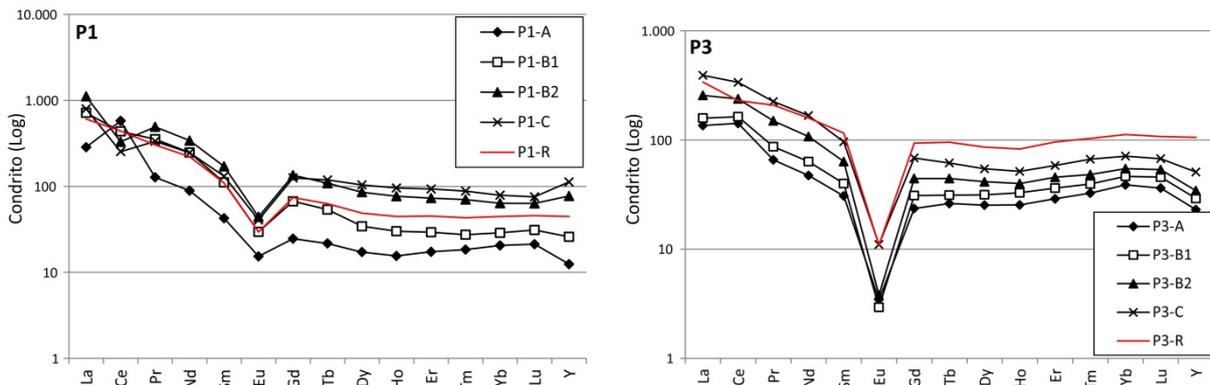


Figura 11 – Conteúdos de ETR normalizados pelo condrito (Sun & McDonough, 1989) nos perfis de intemperismo P1 e P3.

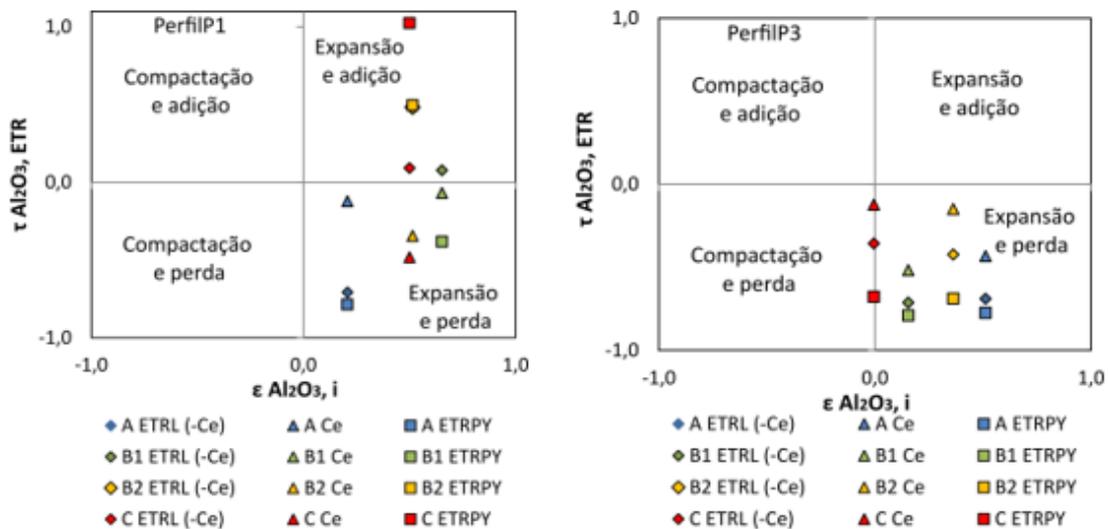


Figura 12 – Coeficiente de transferência de massa (τ) dos ETR versus strain factor (ϵ) para os perfis de intemperismo analisados.

Os processos de enriquecimento ou perdas em ambos os perfis se deram, majoritariamente, em condições de expansão dos horizontes (Figura 12). Uma condição de leve compactação, próxima a se colocar como isovolumétrica, se deu apenas no horizonte C do perfil P3 (Figura 12).

