

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

ILIO RODARTE FARIA JÚNIOR

ENRIQUECIMENTO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO  
ADSORVIDOS EM ARGILAS (*ION-ADSORPTION CLAY*) EM PERFIS  
DE INTEMPERISMO DE GRANITOS (SUDESTE DO ESTADO DE  
SÃO PAULO).

Orientador: Prof. Dr. George Luiz Luvizotto

Rio Claro – SP.

Novembro/2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

ILIO RODARTE FARIA JÚNIOR

ENRIQUECIMENTO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO  
ADSORVIDOS EM ARGILAS (*ION-ADSORPTION CLAY*) EM PERFIS  
DE INTEMPERISMO DE GRANITOS (SUDESTE DO ESTADO DE  
SÃO PAULO).

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. George Luiz Luvizotto

Rio Claro – SP.

Novembro/2018

F224e

Faria Júnior, Ilio Rodarte

Enriquecimento de elementos terras raras e ítrio adsorvidos em argilas  
(ion-adsorption clay) em perfis de intemperismo de granitos (sudeste do Estado de São  
Paulo) / Ilio Rodarte Faria Júnior. -- Rio Claro, 2018

191 p. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências  
e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: George Luiz Luvizotto

1. Elementos terras raras. 2. Processo de intemperismo. 3. Enriquecimento laterítico.  
4. Adsorção em argilominerais neoformados. 5. Mobilidade dos ETR. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas,  
Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ILIO RODARTE FARIA JÚNIOR

ENRIQUECIMENTO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E ÍTRIO ADSORVIDOS  
EM ARGILAS (*ION-ADSORPTION CLAY*) EM PERFIS DE INTEMPERISMO DE  
GRANITOS (SUDESTE DO ESTADO DE SÃO PAULO).

Comissão Examinadora

Prof. Dr. George Luiz Luvizotto (Orientador) – UNESP/Rio Claro

Profa. Dra. Vania Rosolen – UNESP/Rio Claro

Prof. Dr. Rafael Rodrigues de Assis – UNESP/Rio Claro

Profa. Dra. Carolina Del Roveri – UNIFAL/Poços de Caldas

Prof. Dr. Fabiano Cabañas Navarro – UNIFAL/Poços de Caldas

Aprovado pela comissão examinadora em 29/11/2018.

Rio Claro – SP.

Novembro/2018

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço ao meu orientador, o Prof. George Luiz Luvizotto pela colaboração no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, auxílio com equipamentos, pela liberdade concedida na escolha e tratamento do Projeto e disposição de tratar um tema adverso à sua linha de pesquisa.

Gostaria de agradecer à Profa. Vania Rosolen pelos ensinamentos sobre processos e produtos de intemperismo e dedicação em lecionar sobre os métodos de trabalho e organização de texto.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e pelo CNPq (Processo 141449/2017-9). Dessa forma, gostaria de gratificá-las pelo fomento do Projeto de Pesquisa através das bolsas de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

## RESUMO

A natureza da mobilização, enriquecimento e fracionamento dos elementos terras raras e o ítrio (ETR) nos processos de intemperismo ainda é pouco compreendida. Diversos trabalhos seguiram o entendimento de que esses elementos fossem imóveis perante o intemperismo, o que foi refutado pela descoberta dos depósitos de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (IAC) no sudeste asiático na década de 60, onde se observou o transporte desses elementos no perfil laterítico seguido de acumulação por fixação em minerais neoformados. Os depósitos do tipo IAC se desenvolvem quando biotita e/ou muscovita sienogranitos portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo são submetidos ao intemperismo tropical, onde os ETR são liberados de sua mineralogia original e acumulados no horizonte saprolítico ao serem adsorvidos por argilominerais cauliníticos neoformados. Com base nisso, foi feito um processo prospectivo, tomando como base as características químicas e mineralógicas dos granitos mineralizados em ETR do tipo IAC no sudeste asiático, onde se identificou corpos graníticos no Terreno Apiaí-Guaxupé com características prospectivas para esse modelo de mineralização. Os granitos São Francisco e Capão Bonito, corpos cálcio-alcálicos compostos por biotita sienogranitos metaluminosos a peraluminosos e portadores de minerais (fluor)carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo, foram tomados como base para estudo da mobilidade desses ETR no meio exógeno. Nesses corpos foram identificados perfis lateríticos com profundidades médias de 6 a 7 metros, compostos por horizontes pedogenético e saprolítico, com extensa neoformação de argilominerais cauliníticos. O balanço de massa evidenciou a mobilidade desses metais em decorrência da variação da intensidade de intemperismo a que esses perfis foram submetidos, com maior acumulação dos ETR nos perfis com anomalias negativas de Ce/Ce\*. A extração química de amostras dos saprolitos demonstrou que as argilas cauliníticas representam a principal fase portadora dos ETR nos perfis enriquecidos, com a retenção ocorrendo por adsorção desses metais. Nos perfis enriquecidos se identificou proporções desses metais adsorvidos em argilas superiores a 50%, com valores absolutos de ETR adsorvidos variando entre 332,8 e 901,67 ppm. Esse conjunto de resultados demonstra exemplares de enriquecimento exógeno de ETR compatível com o modelo do tipo *ion-adsorption clay*. Com isso, se descreve aqui o primeiro exemplo de enriquecimento de ETR do tipo IAC no sudeste do Brasil, contribuindo, assim, para evidenciar o potencial prospectivo para esse modelo de concentração exógena de ETR no Brasil, país portador de variada granitogênese e de extensos perfis lateríticos.

**Palavras-chave:** Granito São Francisco; Granito Capão Bonito; Minerais (fluor)carbonáticos de ETR; Enriquecimento laterítico; Caulinita.

## ABSTRACT

The nature of the mobilization, enrichment and fractionation of the rare earth elements and yttrium (REE) in weathering processes are still poorly understood. These elements have been considered immobile in weathering profiles, taking into consideration their behavior in other geological processes. In the 1960's, the discovery of the ion-adsorption clay (IAC) REE deposits in the southeast Asia, and subsequent studies at other locations, has pointed out to the mobilization of REE in weathered granites, with the possibility of accumulation and retention of these metals neoformed minerals. The IAC deposits are developed by weathering of biotite and/or muscovite syenogranites that contain weakly resistant REE-bearing minerals. At those conditions, the REE are leached from weakly resistant minerals and accumulated in the saprolite horizon, where they are adsorbed onto the surface neoformed clayminerals, particularly those from the kaolinite group. In this study, prospecting REE IAC work in the southeast of Brazil began with a compilation of published geochemical data on granite occurrences, in order to compare them with the granites that originate IAC deposits in south of China. Results show that that tardi- to post-tectonic granites on the Apiaí-Guaxupé Terrain, especially those from the Itu Rapakivi Province, have geochemical and geological aspects that are similar to those of exogenous REE mineralized granites. In the present work, the exogenous mobility of REE is evaluated by the characterization of two weathering profiles in the São Francisco Granite and two in the Capão Bonito Granite, both from the Itu Rapakivi Province. Those batholiths are calc-alkaline and are composed of metaluminous to peraluminous biotite syenogranites with allanite and titanite. They also show pervasive hydrothermal alteration (greisen) that generate fluorite and REE (fluorine)carbonate minerals. These weathered granite profiles show an average depth of 6 or 7 meters, with a soil horizon, at top, and a thick saprolite horizon, where extensively kaolinite clay neoformation has occurred. The major elements content is combined with mineralogical characterization to assess the weathering process. Mass balance along these profiles has evidenced the REE mobility as result of the weathering intensity. Those profiles with negative anomalies of Ce/Ce\* have presented systematic REE enrichment in the saprolite horizon. The sequential extraction indicates that kaolinite it is an important mineral to retain these metals in the weathering profile, even in those profiles with depletion of REE. The REE enriched profiles shows more than 50% of the total horizon REE content adsorbed by neoformed minerals in the saprolite horizon, with absolute contents of REE adsorbed between 332,8 and 901,67 ppm, with slightly tendency of preferential adsorption of the light REE (La – Sm) above heavy REE (Eu – Y). Although the pH range of the enriched profiles is higher than those of the Asian REE exogenous deposits, an IAC type REE enrichment is recorded in this study. Therefore, this work supports REE mobilization in weathered granite profiles in southeastern Brazil and pushes forward the prospective potential of this enrichment model.

**Keywords:** São Francisco Granite; Capão Bonito Granite; REE (fluorine)carbonate minerals; Exogenous enrichment; Kaolinite.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	USOS E ASPECTOS BÁSICOS DE MERCADO DOS ETR.....	15
3	OBJETIVOS.....	21
4	JUSTIFICATIVA.....	22
5	LOCALIZAÇÃO DOS CORPOS GRANÍTICOS ESTUDADOS.....	23
6	CONDICIONANTES PARA GÊNESE DAS CONCENTRAÇÕES DE ETR DO TIPO IAC....	25
6.1	Rochas geradoras.....	25
6.2	Concentração de ETR por ação de processos intempéricos.....	29
6.3	Processo de adsorção.....	31
7	CORPOS GRANÍTICOS SELECIONADOS PARA AVALIAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE ETR DO TIPO IAC.....	34
7.1	Granitos São Francisco e Capão Bonito.....	34
7.2	Perfis de intemperismo.....	38
	REFERÊNCIAS.....	41
8	PROSPECÇÃO MINERAL DE CORPOS ÍGNEOS POTENCIAIS AO ENRIQUECIMENTO DE ETR DO TIPO IAC.....	49
9	ENRIQUECIMENTO DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DO GRANITO SÃO FRANCISCO.....	51
9.1	Introdução.....	52
9.2	Materiais e métodos.....	54
9.2.1	Aspectos geológicos e geomorfológicos.....	54
9.2.2	Descrição dos perfis de intemperismo e coleta de amostras.....	55
9.2.3	Métodos analíticos e caracterizações das amostras.....	56
9.3	Resultados.....	57
9.3.1	Geologia local.....	57
9.3.2	Caracterização Mineralógica.....	60
9.3.3	Resultados químicos, balanço e fluxo de massa.....	64
9.4	Discussões.....	70
9.5	Conclusões.....	72
	Referências.....	73
10	ENRIQUECIMENTO DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DO GRANITO CAPÃO BONITO.....	77
10.1	Introdução.....	79
10.2	Materiais e métodos.....	80
10.2.1	Aspectos geológicos e geomorfológicos.....	80

10.2.2	Descrição dos perfis de intemperismo e coleta de amostras. ....	82
10.2.3	Métodos analíticos e caracterizações das amostras. ....	83
10.3	Resultados. ....	85
10.3.1	Geologia local. ....	85
10.3.2	Modificações físicas e químicas nos perfis de intemperismo. ....	93
10.4	Discussões. ....	101
10.5	Conclusões. ....	105
	Referências. ....	106
11	EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DOS GRANITOS SÃO FRANCISCO E CAPÃO BONITO. ....	110
11.1	Introdução. ....	111
11.2	Materiais e métodos. ....	112
11.2.1	Caracterizações mineralógicas. ....	112
11.2.2	Caracterizações químicas. ....	113
11.3	Resultados. ....	114
11.3.1	Rochas geradoras dos perfis de intemperismo. ....	114
11.3.2	Perfis de intemperismo. ....	118
11.3.3	Conteúdos de ETR nos horizontes de intemperismo e avaliação de adsorção desses metais. 120	
11.4	Discussões. ....	126
11.5	Conclusões. ....	130
	Referências. ....	131
12	CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS, TERRAS RARAS E ESCÂNDIO EM PERFIL DE INTEMPERISMO DE ROCHA METAULTRAMÁFICA (BOM JESUS DA PENHA – MG). ....	134
	Referências. ....	136
13	INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS. ....	137
14	CONCLUSÕES. ....	141
	REFERÊNCIAS. ....	143
	Apêndice A – Artigo publicado na Revista Série Científica (USP). ....	145
	Apêndice B – Artigo publicado na Revista Série Científica (USP). ....	162
	Anexo A – Compilação de conteúdos químicos de elementos maiores e elementos terras raras dos corpos ígneos avaliados em caráter prospectivo. ....	178

## Índice de Figuras.

<b>Figura 2.1</b> - Produção mundial de elementos terras raras entre 1956 e 2010.....	16
<b>Figura 2.2</b> - Comparação entre suprimento e demanda por ETR na China e no resto do mundo no período de 2005 a 2015. Os anos de 2011 a 2015 são valores estimados. ....	17
<b>Figura 2.3</b> - Proporções individuais de ETR e Y em dois tipos de minérios, onde se observa maior presença de ETRP no minério laterítico, enquanto o minério primário mostra maior conteúdo de ETRL. Em azul claro se observam os elementos de número atômico ímpar e em azul escuro aqueles pares. ....	18
<b>Figura 5.1</b> - Localização dos corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito, os quais foram aqui abordados, com os limites dos corpos obtidos através do mapa da CPRM em 1:1.000.000.....	24
<b>Figura 6.1</b> - Perfil esquemático do modelo de mineralização de ETR do tipo IAC e comportamento típico desses metais ao longo do perfil de intemperismo. ....	31
<b>Figura 7.1</b> - Esboço geológico com destaque para a borda da Placa Paranapanema (domínios Socorro-Guaxupé e Apiaí-São Roque). São ressaltados os corpos ígneos brasileiros, onde se situam os granitos São Francisco e Capão Bonito. ....	35
<b>Figura 7.2</b> - Modelos de elevação e declividade do relevo, elaborados a partir de imagem SRTM (1 Arc Second – resolução de 30 metros), e razão dos canais Th/K para os dados de aerogamaespectrometria (levantamento 1039 da CPRM). ....	39
<b>Figura 8.1</b> - Cabeçalho do artigo publicado na Revista Série Científica e disposto no Apêndice A. ..	50
<b>Figura 9.1</b> - Mapa geológico das imediações do Granito São Francisco e localização dos perfis de intemperismo estudados. ....	55
<b>Figura 9.2</b> - sienogranito porfiróide rapakivi róseo descrito no perfil P1. Observam-se grandes cristais de FK, róseos, por vezes manteados por plagioclásio, em cor branca. ....	58
<b>Figura 9.3</b> - Granito equigranular grosso e de coloração rósea, presente no perfil P3. Observa-se a prevalência dos cristais de FK, com coloração rósea. ....	58
<b>Figura 9.4</b> - Perfis estudados e destaque para a distribuição dos locais de amostragem dos horizontes. ....	59
<b>Figura 9.5</b> - Saprolitos nos perfis P1 e P3. Apresentam a petrotrama do granito preservada, onde é possível discernir núcleos que remetem aos cristais de FK substituídos, em grande parte, por caulinita, enquanto os demais minerais apresentam intensa alteração intempérica. ....	60
<b>Figura 9.6</b> - Imagens de elétrons retroespalhados das rochas geradoras dos dois perfis de intemperismo estudados. (A) Fluorapatitas com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P3). (B) Fluorcarbonatos de ETR em planos em cristal de FK (P1). (C) Fluorcarbonatos 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 – minerais de ETR; REE Ap – apatita enriquecida em ETR; REE Fl – fluorita enriquecida em ETR ; Fl-Ap – fluorapatita; Kfs – feldspato potássico; Sn Min – mineral de estanho; Bt – biotita; Zrn – zircão; Aln - allanita). ...	62
<b>Figura 9.7</b> - Difratogramas de raios X das porções intermediárias dos saprolitos dos perfis de intemperismo estudados. ....	64
<b>Figura 9.8</b> - Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P1 e P3. ....	66
<b>Figura 9.9</b> - Fatores de enriquecimento (NESBITT, 1979) dos principais elementos analisados nos perfis estudados (normalização com base no $Al_2O_3$ ). ....	67
<b>Figura 9.10</b> - Variação dos valores totais de ETR, $La_N/Yb_N$ e Ce anômalo ( $Ce/Ce^*$ ) nos horizontes dos perfis estudados. ....	68

<b>Figura 9.11</b> - Distribuição dos conteúdos de ETR ao longo dos horizontes de intemperismo nos perfis P1 e P3 (condrito de Sun e McDonough, 1989). Destaca-se a similaridade das distribuições dos dados na rocha e nos respectivos horizontes de intemperismo.....	69
<b>Figura 9.12</b> - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ) dos ETR, calculados com base no $Al_2O_3$ , versus <i>strain factor</i> ( $\epsilon$ ). .....	69
<b>Figura 10.1</b> - Mapa geológico das imediações do Granito Capão Bonito e localização dos perfis de intemperismo estudados. ....	81
Figura 10.2 - Modelo esquemático dos perfis de intemperismo geradores de concentrações lateríticas de ETR adsorvidos em argilominerais neoformados. ....	86
<b>Figura 10.3</b> - Sienogranito inequigranular grosso com prevalência de cristais de quartzo e FK identificados na base dos perfis lateríticos caracterizados. ....	87
<b>Figura 10.4</b> - Imagens de elétrons retroespalhados das rochas que originam os dois perfis de intemperismo estudados. (A) Apatita com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P4). (B) Fluorcarbonatos de ETR preenchendo planos em cristal de FK (P4). (C) Fluorcarbonatos de ETR (P4). (D) Geração de fluorcarbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal de titanita (P5). (E) Geração de fluorcarbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal de allanita (P4). (F) Cristal de fluorita com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P4). (REE-Min – (fluor)carbonatos de ETR; REE-Ap – apatita enriquecida em ETR; REE-Fl – fluorita enriquecida em ETR; Fl – fluorita; Ap – apatita; Kfs – feldspato potássico; Bt – biotita; Zrn – zircão; Aln – allanita; Ttn – titanita). ....	89
<b>Figura 10.5</b> - Perfis lateríticos caracterizados para identificação da mobilidade de ETR e distribuição dos locais de amostragem dos horizontes de intemperismo. ....	90
<b>Figura 10.6</b> - Saproilitos nos perfis P4 e P5. Apresentam a petrotrama do granito preservada, onde é possível discernir núcleos que remetem aos cristais de FK substituídos, em grande parte, por caulinita, enquanto os demais minerais apresentam intensa alteração intempérica. ....	91
<b>Figura 10.7</b> - Difractogramas de raios X das porções intermediárias dos saproilitos dos perfis de intemperismo estudados. ....	92
<b>Figura 10.8</b> - Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P4 e P5. Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P4 e P5. ....	95
<b>Figura 10.9</b> - Fatores de enriquecimento (NESBITT, 1979) dos principais elementos analisados nos perfis estudados (normalização com base no $Al_2O_3$ ). ....	96
<b>Figura 10.10</b> - Variação dos valores totais de ETR, $La_N/Yb_N$ e Ce anômalo ( $Ce/Ce^*$ ) nos horizontes dos perfis estudados. ....	98
<b>Figura 10.11</b> - Distribuição dos conteúdos de ETR normalizados pelo condrito (SUN; MCDONOUGH, 1989) ao longo dos horizontes de intemperismo nos perfis P4 e P5.....	98
<b>Figura 10.12</b> - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ) dos ETR versus o <i>strain factor</i> ( $\epsilon$ ). ....	100
<b>Figura 10.13</b> - Características gerais dos perfis lateríticos avaliados e comparação dos aspectos químicos entre o perfis empobrecido e enriquecido em ETR. ....	104
<b>Figura 11.1</b> - Variações dos conteúdos de ETR ao longo dos quatro perfis de intemperismo avaliados nos granitos São Francisco (P1 e P3) e Capão Bonito (P4 e P5). Dados normalizados pelo condrito de Sun e McDonough (1989). ....	121
<b>Figura 11.2</b> - Dados químicos resultantes da extração sequencial dos ETR nas amostras B2 e C dos perfis de intemperismo nos granitos São Francisco (P1 e P3) e Capão Bonito (P4 e P5). São encontrados os conteúdos totais de ETR (IMS95A), adsorvidos em minerais neoformados (ME-MS04) e alocados em minerais resistentes ao intemperismo (ME-MS23). Os resultados normalizados pelo condrito de Sun e McDonough (1989) foram comparados aos teores de ETR na rocha geradora do perfil (R). ....	123

**Figura 11.3** - Avaliação da porcentagem de ETR adsorvidos relativo ao conteúdo total desses metais no mesmo horizonte. Mostra, também, as variações da porcentagem adsorvida de acordo com os valores de pH e  $C_e/C_e^*$ . O conteúdo de  $C_e$  foi tratado a parte dos ETRL, enquanto os ETRP englobam o Y. .... 127

**Figura 12.1** - Cabeçalho do artigo publicado na Revista Série Científica e disposto no Apêndice B.136

## Índice de Tabelas.

<b>Tabela 2.1</b> - Principais usos industriais dos elementos terras raras (inclusive ítrio e escândio) .....	15
<b>Tabela 2.2</b> - Preços dos elementos terras raras em novembro de 2018. ....	19
<b>Tabela 2.3</b> - Estimativas do balanço de demanda e suprimento de terras raras entre 2012 e 2014 (OTR – óxidos de terras raras). ....	20
<b>Tabela 2.4</b> - Matriz crítica em médio prazo (2015 a 2025) para elementos químicos de uso na produção energética. ....	21
<b>Tabela 7.1</b> - Conjunto de aspectos dos granitos São Francisco e Capão Bonito entendidos como indicativos de potencialidade de enriquecimento exógeno de ETR. ....	38
<b>Tabela 9.1</b> - 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. ....	56
<b>Tabela 9.2</b> - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e granitos avaliados. ....	65
<b>Tabela 9.3</b> - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ), <i>strain factor</i> ( $\epsilon$ ) e ganhos (+) e perdas (-) de massa dos ETR nos dois perfis avaliados. ....	70
<b>Tabela 10.1</b> - Amostras coletadas para caracterizações dos perfis de intemperismo estudados no Granito Capão Bonito em profundidades (+) ou abaixo (-) do contato dos horizontes A e B. ....	83
<b>Tabela 10.2</b> - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e granitos avaliados. ....	94
<b>Tabela 10.3</b> - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ), <i>strain factor</i> ( $\epsilon$ ) e ganhos (+) e perdas (-) de massa dos ETR nos dois perfis avaliados. ....	100
<b>Tabela 11.1</b> – Distinção dos perfis lateríticos avaliados nos granitos São Francisco e Capão Bonito, horizontes de intemperismo reconhecidos e profundidade (Prof.), medida em metros, de coleta das amostras (Am.) para caracterizações físicas e químicas. ....	112
<b>Tabela 11.2</b> - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e rochas geradoras no Granito São Francisco. ....	116
<b>Tabela 11.3</b> - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e rochas geradoras no Granito Capão Bonito. ....	117
<b>Tabela 11.4</b> - Conteúdos de ETR adsorvidos e em minerais resistentes ao intemperismo nos horizontes B2 e C dos perfis P1 e P3 (Granito São Francisco). ....	124
<b>Tabela 11.5</b> - Conteúdos de ETR adsorvidos e em minerais resistentes ao intemperismo nos horizontes B2 e C dos perfis P4 e P5 (Granito Capão Bonito). ....	125

## Índice de Equações.

Equação 10.1 – CIA .....	84
Equação 10.2 - $C_e/C_e^*$ .....	84
Equação 10.3 - Fator de enriquecimento .....	84
Equação 10.4 - Migração dos elementos.....	85
Equação 10.5 - <i>Strain Factor</i> .....	85
Equação 10.6 - Transferência de massa no perfil .....	85

## Apresentação

O presente trabalho reúne cinco manuscritos que apresentam os resultados de pesquisa sobre a potencialidade da prospecção mineral de concentrações intempéricas de elementos terras raras e ítrio (ETR), onde se abordou o modelo de concentração denominado *ion-adsorption clay* (íons adsorvidos em argilas – IAC). Esse modelo de mineralização é reconhecido e explorado em perfis de intemperismo originados de determinados tipos graníticos, os quais são portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo que, quando em ambiente de alteração exógena, liberam o conteúdo desses elementos. Na sequência, esses ETR são mobilizados no perfil de intemperismo e podem ser adsorvidos por argilominerais neoformados pela alteração intempérica dos silicatos que compõem o granito.

Mesmo que o modelo tenha sido inicialmente descrito para corpos graníticos, se observa um grande espaço em aberto para avaliações da concentração desses metais nos perfis de intemperismo de outros litotipos. Por isso, foi aqui abordado o processo de enriquecimento desses metais pela alteração intempérica de uma rocha metaultramáfica.

Partindo desse pressuposto, o primeiro manuscrito, intitulado “Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para concentrações de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil)”, apresenta uma avaliação prospectiva para o modelo de ETR do tipo IAC, tratando 16 corpos ígneos no Terreno Apiaí-Guaxupé, com origem associada à Orogenia Brasileira. Os dados químicos e geológicos desses corpos, obtidos a partir de levantamentos bibliográficos, foram utilizados em uma análise comparativa com as informações dos corpos graníticos chineses que embasaram a descrição desse modelo de depósito de ETR do tipo IAC. Com essa análise comparativa, foram discernidos cinco corpos graníticos no Terreno Apiaí-Guaxupé com potencialidade para esse modelo de concentração exógena de ETR. Tratando o processo intempérico gerador desse tipo de concentração, a presença de perfis de intemperismo preservados na extensão desses corpos selecionados pôde ser evidenciada com auxílio de dados de levantamento aerogamaespectrométrico, com indicativo de altos valores para a relação Th/K em determinadas extensões desses granitos.

O segundo manuscrito, intitulado “Enriquecimento de ETR com características tipo *ion adsorption clay* em perfis de intemperismo do Granito São Francisco (São Paulo, Brasil)”, apresenta a mobilidade e enriquecimento de ETR em perfis de intemperismo desse corpo granítico. Para isso, foram caracterizados dois perfis de intemperismo em distintas fácies magmáticas desse corpo. A abordagem se embasou na avaliação da presença de minerais portadores de ETR que fossem susceptíveis ao intemperismo, em especial os minerais

fluorcarbonáticos e carbonáticos, ambos gerados por alteração hidrotermal. Na sequência, foram realizadas caracterizações mineralógicas da extensão dos perfis de intemperismo, evidenciando a neoformação de argilominerais, enquanto os dados de análise química e de densidade foram utilizados para avaliar as modificações nos teores desses elementos e seus fatores de enriquecimento. Com isso se descreveu a mobilidade e enriquecimento de ETR no perfil saprolítico de um dos perfis nesse granito, o qual apresenta aspectos similares àqueles reconhecidos em concentrações desses elementos do tipo IAC.

O terceiro manuscrito, com título “Caracterização dos ETR no perfil de intemperismo do Granito Capão Bonito – um exemplo de enriquecimento do tipo ion-adsorption clay no estado de São Paulo, Brasil” apresenta um tratamento similar ao anterior para o Granito Capão Bonito. Da mesma forma que no Granito São Francisco, se repetiu os aspectos químicos e mineralógicos na rocha, como mineralogia portadora de ETR susceptível ao intemperismo seguido de enriquecimento desses elementos no horizonte saprolítico. Assim, apresenta, também, condições similares àquelas reconhecidas em concentrações desses elementos do tipo IAC.

No quarto manuscrito, intitulado “Enriquecimento de ETR do tipo *ion-adsorption clay* em perfis de intemperismo dos granitos São Francisco e Capão Bonito, São Paulo, Brasil”, se procedeu com a avaliação química por extração sequencial dos conteúdos de ETR nos perfis de intemperismo caracterizados nos granitos São Francisco e Capão Bonito. Após seleção de determinadas amostras dos saprolitos, foram aplicados os passos para definição do conteúdo desses metais retidos por adsorção em argilominerais neoformados no perfil e em minerais resistentes ao intemperismo. Essas amostras apresentaram, em todos os casos, retenção de ETR por adsorção em argilas, demonstrando, nos perfis com enriquecimento desses metais, características similares àquelas das jazidas de ETR do tipo IAC.

Por fim, entendendo que o modelo de enriquecimento de ETR por ação de processos de intemperismo e adsorção em argilominerais ainda é um assunto em desenvolvimento, foi produzido um manuscrito abordando a concentração de ETR e escândio no perfil laterítico de um clorita-anfibólio xisto. Essas rochas máficas e/ou ultramáficas comumente não são referidas como potenciais para gênese de enriquecimento de ETR por seu diminuto conteúdo desses minerais na rocha original. No entanto, avaliações sobre a capacidade de enriquecimento desses elementos na companhia de outros metais indicou que os perfis lateríticos dessas litologias podem se firmar como prospectivas para esse modelo de mineralização.

## 1 INTRODUÇÃO.

O modelo exógeno de concentração de ETR do tipo IAC foi identificado e descrito no sul da China, em 1969 (CHEN, 1996 apud HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016), fazendo parte dos estudos que apresentaram a mobilidade dos ETR no perfil de intemperismo. Posteriormente, outras ocorrências minerais similares foram descritas no sudeste asiático, única região onde há exploração desses metais a partir desse modelo de mineralização (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Com a crescente demanda por esses elementos, outros exemplares de concentração do modelo tipo IAC foram descritos no Japão (WATANABE et al., 2017), Madagascar (HARMER; NEX, 2016), Estados Unidos (FOLEY; AYUSO, 2015), Indonésia (MAULANA; YONEZU; WATANABE, 2014), entre outros. No Brasil um exemplar desse modelo de concentração foi descrito pela Mineração Serra Verde na Província Estanífera de Goiás (COUTINHO, 2015).

A gênese desse modelo de concentração exógena de ETR esta associada ao intemperismo tropical de biotita e/ou muscovita sienogranitos portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, onde esses metais mobilizados no perfil podem ser adsorvidos por argilas caulínicas neoformadas pela alteração intempélica de feldspato potássico (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Para as mineralizações originadas de corpos graníticos, os ETR podem ser entendidos como os lantanídeos acrescidos de ítrio (Y) (BAO; ZHAO, 2008). Mesmo que o escândio (Sc) seja, comumente, descrito dentre os ETR, esse elemento apresenta conteúdos mais proeminentes associados a rochas máficas e ultramáficas (MAULANA; SANEMATSU; SAKAKIBARA, 2016), motivo pelo qual não são abordados em concentrações em corpos graníticos.

A mineralização resultante nesse modelo de depósito apresenta teores totais da ordem de 2000 ppm no horizonte saprolítico, dos quais, ao menos, 500 ppm se encontram adsorvidos em argilominerais neoformados (SANEMATSU; WATANABE, 2016). O restante do conteúdo se dispersa entre óxidos e/ou hidróxidos de Fe-Mn, minerais resistentes ao intemperismo, em raras substituições isomórficas em minerais neoformados e, em raros exemplares em perfis lateríticos, em minerais carbonáticos neoformados (BAO; ZHAO, 2008). Mesmo com esse baixos teores, o diferencial econômico dessas mineralizações se deve ao balanço de conteúdos entre os elementos terras raras pesados (ETRP – Eu a Lu e Y) e elementos terras raras leves (ETRL – La a Sm), com alta concentração relativa do primeiro, facilidade de extração dos ETR dos minerais de minério e processo de lavra simplificado (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018). A simplicidade de recuperação dos metais adsorvidos em argilominerais (CHI; TIAN, 2008), faz com que essa fonte seja mais

proveitosa e economicamente interessante mesmo quando comparada com rotas de reciclagem dos ETR (MASSARI; RUBERTI, 2013). Outro aspecto importante a ser destacado é a ausência de U e Th nesses perfis lateríticos (BAO; ZHAO, 2008), elementos radioativos que podem impor dificuldades legais, ambientais e metalúrgicas ao processo de comissionamento de jazidas minerais.

O Brasil é portador de extensa granitogênese, com uma ampla gama de litotipos resultantes (HASUI, 2012; BRITO NEVES, 2014). No período Cenozoico, extensas partes do território brasileiro foram submetidas a processos de intemperismo laterítico (RETALLACK, 2010; SALGADO et al., 2015), fazendo com que o Brasil apresente a soma de aspectos básicos (rocha fonte e processo mineralizador) para gênese de concentrações de ETR do tipo IAC. Apesar disso, muito pouco se evoluiu no estudo de mobilidade e enriquecimento desses elementos em perfis de intemperismo nesses granitos do território brasileiro.

Avaliações prospectivas com base em dados geoquímicos, utilizando, como base, os depósitos ETR do tipo IAC no sudeste asiático, mostraram o potencial de corpos graníticos no Terreno Apiaí-Guaxupé (JANASI et al., 2009) para a gênese desse tipo de concentração laterítica. Estudos conduzidos nos granitos Capão Bonito e São Francisco mostraram a mobilização dos ETR em decorrência do processo laterítico, havendo condições de enriquecimento e ganho de massa desses elementos no horizonte saprolítico. A extração sequencial mostrou, em todos os perfis, a adsorção dos ETR em argilominerais neoformados. Nos perfis com enriquecimento desses metais, os teores totais e proporções de ETR adsorvidos são equivalentes àquilo observado nos depósitos de ETR do tipo IAC na China (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Assim, esse estudo retrata a primeira ocorrência desse modelo exógeno de concentração de ETR no sudeste brasileiro e indica a potencialidade para prospecção de novos exemplares desse tipo de enriquecimento desses metais.

