

Rem: Revista Escola de Minas Print version ISSN 0370-4467

Rem: Rev. Esc. Minas vol.55 no.2 Ouro Preto Apr. 2002

http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672002000200011

Efeitos dos minerais acessórios na geoquímica de elementos terras-raras em granitóides do Complexo Jequitinhonha no Extremo Sul da Bahia

Joil José Celino Dr. em Geologia Regional Instituto de Geociências - Universidade Federal da Bahia Rua Caetano Moura, 123, Federação, Salvador, Bahia, Brasil, CEP 40.170-290 E-mail: joil@ufba.br

SciE	LO			
Cus	tom s	ervice	S	
vices	s on E	Demai	nd	
cle				
Artic	le in x	cml for	mat	
Artic	le ref	erence	es	
How	/ to cit	e this	article	
Curr	iculur	n Scie	nTI	
Auto	matic	trans	lation	
Sen	d this	article	e by e-i	mail
cato	rs			
ated	links			
	mino			
kma	rk			
	SciE Cus /ices cle Artic How Curr Auto Sen cator	SciELO Custom so vices on E cle Article in 2 Article refe How to cit Curriculur Automatic Send this cators ated links	SciELO Custom service vices on Demain cle Article in xml for Article reference How to cite this Curriculum Scie Automatic trans Send this article cators ated links	SciELO Custom services vices on Demand cle Article in xml format Article references How to cite this article Curriculum ScienTI Automatic translation Send this article by e-n cators

Nilson Francisquini Botelho Dr. em Mineralogia e Petrologia

Instituto de Geociências - Universidade de Brasília Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brasil, CEP 70910-900 E-mail: <u>nilsonfb@unb.b</u>

Resumo

Objetiva-se comparar e discutir padrões de ETR em rochas e minerais acessórios (monazita, apatita e zircão) de granitos crustais, de idade neoproterozóica, nas proximidades dos povoados de São Paulinho (**SPL**), Santa Luzia do Norte (**SLN**), São João do Sul (**SJS**) e Santo Antônio do Jacinto (**SAJ**), denominados de Suíte São Paulinho (**SSP**) no extremo sul do Estado da Bahia. Apenas nas rochas muito diferenciadas dessa suíte, pobres em minerais acessórios, ocorrem mudanças significativas nos formatos dos padrões de ETR, sugerindo que, nos estágios iniciais da evolução magmática, as variações de formatos, devido ao fracionamento de minerais essenciais, são, em boa parte, mascaradas pelos minerais acessórios.

Palavras-chave: minerais acessórios, geoquímica, elementos terras-raras, granitóides

Abstract

The concentrations of light rare land elements (LRLE) in plutonic felsic rock are, in majority, completely dominated by supplementary phases, such as monazite, producing a potent petrogenetic indicative in the chemical study of RLE in granitic rocks. Seeking to deepen this notion we are presenting, comparing and discussing patterns of ETR in rocks, essential minerals and trace elements of massive crustal granites from the Neoproterozoic age, in the proximities of São Paulinho's town (SPL), Santa Luzia do Norte (SLN) São João do Su (SJS) and Santo Antônio do Jacinto (SAJ) in the Jequitinhonha Complex in the State of Bahia, northeast Brazil. Just in very differentiated rocks (poor in trace minerals), there happens significant changes in the formats of the patterns of ETR, suggesting that in the initial stages of magmatic evolution, the variations of those formats, due to the division of essential minerals, are in good part masked by the trace minerals.

Keywords: acessory minerals, geochemistry, Rare Earth Elements, granitoids

1. Introdução

Desde o reconhecimento de que acessórios ricos em Elementos Terras-Raras (**ETR**) podem levar a uma importante regra no controle da geoquímica dos fundidos crustais (p. ex.: Watt & Harley, 1993; Bea, 1996), uma razoável quantidade de trabalhos reflete uma tentativa de entender esses efeitos. Visando a aprofundar essa noção é que são apresentados, comparados e discutidos padrões de ETR de rochas e minerais acessórios de maciços graníticos crustais, de idade neoproterozóica (Celino *et al.*, 2000).