O balanço de massa demonstrou perda de massa de todos os ETR no horizonte A do perfil

P1 (Tabela 4). Esse solo mostrou o pico de perda de massa de ETRL ($10,53g/m^2$) e de ETRP ($4,87g/m^2$) na profundidade de 2m. Na profundidade de 6,3m (horizonte B) se identificou a maior perda de massa de Ce ($6,06g/m^2$), enquanto os demais ETRL apresentaram o maior ganho de massa ($8,96g/m^2$), o que não se deu na mesma intensidade para os ETRP (ganho de $0,75g/m^2$). Por sua vez,

o horizonte C apresentou o maior ganho de massa de ETRP, atingindo 4,75g/m² na profundidade de 7,8m.

O perfil P3 apresentou perda de massa de todos os ETR (Tabela 4). No horizonte A os ETRL apresentaram perda de 6,10g/m², os ETRP de 9,14g/m² e o Ce de 2,80g/m² na profundidade

de 1,8m. Mesmo assim, o pico da perda de massa foi atingido no horizonte B, com 7,82g/m² para os ETRL, 3,36g/m² para o Ce e 10,78g/m² para os ETRP na profundidade de 4,6m. A menor perda de massa ocorreu na profundidade de 6,1m (horizonte C), com perda de ETRL de 2,64g/m², 0,66g/m² para o Ce e 4,33g/m² para os ETRP.

Tabela 4 - Coeficiente de transferência de massa (τ), *strain factor* (ϵ) e ganhos (+) e perdas (-) de massa dos ETR nos dois perfis avaliados.

Perfil	Amostra	τ Al ₂ O ₃ , ETR			Strain Factor (ϵ Al ₂ O ₃ , ETR)	Horizonte	Intervalo (m)	Fluxo de Massa (g/m ²) (τ ETR,w)		
		Soma ETRL (-Ce)	Ce	Soma ETRP				Soma ETRL (-Ce)	Ce	Soma ETRPY
P1	P1-A	-0,71	-0,12	-0,78	0,21	A	0 - 2	-10,53	-1,67	-4,86
	P1-B1	0,08	-0,07	-0,39	0,65	B	2 - 6,3	8,96	-6,06	0,75
	P1-B2	0,48	-0,34	0,50	0,51					
	P1-C	0,09	-0,48	1,02	0,50	C	6,3 - 7,8	1,03	-4,94	4,75
P3	P3-A	-0,69	-0,43	-0,77	0,51	A	0 - 1,8	-6,10	-2,80	-9,14
	P3-B1	-0,71	-0,52	-0,79	0,15	B	1,8 - 4,6	-7,82	-3,36	-10,78
	P3-B2	-0,42	-0,15	-0,69	0,36					
	P3-C	-0,36	-0,12	-0,68	-0,01	C	4,6 - 6,1	-2,64	-0,66	-4,33

DISCUSSÃO

As rochas que originaram os perfis de intemperismo analisados são sienogranitos (SiO₂>75% e K₂O>4%) peraluminosos (ASI>1,3) e com conteúdos totais de ETR superiores a 550ppm. Nessas rochas, a biotita é o principal mineral máfico, mesmo que no sienogranito equigranular do perfil P3 se tenha baixa representatividade desse mineral. Nessas rochas, apatita e monazita são minerais pouco expressivos, de acordo com o baixo conteúdo de P₂O₅ (<0,1%). Os perfis de intemperismo originados desses sienogranitos apresentam características típicas de desenvolvimento ambiente tropical, em concordância com o modelo de Tardy et al. (1973), com extensa neoformação de caulinita, preservação de quartzo e de localizados núcleos de FK.

Ambos os sienogranitos apresentaram minerais de ETR resistentes ao intemperismo, a exemplo de monazita, allanita e zircão, e susceptíveis ao intemperismo, os (fluor)carbonatos, similar ao descrito por Bao & Zhao (2008), Hoshino et al. (2016) e Sanematsu & Watanabe (2016) para corpos similares. Cabe destacar, para o enriquecimento de ETR por adsorção em argilominerais neoformados, os (fluor)carbonatos, que podem liberar seu conteúdo químico frente ao intem-

perismo tropical, o que permite a gênese do enriquecimento de ETR do tipo IAC (Bao & Zhao, 2008; Sanematsu & Watanabe, 2016).