Como contribuição ao entendimento das concentrações de ETR em decorrência dos processos lateríticos, se apresenta um incomum enriquecimento desses metais, incluindo Sc e Y, no perfil de intemperismo de um clorita-anfibólio xisto. Esse proeminente enriquecimento apresenta assinatura típica de mobilidade e acumulação segundo o modelo de mineralização do tipo IAC (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Dessa forma, aborda, de forma pioneira no Brasil, os perfis lateríticos de rochas com composição ultramáfica para a prospecção de ETR, com destaque para o Sc, com raras fontes de exploração (MAULANA; SANEMATSU; SAKAKIBARA, 2016).

## 2 USOS E ASPECTOS BÁSICOS DE MERCADO DOS ETR.

Os ETR apresentam usos diversos (Tabela 2.1), principalmente advindos dos avanços tecnológicos e das necessidades de fontes de energia limpa. Seus usos atuais são em catalisadores de carros, ligas metálicas e produção de cerâmica e vidros. As ligas metálicas e o próprio metal mostram aplicação em dispositivos diversos, como memórias de computadores, celulares, ímãs de alto desempenho, baterias recarregáveis, lâmpadas fluorescentes e produção de energia limpa, entre outros. Em perspectiva, também contam com grande potencial para novas aplicações.

**Tabela 2.1** - Principais usos industriais dos elementos terras raras (incluso ítrio e escândio)

Elemento	Símbolo	Uso
Escândio	Sc	Ligas Al-Sc de alta resistência, tubos de feixe de elétrons
Ítrio	Y	Capacitores, fósforos, filtros de micro-ondas, vidros, sensores de oxigênio, radares, lasers, supercondutores
Lantânio	La	Vidros, cerâmica, catalisadores veiculares, fósforos, pigmentos, acumuladores
Cério	Ce	Pós de polimento, cerâmica, fósforo, vidros, catalisadores, pigmentos, metal produtor de faísca, filtros UV
Praseodímio	Pr	Cerâmica, vidros, pigmentos
Neodímio	Nd	Ímãs permanentes, catalisadores, filtros infravermelhos, pigmentos para vidros, lasers
Promécio	Pm	Fontes de dispositivos de medição, miniaturas de baterias nucleares, fósforos
Samário	Sm	Ímãs permanentes, filtros micro-ondas, indústria nuclear
Európio	Eu	Fósforos
Térbio	Tb	Fósforos
Disprósio	Dy	Fósforos, cerâmica, indústria nuclear
Hólmio	Ho	Cerâmica, lasers, indústria nuclear
Érbio	Er	Cerâmica, corantes para vidro, fibra ótica, lasers, indústria nuclear
Ítérbio	Yb	Metalurgia, indústria química
Lutécio	Lu	Cristal cintilador
Tulio	Tm	Tubos de feixes de elétrons, marcador em medicina
Gadolínio	Gd	Marcador em medicina, detector ótico e magnético, cerâmica, vidros, cristal cintilador

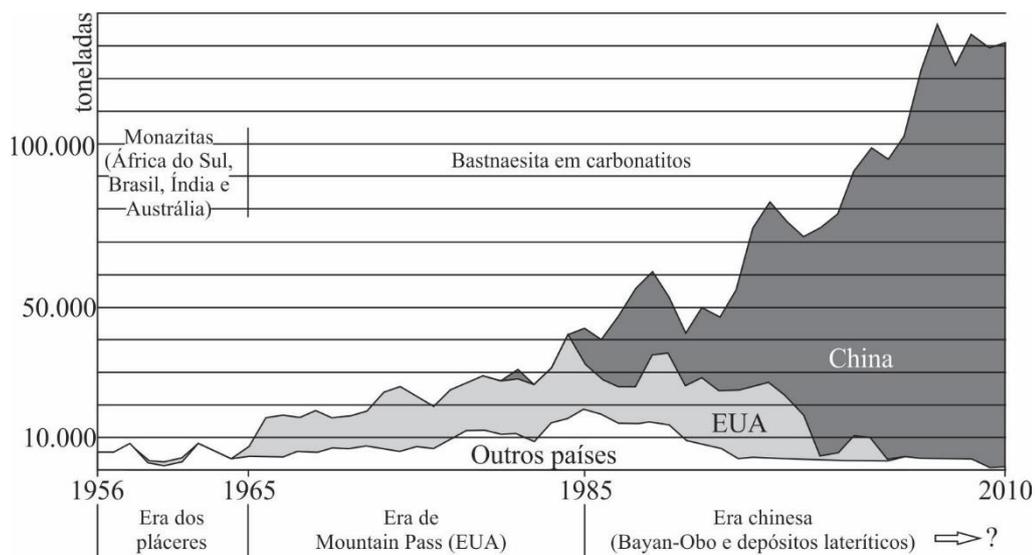
Fonte: Charalampides et al. (2015)

Os usos militares fizeram com que esses elementos fossem classificados como essenciais ao setor de Defesa por alguns países, a exemplo dos Estados Unidos (GRASSO, 2012). Eles são utilizados em equipamentos de visão noturna, armas teleguiadas, equipamentos de GPS, baterias e outros equipamentos de defesa.

No Brasil, os ETR foram incluídos no Plano Nacional de Mineração 2030 entre os Minerais Estratégicos (BRASIL, 2010). Nesse caso, o principal objetivo é voltado ao domínio da cadeia produtiva desses elementos e também suas aplicações. Secundariamente, esses elementos têm potencial para representarem peso significativo na balança comercial brasileira. Assim, são vistos como essenciais à soberania tecnológica futura do país.

Na segunda metade do século XX, a China anteviu a capacidade de utilização desses elementos e, com uma política de pesquisa e inovação, promoveu um verdadeiro monopólio sobre a produção e comercialização dos ETR a partir da década de 1980 (Figura 2.1) (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018). Como resultado, a produção global desses elementos caminha paralelamente à demanda (Figura 2.2), com a China representando grande parte dessa produção. Nesse país também se identifica uma produção total que excede a demanda, conferindo a possibilidade de exportação desses elementos (COOPER, 2011). No quadro mundial, a China é, também, a maior consumidora mundial de óxidos de terras raras (OTR), enquanto os países com maiores demandas de importação são o Japão, Estados Unidos e a União Europeia (incluso a Inglaterra), sendo que a Europa apresenta a maior dependência externa de OTR (COOPER, 2011).

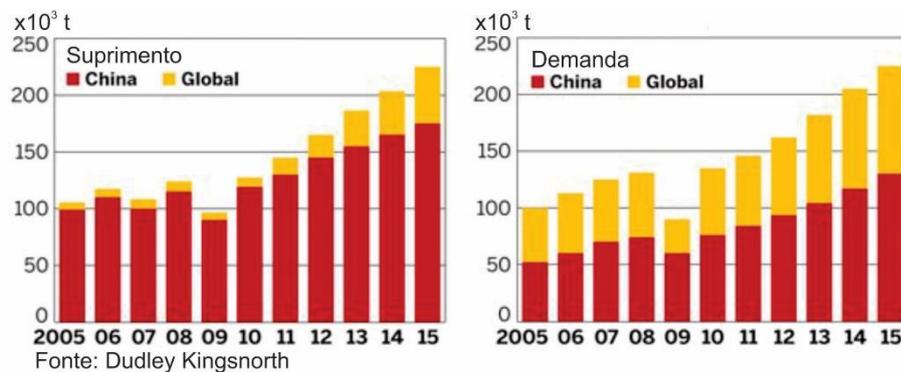
**Figura 2.1** - Produção mundial de elementos terras raras entre 1956 e 2010.



Fonte: Tse (2011)

Poucos minerais apresentam interesse econômico para exploração de ETR, com destaque para monazita, bastnäsita, loparita e argilas com adsorção desses elementos (BAO; ZHAO, 2008). Há, ano a ano, um contínuo incremento das reservas mundiais desses elementos, onde a China detém o maior volume informado de ETR, algo em torno de 44.000 toneladas, baseados, em grande parte, nos depósitos de Bayan-Obo, ou Baoutou (depósito primário contido em rochas compostas de minerais carbonáticos), e intempéricos em granitos (USDE, 2011).

**Figura 2.2** - Comparação entre suprimento e demanda por ETR na China e no resto do mundo no período de 2005 a 2015. Os anos de 2011 a 2015 são valores estimados.



Fonte: Cooper (2011)

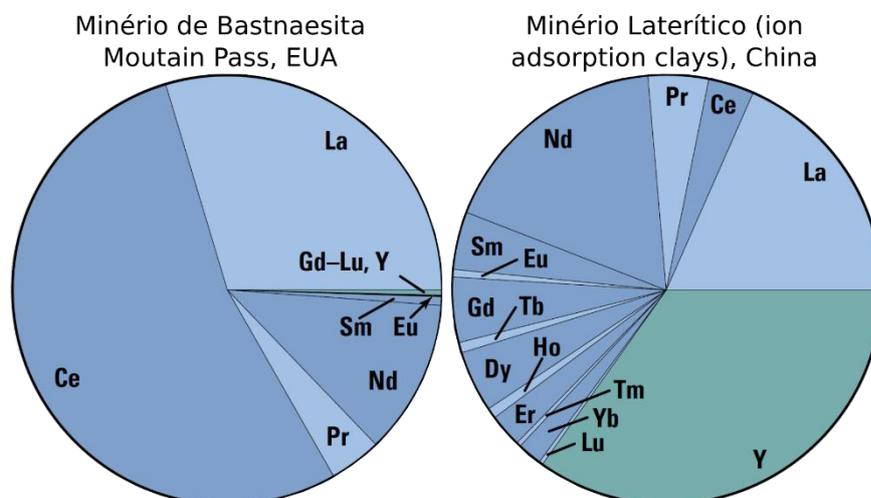
Os depósitos de ETR de origem magmática/hidrotermal, assim como os depósitos de plácer, são tipicamente enriquecidos em ETRL (La a Sm) e não produzem todo espectro de ETR (LINNEN et al., 2014). Enquanto isso, os únicos depósitos economicamente viáveis de ETRP (Eu a Lu e Y) conhecidos são aqueles de intemperismo desenvolvidos a partir de granitos (Figura 2.3), com esses elementos concentrados por adsorção em argilominerais neoformadas (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Essa maior escassez dos ETRP se deve aos aspectos geoquímicos dos lantanídeos, onde a incompatibilidade aumenta daqueles mais pesados para os mais leves, fazendo com que, na crosta, os elementos leves sejam mais comuns do que os pesados (FIGUEIREDO, 1985). Por esse motivo, corpos magmáticos muito evoluídos/fracionados, geralmente detentores de maiores conteúdos de ETR, demonstram alta presença de ETRL em detrimento dos ETRP. Assim, nessa situação, tão maior é o conteúdo total de ETR quanto o conteúdo de ETRL. Considerando a tendência dos ETRL de se alojarem em minerais resistentes ao intemperismo (BEA, 1996), tem-se que os depósitos de plácer não são diferentes quanto ao maior conteúdo de ETRL em relação aos ETRP.

De acordo com o Sumário Mineral de 2016 (BRASIL, 2016), cujo ano base é 2015, as reservas brasileiras de ETR são encontradas em corpos carbonatíticos e em pláceres (monazitas, ilmenita, zircão e rutilo), onde se constata que essas reservas são, então, predominantemente compostas de ETRL (BEA, 1996). O Brasil respondia, em 2014, por 17% das reservas mundiais de OTR, com 22 Mt, sendo que, no mesmo ano, não houve produção de terras raras no país, cuja demanda foi suprida com a importação de compostos químicos e produtos manufaturados (BRASIL, 2016).

Os preços dos OTR, ainda que atualmente deprimidos por ação chinesa no mercado (BRASIL, 2016), refletem a dificuldade de acesso a cada subgrupo de elementos, levando os ETRP a terem maiores valores de mercado (Tabela 2.2). Deve ser levado em conta que o valor comercial do concentrado de ETR possui valor muito baixo frente aos elementos separados (óxido ou metal).

Em conclusão, destaca-se que o desenvolvimento da cadeia produtiva de ETR, com refino e separação, resultam em maiores valores agregados aos metais. Dessa forma, é imprescindível que se faça investimentos na capacidade de separação desses metais, visando, com isso, agregar valor à cadeia produtiva. Nessa via, se observa um segundo gargalo para a produção brasileira de ETR, dado que o país ainda apresenta dificuldades no domínio da verticalização da cadeia produtiva (CGEE, 2013).

**Figura 2.3** - Proporções individuais de ETR e Y em dois tipos de minérios, onde se observa maior presença de ETRP no minério laterítico, enquanto o minério primário mostra maior conteúdo de ETRL. Em azul claro se observam os elementos de número atômico ímpar e em azul escuro aqueles pares.



Fonte: USGS (2002)

O lantânio (La) e o cério (Ce) comumente respondem pela maior parte do conteúdo total dos ETR nos depósitos magmáticos, afetando a economicidade das jazidas, já que reservas e produção em demasia reduzem seu valor (USGS, 2002). Para os depósitos magmáticos/hidrotermais esse é um típico problema econômico exponencial, dado que a exploração de elementos de maior interesse, como o neodímio (Nd), acarreta a obtenção conjunta de La e Ce. Essa produção em excesso de ETRL como efeito colateral da necessidade de acesso aos ETRP resulta na redução dos valores de La e Ce (elementos com maior conteúdo relativo), provocando, como consequência, uma erosão nos preços de mercado desses ETRL, afetando ou inviabilizando a economicidade das jazidas. Em uma economia integrada, o resultado é uma maior exposição das jazidas de ETRL frente às oscilações de mercado e ao surgimento de novas jazidas do mesmo tipo. Deve se considerar que, segundo estimativas do Departamento de Energia dos Estados Unidos, 25% dos ETR são explorados em excesso, exatamente aqueles com maior conteúdo relativo nos depósitos magmáticos/hidrotermais, os ETRL (USDE, 2011).

**Tabela 2.2** - Preços dos elementos terras raras em novembro de 2018.

<b>Terras raras leves</b>	<b>Nov. 2018</b>	<b>Terras raras pesadas</b>	<b>Nov. 2018</b>	<b>Unidade</b>
Lantânio metal $\geq 99\%$	5.25	Európio óxido $\geq 99.99\%$	42.68	US\$/kg
Lantânio óxido $\geq 99.5\%$	20.61	Gadolínio metal $\geq 99.9\%$	203.98	US\$/kg
Cério metal $\geq 99\%$	5.11	Gadolínio óxido $\geq 99.5\%$	19.02	US\$/kg
Cério óxido $\geq 99.5\%$	20.25	Térbio metal $\geq 99.9\%$	549.5	US\$/kg
Praseodímio metal $\geq 99\%$	92.4	Térbio óxido $\geq 99.5\%$	423.18	US\$/kg
Praseodímio óxido $\geq 99.5\%$	58.23	Disprósio metal $\geq 99\%$	234.5	US\$/kg
Neodímio metal $\geq 99.5\%$	56.35	Disprósio óxido $\geq 99.5\%$	184.20	US\$/kg
Neodímio óxido $\geq 99.5\%$	45.57	Érbio metal $\geq 99.9\%$	110.00	US\$/kg
Samário metal $\geq 99.9\%$	15.50	Érbio óxido $\geq 99.5\%$	23.51	US\$/kg
Samário óxido $\geq 99.9\%$	19.53	Ítrio metal $\geq 99.9\%$	31.5	US\$/kg
Mischmetal $\geq 99\%$				
(Liga de ETR com prevalência de La e Ce)	5.04	Ítrio óxido $\geq 99.99\%$	29.65	US\$/kg

Fonte: Mineral Found Advisory

Buscando balancear esses fatores econômicos, pesquisadores do Laboratório Nacional de Oak Ridge, estão investindo no desenvolvimento de uma liga metálica de cério-alumínio de uso industrial (SIMS et al., 2016), o que permitiria dar um impulso econômico à produção de

OTR nos Estados Unidos. Mesmo assim, as estimativas de demanda e suprimento de ETR no período de 2012 a 2014 (Tabela 2.3) são um retrato da importância da busca por fontes de suprimento de ETRP. Isso porque, mesmo contribuindo para a economicidade de depósitos magmáticos, o conteúdo total de ETRP nesses depósitos é pouco expressivo.

A influência chinesa sobre o mercado de ETR atingiu seu ápice em 2010. Devido a indisposições políticas com o Japão, a China impôs um embargo sobre a venda de terras raras para esse país (BRADSHER, 2011), cuja demanda é largamente suprida pelas importações. Na mesma linha, o governo chinês aumentou, através de cotas, a restrição de exportações dos ETR, saltando de um limite de 25% de sua produção bruta anual de ETR para 75% (MILMO, 2010), alegando que a medida visa proteger suas reservas e suas indústrias de produtos tecnológicos. Essa situação levou ao apontamento da necessidade da diversificação geográfica das fontes de ETR, o que gerou um novo impulso na prospecção e pesquisa mineral desses elementos. Mesmo assim, o Departamento de Energia dos Estados Unidos, indica que o crescimento das reservas, destacando os ETRP, tem sido mais lento do que o crescimento da demanda (USDE, 2011). Esse órgão lista, ainda, alguns elementos terras raras como em situação crítica à sua matriz energética em médio prazo, até 2025 (Tabela 2.4).

**Tabela 2.3** - Estimativas do balanço de demanda e suprimento de terras raras entre 2012 e 2014 (OTR – óxidos de terras raras).

<b>OTR</b>	<b>Suprimento total (t)</b>	<b>Demanda (t)</b>	<b>Balanço (t)</b>	<b>Balanço em % da demanda</b>
Lantânio	57081	53000	4081	7,7
Cério	95370	66000	29370	44,5
Praseodímio	11089	9250	1839	19,88
Neodímio	35990	43475	-7485	-17,22
Samário	5277	2775	2502	90,16
Európio	863	925	-63	-6,81
Gadolínio	3209	2775	434	15,64
Térbio	380	700	-320	-45,71
Disprósio	1702	2600	-898	-34,54
Érbio	715	850	-135	-15,88
Ítrio	9178	14800	-5662	-37,99
Ho-Tm-Yb-Lu	202	2850	-2648	-92,91
Acumulado total	221056	200000	21056	10,53

Fonte: Kara et al. (2010)

Atualmente esse mercado se encontra, novamente, relativamente estabilizado. Mas, mesmo com a redução dos embargos, a China pode alterar sua política de cotas de exportação de ETR de acordo com seus interesses internos. Mesmo com a estabilização atual dos valores, se manteve o tratamento de destaque dispensado por países desenvolvidos à busca de novas fontes de ETR, considerados importantes para a soberania nacional pela sua ampla aplicação industrial e tecnológica.

**Tabela 2.4** - Matriz crítica em médio prazo (2015 a 2025) para elementos químicos de uso na produção energética.

Importância para energia limpa	4 (alto)			Nd	Dy
	3		Li e Te	Eu e Y	Tb
	2	Ni	Ce, Co, Ga, In, La, Mn e Pr		
	1 (baixo)		Sm		
		1 (baixo)	2	3	4 (alto)
		Risco de suprimento			
		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #e0e0e0; margin-right: 5px;"></div> Não crítico         </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #c0c0c0; margin-right: 5px;"></div> Próximo a crítico         </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #808080; margin-right: 5px;"></div> Crítico         </div>			

Fonte: USDE (2011)

### 3 OBJETIVOS.

O presente trabalho tem por objetivo principal levantar e apresentar existência, no Estado de São Paulo, de corpos graníticos similares àqueles geradores das jazidas asiáticas de ETR do tipo IAC. Também, busca averiguar o comportamento dos elementos terras raras no perfil de intemperismo de dois corpos graníticos no estado de São Paulo, o São Francisco e o Capão Bonito, com o intuito de avaliar a variação dos conteúdos dos ETR ao longo de seus perfis de intemperismo e potencialidade para gênese de concentrações desses elementos por adsorção em argilominerais neoformados no perfil de intemperismo. Outra finalidade que pode ser descrita ao trabalho é a colaboração para importação e disseminação no Brasil desse modelo de mineralização de enriquecimento intempérico de ETR, os qual pode apresentar grande potencial de aplicação no país.

#### 4 JUSTIFICATIVA.

A exemplo do que propõe no Plano Nacional de Mineração 2030 (BRASIL, 2010), a busca por fontes de minerais estratégicos está ligada a perspectiva futura de desenvolvimento tecnológico, uso de fontes de energia limpa e de potencial incremento econômico na balança comercial do país. Uma vez que os elementos terras raras pesados e o ítrio apresentam, como principal modelo de mineralização, a concentração em perfis intempéricos desenvolvidos sobre determinados tipos graníticos, o estudo dessas feições de intemperismo é de grande importância para averiguar possíveis fontes desses metais.

No âmbito de ocorrências de ETR por adsorção em argilas neoformadas em perfis de granitos, o Brasil possui um potencial ainda a ser desenvolvido, uma vez que conta com a existência de extensos terrenos portadores de variada granitogênese, dentre os quais há se que avaliar a potencialidade para presença de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, aos quais se sobrepueram processos de intemperismo cenozoicos (DARDENNE; SCHOBENHAUS, 2001). Assim, se observa a existência de rochas possíveis para gênese desses depósitos e do processo intempérico, responsável pelo enriquecimento de ETR, resultando em características potencias à gênese desse modelo de mineralização (SANEMATSU; WATANABE, 2016), cabendo estudos *in loco* para averiguar a existência desse tipo de enriquecimento nos corpos graníticos de maior potencial prospectivo.

O direcionamento desse processo prospectivo para determinados tipos de corpos graníticos se deve ao fato de que esses apresentam condições mais proeminentes para geração de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo. Nesse caso, o processo de alteração hidrotermal por fluidos ricos em flúor age substituindo, principalmente, titanita e allanita, os quais podem se fazer minerais comuns nesses granitos metaluminosos a peraluminosos e muito diferenciados (WATANABE et al, 2017). Um segundo aspecto se deve a presença de feldspato potássico como um dos principais minerais presentes na rocha, os quais, mediante a alteração intempérica, resultam em argilominerais caulíníticos que irão funcionar como minerais para adsorção dos ETR mobilizados no perfil, de forma que são responsáveis, então, pelo enriquecimento desses metais.

Justifica-se a seleção de avaliação *in loco* dos granitos São Francisco e Capão Bonito por abrigarem condições compatíveis com os corpos geradores de concentrações de ETR do tipo IAC no sudeste asiático. Dessa forma, apresentam condições de abrigar minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo e extensa cobertura de perfil laterítico, processo responsável pela gênese da mineralização.

Dessa forma, o presente trabalho se justifica pela abordagem prospectiva de potenciais fontes de elementos terras raras em perfis de intemperismo de corpos graníticos, onde há grande potencial para enriquecimento do subgrupo de ETRP. Esse modelo, pouco aplicado na exploração e pesquisa mineral no Brasil, não conta com literatura científica ou técnica de tal abordagem no Estado de São Paulo. Como as reservas brasileiras residem, majoritariamente, em modelos cujos ETRL são predominantes, a busca por ETRP se faz particularmente interessante para equilíbrio de fontes e reservas dos distintos subgrupos de elementos terras raras. Nesse contexto, pode se afirmar as diretrizes do trabalho se integram às perspectivas de “Objetivos Estratégicos e Ações” pautados pelo Plano Nacional de Mineração 2030 (BRASIL, 2010).

## **5 LOCALIZAÇÃO DOS CORPOS GRANÍTICOS ESTUDADOS.**

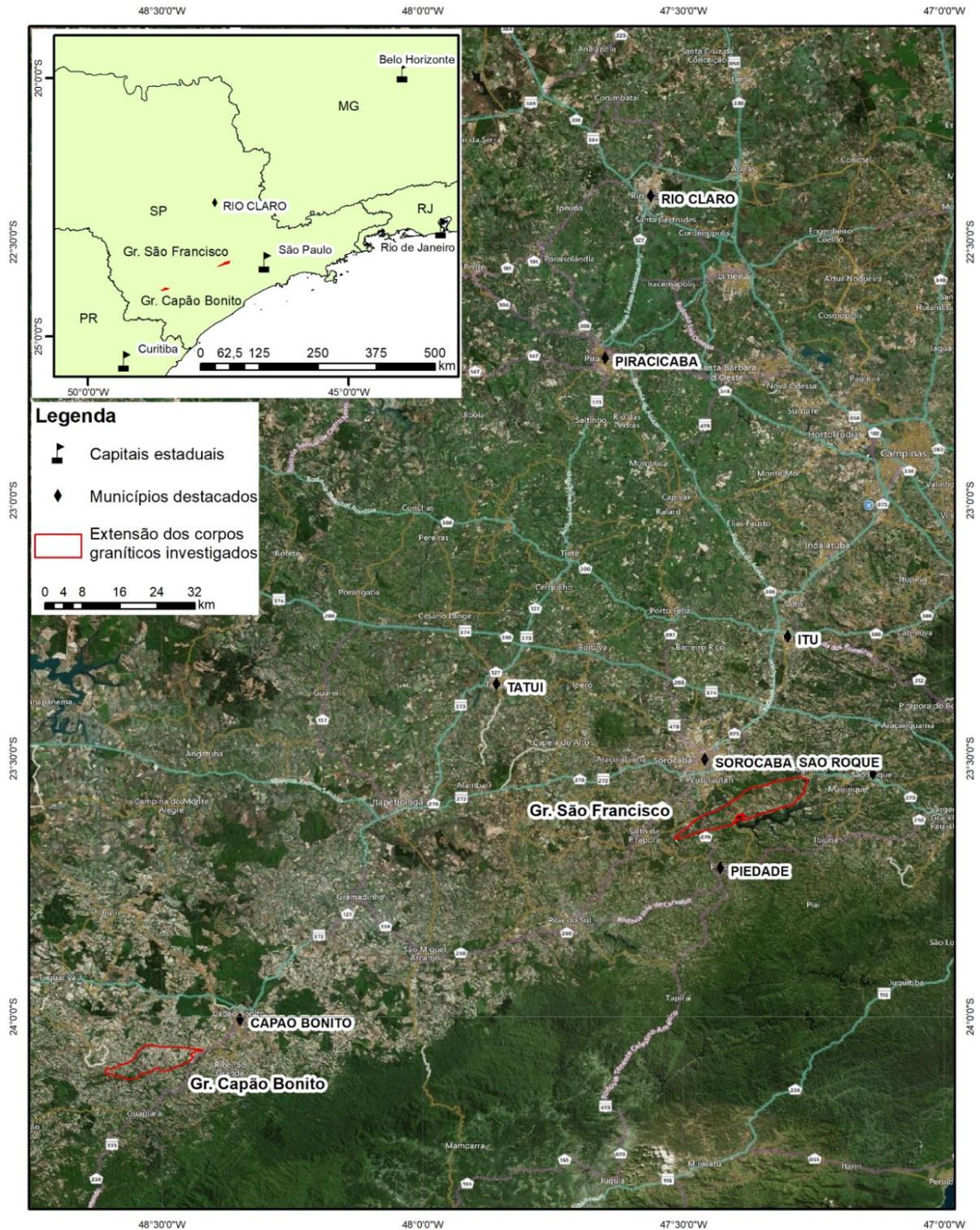
O corpo granítico São Francisco, localiza-se a oeste da cidade de São Paulo, circundado pelos municípios de Sorocaba, São Roque e Piedade (Figura 5.1).

Partindo de Rio Claro (SP), o acesso ao Granito São Francisco é feito pela Rodovia SP-127 até a cidade de Piracicaba, de onde se segue rumo a Sorocaba pela SP-308/SP-075. Nas proximidades da cidade de Sorocaba toma-se a Rodovia SP-270 em direção a cidade de Votorantim e, após atravessar a área urbana dessa cidade, se acessa a Estrada Vicinal Represa de Ituparanga, uma via de acesso secundário à cidade de Piedade. Após o limite urbano de Votorantim, seguindo, aproximadamente, 6,5 km se chega a um entroncamento com uma estrada de leito natural, antes de se atingir a Represa de Ituparanga, local esse que se encontra dentro dos limites do Granito São Francisco, com área reconhecida da ordem de 11.300 ha, o qual é coberto por diversas vias em leito natural. Esse percurso total desde a cidade de Rio Claro é de 155 km.

O Granito Capão Bonito, segundo corpo levantado em campo, localiza-se na região sul do estado de São Paulo, entre as cidades de Capão Bonito e Itapeva (Figura 5.1).

A partir de Rio Claro (SP), o Granito Capão Bonito pode ser acessado pela Rodovia SP-127 até a cidade de Piracicaba, de onde se segue rumo a Tatuí/Capão Bonito pela Rodovia BR-373. Mantendo-se em direção a sul nessa mesma rodovia, 15 km após Capão Bonito se acessa uma estrada vicinal em leito natural em direção a noroeste e, após 5,5 km, se atinge o corpo granítico, cuja área reconhecida é da ordem de 6.700 ha, que, como o caso anterior, é coberto por diversas vias em leito natural. Para facilitar o acesso a esse corpo, em suas proximidades basta observar as indicações de lavras de rocha ornamental exploradas nesse granito. Esse percurso total desde a cidade de Rio Claro é de 250 km.

**Figura 5.1** - Localização dos corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito, os quais foram aqui abordados, com os limites dos corpos obtidos através do mapa da CPRM em 1:1.000.000.



Fonte: Autor. Imagem de Satélite do Google Earth.

## **6 CONDICIONANTES PARA GÊNESE DAS CONCENTRAÇÕES DE ETR DO TIPO IAC.**

O modelo de concentração de ETR adsorvidos em argilas aqui tratado possui gênese associada à atuação de processos intempéricos sobre determinados corpos sienograníticos. Nesses casos, há a liberação dos ETR da mineralogia original, seguido de adsorção desses mesmos elementos na superfície de argilas neofornadas pela alteração de silicatos em ambiente exógeno.

Aqui serão descritos alguns aspectos básicos que norteiam a potencialidade de gênese desse tipo de mineralização exógena. Essa avaliação será utilizada para justificar e comparar os fatores básicos que guiaram a seleção dos corpos graníticos estudados. Um amplo entendimento do que se conhece sobre esse modelo de mineralização do tipo IAC pode ser encontrado em Guangzhi (1996), Ishihara et al. (2008), Wang et al. (2015), Sanematsu, Kon e Imai (2015), Sanematsu et al. (2016) e Xu et al. (2017). Destaque especial deve ser dado às compilações e comparações de dados feitas por Bao e Zhao (2008), Hoshino, Sanematsu e Watanabe (2016), Sanematsu e Watanabe (2016) e Watanabe et al. (2017).

### **6.1 Rochas geradoras.**

Diversos trabalhos foram feitos abordando os tipos graníticos de maior potencial para esse tipo de enriquecimento exógeno de ETR (BAO; ZHAO, 2008; ISHIHARA et al., 2008; SANEMATSU; KON; IMAI, 2015; SANEMATSU et al., 2016; SANEMATSU; WATANABE, 2016; WANG et al., 2015; WATANABE et al., 2017; XU et al., 2017). No entanto, não se chegou a uma convergência de condicionantes que definam os granitos geradores desse modelo, como fonte magmática, evolução e composição dos corpos graníticos, fracionamento magmático e mesmo condicionamentos tectônicos de instalação dos corpos graníticos. Mesmo assim, apesar de ter sido descrita em distintos tipos graníticos, os biotita e/ou muscovita sienogranitos são aqueles tipos entendidos como de maior potencialidade para originarem as concentrações exógenas do tipo IAC (SANEMATSU; WATANABE, 2016), o que se deve à possibilidade desse tipo de granito vir a portar minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo (minerais fluorcarbonáticos de ETR) em decorrência da sobreposição de processos de alteração hidrotermal (WATANABE et al., 2017).

Ao se tratar mineralizações primárias, os granitos peraluminosos muito evoluídos, sin- a tardi-orogênicos, apresentam predominância de Ta, Nb, Sn e W (LINNEN et al., 2014), enquanto os peralcalinos exibem enriquecimento primário dos elementos Yb, Nb, Zr, Ta, Hf e ETR (LINNEN; CUNEY, 2005). No entanto, para a gênese das concentrações ETR

adsorvidas em argilas é necessário que a mineralogia portadora desses elementos seja pouco resistente ao intemperismo, condição essa observada em granitos fracamente peraluminosos submetidos a processos de alteração magmática/hidrotermal (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; KON; IMAI, 2015; SANEMATSU; WATANABE, 2016).