2. Situação geológica

Na Faixa de Dobramentos Marginais Araçuaí, nas proximidades do povoado de São Paulinho (**SPL**), Santa Luzia do Norte (**SLN**), São João do Sul (**SJS**) e Santo Antônio do Jacinto (**SAJ**), no extremo sul do Estado da Bahia (Figura 1A), intrude, no Complexo Jequitinhonha /Paraíba do Sul (Silva et al., 1987), um conjunto (WSW-NNE) plutônico formado por maciços circunscritos (até 100 km²), representados por quartzo-monzonitos, monzogranitos a granitos aluminosos (Figura 1B), denominados de Suíte São Paulinho (**SSP**) com alto conteúdc de ETR e de elementos incompatíveis. A região é constituída por uma seqüência de biotita-moscovita-gnaisses, metatexitos de composição kinzigítica e migmatitos, onde são recobertos pelos metassedimentos do Supergrupo Espinhaço ou desaparecem sob os Sedimentos Barreiras na extremidade leste (Figura 1A). No geral, os granitóides são de granulação média a grossa, equigranulares a porfiríticos, leucocráticos a mesocráticos, com ou sem granada, maciços a orientados e com enclaves supermicáceos e xenólitos microgranulares.

3. Material e métodos

A Geoquímica de elementos traços e terras raras

As amostras foram coletadas com cerca de 1,5 kg cada a até 20 kg, em afloramentos bem preservados representativos dos litotipos cartografados. Tratadas nos laboratórios da UnB, foram reduzidas no britador de ferro para fragmentos com um volume aproximado de 2 cm³. Em seguida, foram passadas no moinho de ágata do laboratório de geocronologia da UnB, até atingirem uma fração < 200 mesh. O controle da contaminação feito na britagem, moagem de quartzo hialino e análise química mostrou ausência de resíduos.

Os resultados dosados pela Geosol para Elementos Terras-Raras (ETR) foram fornecidos em tabelas com valores em ppm, juntamente com os respectivos diagramas de normalização pelos condritos de Sun (1980).

Análises por microssonda eletrônica para minerais acessórios

Análises de minerais dos elementos maiores, ETR, Y, Th e U foram obtidas por análises dispersivas com alto comprimento de onda no equipamento de Microssonda Eletrônica CAMECA - SX50 do Instituto de Geociências (UnB). As condições analíticas utilizadas foram uma voltagem de aceleração de 20 kV, corrente de 40 nA e tempo de contagem de 10 segundos para Si, P, Ca, Ti, Zr; e voltagem de aceleração de 25 kV, corrente de 100 nA e tempo de contagem de 10 segundos para Th, U, Y e os ETR.

Com intuito de eliminar problemas causados pela utilização de valores não significativos, determinaram-se os limites de detecção da microssonda eletrônica para os ETR nos diversos minerais acessórios analisados, excluindo-se os valores das tabelas em anexo que se encontram abaixo desses limites (<u>Tabela 1</u>).

Elemento	Zircão	Apatita	Monazita
La ₂ O ₃	300	600	-
Ce ₂ O ₃	300	600	-
Pr ₂ O ₃	500	1000	-
Nd ₂ O ₃	300	700	-
Sm ₂ O ₃	400	1000	800
Eu ₂ O ₃ (*)	-	1000	1000
Gd ₂ O ₃	400	900	1000
Dy ₂ O ₃	400	1000	-
Er ₂ O ₃	300	-	-
Yb ₂ O ₃	200	600	1000
Y ₂ O ₃	500	300	400

Tabela 1 - Limites de detecção, em ppm, para os ETRnos minerais analisados.

Na <u>Tabela 2</u> tem-se um resumo das condições analíticas e dos padrões usados na calibração da microssonda para os elementos analisados.

Elemento	Linha	Padrão	Cristal
Si	Κα	Mn-Hort	TAP
Р	Κα	Apatita	PET
Ca	Κα	Apatita	PET
Ti	Κα	TiO ₂	PET
Zr	Lα	Zircão	TAP
Th	Mα	Torita	PET
U	Mα	UO ₂	PET
Pb	Lα	Galena	PET
Hf	Lα	Háfnio	LIF
Nb	Lα	Nb ₂ O ₅	PET
Y	Κα	YFeO	PET
La	Lα	Monazita ¹ ou ETR-3 ²	LIF
Ce	Lα	Monazita ¹ ou ETR-3 ²	LIF
Pr	Lβ	Monazita ¹ ou ETR-3 ²	LIF
Nd	Lβ	Monazita ¹ ou ETR-2 ³	LIF
Sm	Lβ	Monazita ¹ ou ETR-2 ³	LIF
Eu	Lα	ETR-1 ⁴	PET
Gd	Lβ	ETR-1 ⁴	LIF
Dy	Lβ	ETR-4 ⁵	LIF
Er	Lα	ETR-4 ⁵	LIF
Yb	Lα	ETR-2 ³	LIF

Tabela 2 - Condições analíticas e padrões para
calibração da microssonda eletrônica da UnB.