A presença desse conjunto de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo é compatível com uma origem a partir de processo de alteração hidrotermal rico em flúor (greisenização), como descrito por (Godoy, 1989), com substituição de minerais silicáticos pré-existentes, como allanita e titanita (Bau & Dulski, 1995; Watanabe et al., 2017). A condição de alteração hidrotermal é reforçada pela relação Y/Ho (Bau & Dulski, 1995), que é de 27,71 e 35,46, respectivamente, para as rochas dos perfis P1 e P3. A rocha do perfil P3 apresenta maior conteúdo de ETRP (256,32ppm) comparado ao P1 (121,7ppm), especialmente dado pelo alto conteúdo de Y, mesmo que o conteúdo total de ETR seja superior na rocha do perfil P1 em relação ao P3. Tais aspectos se somam como indicativos de uma alteração hidrotermal mais intensa no sienogranito do perfil P3, responsável, também, pelo enriquecimento de ETRP na rocha (Bau & Dulski, 1995).

A maior intensidade intempérica do perfil P3, em comparação ao P1 (Tabela 3), aumenta a liberação e mobilização dos elementos ao longo

do perfil de intemperismo (Nesbitt, 1979), o que resulta em uma maior variação dos fatores de enriquecimento de cada elemento ao longo do perfil P3 (Figura 9). Os aspectos observados também apontam para uma condição de drenagem mais efetiva no perfil P3, com larga substituição dos FK por caulinita, diferente do perfil P1, em que núcleos de FK se encontram preservados e se aponta a localizada presença de montmorilonita, similar ao descrito por Tardy et al. (1973) para o intemperismo de corpos graníticos.

Nessas condições de intemperismo, o perfil P3 mostrou expressiva perda de massa de ETR em todos os horizontes de intemperismo (Figura 12, Tabela 4). Essa situação também resultou em valores de pH variando entre o máximo de 5,8 (horizonte C) e o mínimo de 5,24 (horizonte B2) (Tabela 2). Em contraste, o perfil P1 apresentou ganho de massa de ETR, principalmente no saprolito (horizontes B2 e C) (Figura 12, Tabela 4). Essa condição se deu entre valores de pH mínimo de 5,4 (horizonte A) e máximo de 6,28 (horizonte B2) (Tabela 2). Os valores de pH em ambos os perfis estão em intervalos compatíveis com a adsorção de ETR em argilominerais caulíníticos neoformados (Guangzhi, 1996).

Em ambos os perfis, os minerais de ETR resistentes ao intemperismo potencialmente tiveram aumento em seu conteúdo, especialmente no topo dos perfis, indicado pelo enriquecimento de TiO_2 (associado a titanita) e Zr (associado a zircão), enquanto o P_2O_5 (associado a apatita e monazita) é enriquecido no solo e em grande parte do saprolito do perfil P3. Apesar dessa condição, o aumento de conteúdo desses minerais resistentes ao intemperismo não foi acompanhado do enriquecimento ou ganho de massa de ETR, identificando-se, na verdade, perdas desses metais nos horizontes com indicadores de aumento de conteúdo desses minerais.

Uma vez liberados dos minerais originais, os ETR apresentam fracionamento entre ETRL e ETRP no perfil de intemperismo (Bookins, 1988; Bao & Zhao, 2008; Sanematsu & Watanabe, 2016), o que explica a variação da relação La_N/Yb_N (Figura 10) em paralelo aos ganhos de massa de ETRL e ETRP (Tabela 4).

O fator de enriquecimento e balanço de massa dos ETR apontam para a liberação desses metais de minerais susceptíveis ao intemperismo, mobilização e acumulação, ou lixiviação, no perfil de intemperismo, condições essas similares

aos depósitos de ETR do tipo IAC descritos por Sanematsu & Watanabe (2016). A liberação e mobilização dos ETR é fortemente corroborada pelo distinto padrão de comportamento do Ce em relação a La e Pr (Figura 11), com aumento de conteúdo nos horizontes com $Ce/Ce^* > 1$ (condição oxidante) (Bao & Zhao, 2008). Esse comportamento é descrito como uma assinatura do comportamento dos ETR em depósitos do tipo IAC (Sanematsu & Watanabe, 2016) devido à fixação do Ce frente a condições oxidantes (Braun et al., 1990), diferente dos demais ETR (Guangzhi, 1996).