No sudeste da China, os granitos onde se reconhecem essas concentrações são, tipicamente, cálcio-alcálicos e metaluminosos a fracamente peraluminosos, com ASI de 1,0 a 1,2 (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Esses granitos são altamente evoluídos, com teores de SiO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O superiores, respectivamente, a 70% e 4% e com somatória mínima de ETR da ordem de 140 ppm (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Com essas condições, minerais como monazita, allanita e titanita são importantes portadores de ETR durante a cristalização desses tipos graníticos (BEA, 1996; WATANABE et al., 2017). Esses tipos graníticos com instalação em momento tardi-tectônico, junto a características geológicas do corpo granítico e do ambiente tectônico, são compatíveis com a atuação de processos de alteração hidrotermal (PIRAJNO, 2009). Junto a isso, os corpos graníticos de maior interesse contam, também, com teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferiores a 0,1%, o que conduz a uma baixa formação de fosfatos portadores de ETR, minerais resistentes ao intemperismo (SANEMATSU; KON; IMAI, 2015).

Tratando o processo de cristalização desses tipos graníticos, ainda que esses elementos incompatíveis (LILE – *Large Ion Lithophile Elements*), onde se enquadram os ETR, apresentem enriquecimento gradativo acompanhando o fracionamento magmático (FIGUEIREDO, 1985), ao se considerar a gênese de concentrações lateríticas de ETR, dois pontos devem ser destacados:

- Dentro do Grupo dos ETR, a incompatibilidade aumenta dos pesados para os leves, levando magmas muito evoluídos a portarem uma alta relação La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub>, indicando enriquecimento mais proeminente dos leves, que se alojarão, em sua maioria, em silicatos resistentes ao intemperismo (FIGUEIREDO, 1985; HENDERSON, 1984; BEA, 1996; SANEMATSU; WATANABE, 2016);
- Mesmo com o enriquecimento contínuo de acordo com a incompatibilidade desses elementos, os mesmos atingem um pico de concentração durante o fracionamento que, após esse ápice, é acompanhada de um empobrecimento contínuo de seu conteúdo nas fases residuais do magma (FIGUEIREDO, 1985).

Nessas condições normais de fracionamento magmático, o enriquecimento de ETR se dá na via dos ETRL, enquanto os ETRP são aqueles de maior interesse para o modelo de concentração exógena. Da mesma forma, os minerais de ETR desse momento de cristalização

são, geralmente, refratários ou resistentes ao intemperismo. Essas características, por si só, seriam pouco propícias ao modelo de enriquecimento de ETR do tipo IAC. Com isso, é necessário avançar da fase de minerais portadores de ETR originados pelo processo de cristalização magmática para aqueles gerados pelos processos de alteração magmática/hidrotermal.

Para melhor entendimento, Bao e Zhao (2008) dividem os minerais mais comuns de ETR em três grupos de acordo com seu comportamento frente ao intemperismo, o que é de grande influência para comporem distintos tipos de mineralização, a saber: (1) minerais muito resistentes ao intemperismo, como xenotímio e zircão; (2) moderadamente resistentes ao intemperismo, como fergusonita, monazita, allanita, entre outros; (3) fracamente resistentes ao intemperismo, como bastnäsite, parisita, gadolinita, doverita, entre outros. Durante a alteração intempérica esses minerais mostram grande influência no enriquecimento dos ETR, o qual pode ser residual, quando da presença de minerais resistentes ao intemperismo, ou por associação desses elementos com minerais neoformados, nesse caso, quando liberados de suas fases originais no granito e alocados em minerais neoformados pelo processo intempérico. Devido às distinções geoquímicas dentro do grupo de ETR, o que resulta na alocação desses elementos em distintos tipos minerais, Bao e Zhao (2008) apresentam, até mesmo, variações entre o enriquecimento de ETRL e ETRP em perfis de intemperismo por influência desses minerais originais, onde, no caso de predominância de minerais resistentes ao intemperismo, será observado um enriquecimento residual de ETRL.

Dando sequência ao entendimento dos corpos de maior potencialidade para esse modelo de mineralização, trata-se de um consenso entre diversos autores que os processos de alteração magmática e/ou hidrotermal compõem um fato muito influente na formação de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, que são de maior interesse ao modelo de concentração exógena do tipo IAC (BAO; ZHAO, 2008; WATANABE et al., 2017). Por ação desses processos de alteração, seria possível a substituição de minerais de ETR refratários ao intemperismo (titanita e allanita) por outros susceptíveis à alteração exógena, permitindo, assim, a liberação do conteúdo de ETR no perfil de intemperismo, abrindo a possibilidade de adsorção desses elementos por argilominerais neoformados (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Sanematsu e Watanabe (2016) apresentam um gráfico de  $\text{SiO}_2$  pela relação Y/Ho, onde os exemplos apontam que granitos altamente fracionados e com relação desses elementos entre 25 e 50 seriam indicativos de corpos com presença de minerais hidrotermais de interesse a geração do modelo de adsorção em argilas. Isso se baseia no fato de que o fracionamento

dessa relação Y/Ho seria controlado por fluidos ricos em flúor, o que levaria à processos de alteração hidrotermal do granito (BAU; DULSKI, 1995), com possibilidade de formação de (fluor)carbonatos de ETR especialmente enriquecidos em elementos pesados (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Em sua proposição por granitos da série da magnetita, altamente fracionados e portadores de cassiterita, Watanabe et al. (2017) explicam que essa configuração, onde há a redução do  $\text{Sn}^{4+}$  para  $\text{Sn}^{2+}$ , resulta na formação de uma fase fluida evoluída que, ao ser exsolvida, forma a mineralização de cassiterita em veios ou disseminada (greisenização). Essa fase fluida, portadora de F, por sua vez, promove alteração hidrotermal na rocha granítica. O resultado é a substituição de minerais silicáticos de ETR resistentes ao intemperismo, como titanita e allanita, por minerais susceptíveis ao intemperismo, como synchisita e bastnäsita, além de promover um enriquecimento de ETRP nessa rocha, tornando os granitos com indicativos de processo de greisenização aqueles de maior interesse ao modelo de concentração de ETR adsorvidos em argilas (WATANABE et al., 2017).

Mesmo com esse entendimento sobre os granitos estaníferos, concentrações exógenas de ETR do tipo IAC são reconhecidas em granitos Tipo I e Tipo S, cabendo maiores avaliações quanto aos processos de alteração (BAO; ZHAO, 2008). Outros autores trazem mais considerações acerca dos corpos graníticos, como descrito em Sanematsu et al. (2013) e Wang et al. (2015). A compilação dos corpos graníticos mineralizados mostra que os litotipos são, tipicamente, biotita granito, biotita-muscovita granito ou muscovita granito, onde a mineralogia acessória pode ser muito variada, com titanita, allanita, fluorita, zircão, monazita, topázio, clorita, magnetita, apatita, pirita, granada e uma ampla gama de minerais próprios de ETR, gerados por processos de alteração (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; SANEMATSU; WATANABE, 2016), reforçando, assim, a importância desses processos tardi- a pós-magmáticos na gênese de minerais de interesse ao modelo.

Ainda que se tenha essa perspectiva voltada aos corpos graníticos, na China as concentrações de ETR tipo IAC já foram reconhecidas em rochas vulcânicas e também lamprófiros (BAO; ZHAO, 2008). Em Madagascar, concentrações desse tipo foram identificadas em sienitos, com controle efetuado pelas zonas skarníticas desenvolvidas por alteração tardi-magmática (HARMER; NEX, 2016). Como exemplo adverso no Brasil, Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (2018) descreveram concentrações de ETR com assinatura similar àquelas do tipo IAC em perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica.

Todos esses aspectos apontam a amplitude de fatores próprios da rocha que podem influenciar na incidência, ou não, de concentrações de ETR do tipo IAC. Mas, é preciso ainda

considerar o fator final responsável pela gênese desses depósitos, o processo de intemperismo e consequente preservação frente à erosão, o qual pode promover a mobilidade e enriquecimento dos ETR por adsorção em argilominerais ou fixação junto a outros minerais neoformados.

## **6.2 Concentração de ETR por ação de processos intempéricos.**

A região sudeste da China, onde se reconhecem os depósitos de ETR adsorvidos em argilas, foi submetida a intensos processos lateríticos seguidos de preservação desses perfis de intemperismo (WU; HUANG; GUO, 1990). As argilas caulíníficas (caulinita e halloysita) neoformadas pela hidrólise de minerais pré-existent no granito, em especial o feldspato potássico (TARDY et al., 1973), promovem, obedecendo a critérios físicos e geoquímicos, a adsorção dos ETR em sua porção externa, mais especificamente nas extremidades laterais das “folhas” da estrutura Tetraédrica-Octaédrica (T-O) (GUANGZHI, 1996).

Na fase inicial de caracterizações acerca dessas ocorrências, Wu, Huang e Duo (1990) indicaram a migração vertical dos ETR de acordo com a intensidade do processo de intemperismo e, preferencialmente, a presença de altos teores de ETR nos granitos como fatores de maior importância para a gênese dessas concentrações exógenas. Em 1993, Wu et al. (apud BAO; ZHAO, 2008) descreveram a importância, também, das mineralogias portadoras de ETR nos granitos e seus comportamentos frente ao intemperismo para gênese dessas ocorrências. Posteriormente, a evolução do conhecimento sobre o modelo de mineralização reafirmou a importância dos minerais portadores dos ETR nos granitos para originarem essas concentrações por adsorção em argilominerais (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

É preciso considerar que, a depender da intensidade do processo intempérico, até minerais resistentes podem se alterar e liberar seu conteúdo de elementos químicos (ANAND; GILKES, 1984; TOLEDO et al., 2004). Porém, essas condições de intenso intemperismo podem se firmar como incompatíveis com a adsorção dos ETR em argilominerais neoformados (GUANGZHI, 1996), o que contribui para reafirmar a importância de minerais de ETR pouco resistentes ao intemperismo.

Diversos trabalhos tratam sobre a mobilidade dos ETR em condições de alteração exógena, como Trescases (1973), Nesbitt (1979), Wu, Huang e Duo (1990), Boulangé e Colin (1994), Aubert, Stille e Probst (2001), Sanematsu, Kon e Imai (2015), entre outros. Por vezes, foram tratadas questões sobre o comportamento específico de determinados elementos, como Braun et al. (1990) e Marsh (1991), que abordaram a fixação do Ce junto a óxidos-hidróxidos de Fe-Mn. Guangzhi (1996) apresenta um dos mais completos estudos sobre as condições do

processo de intemperismo para que haja a adsorção dos ETR por argilominerais neoformados, entre as quais, o fato de a adsorção ter melhores condições de ocorrer na faixa de pH entre 5 e 6 com solução de transporte contendo baixa força iônica dos ETR. No que tange as caulinitas, as condições de adsorção são tão melhores quanto menores forem os cristais, dado que isso aumenta o efeito de borda desses minerais, onde haverá cargas que permitem que se desenvolva a interação com os ETR (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Como resultado dos estudos e caracterizações dos perfis lateríticos mineralizados em ETR, Wu, Huang e Duo (1990) propuseram uma divisão dos perfis com base em conjuntos de horizontes, onde a preservação da petrotrama da rocha e as relações de minerais originais e neoformados auxiliam essa partição do perfil. Nesse caso, a divisão é feita em: (A) solos, (B) saprolito, e (C) frente de intemperismo, que são marcados pela lixiviação de ETR na porção superior e adsorção por argilominerais na porção média e inferior do saprolito (NESBITT, 1979; WU; HUANG, DUO, 1990; BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU et al., 2013). Uma simplificação do modelo de concentração de ETR por adsorção em argilas pode ser encontrada na figura 6.1.

Considerando a diversidade de aspectos que podem influir no processo de enriquecimento intempérico do tipo IAC, os corpos graníticos que portam rochas com características propícias a esse modelo merecem investigações diretas quando portarem perfis de intemperismo com horizonte saprolítico. Além disso, há que se considerar a possibilidade de litotipos diversos poderem apresentar enriquecimento de ETR mediante à alteração intempérica, a depender, dos minerais portadores desses elementos na rocha.

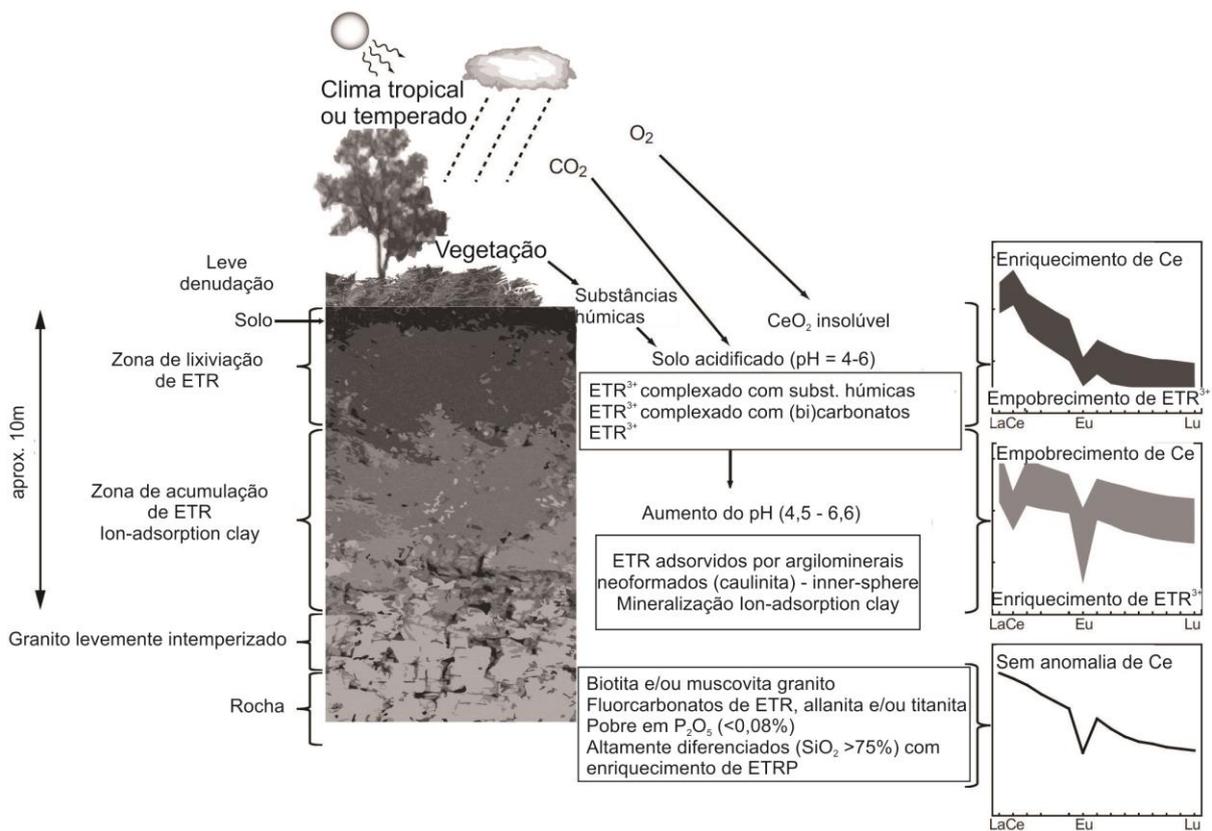
Ao fim, a soma de processos que culminam em depósitos lateríticos formam jazidas compostas por mais que 500ppm de ETR adsorvidos em argilominerais, o que, comumente, responde por algo entre 40 a 60% do conteúdo de ETR da amostra total (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; KON; IMAI, 2015; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Enquanto a recuperação de ETR de minerais de minério primários exige dissolução com ataques ácidos e cáusticos e alto consumo energético (CHI; TIAN, 2008), a extração dos ETR adsorvidos em argilas é feita com lixiviação, em temperatura ambiente, por uma salmoura de sal de clorato ou sulfato de um íon monovalente (CHI; TIAN, 2008). No passo seguinte, a secagem dessa salmoura resulta na precipitação desses metais. Como resultado, apesar do baixo conteúdo total de ETR, a economicidade da extração desses elementos se dá pela relativa simplicidade da exploração e do tratamento do minério.

### 6.3 Processo de adsorção.

O enriquecimento dos ETR no horizonte saprolítico de perfis lateríticos para o modelo do tipo IAC se dá pela adsorção desses metais na superfície de caulinita neoformada. A adsorção é um processo físico-químico onde há a interação entre dois corpos, onde, para efeito de ETR e caulinita, importa o processo de adsorção física, um fenômeno resultante da interação por força de Van der Waals (SOMASUNDARAM, 1996; GUANGZHI, 1996). Nesse caso, o processo reversível se dá por atração entre os  $\text{ETR}^{3+}$ , coordenado por  $2.\text{OH}^-$ , e a superfície com carga negativa da caulinita (BROOKINS, 1988; GUANGZHI, 1996).

Laveuf e Cornu (2009) demonstram que a capacidade de adsorção dos ETR em perfis de intemperismo mostra correlação direta com a natureza dos materiais aptos a adsorverem, o pH e a força iônica dos ETR na solução. Guangzhi demonstrou, também, que fatores como o tempo de interação entre a solução e o material adsorvente e os íons complexantes na solução apresentam influências na intensidade de adsorção. Esse autor destacou que após uma fase inicial de adsorção dos metais, se atinge uma proporção adsorvida, a partir da qual o processo irá se encerrar.

**Figura 6.1** - Perfil esquemático do modelo de mineralização de ETR do tipo IAC e comportamento típico desses metais ao longo do perfil de intemperismo.



Fonte: Sanematsu e Watanabe (2016)

A caulinita e a halloysita representam os principais argilominerais adsorventes de ETR nas jazidas do tipo IAC no sudeste asiático (WU; HUANG; GUO, 1991; BAO; ZHAO, 2008). Ao se observar a caulinita, uma argila com estrutura T-O (tetraédrica-octaédrica) planar, as substituições isomórficas entre  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ , identificadas, principalmente, nas extremidades do mineral, contribuem para o aumento da carga residual na superfície dessa argila (WIELAND; STUMM, 1992; MA; EGGLETON, 1999). Essas cargas podem ser permanente, decorrente das substituições isomórficas, ou variável, onde essa última é dependente do pH e influenciada, por exemplo, pela fixação de grupos anfóteros, como  $-OH$  (MOLDOVEANU; PAPANGEKALIS, 2012).

A adsorção dos  $ETR^{3+}$  em caulinita se dá pela interação do próton com as bordas da estrutura planar, onde há maior carga residual no mineral (GUANGZHI, 1996; MOLDOVEANU; PAPANGEKALIS, 2016). Com isso, a adsorção é favorecida pela neoformação de argilominerais de pequenas proporções, o que aumenta a área disponível de borda.

Quando se trata da halloysita, essa argila caulinítica apresenta os mesmos aspectos básicos da própria caulinita, porém, sua placa T-O encontra-se enrolada na forma de tubo (LÁZARO, 2015). Dessa forma, o efeito de borda dessa argila tem uma expansão, resultando em uma carga variável mais concentrada, o que faz com que essa argila tenha maior capacidade de adsorção dos ETR do que a própria caulinita (MA; EGGLETON, 1999).

A carga variável dessas argilas cauliníticas, assim como em sesquióxidos e outros argilominerais, é dependente do pH no meio em que esses se encontram (MA; EGGLETON, 1999). Com isso, se tem o conceito de ponto de carga zero, situado em pH onde a superfície da argila não apresenta carga variável, e, a partir daí, com a redução do pH essa se torna cada vez mais positiva, enquanto que o aumento do pH resulta em cargas negativas (KOSMULSKI, 2009). No entanto, é necessário ressaltar que o ponto de carga zero não ocorre em um pH estável, mas sim, é dependente das estruturas das argilas, de substituições isomórficas e outros aspectos, como a protonação e desprotonação (KOSMULSKI, 2009; GUPTA, 2011).

Para a caulinita os valores de ponto de carga zero podem se colocar entre 4,5 e 7,5 de pH (GUPTA, 2011). De acordo com Wu, Huang e Guo (1991) a adsorção dos ETR em caulinita nos depósitos asiáticos ocorre entre os valores de pH de 4 a 6,5. Guangzhi (1996) indica que esse processo é particularmente favorecido pelos valores de pH entre 5 e 6, onde a caulinita apresenta superfície com carga negativa no momento da adsorção.

Quando observados os ETR nesse sistema, eles são transportados, após liberação, por complexação com (bi)carbonatos e compostos húmicos, com contribuição, também, do flúor (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Para que ocorra a adsorção, o pH, que situa a argila caulinítica no ponto de carga negativa, faz com que esses metais estejam na faixa em que se comportam como  $\text{ETR}^{3+}$  (BROOKINS, 1988). Mesmo assim, estudos experimentais demonstram que a adsorção ocorre em situação *inner sphere*, onde o próton  $\text{ETR}^{3+}$  é coordenado por  $\text{OH}^-$ , formando o complexo  $\text{ETR}(\text{OH})_2^+$  (PIASECKI; SVERJENSKY, 2008). No entanto, a força iônica no meio transportado não pode ser alta, caso contrário, os prótons de  $\text{ETR}^{3+}$  irão se repelir e impedir que haja a adsorção (GUANGZHI, 1996). Moldoveanu e Papangekalis (2012) descrevem ainda, através de experimentos, que o processo de adsorção favorece íons monovalentes em detrimento dos trivalentes. Com isso, a dessorção dos ETR é feita em temperatura ambiente, por uma salmoura de sal de clorato ou sulfato de um íon monovalente (CHI; TIAN, 2008). No entanto, o próprio processo de adsorção durante a alteração intempérica pode ser pouco eficiente no caso de haver disponível na solução um íon monovalente (MOLDOVEANU; PAPANGEKALIS, 2016).

Estudos experimentais demonstram que a adsorção vai apresentar fracionamento entre os ETRL e ETRP em decorrência do pH, raio iônico, força iônica e presença de substâncias húmicas (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Em um perfil de intemperismo, a distribuição dos ETRL diminui e dos ETRP aumentam com o aumento da profundidade, o que favorece a adsorção dos ETRP na porção inferior do perfil (XIAO et al., 2016). Coppin et al. (2002) demonstram que a adsorção dos ETR aumenta com o aumento do pH, enquanto que os ETRP são mais seletivamente adsorvidos em condições de força iônica muito alta, mas, que no nível normal de força iônica em solos o fracionamento não seria significativo. Outros exemplos de estudos demonstraram que com o aumento do pH se observa um fracionamento com maior adsorção dos ETRP em caulinita, enquanto que o aumento do conteúdo de ácidos húmicos favorece a adsorção dos ETRL (WAN; LIU, 2006). Em contraposição, Coppin et al. (2002) descrevem que a adsorção é mais dependente da força iônica do que do pH.

Ao se observar outros argilominerais, a exemplo de interstratificações illita-caulinita, essa poderia, em decorrência do ponto de carga zero, se colocar na faixa de adsorção dos ETR, mesmo que isso não tenha sido observado em larga escala na natureza (KOSMULSKI, 2009). Em argilominerais do tipo 2:1 a adsorção de  $\text{Ln}^{3+}$  é ínfima acima do pH 6, enquanto que a adsorção dos ETR na montmorillonita se daria mais entre camadas (*interlayer*) e o aumento do pH favoreceria a adsorção nas extremidades desse argilomineral (COPPIN et al., 2002).

Mesmo com essa possibilidade, deve se destacar que não foram descritas mineralizações de ETR do tipo IAC em ambientes de bissialitização (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; WATANABE, 2016)

A partir desses trabalhos apresentados, e outros compilados dentro desses mesmos, nota-se haver fatores diversos que impactam no processo de adsorção de ETR por argilominerais neoformados. Da mesma forma, o fracionamento desses metais por adsorção pode ocorrer, mas segue os mesmos preceitos de variabilidade para o próprio processo de adsorção. Como o processo laterítico representa um sistema aberto e que pode ser submetido à variações diversas dos fatores que governam a adsorção, nota-se que cada processo é quase único. Dessa forma, para cada identificação de acumulação de ETR por adsorção em caulinita, cabem estudos para avaliar os distintos comportamentos ao longo dos perfis de intemperismo, da mesma forma que para o fracionamento desses metais.

## **7 CORPOS GRANÍTICOS SELECIONADOS PARA AVALIAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES DE ETR DO TIPO IAC.**

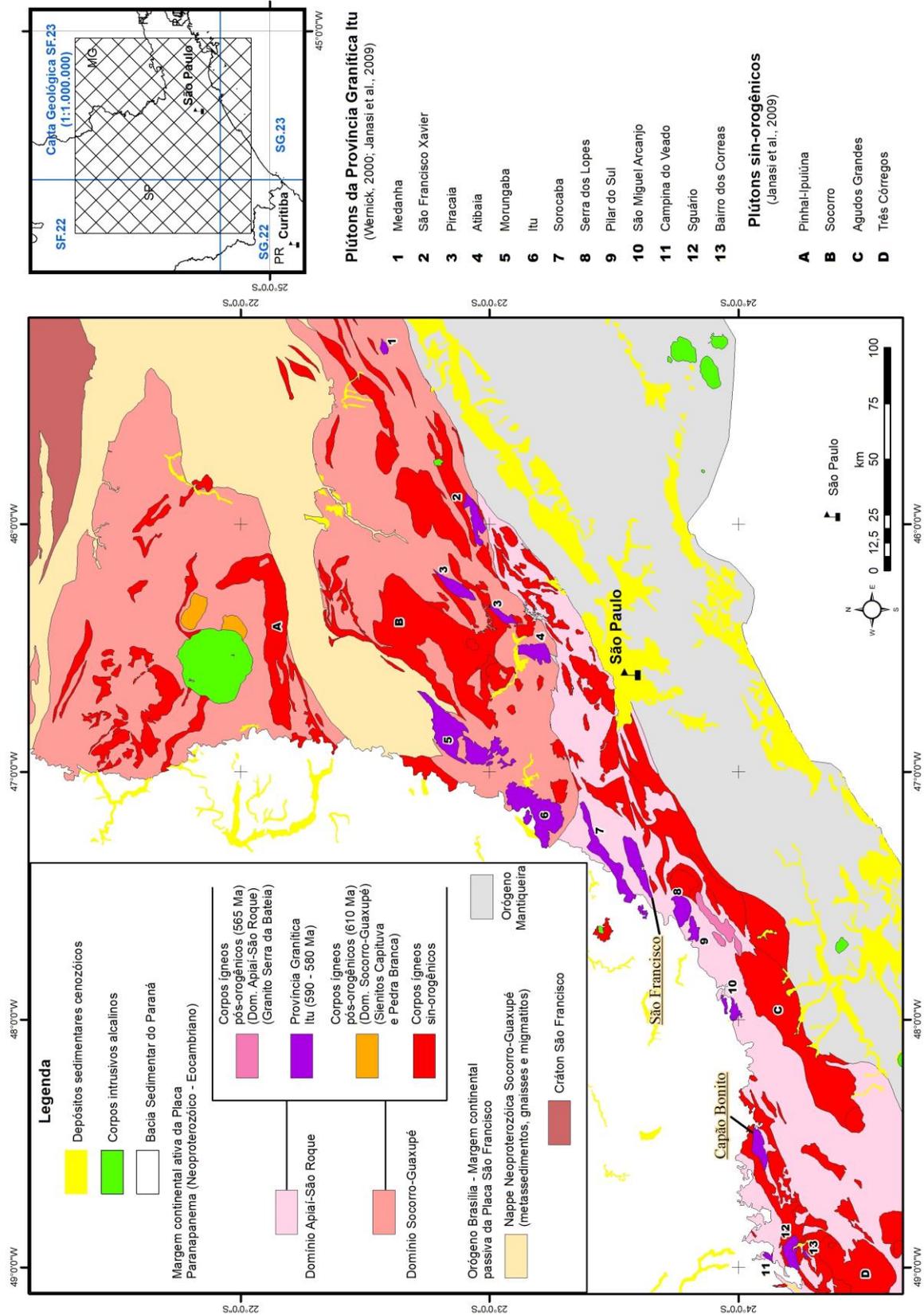
A seleção dos corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito foi feita com base nos seus parâmetros geológicos disponíveis em literatura. Esse conjunto de dados foi utilizado para avaliações comparativas tomando como base as características químicas e litológicas compiladas para os corpos mineralizados no modelo tipo IAC do sudoeste da China.

### **7.1 Granitos São Francisco e Capão Bonito.**

Os corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito são parte integrante da Província Rapakivi Itu (Figura 7.1), que é definida como tardi- a pós-orogênica e composta por plútons de afinidades variando entre cálcio-alcálica, cálcio-alcálica de alto potássio e shoshonítica, encontrados intrudidos ao longo do Terreno Apiaí-Guaxupé (JANASI et al., 2009).

A Província Itu se subdivide em duas linhagens principais de granitoides, uma tipo I Caledoniana e outra tipo A da série Aluminosa (VLACH; JANASI; VASCONCELLOS, 1990). Os corpos aqui abordados apresentam fácies compatíveis com essas duas linhagens (VLACH; JANASI; VASCONCELLOS, 1990), sendo compostos por sienogranitos porfiríodes com presença de biotita. Os termos muito evoluídos dessa linhagem, portando muscovita e fluorita, podem hospedar mineralizações de Sn (cassiterita) e W, indicam a atuação de alteração hidrotermal sobre esses tipos graníticos, a qual pode ter variação de intensidade ao longo desses corpos (VLACH; JANASI; VASCONCELLOS, 1990; SILVA; PRESSINOTI, 1991; JANASI et al., 2009).

**Figura 7.1** - Esboço geológico com destaque para a borda da Placa Paranapanema (domínios Socorro-Guaxupé e Apiaí-São Roque). São ressaltados os corpos ígneos brasileiros, onde se situam os granitos São Francisco e Capão Bonito.



Fonte: Autor com base em informações adaptadas de Wernick (2000) e Janasi et al. (2009)

O tratamento comparativo apresentado para seleção desses dois corpos graníticos se embasou nas compilações de dados e informações de Bao e Zhao (2008), Hoshino, Sanematsu e Watanabe (2016) e Sanematsu e Watanabe (2016). As características geológicas e químicas do Granito São Francisco foram obtidas de Godoy (1989), Janasi et al. (2009) e Godoy et al., (2010). Os dados do Granito Capão Bonito se embasaram em Leite et al. (2007), Salazar (2010) e Bolonini, Godoy e Saar (2013).

O Batólito São Francisco, de caráter cálcio-alcálico de médio a alto potássio, apresenta magmatismo gerado em ambiente de transição entre os tipos I e A, posicionados entre tardi-, pós- e anorogênico (GODOY et al., 2010). O Granito Capão Bonito mostra aspecto compatível com a série cálcio-alcálica de alto potássio a shoshonítica, com magmatismo pós-orogênico e, por vezes, compatível com anorogênico de intraplaca (LEITE et al., 2007; BOLONINI; GODOY; SAAR, 2013). Ambos os corpos apresentam, em menor quantidade, fácies iniciais metaluminosas, e predominância de membros peraluminosos (GODOY et al., 2010; BOLONINI; GODOY; SAAR, 2013).

Em comum, esses corpos são compostos por tipos graníticos muito evoluídos do ponto de vista magmático, onde prevalecem sienogranitos, com menor quantidade de monzogranitos. O Granito São Francisco apresenta prevalência de teores de SiO<sub>2</sub> superiores a 70% e de K<sub>2</sub>O acima de 4%. No Granito Capão Bonito os teores de SiO<sub>2</sub> são similares ao anterior, já os conteúdos de K<sub>2</sub>O estão acima de 5%, características que os posicionam em campo de potencial prospectivos para o modelo de concentração de ETR do tipo IAC.

Os valores de ASI (*Alumina Saturation Index*) do Granito São Francisco indicam caráter desde metaluminoso até peraluminoso, com valores entre 1,07 e 1,8. Enquanto isso, o Granito Capão Bonito teve valores constantes para o ASI, entre 1,30 e 1,40, mostra caráter peraluminoso. Dado que os valores de ASI dos granitos geradores desse tipo de concentração se situam entre 1,1 e 1,2, o Granito São Francisco apresenta condições mais promissoras, mas deve se destacar que esse corpo granítico é composto por uma série de pulsos magmáticos, o que resulta em ampla variação desse índice de acordo com suas fácies (GODOY, 1989). Ainda assim, os valores do Granito Capão Bonito não chegam a ser restritivos e, pela maior homogeneidade desse batólito, espera-se menor variação do ASI em decorrência de variações do magma (LEITE, 2003).