4. Resultados da geoquímica

Os resultados geoquímicos (Celino, 1999) mostram que a SSP é peraluminosa, rica em P_2O_5 , Zr, Th, La e Ce. A combinação de um relativamente alto conteúdo de U (15 ppm) e K₂O (6,00%) com um alto conteúdo de Th (250 ppm) fornece uma estimativa média de produção de calor (Aswal, 1987) da ordem de 11,2 mWm⁻³ para o maciço de São Paulinho (Celino, 1999), cujo valor é de 4 a 5 vezes maior do que os valores usuais, sendo considerado um granito com alta produção de calor ("*High Heat Production"* - **HHP**). A existência de corpos **HHF** pode ser indicativo de uma mobilização ou remobilização em larga escala de elementos litófilos incompatíveis leves dentro da porção exposta do perfil crustal.

5. Os efeitos dos acessórios na geoquímica de ETR

Granitos peraluminosos têm conteúdos mais altos de fósforo do que granitos metaluminosos (Figura 2A) com o mesmo conteúdo de sílica, devido ao aumento da solubilidade da apatita a altos valores de índices de saturação em alumínio [**ISA** = mol. Al₂O₃/(CaO+Na₂O+K₂O)]. Como a solubilidade da monazita permanece muito baixa a despeito da aluminosidade (Wolf & London, 1994), fundidos peraluminosos ricos em fósforo tornam-se saturado: em monazita a baixas concentrações de ETR. Precipitados fosfatados de ETR são efetivamente removidos a partir do fundido como inclusões na biotita, também um mineral cristalizado precocemente, o que produz uma forte depleção de ETR no fundido residual. Nos fundidos metaluminosos, contudo, a escassez de ânions de fosfato torna possível a ocorrência da saturação de fosfatos ricos em ETR apenas quando há maiores concentrações de ETR do que quando há fundidos peraluminosos.



Figura 2 - Padrões de ETR normalizados ao condrito dos (A) zircões e das (B) apatitas. As áreas delimitadas são campos ocupados por espécies analisadas por Bea (1996). SSP representam os dados da Suíte São Paulinho.

O comportamento geoquímico de ETR em granitos diferenciados muda com a saturação em alumínio (Figura 2B). Em geral, os mais altos índices de **ISA** e a mais forte depleção em ETR (exceto Eu) ocorrem nos diferenciados leucocráticos. Um bom exemplo é o contraste na distribuição vertical de ETR em plutões verticalmente zonados: nos granitóides tipo - I, a concentração de ETR cresce dos fácies menos para os mais diferenciados, uma acumulação ascendente (Sawka & Chappell, 1988), entretanto, nos granitóides do tipo - S, as concentrações de ETR decrescem dos fácies menos para os mais diferenciados, com uma acumulação descendente (Celino, 1999).

O fracionamento de uma pequena quantidade de acessórios dramaticamente influenciará a partição de ETR entre o fundido e os sólidos, simplesmente porque os acessórios contêm a maioria desses elementos. Ao mesmo tempo, como ETR são componentes estruturais essenciais em pelo menos uma fase acessória de todo granito ou do protólito fundido, em geral não obedecem à lei de Henry durante a partição fundido-sólido, sendo que suas concentrações em fundidos parciais (Figura 3) não são regidas pelos coeficientes de distribuição cristal-fundido, mas pelas relações de solubilidade e dissolução cinética (Rapp & Watson, 1986). Estes últimos, podem mudar, dependendo fortemente do conteúdo de voláteis e da composição do sistema (Watt & Harley, 1993).



Figura 3 - Aracnograma normalizado ao condrito para os maciços da Suíte São Paulinho (SSP): (1) São Paulinho; (2) Santa Luzia do Norte; (3) Santo Antônio do Jacinto; (4) São João do Sul; e (5) Enclaves supermicáceos. Fatores de nomelização de Sun (1980).

O comportamento dos minerais acessórios durante a fusão parcial depende, sobretudo, onde eles estão alojados seja nos limites de grãos das fases principais ou se estão inclusos nos minerais principais (Watson et al., 1989). No segundo caso, os acessórios podem permanecer fisicamente isolados do fundido, o que previne qualquer reação, ou talvez serem colocados como inclusões se os minerais principais são incorporados ao fundido como cristais restíticos (Watt & Harley, 1993).