Assim como o Ce, o conteúdo de Y normalizado pelo condrito sugere refletir uma possível assinatura de mobilização dos ETR no perfil de intemperismo. Como o Y é enriquecido pelo processo de alteração hidrotermal que origina os minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo (Bau & Dulski, 1995), esses minerais potencialmente abrigam Y em maior quantidade que os demais ETRP. A redução mais proeminente de conteúdo de Y em relação ao Lu é observada nos horizontes com maior intensidade de intemperismo e maiores valores de Ce/Ce^* (A e B1 do perfil P1) (Figura 11), enquanto o aumento de conteúdo é evidenciado nos horizontes B2 e C, sugerindo a lixiviação dos horizontes superiores e acúmulo nos inferiores, em concordância com o balanço de massa (Figura 12). Essa redução do conteúdo de Y frente ao Lu é observada em toda extensão do perfil P3 (Figura 11). Nesse perfil P3 cabe ressaltar, ainda, que tal comportamento entre Y e Lu é presente, mesmo que a assinatura do Ce perante La e Pr não se mostre evidente (Figura 11). Uma vez liberados dos minerais originais, a acumulação dos ETR, especialmente no horizonte saprolítico, é corroborada pela extensa neoformação de caulinita, mineral capaz de adsorver esses metais (Guangzhi, 1996). Assim, a acumulação de ETR no saprolito do perfil P1 mostra evidências de adsorção desses metais por argilominerais neoformados, principal mecanismo de enriquecimento supergênico desses metais a partir de granitos portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo (Watanabe et al., 2017). Porém, no perfil P3, a presença de caulinita neoformada não garantiu a acumulação dos ETR no saprolito, possivelmente devido aos altos valores de CIA, $Ce/Ce^* > 1$ e drenagem mais efetiva, mesmo que os valores de pH fossem compatíveis com a adsorção (Guangzhi, 1996).

Um resumo dos aspectos mineralógicos e químicos em ambos os perfis de intemperismo podem ser identificados na figura 13, com

destaque para as condições que resultaram no enriquecimento e ganho de massa de ETR no perfil P1.