A atenção prestada às fases graníticas oscilando entre metaluminosas e peraluminosas se deve às condições de cristalização de titanita e allanita, que ocorre nessas condições de ASI (BEST, 2002). Posteriormente, esses minerais, ao serem afetados por alteração hidrotermal em condições específicas (destaque para greisenização), são substituídos, parcial ou

totalmente, por minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo (WATANABE et al., 2017). Então, mesmo que os valores de ASI não se alinhem perfeitamente com aqueles dos corpos geradores de mineralização, deve ser destacado que titanita e allanita são amplamente identificadas em ambos os corpos dos granitos selecionados (GODOY, 1989; LEITE, 2003).

Os tipos graníticos geradores das concentrações do tipo IAC apresentam valores superiores a 100 ppm de ETR. Esse fator é acompanhado de uma baixa diferenciação entre ETRP e ETRL, com  $La_N/Yb_N$  inferior a 2 para as rochas geradoras de concentração de ETRP, enquanto aquelas geradoras de concentrações de ETRL mostram relações entre 20 e 70.

Ao se considerar os ETRP como de maior interesse econômico desse modelo, nenhum desses corpos teve relação  $La_N/Yb_N$  similar aos granitos chineses. Ainda assim, ambos os corpos tiveram valores continuamente inferiores a 20 para essa relação. Esse aspecto, somado aos altos conteúdos totais de ETR, comumente superiores a 300 ppm, ainda podem favorecer os conteúdos absolutos de ETRP para as concentrações do tipo IAC. Mas, em contrapartida, deve ser observado se o baixo enriquecimento de ETRP não se deve a uma baixa ou inexpressiva inserção dos processos de alteração hidrotermal, o que poderia ser contraprodutivo para a formação de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo.

Ao se considerar a influência dos conteúdos de  $P_2O_5$  nas mineralogias portadoras de ETR, nos dois corpos graníticos prevaleceram teores de fósforo inferiores a 0,08%. Assim, entende-se que seja diminuta a presença de apatitas nessas rochas, o que resulta em diminuta fração de ETR associados a esse mineral resistente ao intemperismo, fator esse que é positivo ao modelo do tipo IAC.

Como aspecto final a ser considerado na avaliação dos corpos graníticos, os dois exemplares contam com descrições de processos de alteração hidrotermal. No Granito São Francisco, Janasi e Ulbrich (1991) resumem as ocorrências de greisens estaníferos, não havendo tratamento mais específico sobre essa ocorrência mineral. O Granito Capão Bonito conta com indicativos de alteração hidrotermal pervasiva, com formação de clorita, muscovita, zoisita e fluorita (SALAZAR, 2010), compatível com processo de greisenização (PIRAJNO, 2009).

Esses dois corpos elencados apresentam vetores comparáveis àqueles dos granitos geradores desse modelo de concentração de ETR do tipo IAC (Tabela 7.1). Com base nesse entendimento, prosseguiu-se à avaliação do condicionante final de gênese da mineralização, a instalação e preservação de perfis de intemperismo.

## 7.2 Perfis de intemperismo.

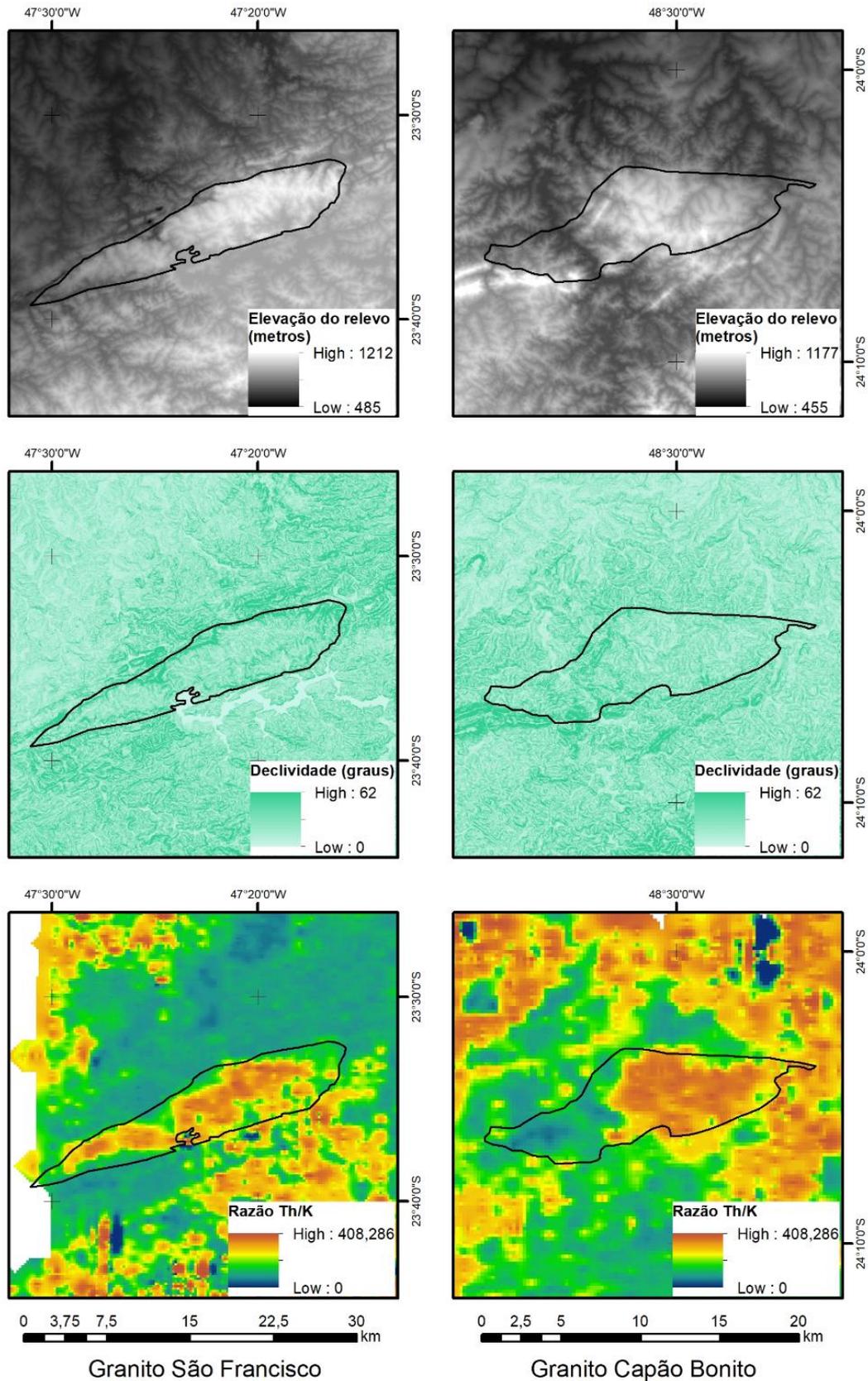
Os granitos São Francisco e Capão Bonito estão posicionados em domínios geomorfológicos compatíveis com o desenvolvimento e preservação de perfis de intemperismo do tipo laterítico. Esse fato é evidenciado pelas informações presentes no Projeto RADAMBRASIL para as Folhas SF.23 (Rio de Janeiro) e SG.22 (Curitiba), ambas em escala de 1:1.000.000 (BRASIL, 1983), onde são descritos, para esses domínios geomorfológicos, a presença de relevo associado ao desenvolvimento de pronunciado intemperismo químico que afeta o substrato rochoso, resultando em perfis de variadas profundidades, cujas feições características são colinas com topo aplanado ou arredondado e drenagens entalhadas na direção dos principais traços estruturais.

**Tabela 7.1** - Conjunto de aspectos dos granitos São Francisco e Capão Bonito entendidos como indicativos de potencialidade de enriquecimento exógeno de ETR.

Aspectos abordados	Granito São Francisco	Granito Capão Bonito
Litotipos	Sienogranitos e Monzogranitos	
Magmatismo	Cálcio-alcálico de médio a alto potássio	Cálcio-alcálico de alto potássio a shoshonítico
SiO <sub>2</sub>	Médias superiores a 70%	
K <sub>2</sub> O	Médias superiores a 4%	Médias superiores a 5%
ASI	Varia entre 1,07 e 1,8	Varia entre 1,3 e 1,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Conteúdos inferiores a 0,08%	
Exemplares de minerais cristalizados na fase magmática e portadores de ETR	Titanita, allanita e zircão	
Conteúdo de ETR	Médias superiores a 300 ppm	
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	Valores variando, majoritariamente, entre 5 e 20	
Processos de alteração	Apresentam descrições de alteração hidrotermal pervasiva compatível com greisenização	

Para estudo desse relevo, foram aplicadas imagens de Radar acróônimo SRTM (*Shuttle Radar Topography Mission*) com resolução de 30 metros (1 *Arc-second*). Ao se tratar especificamente das áreas desses dois corpos graníticos, encontram-se presentes, em suas porções centrais, topos com valores contínuos de elevação, os quais compõem uma superfície aplanada onde predominam baixas declividades (Figura 7.2).

**Figura 7.2** - Modelos de elevação e declividade do relevo, elaborados a partir de imagem SRTM (1 Arc Second – resolução de 30 metros), e razão dos canais Th/K para os dados de aerogamaespectrometria (levantamento 1039 da CPRM).



Fonte: Autor

Por sua vez, as bordas desses corpos são marcadas por aumentos nas declividades e variações mais intensas das elevações topográficas. Essas configurações de relevo são compatíveis, nos dois corpos, com a presença de perfis de intemperismo (GOLIGHTLY, 1981; MARSH; ANDERSON; GRAY, 2013), onde solos de origem laterítica, argilosos, por vezes concrecionários, podem atuar impedindo a ação erosiva (MELFI; TRESCASES; OLIVEIRA, 1980). Junto a isso, os contatos e variações litológicas, assim como estruturas geológicas, atuam direcionando a inserção erosiva, preservando os perfis de intemperismo nas porções mais homogêneas do corpo granítico.

A avaliação da presença de perfis lateríticos nos domínios desses dois corpos é corroborada pelos dados de aerogamaespectrometria disponibilizados pela CPRM (Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Brasil) em mídia digital para o levantamento 1039 (São Paulo – Rio de Janeiro [Área SP], 1978). Esses dados são amplamente aplicados no mapeamento de coberturas intempéricas através da relação entre os canais de tório (Th) e potássio (K) (WILFORD; BIERWIRTH; CRAIG, 1997; ULBRICH et al., 2009). Em condições de intemperismo tropical, o K apresenta grande mobilidade e baixa resistência à lixiviação, o que resulta em expressiva redução de seu conteúdo nas porções mais externas do perfil, enquanto o Th apresenta condições opostas, dado que, comumente, é encontrado em minerais resistentes ao intemperismo ou se fixa como óxido na porção mais externa do perfil, resultando em enriquecimento do Th frente ao K nesses perfis de intemperismo tropicais (DICKSON; SCOTT, 1997; WILFORD; BIERWIRTH; CRAIG, 1997; FERREIRA et al., 2009; ULBRICH et al., 2009).

Considerando esses comportamentos geoquímicos, a relação Th/K permite evidenciar a presença de perfis de intemperismo ao apontar altos valores para essa relação (WILFORD; BIERWIRTH; CRAIG, 1997), assim como se observa nos limites dos corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito (Figura 7.2). Junto disso, esses domínios com alta relação Th/K se posicionam nas porções centrais dos corpos graníticos, onde se tem suas maiores elevações topográficas e relevo de baixa declividade, indicando feições de aplainamento preservadas. Tais condições se correlacionam perfeitamente aos indicativos de preservação de perfis de intemperismo tropical frente aos processos erosivos (GOLIGHTLY, 1981; DICKSON; SCOTT, 1997; WILFORD; BIERWIRTH; CRAIG, 1997; MARSH; ANDERSON; GRAY, 2013). Como esses perfis são, tipicamente, portadores de horizonte saprolítico, entende-se haver características indicativas de potencial instalação do processo responsável pelo enriquecimento intempérico de ETR do tipo IAC.

Com uso de parâmetros previamente conhecidos, a exemplo de modelos de depósitos caracterizados, a prospecção e pesquisa mineral podem se direcionar na busca de novas ocorrências de elementos/minerais similares. Pode se importar, então, as características de gênese nas concentrações de ETR do tipo IAC, entende-se que os corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito atendem, em grande parte, às condições descritivas desse modelo de mineralização. Com isso, seguindo os passos de desenvolvimento de um processo de prospecção mineral, pode se afirmar que esses corpos mostram aspectos que sustentam o avanço para etapa de estudos de campo e caracterizações pertinentes para avaliar o potencial de concentração e ETR em perfis de intemperismo, com destaque para os conteúdos adsorvidos em argilominerais neoformados. O aprofundamento dessas etapas posteriores de pesquisas será apresentado nos manuscritos que seguem compondo o presente trabalho.

## REFERÊNCIAS.

- ANAND, R. R.; GILKES, R. J. Weathering of ilmenite in a lateritic pallid zone. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, n. 5, p. 363–374, 1984.
- 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**, v. 65, n. 3, p. 387–406, 2001.
- 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.
- BEST, M. G. **Igneous and metamorphic petrology**. Oxford: England. Wiley-Blackwell, 2002, 2<sup>nd</sup> ed.
- BOLONINI, T. M.; GODOY, A. M.; SAAR, L. C. A. Geologia e litogeoquímica das rochas graníticas do maciço Capão Bonito e o contexto geológico da sequência vulcano - sedimentar Açungui. **Geociências**, v. 32, n. 1, p. 452–470, 2013.
- BOULANGÉ, B.; COLIN, F. Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 9, n. 6, p. 701–711, 1994.

BRADSHER, K. Amid tension, China blocks vital exports to Japan. **The New York Times**. Nova York, setembro de 2010. Visitado em: 06/05/2017

<http://www.nytimes.com/2010/09/23/business/global/23rare.html>

BRASIL. **Ministérios de Minas e Energia. Levantamento dos recursos naturais – Folhas SF 23/24, Rio de Janeiro/Vitória**. Ministério de Minas e Energia-DNPM, Rio de Janeiro, v. 32, 780 p., 1983.

BRASIL. **Plano Nacional de Mineração 2030** – Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília. Ministério de Minas e Energia, 2010. 178 p.

BRASIL. **Sumário Mineral 2015**. Brasília. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016. 135 p.

BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.

BRITO NEVES, B. B. DE; FUCK, R. A. The basement of the South American platform: Half Laurentian (N-NW)+half Gondwanan (E-SE) domains. **Precambrian Research**, v. 244, n. 1, p. 75–86, 2014.

BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Berlim: Springer, 176 p., 1988.

CGEE. **Usos e aplicações de terras raras no Brasil – 2012-2030**. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, 254 p., 2013.

CHARALAMPIDES, G. et al. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. **Procedia Economics and Finance**, v. 24, n. 15, p. 126–135, 2015.

CHI, R.; TIAN, J. Weathered Crust Elution deposited Rare Earth Ores. Nova Science Publishers, New York, USA. 2008.

COOPER, I. Bet on this rare Earth stock next. **Wealth Daily**. Baltimore, jun. 2011. Visitado em: 08/05/2017. <http://www.wealthdaily.com/articles/elissa-resources-eliv-stock/3107>

DARDENNE, M. C.; SCHOBENHAUS, C. **Metalogênese do Brasil**. Brasília : Editora Universidade de Brasília, 392 p., 2001.

COPPIN, F., BERGER, G., BAUER, A., CASTET, S., AND LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**, v. 182, p. 57–68, 2002.

COUTINHO, D. F. Serra Verde Project. *In: III Seminário Brasileiro de Terras Raras*. Rio de Janeiro. Anais ... 2013, CETEM, 2015.

<http://www.cetem.gov.br/images/palestras/2015/iisbtr/05-denilson-fonseca.pdf>

DICKSON, B. L.; SCOTT, K. M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys - adding the geochemical factors. **AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics**, v. 17, n. 2, p. 187–200, 1997.

- FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; ROSOLEN, V. S. Concentração de elementos traço, terras raras e escândio em perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica (Bom Jesus da Penha – MG). **Série Científica**, v. 18, n. 2, p. 3 – 17, 2018.
- FIGUEIREDO. Introdução a Geoquímica Dos Elementos Terras Raras. **Bol. IG-USP, Série Científica**, v. 16, p. 15–31, 1985.
- FOLEY, N.; AYUSO, R. REE enrichment in granite-derived regolith deposits of the Southeastern United States : Prospective source rocks and accumulation processes. 2015.
- GODOY, A. M. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1989.
- GODOY, A. M. et al. Evolução geológica dos batólitos granitóides neoproterozóicos do sudeste do estado de são paulo. **Geociencias**, v. 29, n. 2, p. 171–185, 2010.
- GOLIGHTLY, J.P. 1981. Nickeliferous laterite deposits. **Economic Geology**, 75th anniversary volume, 710-735, 1981.
- 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, n. 2, p. 201-216, 2018.
- GRASSO, V. B. Rare Earth Elements in National Defense: Background, Oversight Issues, and Options for Congress. **Congressional Research Service (CRS) Report for Congress**, p. 43, 2012.
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry**. Pequim: China Science Press, 1996.
- HARMER, R. E.; NEX, P. A. M. Rare Earth Deposits of Africa. **Episodes**, v. 39, n. 2, p. 381, 2016.
- GUPTA, V. **Surface charge features of kaolinite particles and their interactions**. Tese (Doutorado) - Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah, Salt Lake City, 2011.
- HASUI, Y. Compartimentação geológica do Brasil. In: HASUI, Y.; CARNEIRO, C. D. R.; ALMEIDA, F. F. M.; BARTORELLI, A. **Geologia do Brasil, primeira edição**. São Paulo, Beca Editora, Capítulo 7, p. 112-123, 2012.
- HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. **Developments in Geochemistry**, v. 2, p. 1–32, 1984.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. **REE Mineralogy and Resources**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 49
- ISHIHARA, S. et al. REE abundance and ree minerals in granitic rocks in the nanling range,

- Jiangxi Province, Southern China, and generation of the REE-rich weathered crust deposits. **Resource Geology**, v. 58, n. 4, p. 355–372, 2008.
- JANASI, V. D. A. et al. 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.
- JANASI, V. DE A.; ULBRICH, H. H. G. J. Late Proterozoic granitoid magmatism in the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Precambrian Research**, v. 51, n. 1–4, p. 351–374, 1991.
- KARA, H. et al. Lanthanide Resources and Alternatives. **Oakdene Hollins report for Department for Transport and Department for Business, Innovation and Skills**, n. May, p. 64, 2010.
- KOSMULSKI, M. pH-dependant surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach: **Journal of Colloid Interface Science**, v. 337, p. 439–448, 2009.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, p. 1-12, 2009.
- LAZARO, B. B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance. **Rev. Real Academia de Ciencias**, n. 70, p. 7-38, 2015.
- LEITE, R. J. **Petrogênese e geocronologia U-Pb do magmatismo granítico tardi- a pós-orogênico no Batólito Agudos Grandes**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2003.
- LEITE, R. J. et al. The late- to postorogenic transition in the Neoproterozoic Agudos Grandes Granite Batholith (Apiaí Domain, SE Brazil): Constraints from geology, mineralogy, and U-Pb geochronology. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 23, n. 2–3, p. 193–212, 2007.
- LINNEN, R.; CUNEY, M. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. **Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits**, p. 45–68, 2005.
- LINNEN, R. L. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- MA, C.; EGGLETON, R.A. Cation exchange capacity of kaolinite: **Clays and Clay Minerals**, v. 47, p. 174–180, 1999.
- MARIANO, A. N.; MARIANO, A. Rare earth mining and exploration in North America. **Elements**, v. 8, n. 5, p. 369–376, 2012.
- MARINI, O. J.; BOTELHO, N. F.; ROSSI, P. Elementos Terras Raras em Granitóides da Província Estanífera de Goiás. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 22, n. 0, p. 61–72,

1992.

MARSH E.E.; ANDERSON E.D.; GRAY F. Nickel-cobalt laterites: a deposit model. In: U. S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey. **Mineral deposit models for resource assessment**: U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010– 5070–H. Chapter H. 38 p. Visitado em: 15/09/2015 <http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5070/h/>

MARSH, J. S. REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. **Chemical Geology**, v. 90, n. 3–4, p. 189–194, 1991.

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.

MAULANA, A.; SANEMATSU, K.; SAKAKIBARA, M. An overview on the possibility of scandium and REE occurrence in Sulawesi, Indonesia. **Indonesian Journal on Geoscience**, v. 3, n. 2, p. 139-147, 2016

MAULANA, A.; YONEZU, K.; WATANABE, K. Geochemistry of rare earth elements (REE) in the weathered crusts from the granitic rocks in Sulawesi Island, Indonesia. **Journal of Earth Science**, v. 25, n. 3, p. 460–472, 2014.

MELFI, A.J.; TRESCASES, J.J.; OLIVEIRA, S.M.B. Les “laterites” nickeliferes du Brésil. **Cahier de Orstom**, Série Géologie, v. 11. p.15-42, 1980.

MILMO, C. Concern as China clamps down on rare earth exports. **Independent**. Londres, janeiro de 2010. Visitado em: 30/01/2018. <http://www.independent.co.uk/news/world/asia/concern-as-china-clamps-down-on-rare-earth-exports-1855387.html>

MINERAL FOUND ADVISORY. Acessado em 03/03/2017. <http://mineralprices.com/>

NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGKALIS, V. G. An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. **Mineralogical Magazine**, v. 80, n. 1, p. 63-76, 2016.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGKALIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. **Hydrometallurgy**, v. 117-118, p. 71-78, 2012.

PIASECKI, W., AND SVERJENSKY, D.A. Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces: **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, p. 3964–3979, 2008.

PIRAJNO, F. **Hydrothermal processes and mineral systems**. Springer: Berlim, 1250 p., 2009.

RESTALLACK, G.J. Lateritization and bauxitization events. **Econ. Geol.** v. 105, p. 655–667,

2010.

SALGADO, A.A.R.; BUENO, G.T.; DINIZ, A. D.; MARENT, B. R. Long-Term Geomorphological Evolution of the Brazilian Territory. In: VIEIRA B.C.; SALGADO A.A.R.; SANTOS. L.J.C. **Landscapes and Landforms of Brazil**. London: Springer, p. 19-31, 2015.

SALAZAR, C. A. **Anisotropia e susceptibilidade magnética dos plútons Ribeirão Branco, Sguário e Capão Bonito e implicações tectônicas para a Faixa Ribeira (Domínio Apiaí, SP)**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2010.

SANEMATSU, K. et al. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. **Mineralium Deposita**, v. 48, n. 4, p. 437–451, 2013.

SANEMATSU, K. et al. Fractionation of rare-earth elements during magmatic differentiation and weathering of calc-alkaline granites in southern Myanmar. **Mineralogical Magazine**, v. 80, n. 1, p. 77–102, 2016.

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**, v. 111, p. 14–30, 2015.

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.

SILVA, R. B.; PRESSINOTTI, P. C. Proposição de um modelo de exploração para mineralizações de estanho e tungstênio em granitóides do Estado de São Paulo. **Revista do Instituto Geológico**, v. 12, p.55-66, 1991.

SIMS, Z. C. et al. Cerium-Based, Intermetallic-Strengthened Aluminum Casting Alloy: High-Volume Co-product Development. **Jom**, v. 68, n. 7, p. 1940–1947, 2016.

SMIRNOV, V.I. **Geologia de yacimientos minerales**. Edición Española. Ed. Mir Moscow, 654 p., 1983.

SOMASUNDARAN, P., MALTESH, C. Hydrocarbon and alcohol effects on sulfonate adsorption on alumina. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 112, p. 55-62, 1996.

TARDY, Y. et al. Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. **Geoderma**, v. 10, n. 4, p. 271–284, 1973.

TOLEDO, M. C. M. et al. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I alkaline-carbonatitic complex, Goiás, Brazil. **Canadian Mineralogist**, v. 42, n. 4, p. 1139–1158, 2004.

- TRESCASES, J.-J. Weathering and geochemical behaviour of the elements of ultramafic rocks in New Caledonia. **Bureau of Mineral Resources, Geology and Geophysics, Canberra**, v. 141, p. 149–161, 1973.
- TSE, P. **China's rare-earth industry**. United States Geological Survey Open-File Report 2011–1042. 11 p. 2011 Visitado em: 06/05/2017. <https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/of2011-1042.pdf>
- ULBRICH, H. H. G. J. et al. Levantamentos gamaespectrométricos em granitos diferenciados. I: Revisão da metodologia e do comportamento geoquímico dos elementos K, Th e U. **Geologia USP - Serie Científica**, v. 9, n. 1, p. 33–53, 2009.
- USDE. **Critical Materials Strategy**. United States Department of Energy, 2011. Relatório. Visitado em: 08/05/2017 <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/12/f34/2011%20Critical%20Materials%20Strategy%20Report.pdf>
- USGS. **Rare Earth Elements** – Critical resources for high technology. United States Geological Survey, 2002. Relatório. Visitado em: 08/05/2017 <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>
- VLACH; S. R. F; JANASI, V. A.; VASCONCELLOS, A. C. B. C. The Itu Belt: associated calc-alkaline and aluminous A-type late Brasiliano granitoids in the States of São Paulo and Paraná, southern Brazil. In: **XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia**, Natal, RN, Brasil 4: 1700-1711, 1990,
- WAN, Y.X.; LIU, C.Q. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin. **Colloids and Surfaces**, v. 290, p. 112–117, 2006.
- WANG, L. et al. Petrological and geochemical characteristics of Zhaibei granites in Nanling region, Southeast China: Implications for REE mineralization. **Ore Geology Reviews**, v. 64, p. 569–582, 2015.
- 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. et al. O magmatismo alcalino potássico Piracaia, SP (SE Brasil): Aspectos composicionais e evolutivos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 27, n. 1, p. 53–66, 1997.
- 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.
- WIELAND, E. AND STUMM, W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 56, p. 3339-3355, 1992.

WILFORD; BIERWIRTH; CRAIG. **Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/relief mapping and applied geomorphology** AGSO **Journal of Australian Geology and Geophysics**, 1997.

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.

XIAO, Y. et al. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 5, p. 543-548, 2016.

XU, C. et al. Origin of heavy rare earth mineralization in South China. **Nat Commun**, v. 8, 2017.

## **8 PROSPECÇÃO MINERAL DE CORPOS ÍGNEOS POTENCIAIS AO ENRIQUECIMENTO DE ETR DO TIPO IAC.**

**Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para concentrações de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil).**

Geochemical and gamma-spectrometry data on the evaluation of the potential of brasileiro igneous bodies for REE ion-adsorption clay concentration (Apiai-Guaxupé Terrain, Minas Gerais and São Paulo states, Brazil).

**Potencialidade para concentrações exógenas de ETR.**

**Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR<sup>1</sup>, George Luiz LUVIZOTTO<sup>2</sup>, Antonio Misson GODOY<sup>2</sup>.**

(1) Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – IGCE – UNESP – Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP), Brasil. Rua José Felício Castellano, 2491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro – SP. [rdt.ilio@gmail.com](mailto:rdt.ilio@gmail.com)

(2) Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Av. 24A, 15151-Bela Vista, CEP. 13 506- 900-Rio Claro (SP), Brasil. [georgell@rc.unesp.br](mailto:georgell@rc.unesp.br); [mgodoy@rc.unesp.br](mailto:mgodoy@rc.unesp.br)

O referido trabalho (Apêndice A), com aplicação de dados geoquímicos compilados em literatura para prospecção de corpos potenciais ao enriquecimento de ETR do tipo *ion-adsorption clay* teve sua submissão aprovada pela Revista Série Científica (USP). Após revisões, o artigo foi publicado, em outubro de 2018 (Figura 8.1), identificado como: FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; GODOY, A. M. Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para gerar concentrações de elementos terras raras do tipo *ion adsorption clay* (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil). **Série Científica**, v. 18, n. 3, pag. 59-74, 2018.

**Figura 8.1** - Cabeçalho do artigo publicado na Revista Série Científica e disposto no Apêndice A.

**Geologia**  
Série Científica USP

DOI: 10.11606/issn.2316-9095.v18-140459

Revista do Instituto de Geociências - USP

Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 18, n. 3, p. 59-74, Setembro 2018

**Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para gerar concentrações de elementos terras raras do tipo *ion adsorption clay* (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil)**

*Geochemical and gamma-spectrometry data on the evaluation of the potential of brasiliano igneous bodies to generate for rare earth elements ion adsorption clay concentration (Apiai-Guaxupé Terrain, Minas Gerais and São Paulo states, Brazil)*

Ilio Rodarte Faria Júnior<sup>1</sup>, George Luiz Luvizzoto<sup>2</sup>, Antonio Misson Godoy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Rua José Felício Castellano, 2.491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro, SP, BR (rdt.ilio@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Rio Claro, SP, BR (georgell@rc.unesp.br; mgodoy@rc.unesp.br)

Recebido em 8 de novembro de 2017; aceito em 19 de julho de 2018.

Em decorrência da publicação do trabalho, o mesmo foi inserido como Apêndice A, mantendo a formatação aplicada ao artigo publicado.

## **9 ENRIQUECIMENTO DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DO GRANITO SÃO FRANCISCO.**

**Enriquecimento de ETR com características tipo *ion-adsorption clay* em perfis de intemperismo do Granito São Francisco (São Paulo, Brasil).**

**Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR<sup>1</sup>, George Luiz LUVIZOTTO<sup>2</sup>, Vania ROSOLEN<sup>2</sup>.**

(1) Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – IGCE – UNESP – Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP), Brasil. Rua José Felício Castellano, 2491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro – SP. E-mail: [rdt.ilio@gmail.com](mailto:rdt.ilio@gmail.com)

(2) Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Av. 24A, 1515-Bela Vista, CEP. 13 506- 900-Rio Claro (SP), Brasil. E-mails: [georgell@rc.unesp.br](mailto:georgell@rc.unesp.br); [vrosolen@rc.unesp.br](mailto:vrosolen@rc.unesp.br)

## Resumo.

O enriquecimento de elementos terras raras e ítrio (ETR) em perfis de intemperismo de granitos representa um importante modelo de depósitos minerais desses elementos. O Granito São Francisco, batólito cálcio-alcálico, é composto por sienogranitos variando de metaluminosos a peraluminosos e apresenta, em grande parte de sua extensão, um espesso perfil de intemperismo com horizontes pedogenético e saprolítico. Duas fácies graníticas desse granito, uma com textura rapakivi e outra equigranular, e seus respectivos horizontes de intemperismo, foram alvos de caracterização de densidade, química e mineralógica para avaliar a potencialidade de mobilidade e concentração de ETR por ação exógena. Ambas as rochas apresentaram minerais portadores de ETR susceptíveis ao intemperismo, enquanto o balanço de massa indicou a mobilidade dos ETR ao longo dos dois perfis estudados. Os horizontes que compõem os perfis de intemperismo avaliados são compostos por argilominerais neoformados e apresentaram distintos graus de intemperismo (*Chemical Index of Alteration* – CIA). O perfil com maiores valores de CIA, valores anômalos positivos de Ce/Ce\* e menores valores de pH exibiu constante lixiviação dos ETR, enquanto aquele com condições opostas mostrou enriquecimento desses elementos no saprolito. No perfil enriquecido, o teor de ETR na rocha é de 683,93 ppm, o qual aumenta para 907,21 ppm no saprolito, seguido de redução de teores no solo, onde são inferiores aos da rocha. Ao longo dos perfis, a diferenciação entre os elementos terras raras leves e pesados também apresentou distinções, sugerindo variações na capacidade de mobilidade e retenção desses elementos no ambiente exógeno. A liberação dos ETR e sua mobilidade estão fortemente relacionadas com o processo fundamental do intemperismo tropical que forma saprolito rico em argilominerais neoformados. As características de mobilidade, enriquecimento, acumulação e diferenciação dos ETR, assim como a presença de caulinitas neoformadas no perfil de intemperismo são compatíveis com o enriquecimento exógeno desses metais do tipo *ion-adsorption clay* (IAC)

**Palavras-chave:** Elementos terras raras; Ítrio; Adsorção; Argilas neoformadas; Concentração laterítica.

### 9.1 Introdução.

A indústria moderna e os avanços tecnológicos, como a produção de energia limpa, são cada vez mais dependentes dos elementos terras raras (lantânídeos e o ítrio) (MASSARI; RUBERTI, 2013). A China detém alta concentração de reservas desses elementos, revelando um ponto crítico à cadeia produtiva, que esse país impõe restrições à sua comercialização. Esta política comercial chinesa gerou um *boom* mundial de prospecção dos ETR, em especial

do subgrupo de elementos terras raras pesados (ETRP – Eu a Lu e Y), mais raros que os leves (ETRL – La a Sm) (PAULICK; MACHACEK, 2017). Nessa situação, os depósitos do tipo *ion-adsorption clay* (IAC) são aqueles com maior potencialidade para obtenção desses ETRP ((PAULICK; MACHACEK, 2017).