A distribuição vertical de cristais em uma câmara de convecção magmática pode ser estimada usando a equação de Bartlett (1969, Equação 24):

$$\ln Np_2/Np_1 = \left[\frac{(\delta_c - \delta)g}{18\eta\kappa} \left(\frac{1700\nu\kappa^{1/3}}{\alpha_{Tg}(T_1 - T_2)}\right)\right] d^2c$$
(1)

onde $Np_2 e Np_1$ são a densidade populacional da partícula mineral no magma próximo ao teto e ao assoalho, respectivamente; $d_c e d$ são as densidades do cristal e do fundido, respectivamente; g é a aceleração da gravidade; k é a difusividade termal do magma; h é a viscosidade do magma; v é a viscosidade cinética; $T_1 e T_2$ representam a diferença de temperatura entre o assoalho e o teto; a_T é o coeficiente de expansão termal; e $d_c é$ o diâmetro do cristal.

A Figura 4 mostra o conjunto de curvas como uma função do diâmetro de um conjunto de minerais, calculados ϵ partir da Equação (1) para fundidos graníticos cristalizando com uma densidade de 2,5 g/cm³, viscosidade a partir de 10⁵ a 10⁸ poises, densidade dos minerais a partir de 4 a 6 g/cm³ e T₁ - T₂ de 50°C. Como a dependência de T₁ - T₂ é muito fraca (Bartlett, 1969), o conjunto dos parâmetros anteriores irá representar a situação da maioria dos granitos em cristalização. A Figura 4 também mostra uma curva representando a fração de massa relativa dos acessórios ricos em ETR como uma função do tamanho do grão calculada pela média da contagem modal sobre granitos mencionados por Bea (1996). Sendo assim, é evidente que mesmo grãos de 15(mm com uma densidade tão alta quanto 6 g/cm³ não podem acomodar-se apreciavelmente dentro de um fundido com uma viscosidade tão baixa quanto 10⁵ poises. Sendo assim, conclui-se que o fato de os minerais acessórios ricos em ETR estarem em permanente suspensão dentro do fundido possibilita a sua inclusão nos minerais essenciais em cristalização.



Figura 4 - Conjunto de curvas calculadas com a equação de Bartlett (1969) como uma função do diâmetro dos minerais para intervalos de densidade entre 4 e 6 g/cm³. O eixo direito vertical representa a razão entre a densidade da população das partículas de minerais no magma próximo ao teto (Np₂) e o fundo (Np₁). A curva na parte esquerda do diagrama representa a fração de massa dos acessórios como uma função do seu diâmetro. Nota-se como em torno de 150 mícrons, grãos com a densidade tão alta quanto 6 g/cm³ não se acomodam dentro de um fundido com uma viscosidade tão baixa quant 10⁵ poises.

Nas rochas cristalizadas a partir de um fundido, a nucleação heterogênea - tanto dos minerais principais sobre os acessórios precocemente cristalizados ou vice-versa - acoplada com a cristalização relacionada a saturação adjacente local para o desenvolvimento dos fenocristais (Bacon, 1989) parece ser o mecanismo mais provável.

Bea (1996) sugere que um mecanismo potencialmente importante pode ser a desestabilização da monazita pela reação com a granada, o que basicamente consiste na troca de Ca (a partir da granada) pelos ETRL (a partir da monazita).

6. Considerações finais

A **SSP** mostra uma sensível variabilidade geoquímica, considerando o pequeno tamanho dos plutões; isto pode ser o resultado de uma combinação de vários processos petrogenéticos. A presença de variáveis, tais como o caráter peraluminoso e o baixo conteúdo de Ca e Na (Celino, 1999), indica a presença de um componente metassedimentar reliquiar. Por outro lado, o alto conteúdo de P₂O₅, Zr, Th e ETR, os quais estão relacionados à incomum abundância de apatita, zircão e monazita no granito, não reflete nas análises como se fossem protólitos metassedimentares. Em geral, metassedimentos pré-cambrianos a cambrianos têm baixos níveis de ETR (Aswal *et al.* 1987).

Dessa forma, uma explicação magmática para esse enriquecimento, no caso das fases acessórias, pode ser justificada pela ocorrência de processos cumuláticos. Por outro lado, esse caráter não depletado poderia ser explicado como o resultado de algum evento metassomático regional associado a algum evento de empurrão de baixo ângulo, visto que a presença de grande quantidade de apatita nos fácies porfiríticos pode ser o reflexo da composição dos fluidos envolvidos no transporte e deposição de Th e ETR.