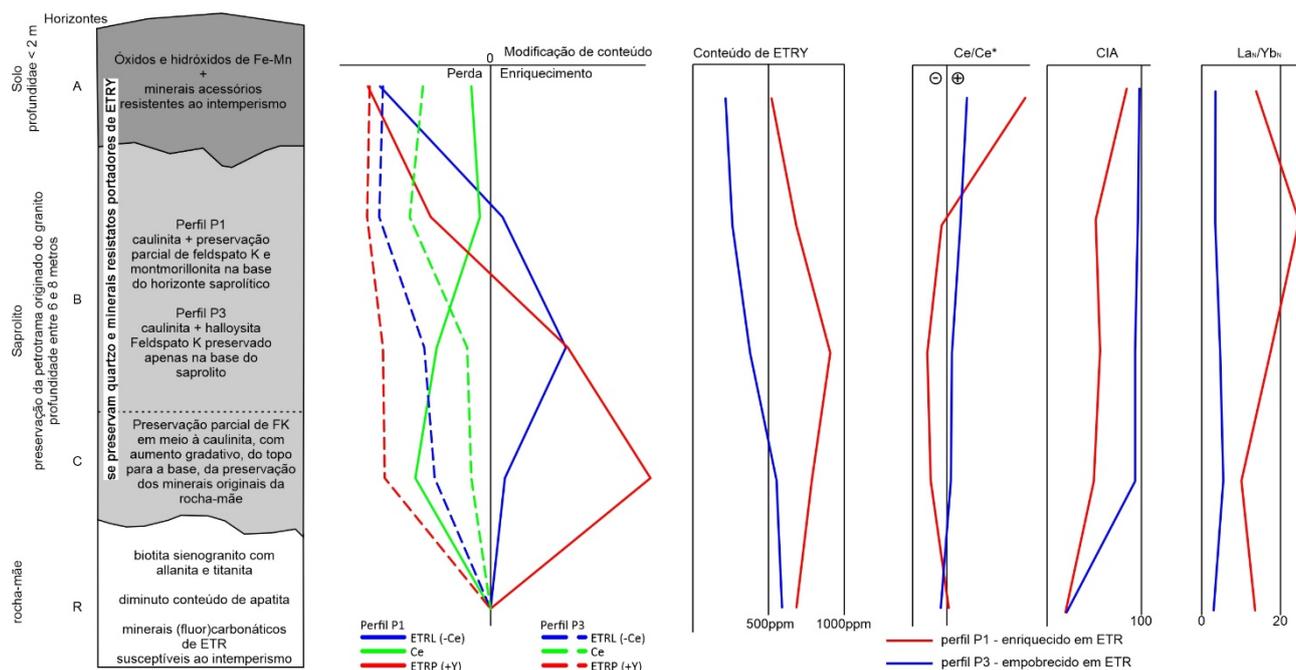


Figura 13 – Resumo das condições mineralógicas e químicas identificadas nos perfis de intemperismo caracterizados no GSF.

CONCLUSÕES

A área de exposição do Granito São Francisco apresenta características indicativas de prolongada atuação de intemperismo em condições tropicais, com o desenvolvimento de dois horizontes de intemperismo, o solo e o saprolito, em que o intemperismo promoveu uma substituição parcial ou total do feldspato potássico por caulinita. Duas exposições exemplares desse perfil de intemperismo nesse corpo granítico revelaram distintas condições locais do processo de intemperismo, como condições de drenagem, CIA e oxidação ($Ce/Ce^* > 1$), o que resultou em diferentes enriquecimentos de ETR entre os perfis analisados.

Ambos os sienogranitos apresentaram minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, os (fluor)carbonatos, similar aos depósitos desses metais do tipo IAC (Bao & Zhao, 2008). Com isso, frente ao processo de intemperismo, o balanço de massa apontou a liberação dos ETR dos minerais originais, movimentação desses metais, fracionamento entre ETRL e ETRP, e ganho de massa no horizonte saprolítico, especialmente no perfil P1. Essa mobilização dos ETR no perfil P1 ocorreu junto à extensiva neoformação de caulinita no saprolito, principal mineral neoformado capaz de adsorver os ETR no processo de intemperismo (Guangzhi, 1996). Tais condições apontam, no perfil P1, para um

enriquecimento de ETR por adsorção em argilominerais, comparável ao modelo genético de depósitos de ETR do tipo IAC (Bao & Zhao, 2008; Sanematsu & Watanabe, 2016). Em contrapartida, o perfil P3 apresentou expressiva perda de ETR, derivado da intensidade de intemperismo (CIA), drenagem e condições oxidantes ($Ce/Ce^* > 1$), condições de baixo potencial de adsorção de ETR (Guangzhi, 1996; Sanematsu et al., 2013).

Observa-se que as anomalias positivas de Ce ($Ce/Ce^* > 1$) no horizonte são indicativas de liberação e transporte dos ETR pelo processo de intemperismo. Porém, esse fator não descreve a existência de condições de acumulação desses metais no horizonte saprolítico, demandando, assim, cautela ao utilizar as anomalias de Ce em solo na prospecção de ETR do tipo IAC em perfis de intemperismo de granitos. Da mesma maneira, por mais que o pH reflita um importante fator para a capacidade de adsorção dos ETR em argilominerais neoformados (Guangzhi, 1996), outros fatores intrínsecos à gênese do perfil de intemperismo interferem nessa capacidade de adsorção.

Considerando o interesse em nível global pela prospecção por depósitos minerais de ETR do tipo IAC (Goodenough et al., 2018), nota-se a importância do reconhecimento da existência do

enriquecimento de ETR por ação do processo de intemperismo no GSF. Nesse sentido, considerando que o GSF é um batólito granítico representativo da Província Granítica Itu, os

quais denotam aspectos geológicos similares (Wernick, 2000), nota-se haver um significativo potencial prospectivo para mineralizações de ETR do tipo IAC na região sudeste do Brasil.