Os conteúdos de ETR em rochas, assim como suas variações, são influenciados por distintos processos geológicos (HENDERSON, 1984; LINNEN et al., 2014) e pedológicos (NESBITT, 1979). Mesmo sendo comuns na crosta terrestre, poucos minerais mostram importância econômica para exploração dos ETR (LINNEN et al., 2014), dentre os quais se destaca o modelo tipo (IAC), originado pelo intemperismo de corpos graníticos portadores de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo (SANEMATSU; WATANABE, 2017).

As concentrações de ETR do tipo IAC são resultantes da mobilização e adsorção desses metais por argilominerais neoformados no perfil de intemperismo, o que evidencia a mobilidade e capacidade de retenção desses metais no perfil laterítico (BAO; ZHAO, 2008; HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; SANEMATSU; WATANABE, 2016; WATANABE et al., 2017). Portanto, os estudos desse modelo tipo IAC devem se embasar nos minerais portadores de ETR nos granitos e nas características dos processos intempéricos atuantes. Nessa avaliação busca-se, então, avaliar os indicativos de movimentação e enriquecimento desses elementos no meio intempérico, considerando, ainda, que esse modelo gera depósitos com conteúdo total de ETR inferior a 2000 ppm (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Apesar de larga granitogênese e incidência de processos intempéricos, no Brasil pouco se avançou no estudo do comportamento e na prospecção e pesquisa mineral de ETR em produtos de intemperismo de granitos. O Granito São Francisco, aqui avaliado, apresenta características propícias à avaliação do modelo de concentração de ETR do tipo IAC (FARIA JÚNIOR; LUVIZOTTO; GODOY, 2018). O presente estudo apresenta os primeiros resultados com enriquecimento desses metais por ação intempérica nesse granito. Para isso, foram identificados os principais minerais originais de ETR na rocha e a variação de conteúdo e mobilidade de massa desses metais ao longo de dois perfis de intemperismo, resultando em acumulação desses metais no horizonte saprolítico. Estes resultados poderão contribuir para avaliações futuras de concentração exógena desses elementos nesse corpo granítico e mesmo para comparação com pesquisas em outros corpos na região.

## 9.2 Materiais e métodos.

### 9.2.1 Aspectos geológicos e geomorfológicos.

O Domínio Apiaí-São Roque (CAMPOS NETO, 2000; JANASI et al., 2009), que abriga o Granito São Francisco, se localiza 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 metavulcanossedimentar acompanhada de rochas carbonáticas (TASSINARI; CAMPOS NETO, 1988) e de intrusões de granitos cálcio-alcálicos de médio a alto potássio, entre sin- e tardi-colisionais no Neoproterozoico (HACKSPACHER et al., 2000; PRAZERES FILHO et al., 2003).

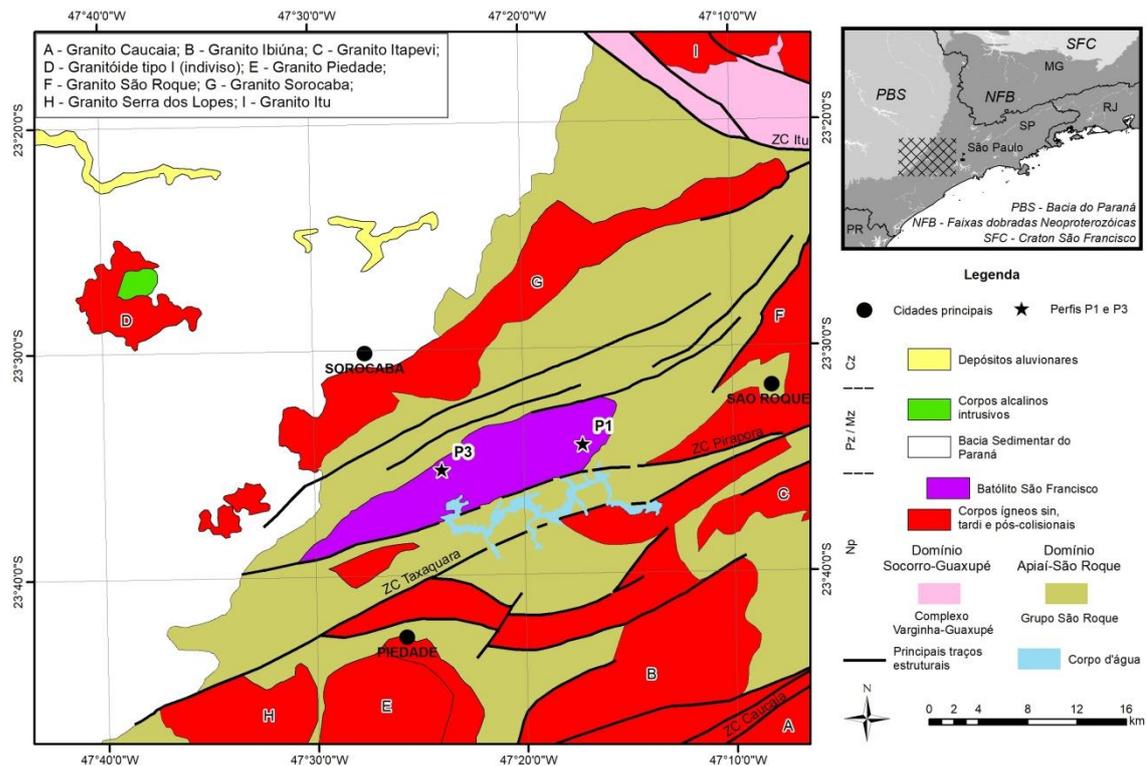
O Granito São Francisco (Figura 9.1) é representante da Província Rapakivi Itu, que margeia a borda sudeste da Bacia do Paraná no estado de São Paulo (WERNICK, 2000). O *emplacement* desse granito é controlado por estruturas antiformais e de cisalhamento em zonas de componente transtrativa, o que lhe confere aspecto alongado na direção NE-SW (GODOY, 1989; GODOY et al., 2010). Exibe fácies magmáticas representantes da evolução do seu magmatismo em decorrência das movimentações tardi-tectônicas, marcadas por enriquecimento gradual em sílica, composto, em menor parte, por monzogranitos e, majoritariamente, por sienogranitos, com feições rapakivi ou não, com titanita e allanita, com a biotita como o mineral máfico predominante (GODOY et al., 2010).

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 acrescionárias, mais diferenciadas, os quais podem, em modelos gráficos, apresentarem aspectos pós-orogênicos (GODOY, 1989; WERNICK, 2000). São descritos processos de alteração hidrotermal (greisenização) com ocorrências metálicas de wolframita, cassiterita, galena, pirita e calcopirita (GODOY, 1989). Datações (Th/U)-Pb em microsonda eletrônica indica idade de cristalização de  $615 \pm 16$  Ma (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 e alongadas que seguem a estruturação geológica. Os topos e encostas são convexos e os vales mostram larguras reduzidas e

entremeados por esparsas cristas mais elevadas (ROSS; MOROZ, 1997). Na região predomina clima úmido, com condições que favorecem a alteração intemperica das rochas, com formação de saprolitos argilosos e pedogênese, direcionados a formação de solos evoluídos (BRASIL, 1983).

**Figura 9.1** - Mapa geológico das imediações do Granito São Francisco e localização dos perfis de intemperismo estudados.



### 9.2.2 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 ( $23^{\circ}35'21.67''S/47^{\circ}23'55.52''O$ ) – oriundos de distintas fácies magmáticas do Granito São Francisco. A descrição e delimitação dos conjuntos de horizontes foram feitas seguindo a proposta de Wu, Huang e Guo (1990) para o modelo de concentração 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 e cores. Inicialmente, a divisão apresenta o conjunto “A” para se referir aos horizontes pedogenéticos. 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).

Em cada perfil foram coletadas amostras (Tabela 9.1) representativas de todos os horizontes citados, com o horizonte B subdividido na metade superior (B1) e inferior (B2). Em cada horizonte foram extraídas duas amostras, uma deformada, utilizada para

caracterização química e mineralógica, e uma indeformada, para caracterização física, o mesmo se aplica a amostras de rocha. As profundidades das coletas nos horizontes foram medidas a partir do contato do horizonte pedogenético (A) com o saprolito (B).

### 9.2.3 Métodos analíticos e caracterizações das amostras.

A caracterização mineralógica do granito foi feita com seções delgadas polidas, confeccionadas no Laboratório de Laminação da UNESP – Rio Claro. As seções foram descritas em microscópio óptico petrográfico (Zeiss Axioskop A1) e em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), marca JEOL, modelo JSM 6010 LA, acoplado a um detector de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), ambos no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) da UNESP – Rio Claro. O MEV/EDS foi aplicado em análises qualitativas e quantitativas das fases minerais portadoras de ETR na rocha e suas relações com os demais minerais.

**Tabela 9.1** - 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	-

A caracterização mineralógica das amostras dos horizontes de intemperismo foi realizada por difratometria de raios X com o equipamento PANalytical EMPYREAN do DPM da UNESP – Rio Claro.

A composição química total das amostras de rocha e dos horizontes de intemperismo foi obtida pelo Laboratório SGS GEOSOL, onde também foram determinados os valores de pH das amostras dos horizontes de intemperismo. As amostras fundidas com metaborato de lítio foram avaliadas por ICP-AES para obtenção dos elementos maiores (ICP95A) e por ICP-MS para parte dos elementos menores e ETR (IMS95A). Outros elementos menores foram obtidos por ICP-AES após digestão das amostras em água régia (ICP14B). O pH foi obtido em pHmetro através de uma pasta composta pela amostra moída em granulometria inferior a 200 mesh e água deionizada.

O tratamento dos resultados químicos de ETR foi feito com base na normalização pelo condrito de Sun e McDonough (1989). Para avaliar o grau de intemperismo aplicou-se o CIA (*Chemical Index of Alteration*) de Nesbitt e Young (1982), enquanto o cério anômalo (Ce/Ce\*), ferramenta auxiliar no entendimento da movimentação dos ETR em condições de superfície, se baseou em Lawrence et al. (2006).

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. Esses dados, por sua vez, alimentaram os cálculos do balanço de transferência de massa ao longo dos perfis de intemperismo.

O fator de enriquecimento nos horizontes de intemperismo foi calculado pela fórmula descrita por Nesbitt (1979). A avaliação do balanço de massa e os cálculos de transporte geoquímico foram feitos com base em Chadwick, Brimhall e Hendricks (1990). As normalizações utilizaram o  $Al_2O_3$  como elemento imóvel (CHADWICK; BRIMHALL; HENDRICKS, 1990; MURAKAMI; ISHIHARA, 2008). A distinção do comportamento geoquímico do Ce em superfície, com mudança do estado de oxidação e fixação junto aos óxidos de Fe e Mn, exigiu um tratamento a parte para esse elemento. Para alimentar a equação integral 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 do *Strain Factor* das amostras B1 e B2 de cada perfil, enquanto os horizontes A e C tiveram valores próprios para o *Strain Factor*.

### **9.3 Resultados.**

#### 9.3.1 Geologia local.

No domínio do Granito São Francisco é marcante a presença de aspectos indicativos do processo intempérico atuantes sobre o maciço. Observa-se, na porção central do corpo, a formação de um platô com topo aplanado por volta da cota de 950 m. Nesse platô as cotas podem variar entre 920 e 1000 m e se estendem na direção NE-SW, a mesma orientação do corpo granítico. Nesse domínio se preservou um perfil de intemperismo composto por 2 conjuntos de horizontes (pedogenético e saprolítico), os quais são expostos em segmentos de meia encosta, enquanto a rocha não intemperizada é encontrada nos locais de maior dissecação do relevo, que marca a rede de drenagem atual, com menores cotas por volta de 630 m de altitude.

Os perfis de intemperismo descritos são oriundos de diferentes fácies magmáticas. O perfil de intemperismo P1 foi descrito na fácies de sienogranito porfiróide rapakivi róseo, enquanto o P3 foi identificado na fácies de sienogranito equigranular grosso róseo.

### 9.3.1.1 *Fácies graníticas.*

A fácies granítica rapakivi (Figura 9.2) tem coloração rósea, o que reflete a predominância de feldspatos K (FK). É composto, majoritariamente, por megacristais (até 5 cm), ovalados e subhedrais de FK, por vezes manteados por plagioclásio, de cor branca (textura rapakivi), o que compõe uma rocha isotrópica. Os interstícios desses megacristais são preenchidos por quartzo, FK e plagioclásio, todos esses anhedrais, e menor presença de minerais máficos, com destaque para a biotita.

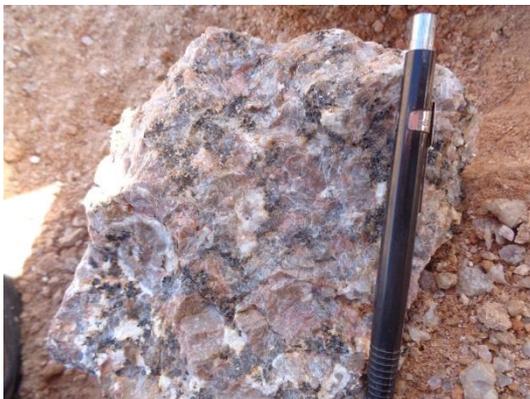
Na fácies granítica equigranular (Figura 9.3) também predomina o FK e coloração rósea. A rocha é isotrópica, composta, essencialmente, por cristais anhedrais a subhedrais de FK e quartzo, com menor contribuição de biotita. Os cristais de FK atingem até 2 cm, no entanto, prevalecem aqueles com 1 cm, enquanto o quartzo mostra tamanho máximo de 0,5 cm e ocupa, junto com a biotita, interstícios entre os cristais de FK.

### 9.3.1.2 *Perfis de intemperismo.*

Os perfis P1 e P3 (Figura 9.4) apresentam, respectivamente, espessuras de horizontes A de 2,0 e 1,8 m, B de 4,3 e 2,8 m e C de 1,5 m em ambos os perfis, com espessuras totais de 7,8 m para o P1 e de 6,1 m para o P3. Ainda que as fácies graníticas sejam distintas, os aspectos gerais dos horizontes de intemperismo são similares. Assim, a distinção entre os horizontes, mesmo dentro do saprolito, se dá pelo discernimento da petrografia granítica e pela relação de minerais preservados e neoformados.

**Figura 9.2** - sienogranito porfiróide

rapakivi róseo descrito no perfil P1. Observam-se grandes cristais de FK, róseos, por vezes manteados por plagioclásio, em cor branca.

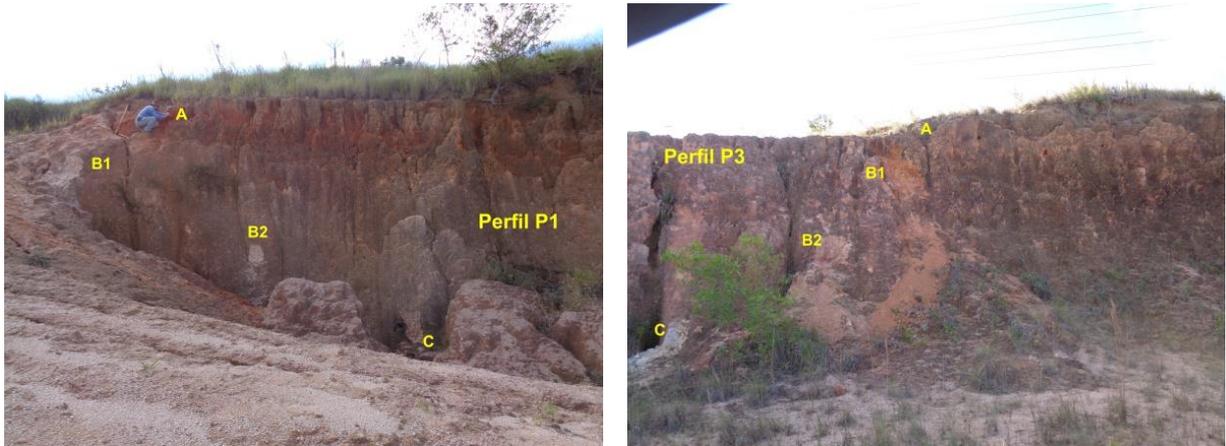


**Figura 9.3** - Granito equigranular grosso

e de coloração rósea, presente no perfil P3. Observa-se a prevalência dos cristais de FK, com coloração rósea.



**Figura 9.4** - Perfis estudados e destaque para a distribuição dos locais de amostragem dos horizontes.

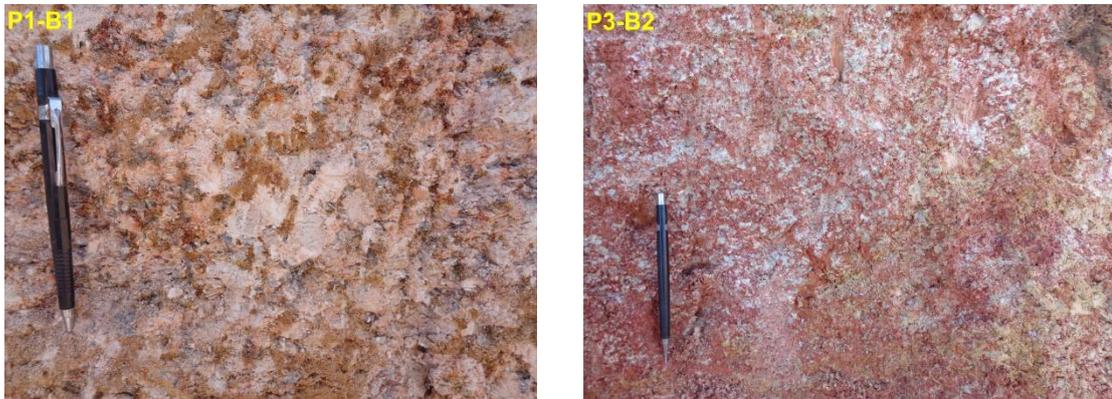


O horizonte A é argiloso e apresenta exemplares ocre e vermelho, composto por argilas e quartzo, onde esse último é o único mineral do granito preservado do intemperismo. O contato desse horizonte com o saprolítico é ondulado, marcado pela preservação das estruturas originais do granito no horizonte B. No P3, o contato dos horizontes A e B apresenta uma camada (espessura inferior a 5cm) de concreção ferruginosa vermelha a vermelho-ocre cimentando grãos de quartzo. Essa concreção maciça pode ter se originado por ação de oscilações sazonais do nível freático no local.

O horizonte B (Figura 9.5) apresenta a petrografia do granito preservada e colorações entre esbranquiçado e róseo. No seu topo a frente pedogenética avança em planos de junta, o que não chega a afetar a preservação das estruturas herdadas da rocha. Na sua metade superior é marcante a presença de argilas e pequenos pontos vermelhos de minerais ferruginosos. No perfil P1 esse horizonte conserva resquícios de FK onde havia megacristais desse mineral. Na metade inferior do horizonte B (perfil P1), é possível encontrar núcleos de FK envoltos por caulinitas, enquanto no P3 isso não ocorre. Em ambos os perfis pontualmente ocorrem minerais de hábito micáceo e cor amarela, o que pode refletir alteração supergênica de micas.

O contato do horizonte B com o C é transicional, marcado, principalmente, pelo aumento da quantidade de FK preservado e também pela identificação, em sua base, do contato com a rocha. Ainda assim, no P3, observa-se abrupta a mudança de cores entre o horizonte B e C, que passa de avermelhado para esbranquiçado, enquanto no C se nota maior plasticidade das argilas. Essa mudança entre os horizontes parece refletir, também, variações próprias da composição das fácies graníticas.

**Figura 9.5** - Saprolitos nos perfis P1 e P3. Apresentam a petrotrama do granito preservada, onde é possível discernir núcleos que remetem aos cristais de FK substituídos, em grande parte, por caulinita, enquanto os demais minerais apresentam intensa alteração intempérica.



Nos dois perfis o horizonte C apresentou coloração esbranquiçada predominante. O quartzo se manteve, a exemplo dos horizontes superiores, enquanto o conteúdo de FK preservado mostra sensível aumento em relação ao horizonte B, o que resulta em um saprolito muito friável. Em pontos localizados também podem ser encontrados núcleos de cristais de biotita, de cor preta, geralmente envoltos por cristais micáceos de cor amarela. No perfil P1 foram observados esparsos *corestones* de granito preservados em meio a esse saprolito, os quais podem atingir dimensões métricas e apresentarem esfoliação esferoidal. O contato desse horizonte com a rocha é ondulado e se consuma de forma abrupta, fazendo com que, quando exposto, o granito tenha um aspecto de lajedo.

### 9.3.2 Caracterização Mineralógica.

#### 9.3.2.1 *Fácies graníticas.*

Descrições petrográficas mostram se tratar de sienogranito composto, majoritariamente, por FK, quartzo, plagioclásio e biotita (GODOY, 1989). Minerais acessórios ou produtos de alteração são encontrados nas duas fácies graníticas, representados por muscovita, clorita, zircão, titanita, apatita, allanita, monazita e fluorita. Como produtos de alteração hidrotermal, os feldspatos se apresentam sericitizados, enquanto a biotita comumente se encontra cloritizada. Titanita e allanita também apresentam aspectos indicativos de alteração, onde se preserva o hábito desses minerais, porém, com grande parte de suas propriedades óticas obliteradas em microscopia de luz transmitida. Um detalhamento petrográfico dessas fácies graníticas pode ser encontrado em Godoy (1989). Aqui, ao se tratar do potencial de enriquecimento de ETR em saprolitos (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016),

destaca-se a presença de allanita e titanita com indicativos de processos de alteração hidrotermal e, oriunda dessa fase de alteração, a presença de fluorita (GODOY, 1989).

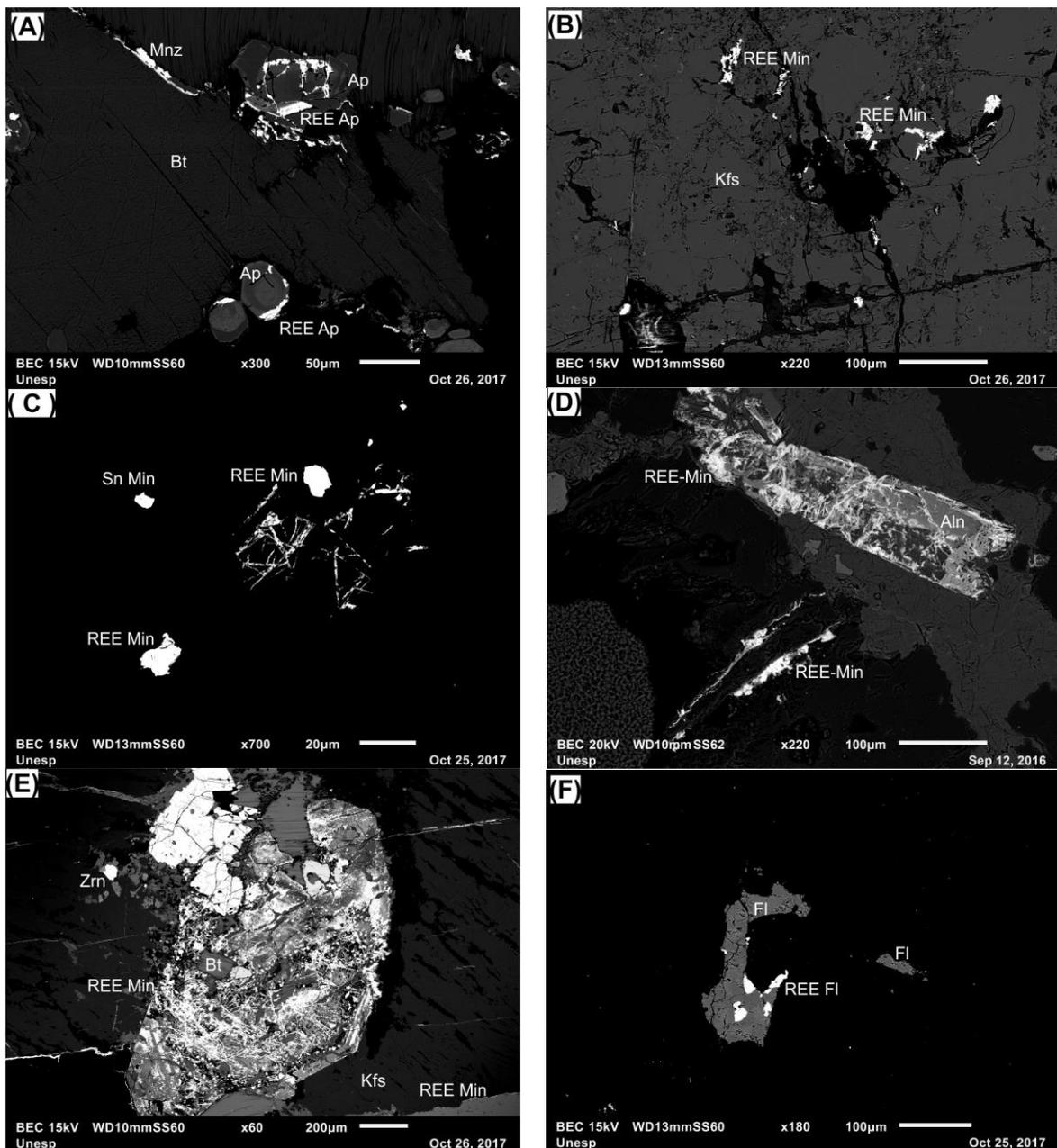
A caracterização petrográfica realizada em MEV-EDS indicou que os minerais com maior conteúdo de ETR na rocha podem ser divididos em dois tipos: minerais acessórios e de alteração (WATANABE et al., 2017). Minerais formadores de rocha também portam ETR (BEA, 1996), no entanto, em proporções não identificáveis em MEV-EDS.

Os minerais acessórios identificados como portadores de ETR são apatita, zircão, allanita, titanita e, por vezes, monazita. Apresentam cristais que variam de anhedrais a euhedrais, geralmente contem zoneamento com porções enriquecidas em ETR, resultado do processo de cristalização fracionada (Figura 9.6A). Essas características, somadas de suas relações de contato com outros minerais, indicam representar minerais formados durante a cristalização magmática. Segundo Godoy (1989), a origem desses minerais acessórios remete à fase inicial da cristalização. Por sua vez, são minerais resistentes ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008).

Os minerais de alteração (segundo tipo) geralmente apresentam pequena área superficial e ampla variação química, o que impede de definir suas composições, assim como indicar os minerais que compõem, motivo pelo qual se aplicou a denominação genérica de minerais fluorcarbonáticos. São observados nos interstícios pré-existentes na rocha (clivagens, juntas e contatos) (Figura 9.6B e C), ou em uma associação íntima com determinados minerais, como allanita e titanita (Figura 9.6D e E). Dessa forma, são encontrados, majoritariamente, nas massas de minerais que envolvem os cristais de FK de maior porte nos granitos.

A fluorita, também produto de alteração, pode ser identificada em petrografia de luz transmitida, onde forma agregados ou pequenos cristais anhedrais isolados que ocupam espaços pré-existentes na rocha. No MEV-EDS as análises indicam que esse mineral comumente abriga ETR e também pode mostrar zoneamento com regiões de maior enriquecimento desses elementos (Figura 9.6F). A fluorita foi distinguida dos minerais fluorcarbonáticos por apresentar cristais melhor formados, as exemplo do que se observa em comparação na figura 9.6.

**Figura 9.6** - Imagens de elétrons retroespalhados das rochas geradoras dos dois perfis de intemperismo estudados. (A) Fluorapatitas com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P3). (B) Fluorcarbonatos de ETR em planos em cristal de FK (P1). (C) Fluorcarbonatos 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 – minerais de ETR; REE Ap – apatita enriquecida em ETR; REE Fl – fluorita enriquecida em ETR ; Fl-Ap – fluorapatita; Kfs – feldspato potássico; Sn Min – mineral de estanho; Bt – biotita; Zrn – zircão; Aln - allanita).



A análise por EDS indicou que os minerais de alteração apresentam La, Ce, C, P e F, o que sugere se tratar de fosfatos portadores de ETR, fluorita e fluorcarbonatos enriquecidos nesses elementos, com destaque para os dois últimos minerais, os quais são pouco resistentes ao intemperismo e interessantes ao modelo tipo IAC aqui tratado (BAO; ZHAO, 2008). As características desses minerais de ETR são compatíveis com a formação em fase tardi- a pós-magmática, originados por alteração hidrotermal de minerais pré-existentes, em especial de allanita e titanita (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; WATANABE et al., 2017), ou cristalização a partir desses fluidos, como descrito por Pirajno (2009) para o processo de greisenização. A associação desses minerais de alteração com os acessórios é identificada apenas por petrografia utilizando imagens de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons*), o que se deve às pequenas dimensões dos primeiros e obliteração das propriedades óticas dos segundos, o que dificulta a distinção de ambos em microscopia de luz transmitida. Esse processo de alteração, além de gerar minerais interessantes ao modelo tipo IAC, potencialmente contribui para o incremento do conteúdo de ETRP e Y (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Nas descrições com imagens de elétrons retroespalhados no MEV-EDS, se observou que a rocha do perfil P1 mostra maior presença de minerais de alteração, cuja composição remete à (fluor)carbonatos de ETR, enquanto minerais como apatita enriquecida em ETR ocorrem em menor quantidade. Também, se observaram repetidos cristais de allanita e titanita com evidências de alteração hidrotermal, o que resulta em minerais de ETR sem hábito cristalino. Já na rocha do P3 os fosfatos de ETR se mostraram mais presentes do que no P1, com exemplares desde anhedrais até euhedrais e menor presença de fluorcarbonatos de ETR. No entanto, na rocha do perfil P3 a fluorita, que pode exibir zoneamentos com enriquecimento em ETR, é mineral com presença constante.

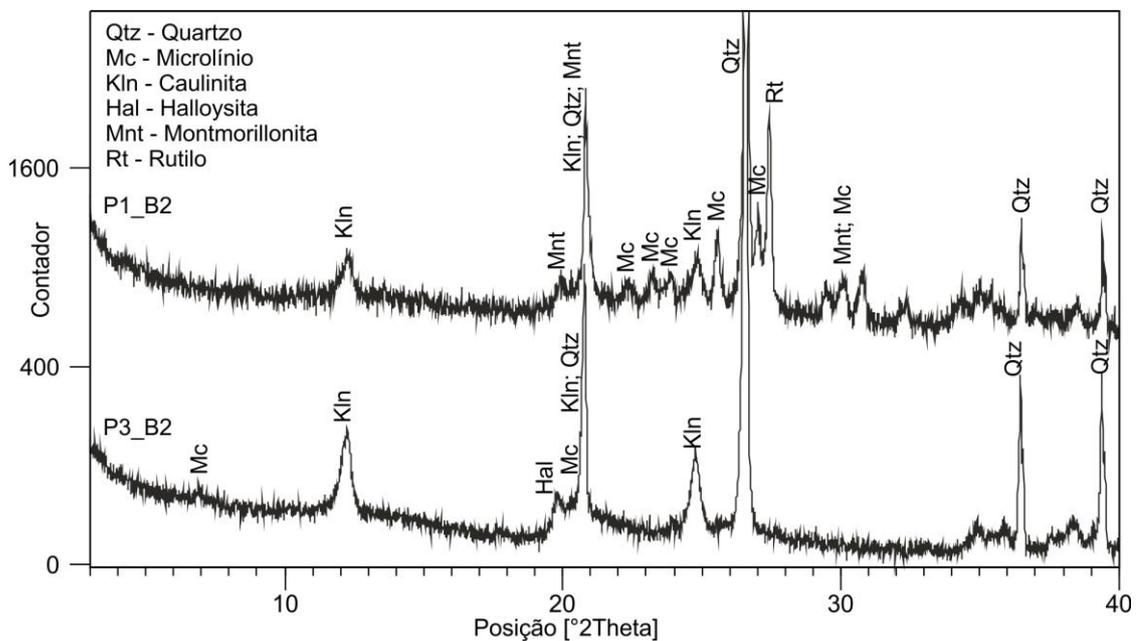
#### 9.3.2.2 Perfis de intemperismo.

A caracterização por difratometria de raios X mostrou a presença de argilominerais neoformados por alteração intempérica nos dois perfis avaliados (Figura 9.7). A caulinita (pico de 7 Å) foi reconhecida nos saprolitos de ambos os perfis e também na amostra de solo do P3. A halloysita foi identificada pela quebra do pico de 7 Å após aquecimento das amostras do saprolito do perfil P3. As amostras B2 e C do P1, então porção média a inferior do saprolito, apontaram a presença de montmorillonita (argila 2:1 – com pico discreto em 17,5 Å), enquanto no P3 foi identificada gibbsita (pico de 4,8 Å) na amostra de solo.