Nos migmatitos peraluminosos da região, a fração de massa de monazita, xenotima e zircão inclusos na biotita e muito alta. Entretanto, essas inclusões estão disponíveis para a fusão durante a anatexia ou que ficam dentro dos seus hospedeiros - tanto em restitos ou inclusos em cristais restíticos suspensos no fundido - dependem completamente do comportamento da biotita. A biotita, a qual tem um conteúdo de ETR, Y, Th e U próximo a zero (Celino, 1999), é o mineral que mostra a maior tendência para incluir acessórios ricos em ETR, provavelmente devido aos efeitos combinados da saturação local adjacente, ao crescimento dos cristais de biotita e à nucleação heterogênea.

Para ser útil no modelamento petrogenético, um dado elemento-traço deve estar essencialmente contido dentro dos minerais principais, obedecendo à lei Raoult-Henry, sem movimento apreciável durante estágios pós-magmáticos. Isto é evidente no caso das rochas graníticas, pois ETR (exceto Eu) não satisfazem algumas dessas condições e simplesmente não podem ser usados, dessa maneira, para modelamento da gênese dos granitóides, mas ainda são úteis como ferramenta petrogenética.

Referências bibliográficas

ASHWAL, L. et al. Heat production in an Archean profile and implications for heat flow and mobilization of heat-producing elements. *EPSL*, n. 85, p. 439-450, 1987. [Links]Y

BACON, C.R. Crystallization of accessory phases in magmas by local saturation adjacent to phenocrysts. *Geoch. Cosmoch. Acta*, n. 53, p.1053-1066. [Links]Y

BARTLETT, R.W. Magma convection, temperature distribution, and differentiation. *Am. J. of Sc.*, n. 267, p. 1067-1082. 1969. [Links]Y

BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and Crustal Protoliths; Implications for the chemistry of crustal melts. *J. of Petrol.*, v. 37, n. 3, p. 521-552, 1996. [Links]Y

CELINO, J.J. Variação composicional em suítes de granitóides neoproterozóicos e sua implicação na evolução do Orogeno Araçuaí (Brasil) - Oeste Congolês (África). IG-UnB, 1999. 266p. (Tese de Doutorado). [Links]Y

CELINO. J.J. et al. Genesis of Neoproterozoic Granitoid Magmatism in the Eastern Araçuaí Fold Belt, Eastern Brazil: field, geochemical and Sr-Nd isotopic evidence. *Rev. Bras. Geoc.*, v. 30, n. 1, p. 135-139. 2000. [Links]Y

RAPP, R.P., WATSON, E.B. Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contr. Mineral and Petrol.*, n. 94, p.304-316, 1986. [Links]

SAWKA, W.N., CHAPPELL, B.W. REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurry Meadows Pluton, California. *Trans. Of Royal Soc. Of Edinburgh: Earth Sc.*, n. 79, p.157-168. 1988. [Links]Y

SILVA, J.M.R. et al. Projeto Radambrasil. Folha SE.24-Rio Doce. Rio de Janeiro: DNPM. 1987. 544p. [Links]Y

SUN, S.S. Chemical composition and origin of Earth's primitive mantle. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 46, p. 179-192, 1980. [Links]Y

TEIXEIRA, L.M. Caracterização dos minerais portadores de terras raras em granitos da Subprovíncia Estanífera Paranã _ Goiás. *Dis. MSc.,* IG-UnB, 1998. 223p. [Links]Y

WATSON, E.B. et al. Inclusion/host relations involving accessory minerals in high-grade metamorphic and anatetic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, n. 101, p. 220-231, 1989. [Links]Y

WATT, G.R., HARLEY, S.L. Accessory phase controls on the geochemistry of crustal melts and restites produced by dehydration melting. *Contrib. Mineral. Petrol.*, n. 114, p. 550-566, 1993. [Links]Y

WOLF, M.B., LONDON, D. Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts: an experimental study of solubilities and mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, n. 58, p.127-146, 1994. [Links]

Artigo recebido em 29/10/2001 e aprovado em 30/03/2002

(cc) BY-NC All the contents of this journal, except where otherwise noted, is licensed under a <u>Creative Commons Attribution</u> <u>License</u>

Escola de Minas

Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57 - Vila Itacolomy 35400-000 Ouro Preto MG - Brazil Tel: (55 31) 3551-4730/3559-7408

editor@rem.com.br