AGRADECIMENTOS

O autor correspondente é grato ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa através do projeto 141449/2017-9.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA F.F.M.; HASUI, Y.; BRITO-NEVES, B.B.; FUCK, R.A. Brazilian Structural Provinces: an introduction. **Earth-Sci. Rev.**, v. 78, n. 17, p. 1-29, 1981.
- BAO, Z. & ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, v. 33, n. 3-4, p. 519-535, 2008.
- BAU, M. & DULSKI, P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 119, n. 2-3, p. 213-223, 1995.
- BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts. **Journal of Petrology**, v. 37, n. 3, p. 521-552, 1996.
- BRASIL. **Levantamento dos recursos naturais – Folhas SF 23/24, Rio de Janeiro/Vitória, escala 1:1.000.000**. Rio de Janeiro: Ministério de Minas e Energia-DNPM, v. 32, 780 p., 1983.
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; MULLER, J.P.; BILONG, P.; MICHAEL, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781-795, 1990.
- BRITO NEVES B.B. & FUCK R.A. The basement of South American Platform: half Gondwana + half Laurentia. **Precambrian Research**, v. 244, p. 75-86, 2014.
- BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Berlin: Springer, 176 p., 1988.
- CAMPOS NETO, M. C. Orogenic Systems from Southwestern Gondwana – an approach to Brasiliano-Pan African Cycle and Orogenic Collage in Southeastern Brazil. In: CORDANI, U. G.; MILANI, E. J.; THOMAZ FILHO, A.; CAMPOS, D. A. (eds.). **Tectonic Evolution of South America**. Rio de Janeiro, 31st International Geological Congress, p. 335-365
- CHADWICK, O. A.; BRIMHALL, G. H.; HENDRICKS, D. M. From a black to a gray box—a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, p. 369-390, 1990.
- GODOY, A. M. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP**. São Paulo, 1989, 221 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP.
- GODOY, A. M.; HACKSPACHER, P. C.; OLIVEIRA, M. A. F.; ARAÚJO, L. M. B. Evolução geológica dos batólitos granitoides neoproterozoicos do sudeste do estado de São Paulo. **Geociências**, v. 29, n. 2, p. 171-185, 2010.
- GOODENOUGH, K. M.; WALL, F.; MERRIMAN, D. The rare earth elements: demand, global resources and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, v. 27, p. 201-216, 2018.
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry**. Pequim: China Science Press, 1996.
- HACKSPACHER, P.C.; DANTAS, E.L.; SPOLADORE, A.; FETTER, A.H.; OLIVEIRA, M.A.F. Evidence of Neoproterozoic Backarc Basin Development in the Central Ribeira Belt, Southeastern Brazil: New Geochronological and Geochemical Constraints From the São Roque - Açungui Groups. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 1, p. 110-114, 2000.
- HEILBRON, M.; PEDROSA-SOARES, A. C.; CAMPOS NETO, M.; SILVA, L.C.; TROUW, R. A. J.; JANASI, V. C. A Província Mantiqueira. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO NEVES, B. B. (eds.) **O Desvendar de um Continente: A Moderna Geologia da América do Sul e o Legado da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**. São Paulo, Ed. Beca, cap. XIII, p. 203-234, 2004.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. REE Mineralogy and Resources. In: BUNZLI, J.C.G.; PECHARSKY, V.K. (eds). **Handbook on the physics and chemistry of rare earths: including actinides**. Amstergam, Elsevier, 1. ed., v. 49, p. 129-265, 2016.
- JANASI, V.D.A.; VLACH, S.R.F.; CAMPOS NETO, M.C.; ULBRICH, H. Associated A-type subalkaline and high-K calc-alkaline granites in the Itu Granite Province, southeastern Brazil: Petrological and tectonic significance. **Canadian Mineralogist**, v. 47, n. 6, p. 1505-1526, 2009.
- LAWRENCE, M.G.; GREIG, A.; COLLERSON, K. D.; SAMBER, B. S. et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. **Aquatic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 39-72, 2006.
- LINNEN, R.L.; SAMSON, I.M.; WILLIAMS-JONES, A.E.; CHAKHMOURADIAN, A. Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits. In: TUREKIAN, K.K. (Ed.). **Treatise on Geochemistry** (Second Edition). Oxford: Elsevier, v. 13, p. 543-568, 2014.
- MARIANO, A.N. & MARIANO, A. Rare earth mining and exploration in North America. **Elements**, v. 8, n. 5, p. 369-376, 2012.
- MASSARI, S. & RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, n. 1, p. 36-43, 2013.
- MURAKAMI, H. & ISHIHARA, S. REE mineralization of weathered crust and clay sediment on granitic rocks in the sanyo belt, SW Japan and the Southern Jiangxi Province, China. **Resource Geology**, v. 58, n. 4, p. 373-401, 2008.
- NESBITT, H.W. & YOUNG, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 299, p. 715-717, 1982.
- NESBITT, H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.
- PAULICK, H. & MACHACEK, E. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. **Resources Policy**, v. 52, n. September 2016, p. 134-153, 2017.
- PRAZERES FILHO, H.J.; HARARA, O.M.; BASEI, M.A.S.; SIGA JUNIOR, S. Litoquímica, geocronologia U-Pb e geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batólitos Cunhaporanga e Três Córregos na porção sul do cinturão Ribeira, Estado do Paraná. Litho geochemistry, U/Pb geochronology, and Sr/Nd/Pb isotopic geology of g. **Geologia USP: Serie Científica**, v. 3, p. 51-70, 2003.
- ROSS, J.L. S. & MOROZ, I.C. **Mapa Geomorfológico do estado de São Paulo escala 1:500.000**. São Paulo, Laboratório de Geomorfologia, Departamento de Geografia FFLCH – USP/IPT/FAPESP: vols. I e II, 1997.
- SANEMATSU, K. & WATANABE, Y. Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits. **Reviews in Economic Geology**, v. 18, p. 55-79, 2016.