No perfil P1 se observou a presença de microclínio (FK) preservado no saprolito, cuja quantidade aumenta do topo para a base, enquanto no perfil P3, apesar de não ter sido

observado em descrições de campo, os difratogramas apontaram a presença desse mineral no horizonte C. As descrições de campo associadas com a presença de montmorillonita unicamente no P1, e de gibbsita no topo do P3, sugerem maior grau de intemperismo e melhores condições de drenagem nesse segundo perfil. O tamanho dos megacristais de FK do granito no perfil P1 também pode ter colaborado com a maior preservação de núcleos desse mineral, enquanto que a textura equigranular do granito do perfil P3 contribuiria para uma alteração intempérica mais homogênea. O quartzo, que é resistente ao intemperismo, se preservou e foi identificado por toda extensão de ambos os perfis de intemperismo.

**Figura 9.7** - Difratogramas de raios X das porções intermediárias dos saprolitos dos perfis de intemperismo estudados.



### 9.3.3 Resultados químicos, balanço e fluxo de massa.

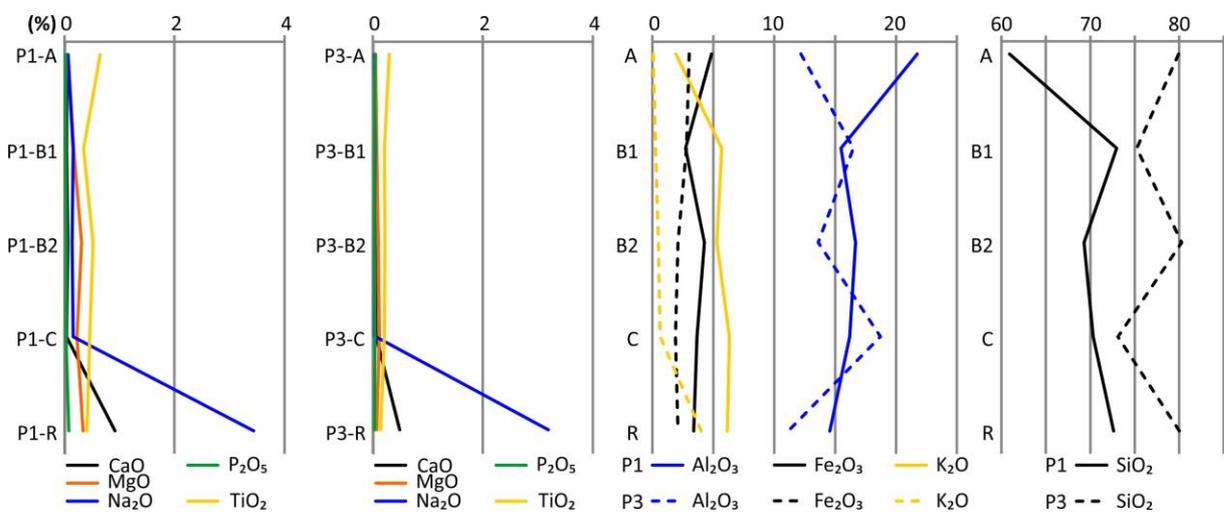
Os resultados químicos (Tabela 9.2) mostraram variações nas composições químicas dessas fácies graníticas avaliadas. Ainda assim, ambas tiveram graus de diferenciação magmática, conteúdo de ETR superiores a 300 ppm e de  $P_2O_5$  inferiores a 0,1%, compatíveis com os granitos geradores de concentrações do tipo IAC de ETR (SANEMATSU; WATANABE, 2016). As relações  $Y/Ho$ , potencial indicativo da presença de minerais de alteração (BAU; DULSKI, 1995), estiveram no intervalo entre 25 e 50, o que corrobora a observação de alteração hidrotermal da rocha. Os valores de  $La_N/Yb_N$  indicaram fracionamento dos ETR com enriquecimento dos ETRL na rocha do perfil P1 (13,59), enquanto no P3 esse fracionamento é menos pronunciado (3,02). O ASI, entre 1,38 e 1,45, apontou rochas peraluminosas em ambos os perfis.

**Tabela 9.2 - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e granitos avaliados.**

Perfil Am.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ba	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Zn	Zr	LOI	Sum	Sn	CIA (NESBITT; YOUNG, 1982)	ASI		
	%	ppm	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	pH			Dens. (gr/cm <sup>3</sup> )	
P1-A	21,75	199	0,05	<0,01	4,86	1,93	0,07	0,06	0,05	0,03	60,9	0,65	65	748	8,5	98,88	8	5,40	1,409	90,52	
P1-B1	15,49	507	0,04	<0,01	2,72	5,68	0,17	0,16	0,05	0,02	73	0,35	57	355	3,36	101	5,1	5,82	1,445	70,49	
P1-B2	16,67	579	0,06	<0,01	4,26	5,29	0,31	0,14	0,08	0,04	69,3	0,52	89	531	3,9	100,57	8,5	6,28	1,466	73,32	
P1-C	16,2	651	0,04	<0,01	3,66	6,32	0,23	0,16	0,06	0,03	70,3	0,46	63	455	3,36	100,85	6,7	6,19	1,522	69,30	
P1-R	14,57	706	0,92	<0,01	3,39	6,16	0,34	3,44	0,06	0,08	72,6	0,41	59	381	0,41	102,41	5,6	-	2,540	51,00	1,385
P3-A	12,21	<10	0,03	<0,01	3,03	0,08	0,03	0,01	<0,01	0,02	79,9	0,28	19	227	5,81	101,47	13,1	5,60	1,547	98,73	
P3-B1	16,51	14	0,03	<0,01	2,8	0,27	0,05	0,02	0,02	0,01	75,2	0,19	28	189	6,1	101,22	15,6	5,70	1,499	97,75	
P3-B2	13,62	13	0,02	<0,01	2,12	0,49	0,08	0,01	0,02	0,01	80,3	0,2	27	237	4,75	101,62	22,4	5,24	1,539	95,89	
P3-C	18,73	17	0,04	<0,01	1,91	0,65	0,1	0,01	0,03	0,02	73,1	0,19	32	244	6,51	101,29	20,7	5,80	1,532	95,94	
P3-R	11,17	61	0,47	<0,01	2,12	4,02	0,05	3,17	0,03	0,01	80	0,12	30	109	0,39	101,58	15	-	2,558	51,73	1,458
Perfil Am.	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Yb	Y	ΣETR (ppm)	L <sub>N</sub> /Y <sub>N</sub> (LAWRENC E et al. 2006)	C/Ce*	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm				
P1-A	46,1	8,5	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	519,7	13,83	3,17	22,250
P1-B1	33,3	5,58	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	682,4	24,81	0,86	23,953
P1-B2	30,4	8,07	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	907,2	17,58	0,47	28,005
P1-C	25	8,38	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	785	10,11	0,56	32,532
P1-R	32,1	5,82	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	683,9	13,59	1,06	27,711
P3-A	47,6	6,42	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	215,4	3,50	1,56	25,076
P3-B1	52,5	7,67	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	261,1	3,41	1,37	24,618
P3-B2	69,1	10,5	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	377,7	4,69	1,14	23,872
P3-C	68,8	11,1	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	5,50	1,12	27,332
P3-R	44,4	26,5	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	589	3,02	0,84	35,466

O perfil P1 apresentou, em comparação ao P3, menor grau de intemperismo, o que foi traduzido pelos valores mais elevados de CIA no segundo perfil (Tabela 9.2), resultantes de lixiviação mais intensa dos álcalis (CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) em relação ao alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Figura 9.8). Os valores de pH (Tabela 9.2) reforçam essa afirmação, com maior acidez no saprolito do perfil P3 em relação ao P1. No P3 o alto conteúdo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no saprolito pode, também, ter contribuído para sua maior acidez. Essas características estão em sintonia com as descrições de campo e a avaliação mineralógica dos perfis.

**Figura 9.8** - Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P1 e P3.

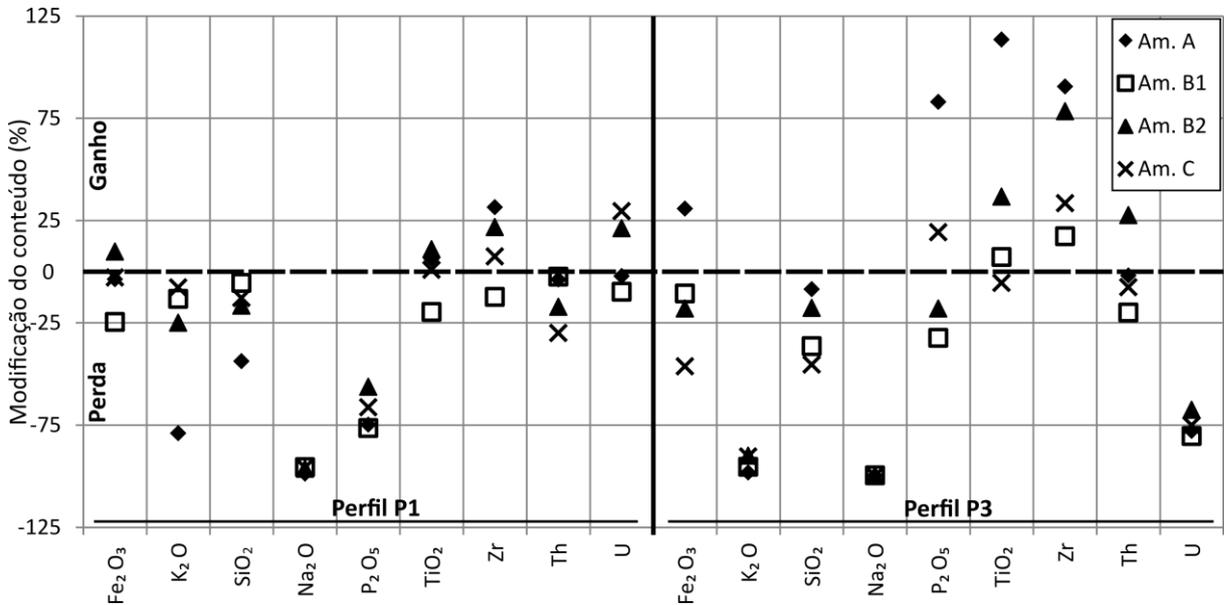


O fator de enriquecimento (Figura 9.9) mostrou maior variabilidade dos resultados ao longo do perfil P3, situação essa decorrente do maior grau de intemperismo nesse perfil, o que afeta, em maior grau, a lixiviação/concentração dos elementos químicos de acordo com seu comportamento geoquímico e mineralogias primárias. O perfil P1 apresentou menor redução de álcalis quando comparado ao P3, em especial o K<sub>2</sub>O, enquanto esse segundo perfil mostra, também, lixiviação do U, e expressivo enriquecimento TiO<sub>2</sub> e Zr, comumente presentes em titanita e zircão, resistentes ao intemperismo.

No P1, com menor grau de intemperismo, o Ce/Ce\* apresentou anomalia positiva apenas no horizonte A (Figura 9.10), o que indica oxidação menos intensa no restante do perfil (BRAUN et al., 1990). Nas amostras normalizadas pelo condrito (Figura 9.11) a variação do Ce para seus pares ao longo dos horizontes é perfeitamente compatível com a movimentação de ETR no perfil de intemperismo (SANEMATSU; WATANABE, 2016), onde há maior retenção desse elemento no horizonte mais oxidante (A) e consequente redução dos valores do Ce nos horizontes inferiores (B e C). Com o maior grau de intemperismo, o topo do perfil (P1-A e P1-B1) apresentou menor conteúdo total de ETR em relação à rocha (Figura 9.10),

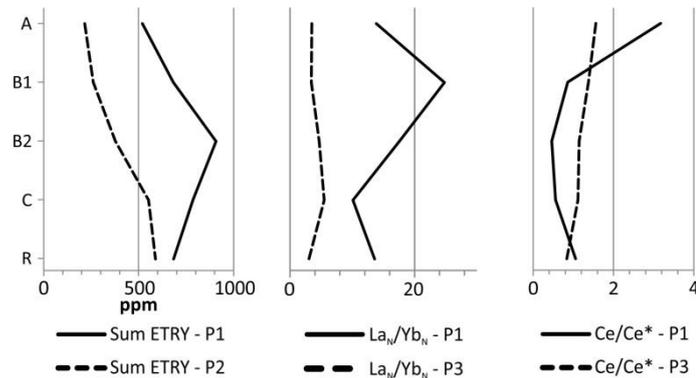
situação oposta à metade inferior do saprolito (P1-B2 e P1-C). A variação do conteúdo total foi acompanhada de oscilações na diferenciação entre os ETRL e ETRP (Figura 9.10), com maior conteúdo relativo de ETRP encontrado na base do perfil de intemperismo.

**Figura 9.9** - Fatores de enriquecimento (NESBITT, 1979) dos principais elementos analisados nos perfis estudados (normalização com base no  $Al_2O_3$ ).



O maior grau de intemperismo do P3 resultou em anomalias positivas de Ce/Ce\* em todo o perfil de alteração intempérica (Figura 9.10). Essas anomalias reduzem do topo para a base, o que, junto ao pH ácido, indica condições oxidantes ao longo do perfil (BRAUN et al., 1990). No entanto, as amostras normalizadas pelo condrito apontam apenas leve aumento do Ce em relação aos seus pares nas amostras (P3) A e B1 (Figura 9.11), o que pode ser devido à constante redução de todos ETR no perfil. Nessas condições, com intemperismo e drenagem mais efetivos, a maior parte dos ETR mostraram conteúdos inferiores à rocha em todo perfil (Figura 9.10), com exceção, apenas, dos ETRL no horizonte C (P3-C) (Figura 9.11). Deve ser destacado o paralelo entre a lixiviação do conteúdo de ETR e o CIA, onde os altos valores de CIA são acompanhados de maior lixiviação desses elementos. Nesse perfil o intemperismo foi equitativo na lixiviação de ETRL e ETRP (Figura 9.10), indicado pelo  $La_N/Yb_N$ , com leve incremento da relação apenas na base do saprolito, podendo indicar lixiviação preferencial dos ETRP e/ou maior retenção dos ETRL.

**Figura 9.10** - Variação dos valores totais de ETR,  $La_N/Yb_N$  e Ce anômalo ( $Ce/Ce^*$ ) nos horizontes dos perfis estudados.



O perfil P1 apresentou perda de todos ETR no horizonte A (Figura 9.12), seguido de enriquecimento dos ETRL, com exceção do Ce, por todo saprolito, com ápice na amostra P1-B2. Na profundidade de 6,3m (horizonte B) o ganho de ETRL (exceto Ce) é de 8,963 gr/m<sup>2</sup> (Tabela 9.3). O empobrecimento em Ce ocorre em todo perfil, com menor perda no topo (Tabela 9.3). Os ETRP mostram uma forte perda no horizonte A, de 4,856 gr/m<sup>2</sup> na profundidade de 2m, sucedido de enriquecimentos no saprolito, com o acúmulo de 4,752 gr/m<sup>2</sup> na profundidade de 7,8 m (horizonte C).

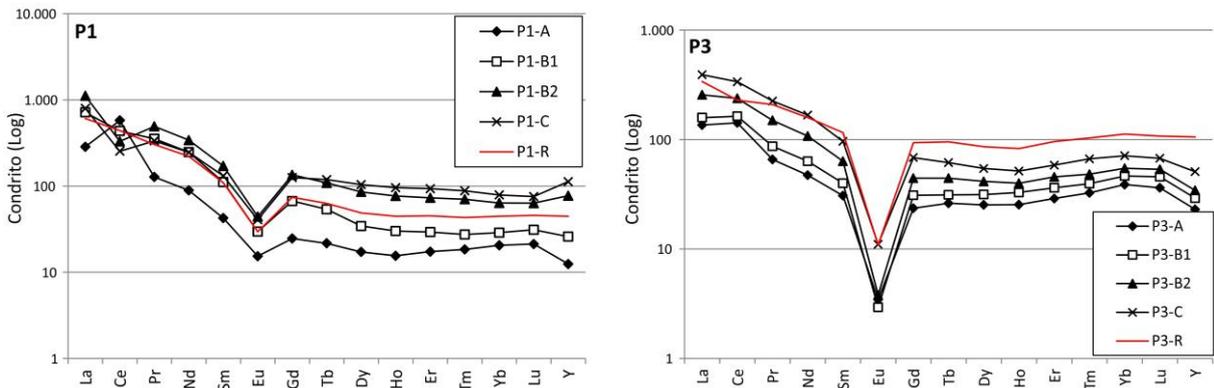
O balanço de massa (Figura 9.12) indicou que o perfil P3 teve perda de ETR em todas as amostras avaliadas, com empobrecimento mais pronunciado nas amostras P3-A e P3-B1. Diferente dessas anteriores, as amostras B2 e C apresentaram empobrecimento mais pronunciado dos ETRP em relação aos ETRL. Como exemplo (Tabela 9.3), na profundidade de 4,6m (horizonte B) houve perda de 10,776 gr/m<sup>2</sup> dos ETRP e de 7,826 gr/m<sup>2</sup> de ETRL (exceto Ce). O horizonte C também mostra empobrecimento de todos ETR, mesmo que o conteúdo total de La, Ce e Pr sejam superiores à rocha.

Nos dois perfis essas mudanças químicas ocorreram, predominantemente, em condições de expansão dos horizontes. Essa expansão é entendida como associada à lixiviação do conteúdo de parte dos elementos químicos, em especial os álcalis e a sílica, com sustentação desses produtos de intemperismo com auxílio do quartzo e argilominerais.

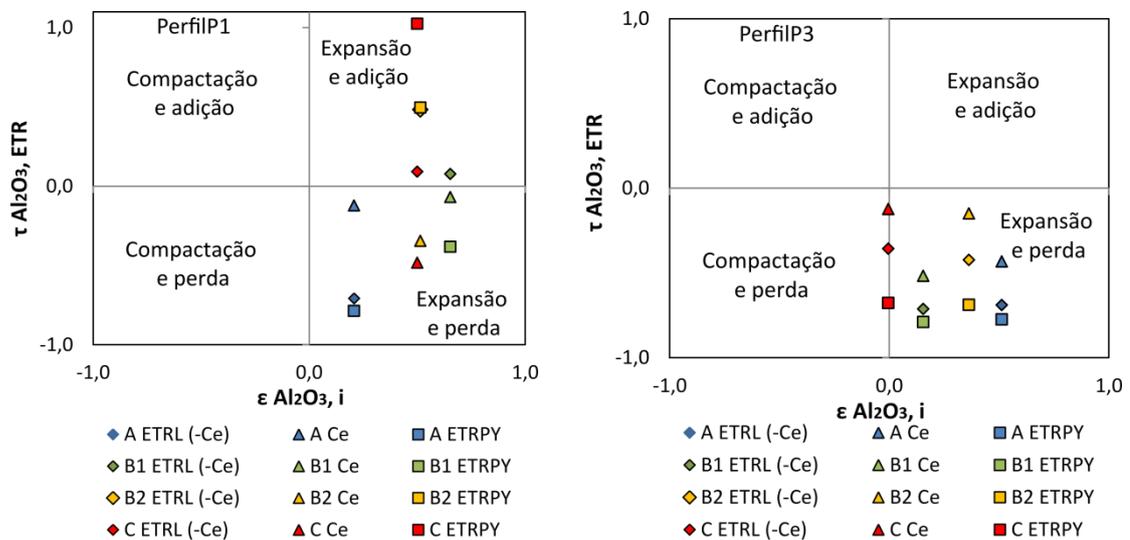
No perfil P1 os ETRL, com exceção do Ce, tiveram constante enriquecimento no saprolito, situação idem para os ETRP nas amostras B2 e C (Figura 9.12). De forma oposta, o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostrou empobrecimento por todo perfil e indica que parte do conteúdo do fósforo se encontra em minerais susceptíveis ao intemperismo, como a monazita. O Zr apresenta enriquecimento nas amostras A, B2 e C, com diminuição dos valores do topo para a base, as mesmas amostras em que o TiO<sub>2</sub> teve leve enriquecimento. Os horizontes e intensidade de

enriquecimento desses dois últimos elementos não apresentam paralelo com os ETR, a exemplo do zircão, que, apesar de portador de ETRP (BEA, 1996), teve seu maior enriquecimento no horizonte A, onde os ETRP e Y tiveram o maior empobrecimento.

**Figura 9.11** - Distribuição dos conteúdos de ETR ao longo dos horizontes de intemperismo nos perfis P1 e P3 (condrito de Sun e McDonough, 1989). Destaca-se a similaridade das distribuições dos dados na rocha e nos respectivos horizontes de intemperismo.



**Figura 9.12** - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ) dos ETR, calculados com base no  $Al_2O_3$ , versus *strain factor* ( $\epsilon$ ).



Ao longo do perfil P3 se observou o empobrecimento de todos ETR, ainda que as amostras A, B2 e C tenham apresentado enriquecimento de Zr (zircão),  $TiO_2$  (titanita) e  $P_2O_5$  (mormente na apatita), que compõem minerais portadores de ETR (BEA, 1996). Então, mesmo com a expressiva lixiviação de ETR nesse perfil, nem todo conteúdo inicial desses elementos se alojaria, necessariamente, em minerais resistentes ao intemperismo, uma vez que os ápices de concentração de Zr,  $TiO_2$  e  $P_2O_5$  são dissociados dos menores empobrecimentos de ETR.

**Tabela 9.3** - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ), *strain factor* ( $\varepsilon$ ) e ganhos (+) e perdas (-) de massa dos ETR nos dois perfis avaliados.

Perfil	Amostra	$\tau$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ETR			Strain Factor ( $\varepsilon$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ETR)	Horizonte	Intervalo (m)	Fluxo de Massa (gr/m <sup>2</sup> ) ( $\tau$ ETR,w)		
		Sum ETRL (-Ce)	Ce	Sum ETRP				Sum ETRL (-Ce)	Ce	Sum ETRPY
P1	P1-A	-0,708	-0,122	-0,785	0,208	A	0 - 2	-10,532	-1,671	-4,856
	P1-B1	0,078	-0,068	-0,383	0,654	B	2 - 6,3	8,963	-6,062	0,752
	P1-B2	0,483	-0,344	0,496	0,515	C	6,3 - 7,8	1,033	-4,942	4,752
	P1-C	0,093	-0,482	1,025	0,501					
P3	P3-A	-0,690	-0,433	-0,775	0,513	A	0 - 1,8	-6,102	-2,799	-9,141
	P3-B1	-0,713	-0,518	-0,790	0,154	B	1,8 - 4,6	-7,826	-3,357	-10,776
	P3-B2	-0,424	-0,150	-0,689	0,363					
	P3-C	-0,358	-0,123	-0,677	-0,005	C	4,6 - 6,1	-2,640	-0,662	-4,335

#### 9.4 Discussões.

Os sienogranitos aqui abordados são compatíveis com aqueles que originam as concentrações de ETR do tipo IAC (SANEMATSU; WATANABE, 2016), com os teores de SiO<sub>2</sub> e K<sub>2</sub>O, respectivamente, superiores a 70% e 4%, e conteúdos de ETR<sub>T</sub> superiores a 500ppm. A biotita como principal mineral máfico é particularmente interessante pela menor capacidade desse mineral reter ETR, em especial quando comparado a anfibólios (BEA, 1996), o que resulta em menor quantidade desses elementos retidos em minerais com certa resistência ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008). Da mesma forma, os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferiores a 0,1% refletem baixa presença de apatita, um mineral portador de ETR e resistente ao intemperismo (SANEMATSU; WATANABE, 2016), o que também se confirmou em petrografia.

Mesmo com os altos valores de ASI, se descreveu a presença de allanita e titanita, minerais que, junto aos demais acessórios, se formaram na fase inicial do processo de cristalização magmática (GODOY, 1989). Por sua vez, esses minerais apresentaram características de alteração hidrotermal (GODOY, 1989), o que resulta em (fluor)carbonatos de ETR e fluorita. A relação Y/Ho, com incremento do conteúdo de Y em relação ao Ho, corrobora a indicação de alteração hidrotermal, a qual seria mais intensa no perfil P3, com maior relação em comparação ao P1 (BAU; DULSKI, 1995). Watanabe et al. (2017) apontam que a greisenização também é responsável pelo enriquecimento de ETRP e Y, a exemplo do que se observou no perfil P3 ( $La_N/Yb_N=3,02$ ) que, apesar de menor conteúdo total de ETR, mostra maior conteúdo total de ETRP em relação ao perfil P1 ( $La_N/Yb_N=13,59$ ).

Os dois perfis avaliados mostraram distintos graus de intemperismo. Entende-se que a drenagem mais efetiva no perfil P3 deve-se, entre outros, às características estruturais do local. Esse perfil se situa na borda do corpo granítico, local onde se espera maior incidência de planos de junta verticais, oriundos do próprio *emplacement* do granito, enquanto o perfil P1 se situa na porção central do corpo granítico.

Os distintos graus de intemperismo e de drenagem foram acompanhados de diferentes intensidades de lixiviação dos ETR. No P1, a distribuição e variação dos conteúdos de ETR são compatíveis com a lixiviação desses elementos da parte superior do perfil e acúmulo na inferior. Já no P3 a lixiviação é constante por todo perfil, porém, com diminuição da intensidade do topo para a base.

O perfil P3 mostrou lixiviação homogênea entre ETRL e ETRP. Enquanto isso, o P1 os ETRL tiveram menor lixiviação do que os ETRP no topo, o que pode estar associado o menor grau de alteração hidrotermal, marcado pela relação  $Y/Ho$  com menor valor, e, conseqüentemente, menor substituição de minerais resistentes ao intemperismo e portadores de ETRL por minerais susceptíveis ao intemperismo e enriquecidos em ETRP. No P1 a maior lixiviação dos ETRP no topo foi seguida de pronunciado enriquecimento dos mesmos na porção intermediária e inferior do horizonte saprolítico, corroborando o entendimento de mobilidade dos ETR.

As variações das relações  $La_N/Yb_N$  e dos fatores de enriquecimento de ETR nos perfis de intemperismo não mostram correlação com os fatores de enriquecimento de  $P_2O_5$ , Zr e  $TiO_2$ , impedindo de explicar os conteúdos de ETR, unicamente, pela preservação de minerais como apatita, zircão e titanita. Na realidade, para explicar as variações dos teores de ETR nos perfis de intemperismo, a similaridade dos padrões normalizados pelo condrito e fatores de enriquecimento é preciso considerar a liberação e mobilização desses ETR ao longo dos perfis avaliados. Dessa forma, os minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, como aqueles originados por alteração hidrotermal, se firmam como importantes portadores desses elementos nos granitos avaliados, os quais permitiriam tal liberação de conteúdo.

No perfil P3 o  $Al_2O_3$  apresentou oscilações que sugerem se relacionar às variações químicas e minerais no granito, uma vez que os demais elementos apresentam o comportamento esperado nessas condições de intemperismo tropical, com enriquecimento de  $Fe_2O_3$  e lixiviação de álcalis. Nesse caso, um incremento de FK poderia explicar o aumento do  $Al_2O_3$  e também o aumento distinto do conteúdo de Eu nesse horizonte C, o que não se viu nos demais ETR, devido ao fato de que o FK é um dos minerais primários portadores desse elemento (BEA, 1996). Com a expressiva presença de quartzo nessa rocha, entende-se ainda

que caso o incremento de conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultasse de uma compactação do horizonte, o conteúdo de  $\text{SiO}_2$  teria, também, incremento, situação oposta àquela observada (Tabela 9.2). No mesmo sentido, as faixas de pH obtidas para esse perfil são incompatíveis com a mobilidade desse elemento para indicar possível enriquecimento por mobilidade (BROOKINS, 1988), enquanto que o saprolito apresenta a estrutura do granito muito bem preservada, sugerindo não se tratar de translocação de argilominerais.

Em ambos os sienogranitos observou-se que, em grande parte, os minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo se localizam junto a matriz de minerais que envolvem os cristais de FK de maior porte. Durante o intemperismo, essa matriz se mostra a principal via de avanço da alteração exógena e de drenagem do perfil, o que aumenta a intensidade de lixiviação sobre os minerais de ETR. Com isso, a exemplo da maior lixiviação de ETR no perfil P3, perfis com alto grau de intemperismo (alto CIA) de maior acidez por toda sua extensão, parecem ser menos propensos à concentração de ETR no saprolito, com exceção de modelos de concentração residual de minerais resistentes. Isso ocorre mesmo que o avanço do intemperismo resulte em maior neoformação de argilominerais (TARDY et al., 1973) e em intervalos de pH condizentes com a adsorção de ETR por essas argilas (GUANGZHI, 1996; SANEMATSU; WATANABE, 2016).

No mesmo sentido, perfis de intemperismo com alta variação do grau de intemperismo, com redução do topo para a base, podem ser propícios às concentrações de ETR do tipo IAC. Nesse caso se teria maior lixiviação desses elementos no topo e melhores condições de adsorção por argilominerais na base. Mesmo assim, uma série de outros aspectos também influenciam as condições de enriquecimento desses ETR no meio exógeno (GUANGZHI, 1996). O transporte desses elementos durante o intemperismo é feito, preferencialmente, por (bi)carbonatos e compostos húmicos, com contribuição, também, do flúor (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Ao se observar, então, o perfil P3, a expressiva presença de fluorita pode ter contribuído, junto com a intensidade de intemperismo e drenagem mais eficiente, para a acentuada lixiviação dos ETR, já que esse mineral libera rapidamente o conteúdo de flúor no meio exógeno.

## **9.5 Conclusões.**

As fácies estudadas do Granito São Francisco são sienograníticas, com variações texturais e mineralógicas. Essas rochas mostraram conteúdos moderados de elementos terras raras e ítrio e distintas razões de enriquecimento dos ETRL sobre ETRP. Ainda que o ASI aponte uma rocha francamente peraluminosa, minerais como allanita e titanita foram descritos nesses

granitos, junto aos quais foram observados minerais de ETR, formados por alteração hidrotermal, compatível com greisenização (PIRAJNO, 2009), susceptíveis ao intemperismo.

Grande extensão desse corpo granítico apresenta perfil de intemperismo típico de ambiente tropical, com neoformação de argilominerais a partir dos minerais pré-existentes na rocha. Os padrões de distribuição dos elementos químicos nesses perfis estudados foram compatíveis com as variações impostas por processos de intemperismo. O perfil P1 apresentou enriquecimento de ETR no saprolito, com distribuição desses elementos normalizados pelo condrito mostrando assinatura similar àquelas dos perfis de mineralização de ETR do tipo IAC, com destaque para a característica de retenção do Ce no horizonte A. Já o perfil P3 mostrou contínuo empobrecimento desses ETR mesmo no horizonte saprolítico. Esses resultados são indicativos de que esses perfis de intemperismo avaliados são exemplos da mobilidade dos ETR em condições de intemperismo, onde as variações de conteúdos de Zr, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não explicam, na íntegra, os enriquecimentos dos terras raras.

As características químicas e mineralógicas do granito somadas à instalação e preservação do perfil de intemperismo, assim como variação dos conteúdos de elementos ao longo dos perfis, compõem um modelo similar àquele das mineralizações de ETR do tipo IAC ocorridas no território chinês (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Faz-se necessário, para descrição conclusiva desse modelo, avaliar o conteúdo desses ETR adsorvidos em argilominerais, os quais, devido aos picos de enriquecimento de ETR serem distintos daqueles de zircão, apatita e titanita, se firmam como potenciais portadores desses elementos, em especial no perfil P1.

Considerando a grande extensão da cobertura intempérica nesse granito, uma avaliação mais abrangente pode identificar fácies ou zonas onde se eleva o potencial para concentração desses elementos, a depender da mineralogia de ETR na rocha e das condições de intemperismo. Da mesma forma, ao se considerar o caráter inicial dessa abordagem de ETR em perfis de intemperismo de granitos no Brasil, há ainda uma amplitude de corpos que merecem abordagem própria para avaliação desse modelo tipo IAC.

Uma vez que os resultados obtidos indicam o potencial para concentração exógena dos ETR, a próxima etapa do trabalho buscará identificar os minerais portadores desses elementos no perfil de intemperismo. Amostras dos saprolitos desse granito serão avaliadas por método analítico de extração sequencial, onde se sucedem diferentes aberturas químicas dos exemplares analisados para indicar as fases minerais portadoras dos ETR nesses perfis de intemperismo.

### **Referências.**

ALMEIDA F.F.M. de; HASUI, Y.; BRITO-NEVES, B. B de; 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. **Ministérios de Minas e Energia. Levantamento dos recursos naturais – Folhas SF 23/24, Rio de Janeiro/Vitória.** Ministério de Minas e Energia-DNPM, Rio de Janeiro, v. 32, 780 p., 1983.
- BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.
- BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry.** Berlim: Springer, 176 p., 1988.
- CAMPOS NETO, M. da C. Orogenic Systems from Southwestern Gondwana – an approach to Brasiliano-Pan African Cycle and Orogenic Collage in Southeastern Brazil. **Tectonic Evolution of South America, Rio de Janeiro**, n. January 2000, p. 335–365, 2000.
- CHADWICK, O. A.; BRIMHALL, G. H.; HENDRICKS, D. M. From a black to a gray box-- a mass balanc interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, p. 369–390, 1990.
- FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; GODOY, A. Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para concentrações de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil). **Série Científica**, v. 18, n. 3, p. 59-74, 2018.
- GODOY, A. M. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP.** Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1989.
- GODOY, A. M. et al. Evolução geológica dos batólitos granitóides neoproterozóicos do sudeste do estado de são paulo. **Geociencias**, v. 29, n. 2, p. 171–185, 2010.
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry.** Pequim: China Science Press, 1996.
- HACKSPACHER, P. C. et al. 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.
- HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. **Developments in Geochemistry**, v. 2, p. 1–32, 1984.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. **REE Mineralogy and Resources**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 49
- JANASI, V. D. A. et al. 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. 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. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- 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. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.
- 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.
- 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.
- PIRAJNO, F. **Hydrothermal processes and mineral systems**. Springer: Berlim, 1250 p., 2009.
- PRAZERES FILHO, H. J. et al. Litoquímica, geocronologia U-Pb e geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batolitos Cunhaporanga e Tres Corregos na porcao sul do

- cinturao Ribeira, Estado do Parana. Litho geochemistry, U/Pb geochronology, and Sr/Nd/Pb isotopic geology of g. **Geologia USP: Serie Cientifica**, 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.
- 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. et al. 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.

## **10 ENRIQUECIMENTO DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DO GRANITO CAPÃO BONITO.**

**Caracterização dos ETR no perfil de intemperismo do Granito Capão Bonito – um exemplo de enriquecimento do tipo *ion-adsorption clay* no estado de São Paulo, Brasil.**

**Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR<sup>1</sup>, George Luiz LUVIZOTTO<sup>2</sup>, Vania ROSOLEN<sup>2</sup>.**

(1) Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – IGCE – UNESP – Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP), Brasil. Rua José Felício Castellano, 2491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro – SP. E-mail: [rdt.ilio@gmail.com](mailto:rdt.ilio@gmail.com)

(2) Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Av. 24A, 1515-Bela Vista, CEP. 13 506- 900-Rio Claro (SP), Brasil. E-mails: [georgell@rc.unesp.br](mailto:georgell@rc.unesp.br); [vrosolen@rc.unesp.br](mailto:vrosolen@rc.unesp.br)

## Resumo.

A adsorção de elementos terras raras e ítrio (ETR) em argilominerais neoformados em perfis de intemperismo de granitos representa um importante processo geológico para a formação de depósitos minerais desses elementos. A gênese desses depósitos se dá pela alteração intempérica de biotita e/ou muscovita sienogranitos portadores de minerais de ETR muito susceptíveis ao intemperismo. Esse processo laterítico promove a liberação dos ETR de sua mineralogia original, o transporte no meio exógeno e acúmulo por adsorção em caulinitas neoformadas no saprolito. Mesmo que esse tipo de enriquecimento seja o principal modelo alvo de prospecção para esses metais em decorrência das relações de conteúdos de elementos terras raras leves, poucos exemplares de enriquecimento similares foram reconhecidos fora da China. O Granito Capão Bonito, integrante da Província Rapakivi Itu (Sudeste do Brasil), trata-se de um batólito cálcio-alcálico tardi-tectônico composto por sienogranitos metaluminosos a peraluminosos com indicativos de alteração hidrotermal (greisenização). Nesse granito foram identificados minerais (fluor)carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo, em situação compatível com a origem por alteração hidrotermal nucleada, principalmente, por allanita e titanita. Foram caracterizados dois perfis representantes da cobertura intempérica que se estende sobre esse corpo granítico, em trabalho que teve como objetivo avaliar o enriquecimento exógeno de ETR compatível com os depósitos desses metais do tipo *ion-adsorption clay* (IAC). Esses perfis lateríticos se desenvolveram a partir de sienogranitos inequigranulares grossos, o que resulta em horizontes pedogenético e saprolítico portadores de argilominerais caulíníticos neoformados por alteração intempérica dos feldspatos-K. O fator de enriquecimento indicou o empobrecimento dos ETR nos horizontes de intemperismo com anomalias positivas de Ce/Ce\* e altos valores de CIA, contraposto por enriquecimento no saprolito com condições opostas. O balanço de massa mostrou condições de mobilidade desses metais, com ganho de ETR no horizonte saprolítico o perfil com enriquecimento desses metais, o que exemplifica a movimentação desses elementos em decorrência do processo de intemperismo. O acúmulo identificado desses ETR ocorre em horizonte em que a caulinita é o principal argilomineral neoformado e que apresenta potencial de retenção desses elementos por adsorção, em condições idênticas àquelas que geram os depósitos do tipo IAC. A identificação desse tipo de enriquecimento exógeno de ETR abre caminho para prospecção de novos exemplares concentração desses metais no sudeste do Brasil, onde ocorrem outros tipos graníticos similares ao Capão Bonito e extensos perfis lateríticos preservados.

**Palavras-chave:** Elementos terras raras; Ítrio; Argilas neoformadas; Concentração laterítica.

## 10.1 Introdução.

Os elementos terras raras (lantanídeos e ítrio) (ETR) apresentam abrangente aplicação na indústria moderna, com destaque especial para a área tecnológica, como a geração de energia limpa (MASSARI; RUBERTI, 2013). As reservas mundiais e produção desses ETR, em especial os elementos terras raras pesados (ETRP – Eu a Lu e Y), menos comuns do que os leves (ETRL – La a Sm), mostram grande concentração na China (PAULICK; MACHACEK, 2017). Essa concentração geográfica de fontes minerais somado à perspectiva de aumento do consumo, desencadeou um ciclo de prospecção desses metais, onde os depósitos do tipo *ion-adsorption clay* (IAC), compostos por ETR adsorvidos por argilominerais neoformados pelo processo de intemperismo, são aqueles mais visados pelo balanço entre a presença de ETRL e ETRP e rotas industriais mais simples de extração desses elementos dos minerais de minério (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018).

Os ETR são encontrados em uma variedade de minerais silicáticos, carbonáticos e fosfáticos (LINNEN et al., 2014). Mesmo assim, os depósitos do tipo *ion-adsorption clay* (IAC), desenvolvidos em corpos graníticos, representam a principal fonte mundial de ETRP (MARIANO; MARIANO, 2012). Esses depósitos são formados pela alteração intempérica tropical de biotita e/ou muscovita sienogranitos cálcio-alcalinos, na transição entre metaluminosos e peraluminosos, onde a biotita é o principal mineral máfico e titanita e allanita são minerais acessórios comuns (SANEMATSU; WATANABE, 2016; WATANABE et al., 2017). A alteração hidrotermal desses tipos graníticos por fluídos ricos em flúor pode promover o enriquecimento de ETRP e Y e geração de minerais (fluor)carbonáticos de ETR, os quais são susceptíveis ao intemperismo e se originam pela alteração, principalmente, de titanita e allanita (WATANABE et al., 2017). Nesses tipos graníticos o processo laterítico promove a liberação, mobilização e enriquecimento dos ETR por adsorção em argilas caulínicas no horizonte saprolítico, resultando em jazidas com conteúdos totais de ETR inferiores a 2000 ppm (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Esse modelo de mineralização exógena desses metais foi pouco aplicado na prospecção e pesquisa mineral no Brasil, mesmo que o país seja portador de extensas coberturas intempéricas e variada granitogênese. O país detém a segunda maior reservas de ETR em escala global, composta, majoritariamente, por ETRL (MARIANO; MARIANO, 2012), subgrupo esse com excesso de produção mundial (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018). Assim, a identificação de concentrações de ETR do tipo IAC contribuem para futuras pesquisas que poderão expandir as reservas de ETRP no cenário mundial.

Com base na perspectiva de concentrações de ETR do tipo IAC, o Maciço Granítico Capão Bonito, integrante da Província Rapakivi Itu, de idade neoproterozoica, é composto por biotita sienogranito portador de titanita e allanita, o qual apresenta indicativos de alteração hidrotermal (GODOY et al., 2010). Grande parte desse corpo granítico é coberto por espesso perfil laterítico, os quais compõem extensos platôs e colinas suaves e culminam em condições potenciais para a prospecção de enriquecimento exógeno de ETR por adsorção em argilominerais (SANEMATSU; WATANABE, 2016). A caracterização química e mineralógica de dois perfis lateríticos neste granito indicou a presença de minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo na rocha e a neoformação de argilas caulínicas no horizonte saprolítico. Os cálculos de balanço de massa nos perfis lateríticos avaliados mostraram a mobilidade e transferência dos ETR em decorrência do intemperismo tropical. Nessas condições, um dos perfis avaliados apresentou enriquecimento de ETR no horizonte saprolítico, onde a modificação do conteúdo químico e mineralógico é condizente com os aspectos identificados em depósitos do tipo IAC. Essa situação retrata o potencial para a identificação de concentrações lateríticas de ETR no sudeste do Brasil, com destaque para corpos graníticos similares ao Capão Bonito, a exemplo daqueles da Província Rapakivi Itu.

## **10.2 Materiais e métodos.**

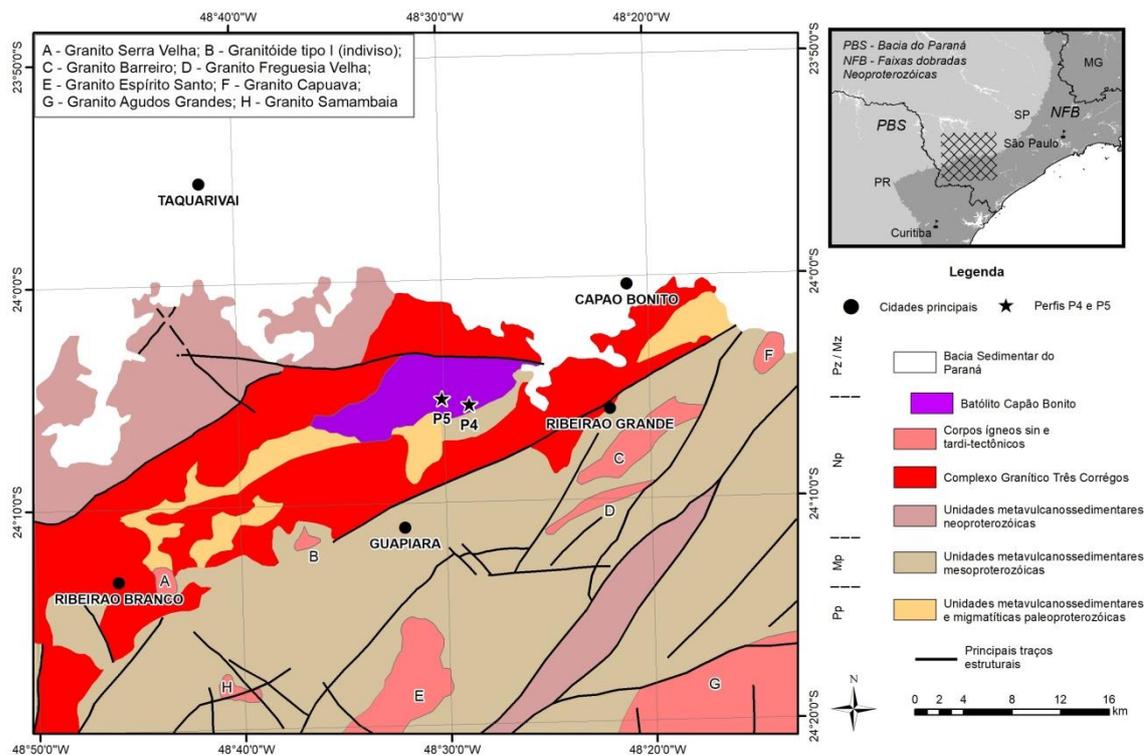
### **10.2.1 Aspectos geológicos e geomorfológicos.**

O Orógeno Mantiqueira é estruturado por superfícies de contatos com alto ângulo de mergulho ao longo de cinturões de empurrão e dobramento polifásicos, formados em regime transpressivo (TROUW et al., 2000; HEILBRON et al., 2004; JANASI et al., 2009). Na sua porção central engloba o Domínio Apiaí-São Roque, onde se formaram sequências metavulcanossedimentares com componentes clásticos e químicos, acompanhados de rochas carbonáticas, ambos com baixo grau metamórfico (TASSINARI; CAMPOS NETO, 1988), e intrusões de granitos cálcio-alcálicos de médio a alto potássio entre os momentos sin-, tardi- e pós-colisionais (HACKSPACHER et al., 2000; PRAZERES FILHO et al., 2003). Tal evolução se deu ao longo da margem continental ativa existente durante a amalgamação do continente West Gondwana no limite Neoproterozoico-Cambriano (JANASI et al., 2009; BRITO NEVES; FUCK, 2013).

O Granito Capão Bonito (Figura 10.1), parte da Província Rapakivi Itu, se encontra no Domínio Apiaí-São Roque, posicionado na porção central do Orógeno Mantiqueira (CAMPOS NETO, 2000; JANASI et al., 2009). Esse Orógeno é estruturado por superfícies de contatos com alto ângulo de mergulho ao longo de cinturões de empurrão e dobramento polifásicos, formados em regime transpressivo, que, na região do Granito Capão Bonito,

mostra estruturação preferencial na direção ENE-WSW (TROUW et al., 2000; HEILBRON et al., 2004; JANASI et al., 2009). Nesta configuração, se formaram sequências metavulcanossedimentares com componentes clásticos e químicos, acompanhados de rochas carbonáticas, ambos com baixo grau metamórfico (TASSINARI; CAMPOS NETO, 1988), e intrusões de granitos cálcio-alcálicos de médio a alto potássio entre os momentos sin-, tardi- e pós-colisionais (HACKSPACHER et al., 2000; PRAZERES FILHO et al., 2003). Tal evolução se deu ao longo da margem continental ativa existente durante a amalgamação do continente West Gondwana no limite Neoproterozoico-Cambriano (JANASI et al., 2009; BRITO NEVES; FUCK, 2013).

**Figura 10.1** - Mapa geológico das imediações do Granito Capão Bonito e localização dos perfis de intemperismo estudados.



Na fase tardi-colisional de formação desse orógeno ocorreu instalação dos corpos graníticos da Província Rapakivi Itu (WERNICK, 2000), da qual faz parte o Granito Capão Bonito (Figura 10.1), é composta por corpos graníticos gerados por pulsos magmáticos tardi- e pós-orogênicos alojados em níveis crustais rasos, com *emplacement* controlado por estruturas antiformais e em ambientes transtrativos ao longo de zonas de cisalhamento (GODOY, 1989; GODOY et al., 2010). Como resultado, o Granito Capão apresenta limites marcados por zonas de falha com rochas metassedimentares e com o Complexo Granítico

Três Córregos, um complexo multi-intrusivo pertencente à suíte cálcio-alcálica predominantemente metaluminosa (SALAZAR, 2010).

O batólito Capão Bonito, situado em região com estruturação preferencial na direção ENE-WSW, é composto por sienogranito, por vezes portadores de textura rapakivi, com localizadas fácies de monzogranitos (GODOY et al., 2010). Esse corpo apresenta, como principal mineral máfico, a biotita, enquanto titanita e allanita são importantes minerais acessórios (LEITE, 2003). Esse sienogranito apresenta quimismo na transição entre as séries cálcio-alcálica de alto potássio e shoshonítica, com litotipos podendo variar entre metaluminosos e peraluminosos (BOLONINI; GODOY; SAAR, 2013). Apresenta idades U-Pb de 585 Ma obtidas em zircões (LEITE, 2003) e afinidade geoquímica com granitos Tipo A da série aluminosa de ambiente intraplaca (LEITE, 2003; BOLONINI; GODOY; SAAR, 2013). Nesse corpo são reconhecidas evidências de alteração hidrotermal pervasiva, que atinge maior intensidade na borda norte, à qual se associa a formação de clorita, muscovita e fluorita (LEITE, 2003; SALAZAR, 2010). Todavia, a natureza, cronologia e controles litológicos e estruturais desta alteração são desconhecidos.

Esse corpo granítico estudado se situa na unidade de geomorfológica Planalto de Guapiara (ROSS; MOROZ, 1997), com formas de relevo alongadas segundo a estruturação geológica regional, de direção ENE-WSW. Nesse planalto predominam topos nivelados por volta da altitude de 900 metros, com cristas alongadas que atingem até 1100 metros de altitude. Os morros nivelados apresentam topo convexo entrecortado por vales estreitos e profundos com vertentes muito inclinadas. Na região predomina clima úmido subtropical, com média pluviométrica anual da ordem de 1500 mm, condições que favorecem a alteração intempérica das rochas e formam saprolitos argilosos e solos evoluídos e profundos, que cobrem essas colinas e morros de topos nivelados (ROSS; MOROZ, 1997).

#### 10.2.2 Descrição dos perfis de intemperismo e coleta de amostras.

Os estudos sobre potencial de mobilidade e enriquecimento dos ETR, foram feitos a partir de descrições de dois perfis de intemperismo expostos em antigas frentes de lavra de rocha ornamental – P4 (24°05'39"S/48°28'44.94"O) e P5 (24°05'21.13"S/48°30'05.02"O) – e desenvolvidos a partir de sienogranitos. A descrição e delimitação dos conjuntos de horizontes de intemperismo foram feitas de acordo com a proposta de Wu, Huang e Guo (1990) para os depósitos de ETR do tipo IAC, utilizando aspectos que variam de acordo com a intensidade de intemperismo, como a relação entre o conteúdo mineral primário e neoformado, texturas e cores. Nessa divisão, o horizonte A se refere ao conjunto pedogenético. A letra B denomina a metade superior do saprolito e a letra C a metade inferior,

próximo ao contato com a rocha. Abaixo desses se situa a rocha não intemperizada (R). Posteriormente, o horizonte B foi subdividido na metade superior (B1) e inferior (B2) para melhor representatividade da variação química no perfil de intemperismo.

Em cada horizonte de intemperismo desses perfis descritos foram coletadas duas amostras (Tabela 10.1), uma deformada, utilizada para caracterização química e mineralógica, e uma indeformada, utilizada para obtenção da densidade. As profundidades de coleta de amostras dentro dos horizontes (Tabela 10.1) foram medidas a partir do contato do horizonte pedogenético (A) com o saprolito (B).

**Tabela 10.1** - Amostras coletadas para caracterizações dos perfis de intemperismo estudados no Granito Capão Bonito em profundidades (+) ou abaixo (-) do contato dos horizontes A e B.

Perfil P4			Perfil P5		
Tipo	Amostra	Prof. (cm)	Tipo	Amostra	Prof. (cm)
Solo	P4-A	+100	Solo	P5-A	+20
Saprolito	P4-B1	-30	Saprolito	P5-B1	-150
	P4-B2	-210		P5-B2	-370
	P4-C	-470		P5-C	-700
Rocha	P4-R	-	Rocha	P5-R	-

### 10.2.3 Métodos analíticos e caracterizações das amostras.

A caracterização mineralógica e da trama do granito foram feitas com seções delgadas polidas. Essas foram examinadas e descritas em microscópio óptico petrográfico (Zeiss Axioskop A1) e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL, modelo JSM 6010 LA, com detectores de elétrons secundários (SE), de elétrons retroespalhados (BSE) e espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). O MEV/EDS foi aplicado em análises qualitativas e semi-quantitativas da composição das fases minerais portadoras de ETR na rocha e de suas relações com as demais mineralogias. Enquanto isso, a caracterização mineralógica dos produtos de intemperismo foi realizada por difratometria de raios X em equipamento PANalytical EMPYREAN. Esses trabalhos foram executados no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) da Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' (UNESP) - Campus Rio Claro.

As caracterizações químicas totais das amostras de rocha e dos horizontes de intemperismo foram realizadas pelo Laboratório SGS GEOSOL, responsável, também, pela determinação dos valores de pH para as amostras dos horizontes de intemperismo. As amostras fundidas com metaborato de lítio foram analisadas por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) para obtenção dos conteúdos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba,

CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Na<sub>2</sub>O, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Zn, Sn e Th e por ICP-MS (*Inductively Coupled plasma Mass Spectrometry*) para Zr, Zn, U, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y. O pH foi obtido em pHmetro através de uma pasta composta pela amostra moída em granulometria inferior a 200 mesh e água deionizada.

Os resultados químicos analíticos para teores de ETR na rocha e nos produtos de intemperismo foram submetidos a uma normalização em relação ao condrito de Sun e McDonough (1989). Para avaliar o grau de intemperismo do perfil de intemperismo aplicou-se o CIA (*Chemical Index of Alteration*) de Nesbitt e Young (1982) com base nas proporções moleculares (Equação 9.1), enquanto o cério anômalo (Ce/Ce\*) (Equação 9.2), ferramenta auxiliar no entendimento da diferenciação dos ETR em condições oxidantes, foi calculado como proposto por Lawrence et al. (2006).

#### **Equação 10.1 – CIA**

$$\text{CIA} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$$

#### **Equação 10.2 - Ce/Ce\***

$$\text{Ce/Ce}^* = \text{Ce}_N / (\text{Pr}_N^2 / \text{Nd}_N)$$

As densidades a seco, utilizadas no balanço de massa nos perfis de intemperismo, foram obtidas pelo método do torrão parafinado (VAN REMORTEL; SHIELDS, 1993) no Laboratório de Geotecnia da UNESP de Rio Claro.

O fator de enriquecimento dos elementos químicos (Equação 9.3) nos horizontes de intemperismo foi calculado segundo Nesbitt (1979), enquanto a avaliação do balanço de massa e de transporte geoquímico (Equações 9.4 a 9.6) se basearam em Chadwick, Brimhall e Hendricks (1990). Em ambos os casos, foi aplicado o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como elemento imóvel (CHADWICK; BRIMHALL; HENDRICKS, 1990; MURAKAMI; ISHIHARA, 2008). Nesses cálculos os resultados de Ce foram tratados separados dos ETRL, uma vez que apresenta comportamento geoquímico distinto em condições oxidantes e se fixa junto aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (BRAUN et al., 1990). No balanço de massa (CHADWICK; BRIMHALL; HENDRICKS, 1990) foram obtidos o coeficiente de transferência de massa ( $\tau_{i,m}$ ), o *Strain Factor* ( $\epsilon_{i,w}$ ) e, na equação integral do transporte geoquímico, foram aplicadas as espessuras dos horizontes A, B e C. Na mesma equação, os valores de *Strain Factor* dos horizontes A e C foram obtidos de suas respectivas amostras, enquanto para o horizonte B se utilizou uma média das amostras B1 e B2.

#### **Equação 10.3 - Fator de enriquecimento**

$$\text{Modificação (\%)} = ((C_{m,w} / C_{i,w}) / (C_{m,p} / C_{i,p}) - 1) * 100$$

**Equação 10.4 - Migração dos elementos**

$$\tau_{i,m} = ((C_{m,w} * C_{i,p}) / (C_{m,p} * C_{i,w})) - 1$$

**Equação 10.5 - Strain Factor**

$$\varepsilon_{i,w} = ((\rho_p * C_{i,p}) / (\rho_w * C_{i,w})) - 1$$

**Equação 10.6 - Transferência de massa no perfil**

$$\vec{M}_{m, \text{flux}} = \rho_p * (C_{m,p} / 100) \int_{z1}^{z2} \tau_{m,w}(z) dz$$

C: conteúdo químico do elemento;

m: elementos móveis;

i: elemento imóvel;

w: horizonte de intemperismo;

p: granito gerador do perfil;

$\rho$ : densidade;

z: profundidades de coleta de amostras no perfil.

**10.3 Resultados.**

Aqui serão apresentadas as modificações químicas, físicas e mineralógicas obtidas a partir das caracterizações efetuadas nos dois perfis de intemperismo descritos. Busca-se, com isso, elucidar a modificação de conteúdo, fatores de enriquecimento dos ETR e comparação com os perfis típicos que originam os depósitos de ETR do tipo IAC (Figura 10.2).

**10.3.1 Geologia local.**

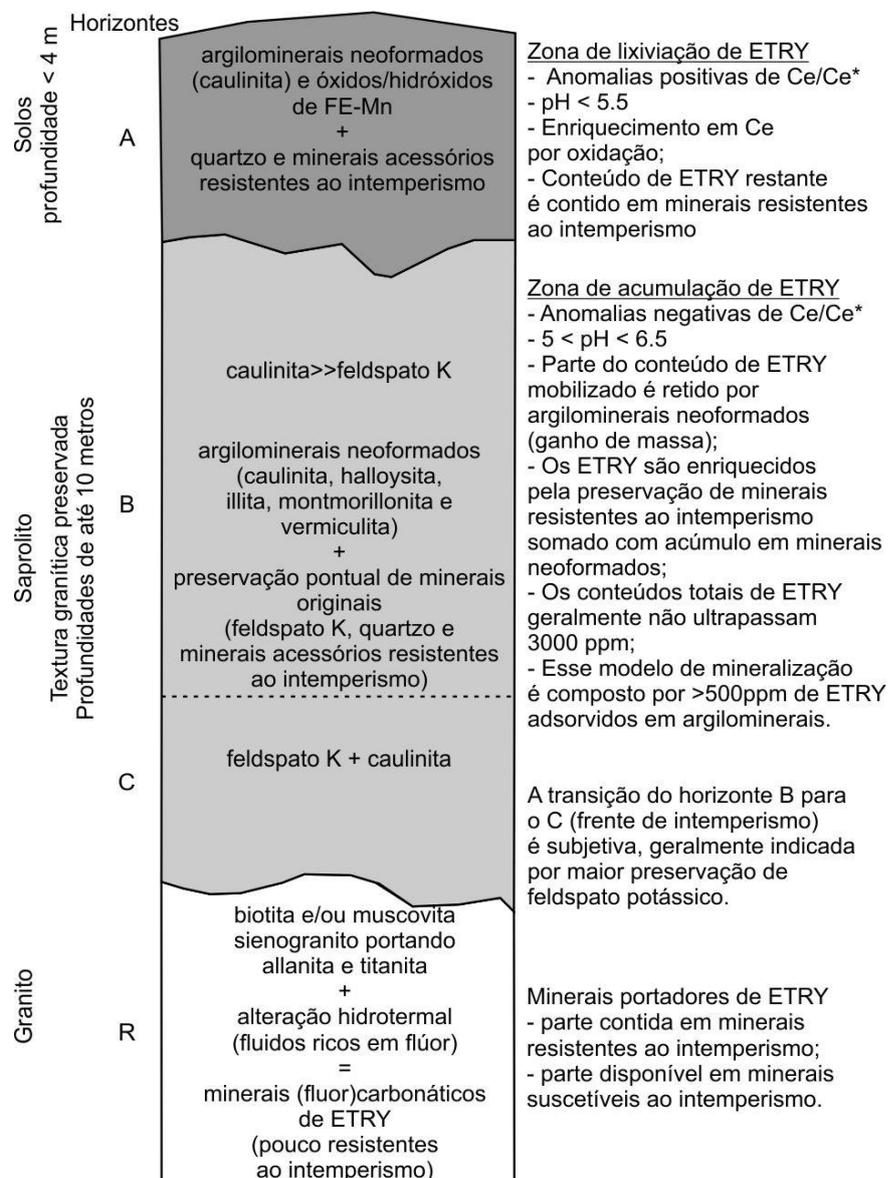
O Maciço Granítico Capão Bonito apresenta-se como um corpo de formato elíptico e maior eixo na direção ENE-WSW, sobre o qual se preservou os produtos do processo intempérico tropical que afetaram esse corpo. Os perfis de intemperismo avaliados se encontram no domínio de relevo que ocupa a porção centro-leste do corpo granítico e mostra topo aplanado por volta de 900 m, dentro do qual as cotas variam entre 870 e 950 m. Nesse platô foram preservados dois conjuntos de horizontes (pedogenético e saprolítico) do perfil laterítico, os quais podem ser encontrados expostos em regiões de meia encosta. A rocha não intemperizada apresenta contínua exposição nas regiões com maior dissecação do relevo ao longo do curso da rede de drenagem atual, com cotas inferiores por volta de 670 m.

**10.3.1.1 Rochas geradoras dos perfis.**

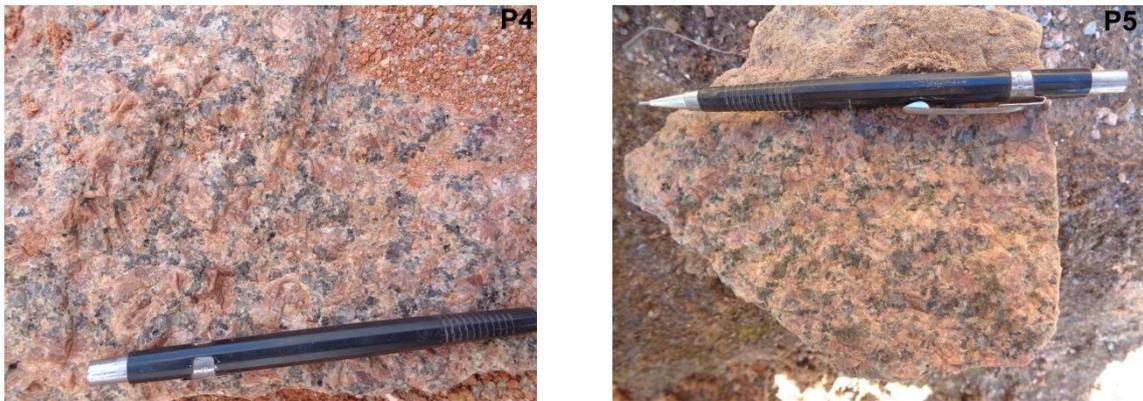
Os dois perfis de intemperismo se desenvolveram a partir de tipos graníticos similares. Essa rocha mãe trata-se de um sienogranito inequigranular grosso e com coloração rósea, o que reflete a predominância de feldspato potássico (FK) (Figura 10.3). A rocha é isotrópica, composta, essencialmente, por feldspato potássico (microclínio) e quartzo. Mostra, também, a

presença de plagioclásio e menor contribuição de biotita. Os cristais de feldspato potássico (FK) variam de anhedrais a subhedrais, com tamanhos 0,5 até 3,5 cm, enquanto o quartzo, anhedral, mostra tamanho máximo de 0,5 cm e ocupa, junto com plagioclásio e biotita, a matriz entre os cristais de FK. O plagioclásio pode ser encontrado em diminutas e localizadas auréolas descontínuas envolvendo cristais de FK ou como minerais anhedrais milimétricos na matriz entre os cristais de FK. A biotita exhibe hábito placóide, presente como lamelas dispersas ou em agregados milimétricos. Entre os dois perfis estudados observou-se que a rocha presente no perfil P4 possui cristais de FK com média de tamanhos levemente superior àqueles identificado no P5, com 2 cm no primeiro e 1,5 cm no segundo.

**Figura 10.2** - Modelo esquemático dos perfis de intemperismo geradores de concentrações lateríticas de ETRY adsorvidos em argilominerais neoformados.



**Figura 10.3** - Sienogranito inequigranular grosso com prevalência de cristais de quartzo e FK identificados na base dos perfis lateríticos caracterizados.



Além dos cristais descritos anteriormente, em petrografia de luz transmitida também foram identificados hornblenda, clorita, zircão, titanita, apatita, allanita, fluorita, magnetita, monazita e pirita. Esse conjunto de minerais também é encontrado na matriz que envolve os grandes cristais de FK. Não incomum, zircão, titanita, apatita (rara) e allanita são cristais de dimensões até milimétrica, subhedrais a euhedrais e encontrados envoltos por cristais de biotita ou nas bordas de contato dessa mica com outros minerais. Hornblenda e clorita são minerais pouco presentes, observados em associação íntima nas bordas de cristais de biotita. Magnetita e pirita são opacos submilimétricos, comumente subhedrais, geralmente associados ou inclusos nas biotitas. A monazita é rara, observada como cristal subhedral, submilimétrico e, também, envolto pela biotita. A fluorita é observada como cristais cúbicos ou subhedrais, com até 0,5mm, comumente alocada entre os minerais descritos.