- SANEMATSU, K.; KON, Y.; IMAI, A.; WATANABE, K.; WATANABE, Y. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. **Mineralium Deposita**, v. 48, n.4, p. 437–451, 2013.
- SUN, S.S. & MCDONOUGH, W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 42, n. 1, p. 313–345, 1989.
- TARDY, Y.; BOCQUIER, G.; PAQUET, H.; MILLOT, G. Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. **Geoderma**, v. 10, n. 4, p. 271–284, 1973.
- TASSINARI, C.C.G. & CAMPOS NETO, M.C. Precambrian continental crust evolution of South-eastern São Paulo State, Brazil, based on isotopic evidence. **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, p. 175-183, 1988.
- TROUW, R. A.J.; HEILBRON, M.; RIBEIRO, A.; PACIULLO, F.V.P.; VALERIANO, C.M.; ALMEIDA, J.C.H.; TUPINAMBÁ, M.; ANDREIS, R.R. The central segment of the Ribeira Belt. In: CORDANI, U.G.; MILANI, E.J.; THOMAZ FILHO, A. (eds.) **Tectonic Evolution of South America**. Rio de Janeiro, p. 287-310, 2000.
- VAN REMORTEL, R.D. & SHIELDS, D.A. Comparison of Clod and Core Methods for Determination of Soil Bulk Density. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 24, n. 17–18, p. 2517–2528, 1993.
- VLACH, S. R. F. & GUALDA, G. A. R. Microprobe monazite dating and the ages of some granitic and metamorphic rocks from southeastern Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 1, p. 214–218, 2000.
- WATANABE, Y. et al. Differential Fractionation of Rare Earth Elements in Oxidized and Reduced Granitic Rocks: Implication for Heavy Rare Earth Enriched Ion Adsorption Mineralization. **Resource Geology**, v. 67, n. 1, p. 35–52, 2017.
- WERNICK, E. Arc-Related Rapakivi Granites From the Ribeira Fold Belt, Se Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, n. 1, p. 20–24, 2000.
- WU, C.; HUANG, D.; GUO, Z. REE Geochemistry in the Weathered Crust of Granites, Longnan Area, Jiangxi Province. **Acta Geologica Sinica - English Edition**, v. 3, n. 2, p. 193–209, 1990.

Submetido em 11 de fevereiro de 2021

Aceito para publicação em 20 de maio de 2021