A frequente saussuritização parcial do plagioclásio, sericitização do FK e a cloritização das bordas da biotita é considerada como parte de um processo de alteração hidrotermal (SALAZAR, 2010). No caso da titanita e da allanita, observa-se a preservação do hábito desses minerais, porém, com grande parte de suas propriedades óticas obliteradas em microscopia de luz transmitida, o que, pela ausência de halos pleocróicos, parece não ter relação com metamictização.

As caracterizações realizadas com MEV-EDS permitiu distinguir dois grupos de minerais com maiores conteúdos de ETR. O primeiro é composto por minerais silicáticos e fosfáticos, a exemplo de titanita, allanita, zircão, apatita e monazita. O segundo se refere a minerais carbonáticos e fluorcarbonáticos, onde se coloca a fluorita e os minerais genericamente denominados como (fluor)carbonatos de ETR. Devido às diminutas proporções, os minerais desse segundo grupo tiveram suas características microscópicas descritas em MEV. Minerais

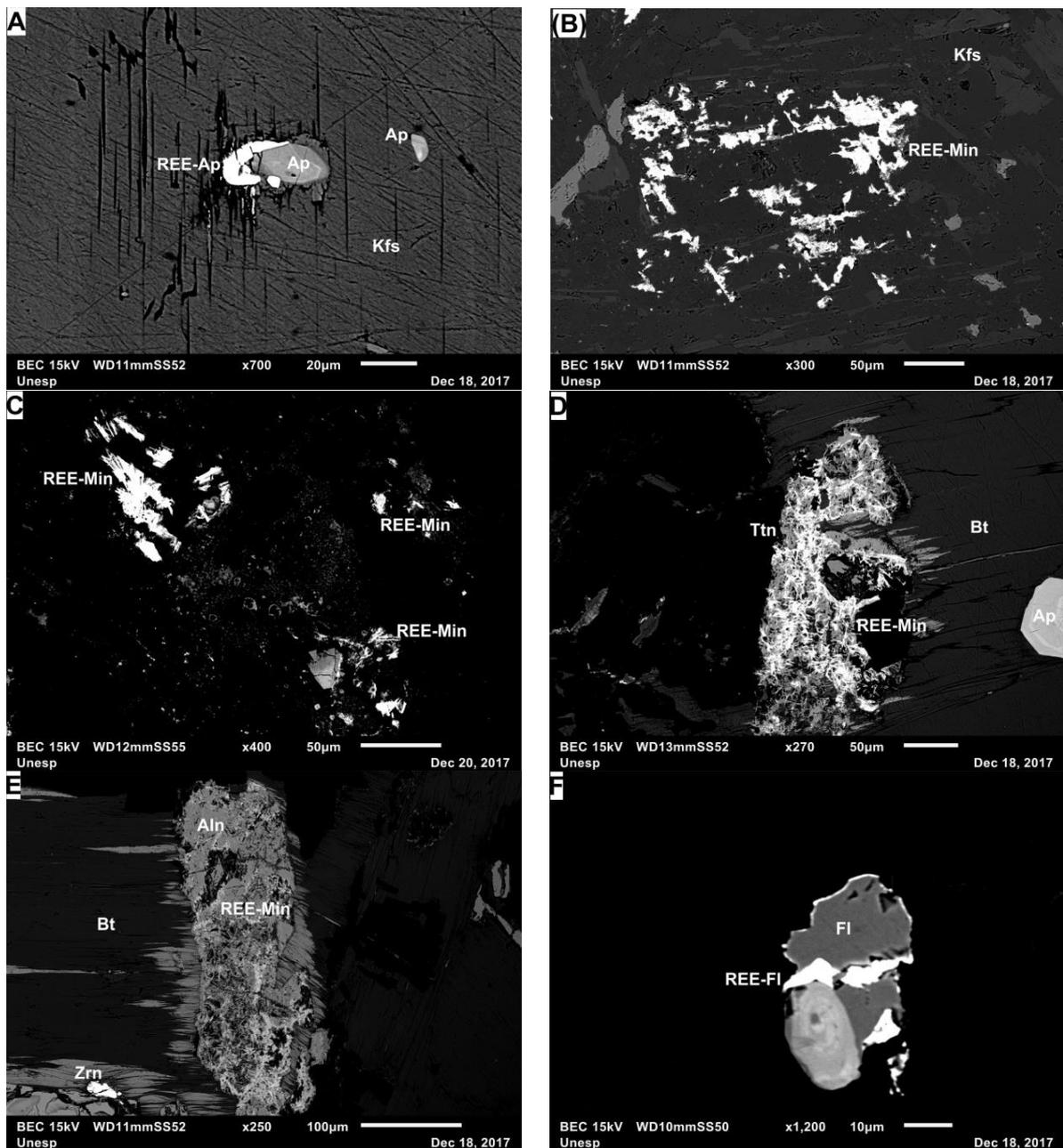
formadores de rocha também portam ETR (BEA, 1996), no entanto, em proporções não identificáveis em MEV-EDS.

Os minerais silicáticos e fosfáticos (Figura 10.4A) portadores de ETR apresentam cristais desde anhedrais até euhedrais, geralmente com zoneamento e porções enriquecidas em ETR, os quais exibem contatos côncavos ou convexos majoritariamente com a biotita. Seus aspectos indicam se tratar de minerais acessórios resultantes do processo de cristalização magmática, com os zoneamentos enriquecidos em ETR decorrentes desse processo. Esse conjunto de minerais é resistente ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008), fazendo deles pouco produtivos para o processo de enriquecimento de ETR por adsorção em argilominerais pela baixa capacidade de liberação de seu conteúdo químico.

Os minerais (fluor)carbonáticos receberam essa denominação genérica por abranger minerais carbonáticos e fluorcarbonáticos, com pequena área superficial e ampla variação química, o que dificulta sua definição. Esses minerais preenchem interstícios pré-existentes na rocha (clivagens, juntas e contatos) (Figura 10.4B e C), posicionados, em sua maioria, junto às massas de minerais que envolvem os grandes cristais de FK dos granitos, ou em uma associação íntima com allanita e titanita (Figura 10.4D e E). No caso da associação com titanita e allanita, esses dois minerais parecem ter agido como nucleadores para gênese dos minerais (fluor)carbonáticos, os quais resultam na obliteração das propriedades ópticas desses silicatos em petrografia de luz transmitida. Esses minerais (fluor)carbonáticos de ETR associados à titanita e allanita apresentam hábito semelhante a agulhas dispostas sem direção preferencial, o qual prevalece em quantidade sobre as pequenas massas disformes que preenchem planos diversos na rocha. A posição desses minerais (fluor)carbonáticos de ETR em espaços na rocha ou por substituição de cristais de titanita e allanita são entendidos como indicativos de origem hidrotermal por fluidos ricos em flúor, similar àquilo que foi descrito por Watanabe et al. (2017) para granitos formadores de depósitos de ETR do tipo IAC.

A fluorita distingue-se dos minerais (fluor)carbonáticos de ETR por apresentar cristais de maior porte e melhor formados. Trata-se de um cristal comumente portador de ETR que, por vezes apresenta, também, um zoneamento com proeminente conteúdo desses metais (Figura 10.4F). Da mesma forma que os minerais (fluor)carbonáticos de ETR, a fluorita apresenta características que podem indicar origem na alteração hidrotermal dos sienogranitos, assim como foi descrito por Salazar (2010).

**Figura 10.4** - Imagens de elétrons retroespalhados das rochas que originam os dois perfis de intemperismo estudados. (A) Apatita com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P4). (B) Fluorcarbonatos de ETR preenchendo planos em cristal de FK (P4). (C) Fluorcarbonatos de ETR (P4). (D) Geração de fluorcarbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal de titanita (P5). (E) Geração de fluorcarbonatos de ETR por alteração preferencial de cristal de allanita (P4). (F) Cristal de fluorita com zoneamento marcado por enriquecimento de ETR (P4). (REE-Min – (fluor)carbonatos de ETR; REE-Ap – apatita enriquecida em ETR; REE-FI – fluorita enriquecida em ETR; FI – fluorita; Ap – apatita; Kfs – feldspato potássico; Bt – biotita; Zrn – zircão; Aln – allanita; Ttn – titanita).



Esse conjunto de minerais carbonáticos e fluorcarbonáticos de ETR foi identificado em ambos os sienogranitos caracterizados. Essas mineralogias são de grande importância para a gênese das concentrações desses metais do tipo IAC, o que se deve a sua capacidade de liberação do conteúdo químico frente ao processo de intemperismo (BAO; ZHAO, 2008).

#### 10.3.1.2 Perfis de intemperismo.

Os perfis de intemperismo estudados apresentaram espessos horizontes saprolíticos com neoformação de argilominerais, predominando a caulinita. Assim como os sienogranitos, os aspectos gerais dos horizontes de intemperismo apresentaram similaridades entre os dois perfis lateríticos avaliados. Os perfis de intemperismo P4 e P5 (Figura 10.5) apresentam, respectivamente, horizontes A de 1,8 e 1,0 m, B de 2,5 e 6,0 m e C de 2,3 m e 2,5 m. Com isso, o P4 possui espessura da ordem de 6,6 m e o P5 de 9,5 m.

O horizonte A apresenta predominância de coloração vermelha, por vezes variando para ocre, composto por matéria orgânica, no topo, argilas e quartzo, onde esse último é o único mineral do granito preservado. No perfil P4 o horizonte A apresenta aspecto endurecido, sem que haja a formação de nódulos de óxidos/hidróxidos de ferro. O contato desse horizonte com o saprolítico é ondulado e se consuma de maneira rápida, marcado pela identificação da petrotrama do granito no horizonte B.

**Figura 10.5** - Perfis lateríticos caracterizados para identificação da mobilidade de ETR e distribuição dos locais de amostragem dos horizontes de intemperismo.



No horizonte B, onde a petrotrama do granito é discernível, a coloração varia entre vermelho e róseo (Figura 10.6), comumente acompanhadas de diminutas passagens de coloração esbranquiçada, dispostas horizontalmente e com espessura subcentimétrica. Na sua porção superior, a frente pedogenética mostra localizados avanços em planos de junta, o que não chega a afetar a preservação do aspecto granítico. Em ambos os perfis o quartzo se

mantém preservado nesse horizonte. No perfil P5 foram identificados núcleos de cristais de FK preservados, o que não se repetiu no perfil P4. Mesmo assim, em ambos os perfis, os núcleos que remetem aos cristais de FK ainda podem ser discernidos, com a mineralogia substituída, parcial ou totalmente, por caulinitas. Esse argilomineral, originado, em sua maioria, pela alteração intempérica dos cristais de FK, representa o principal mineral neoformado identificável em campo nesse horizonte B. Esse horizonte apresenta, ainda, aglomerados de minerais ferruginosos com cor vermelha, encontrados na matriz que envolve os núcleos que remetem aos feldspatos. O contato do horizonte B com o C é transicional, havendo aumento da quantidade de cristais de FK preservados em meio ao manto de caulinita.

Nos perfis descritos o horizonte C apresentou coloração que varia entre vermelho claro e vermelho escuro, com localizadas passagens de coloração rósea escura. Como no horizonte anterior, a petrotrama da rocha se preservou, assim como os cristais de quartzo, enquanto os núcleos que remetem aos cristais de FK podem ser facilmente discernidos. Quando comparado ao horizonte B, esse horizonte mostra um sensível incremento na quantidade de núcleos de FK preservados, o que em um saprolito muito friável. Mesmo assim, esses cristais são encontrados envoltos por um manto de caulinitas, resultantes da alteração intempérica dos feldspatos. Essas caulinitas prevalecem como o principal mineral neoformado pelo processo intempérico identificado em campo. Localizadamente são identificados aglomerados de cristais de biotita rodeados por cristais micáceos amarelos, que possivelmente se trata de vermiculita. No perfil P4 foram observados esparsos *corestones* de granito preservados em meio à base do saprolito, com diâmetro de até 1,5 metro e esfoliação esferoidal. O contato do horizonte C com a rocha é ondulado e se consoma rapidamente, de forma que, quando exposto, o granito demonstra um aspecto de lajedo.

**Figura 10.6** - Saprolitos nos perfis P4 e P5. Apresentam a petrotrama do granito preservada, onde é possível discernir núcleos que remetem aos cristais de FK substituídos, em grande parte, por caulinita, enquanto os demais minerais apresentam intensa alteração intempérica.

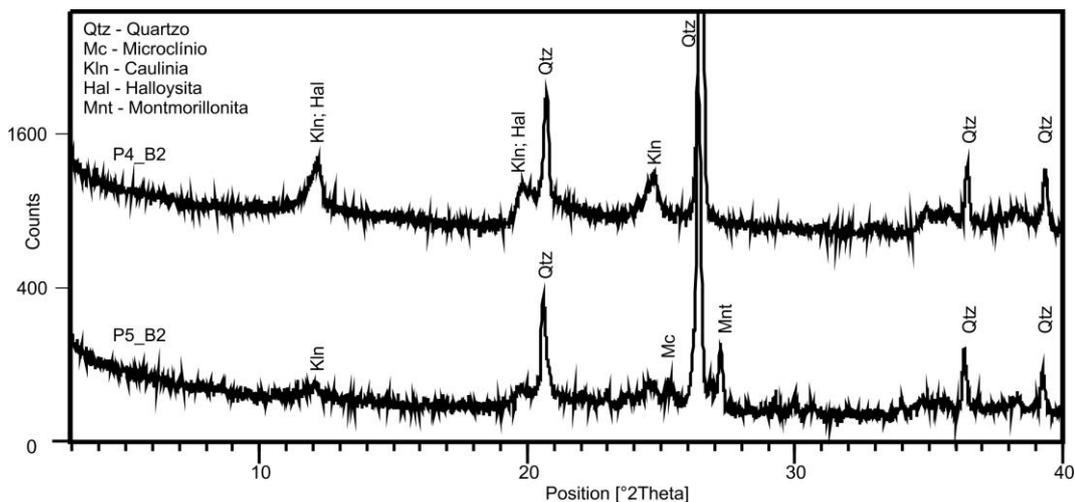


Enquanto são identificados núcleos de cristais de FK, seja parcialmente preservado ou com forma preservada e substituído por caulinitas, as massas de minerais que envolvem esses cristais não apresentam as mesmas condições no horizonte saprolítico de ambos os perfis. Essas massas mostram uma substituição mineralógica mais intensa, sem que se identifiquem minerais preservados, com exceção do quartzo, ou mesmo a forma dos minerais originais. Essa situação parece indicar que o avanço do processo de intemperismo se processa através dessas massas de minerais, que são a principal via de alteração exógena, o que é compatível com a menor resistência que esses locais impõem para a migração de água no perfil de intemperismo.

A caracterização por difratometria de raios X mostrou a presença de argilominerais neoformados por alteração exógena nos horizontes pedogenético e saprolítico (Figura 10.7). Comum aos dois perfis, a caulinita (pico de 7 Å) foi reconhecida nos saprolitos e também nas amostras de solo. A montmorillonita (pico discreto de 17,5 Å) foi identificada apenas no perfil P5, na porção intermediária e inferior do saprolito (amostras B2 e C).

A preservação de parte do conteúdo de microclínio no perfil P5 foi confirmado em toda a extensão do horizonte saprolítico, com aumento de quantidade do topo para a base. Esses minerais se preservaram como núcleos envoltos por caulinitas. No perfil P4, resquícios de FK foram caracterizados apenas no horizonte C, onde, também, foi identificada a presença de halloysita (pico de 10 Å). Não foram observados indicativos da preservação de plagioclásio em ambos os perfis de intemperismo.

**Figura 10.7** - Difratogramas de raios X das porções intermediárias dos saprolitos dos perfis de intemperismo estudados.



Em quantidade, o FK é o principal mineral silicático passível de originar argilominerais pela alteração intempérica. Uma vez que esse FK se dispersa de forma homogênea na rocha, a

similaridade mineralógica dos perfis de intemperismo, com a caulinita representando o principal argilomineral neoformado, reflete as características do sienogranito.

### 10.3.2 Modificações físicas e químicas nos perfis de intemperismo.

Esses dados aqui tratados visam descrever os aspectos químicos e físicos da rocha-mãe e dos dois perfis de intemperismo no Granito Capão Bonito para evidenciar a condição de mobilidade dos ETR mediante a atuação do processo de intemperismo.

#### 10.3.2.1 Conteúdos de elementos maiores e menores.

Os dados químicos dos sienogranitos (Tabela 10.2) apontam a similaridade entre suas composições químicas, como expressivos conteúdos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , enquanto os conteúdos totais de ETR superiores a 400 ppm e de  $\text{P}_2\text{O}_5$  inferiores a 0,1 ppm. Essas condições são compatíveis com a larga predominância de quartzo e FK na rocha, enquanto que há um diminuto conteúdo de minerais fosfáticos, os quais podem reter os ETR e são resistentes ao intemperismo.

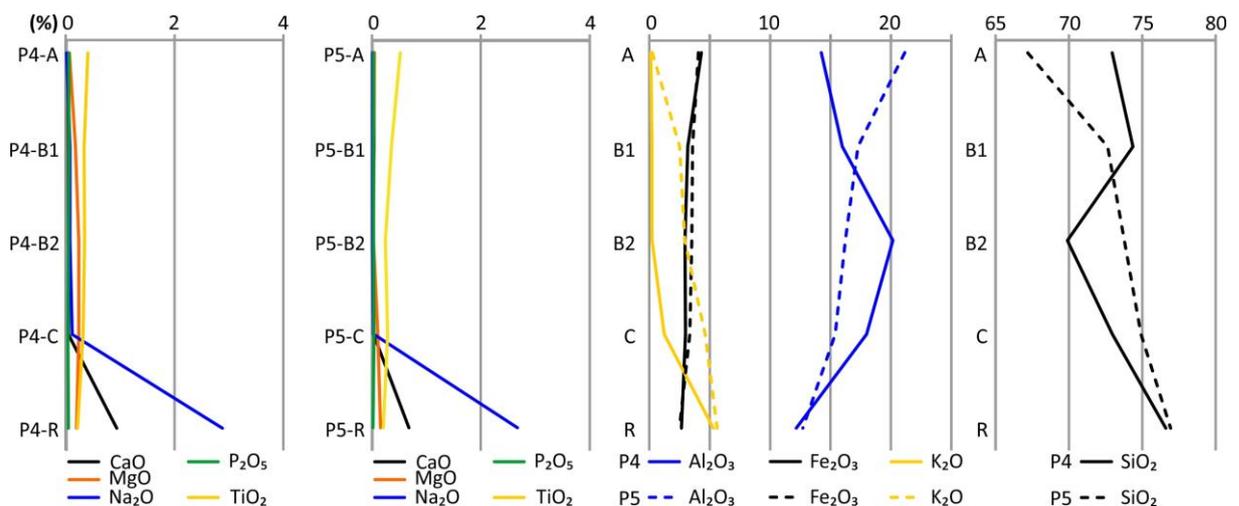
As relações Y/Ho nos granitos foram de 25,64 (P4-R) e 27,26 (P5-R), valores esses que corroboram a alteração hidrotermal por fluidos ricos em flúor, o que resulta na geração dos minerais (fluor)carbonáticos de ETR e contribui para o aumento de conteúdo dos ETRP e Y (BAU; DULSKI, 1995; WATANABE et al., 2017). Em comparação a esses indicativos de alteração hidrotermal, se observou maior conteúdo relativo de ETRP no perfil P5, com relações  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  de 16,81 no P4 e 15,16 no P5 (Tabela 10.2), sendo que ambos os sienogranitos exibiram caráter peraluminoso, com o ASI de 1,40 no P4 e 1,35 no P5.

As amostras do perfil p4 apresentaram maiores valores de CIA quando comparadas às suas correspondentes no perfil P5 (Tabela 10.2), indicando que o primeiro apresenta um maior grau de intemperismo. Os valores de pH (Tabela 10.2) apontam maior acidez no saprolito do perfil P4, possivelmente incrementada pelos altos conteúdos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ao ser comparado ao ao P5. As extensões de ambos os perfis de intemperismo apresentam menor conteúdo de  $\text{SiO}_2$  do que suas respectivas rochas mãe (Figura 10.8), o que ocorre mesmo com a preservação do quartzo, demonstrando, então, a lixiviação da sílica liberada dos minerais silicáticos intemperizados.



O horizonte saprolítico do perfil P4 apresentou maiores conteúdos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do que a rocha mãe e o horizonte pedogenético (Tabela 10.2). Enquanto isso, o perfil P5 mostra a variação comum para o conteúdo desse elemento ao longo do perfil de intemperismo, onde os valores reduzem, continuamente, do topo para a base do perfil. No caso do perfil P4, não foram observados indicativos de translocação de argilominerais ou condições de mobilidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (BROOKINS, 1988), o que leva a crer que as variações do conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nesse perfil representam mudanças minerais próprias do granito. Quando observado em paralelo, o  $\text{SiO}_2$  apresenta variações opostas ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nesse perfil P4 (Figura 10.8), situação que, considerando a preservação do quartzo no perfil de intemperismo, em condição onde o aumento de conteúdo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fosse resultado da compactação do saprolito, se esperaria, também, aumento do conteúdo de  $\text{SiO}_2$ .

**Figura 10.8** - Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P4 e P5. Variação do conteúdo químico dos óxidos principais nos perfis de intemperismo P4 e P5.

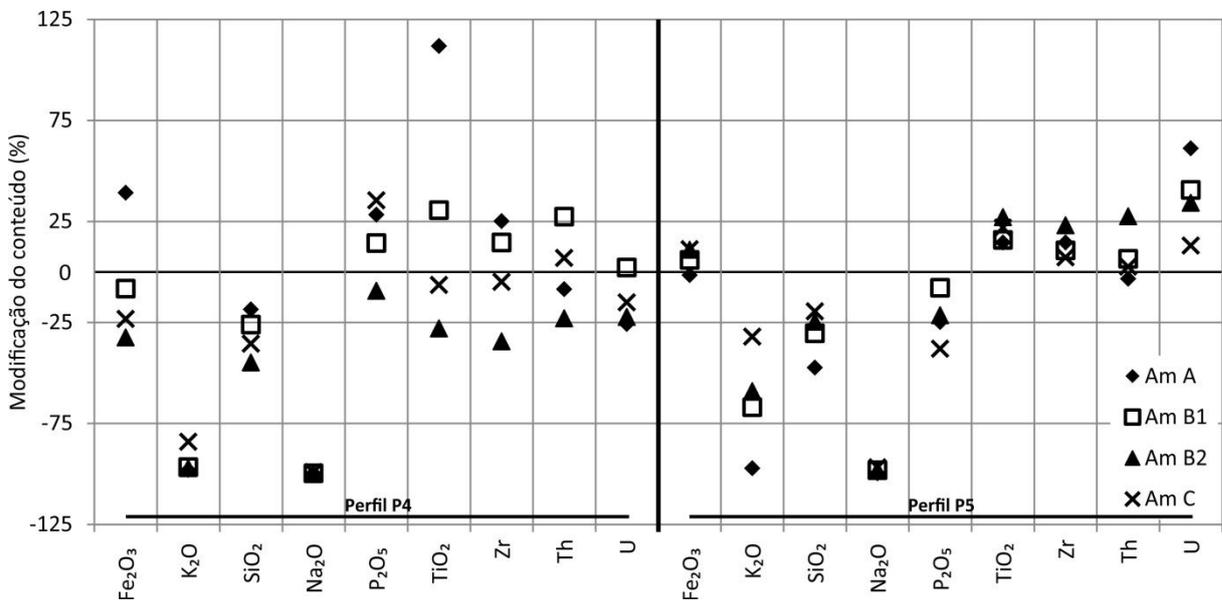


Quando comparado ao P4, o perfil P5 mostra menor redução do conteúdo dos álcalis  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  (Figura 10.8), em especial esse último analito, o que se associa à maior preservação de cristais de FK. Então,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  exibiram lixiviação expressiva em ambos os perfis lateríticos. O  $\text{MgO}$  teve redução de seu conteúdo no perfil P4, enquanto que no perfil P5 a porção média e inferior do saprolito teve, até mesmo, leve incremento de conteúdo desse elemento, o que pode ter contribuído na formação de montmorillonita na base desse perfil P5. O conteúdo de  $\text{Na}_2\text{O}$  teve contínua redução nos horizontes de intemperismo de ambos os perfis, o que indica que a alteração intempérica do plagioclásio, principal mineral formador de rocha e portador desse elemento, é compatível com o empobrecimento do elemento. Da mesma forma, o intemperismo dos minerais silicáticos resultou na liberação do conteúdo de

SiO<sub>2</sub> e empobrecimento desse elemento nos dois perfis, o que ocorre mesmo que no topo do perfil P4 tenha havido um aumento de teor absoluto desse elemento. Esse empobrecimento do SiO<sub>2</sub> é atenuado pela preservação dos cristais de quartzo, os quais são resistentes ao intemperismo.

Ao se avaliar o fator de enriquecimento (Figura 10.9), observa-se que o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibe pronunciado enriquecimento no horizonte A do perfil P4, o que permite indicar que a característica endurecida do solo está atrelada à presença de óxidos e/ou hidróxidos de ferro. Enquanto isso, no perfil P5 esse elemento apresenta certa estabilidade, não se distinguindo enriquecimentos ou perdas pronunciados em toda a extensão do perfil.

**Figura 10.9** - Fatores de enriquecimento (NESBITT, 1979) dos principais elementos analisados nos perfis estudados (normalização com base no Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



No perfil P4 é observado um enriquecimento de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos solos, topo e base do saprolito (Figura 10.9). Em decorrência da intensidade de intemperismo de perfil P4, esse enriquecimento pode se associar à preservação de cristais de apatita, mineral resistente ao intemperismo. Por sua vez, o empobrecimento no perfil P5 pode indicar a alteração exógena de minerais como a monazita, seguido de lixiviação do elemento. Da mesma forma, o enriquecimento de TiO<sub>2</sub> e Zr, em especial nos horizontes A e B1 do perfil P4, podem estar associados à preservação de titanita e zircão. Por sua vez, o enriquecimento de Th e U no horizonte saprolítico do perfil P5, assim como no topo do perfil P4, pode estar ligado à preservação de minerais resistentes ao intemperismo e, também, à fixação desses elementos junto a minerais neoformados e compostos orgânicos (CHOPPIN, 1988; DUFF; COUGHLIN; HUNTER, 2002).

Os fatores de enriquecimento ao longo dos perfis (Figura 10.9) indicam que o perfil P4, quando comparado ao P5, tem uma maior variação para os valores ao longo de sua extensão. Tal aspecto parece se relacionarem à maior intensidade de intemperismo e das melhores condições de drenagem, responsáveis pela lixiviação/concentração dos elementos químicos de acordo com seus comportamentos geoquímicos e minerais primários portadores.

#### 10.3.2.2 Elementos terras raras e ítrio.

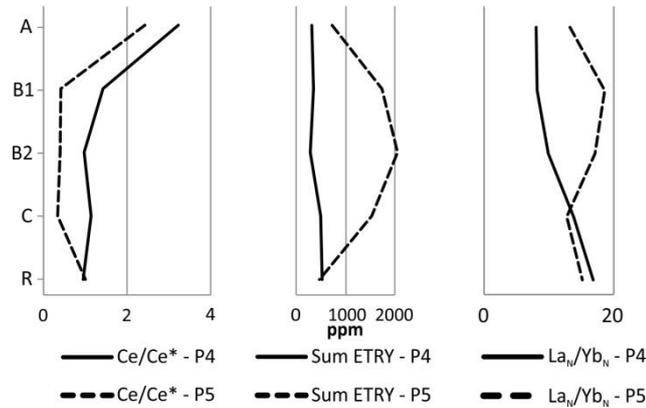
O perfil P4 apresentou anomalias positivas de  $Ce/Ce^*$  em toda sua extensão (Figura 10.10), onde as amostras normalizadas pelo condrito apresentam expressivos aumentos do Ce em relação aos seus pares (La e Pr) nas amostras A e B1 desse perfil (Figura 10.11). Esse Ce anômalo indica condições oxidantes ao longo de toda a extensão desse perfil (BRAUN et al., 1990), o que está de acordo com as condições de acidez, drenagem e intensidade de intemperismo desse perfil, com fixação Ce no seu topo. Como resultado das condições desse perfil, o conteúdo total de ETR (mín. 284,4 ppm e máx. 498,89 ppm) se manteve constantemente inferior à rocha (525,25 ppm) (Figura 10.9). Quando observados em separado, Tm, Yb e Lu apresentaram valores superiores à rocha na amostras B1, os quais podem estar alojados em minerais resistentes ao intemperismo, o que poderia explicar o aumento absoluto de conteúdo (BEA, 1996).

O Perfil P5 apresenta anomalia positiva de  $Ce/Ce^*$  apenas no horizonte A, enquanto no saprolito os valores de  $Ce/Ce^*$  são inferiores a 1 (Figura 10.10). Esse saprolito apresenta condições de  $Ce/Ce^*$  e CIA distintos do primeiro perfil, indicando que esse horizonte não mostra as mesmas condições oxidantes do perfil P4 ou do horizonte pedogenético do próprio perfil P5 (BRAUN et al., 1990). O conteúdo de ETR nesse perfil, seja no horizonte pedogenético (727,02 ppm) ou no horizonte saprolítico (min. 1531,02 ppm e máx. 2052,3 ppm), são continuamente superiores à rocha (470,54 ppm) (Figura 10.11). Novamente, Er, Tm, Yb e Lu, que tiveram incremento de conteúdo no horizonte A em relação à rocha (Figura 10.11), podem se alojar em minerais resistentes ao intemperismo que, pela sua preservação, podem ter promovido esse aumento de conteúdo em decorrência da intensa lixiviação de demais elementos químicos.

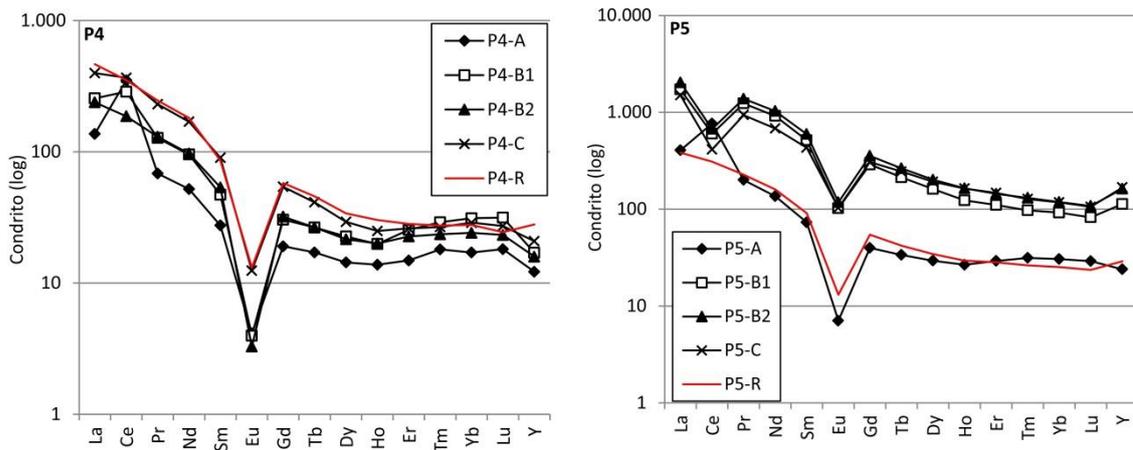
A relação  $La_N/Yb_N$  apresentou incremento contínuo do topo para a base do perfil P4 (Figura 10.10), de 29,09 nos solos até 50,10 na base do saprolito e se encerra com o valor de 61,04 na rocha. Já no perfil P5 são observados valores da relação  $La_N/Yb_N$  superiores à rocha na porção intermediária e superior do saprolito, com valores de 67,59 e 62,12, enquanto no solo o valor é de 48,16 e na base do saprolito essa relação é de 46,24, então inferiores à rocha (55,04). Essas distintas variações da relação  $La_N/Yb_N$  ao longo dos perfis sugere estar

relacionada ao processo de intemperismo, com distintas capacidades de liberação dos conteúdos dos minerais originais, mobilização e retenção dos ETRL e ETRP no perfil.

**Figura 10.10** - Variação dos valores totais de ETR,  $La_N/Yb_N$  e Ce anômalo ( $Ce/Ce^*$ ) nos horizontes dos perfis estudados.



**Figura 10.11** - Distribuição dos conteúdos de ETR normalizados pelo condrito (SUN; MCDONOUGH, 1989) ao longo dos horizontes de intemperismo nos perfis P4 e P5.



Os resultados químicos de ETR das amostras coletadas nos perfis de intemperismo apresentaram, quando normalizados pelo condrito, padrões gerais similares entre a rocha e os horizontes de intemperismo (Figura 10.11). No perfil P4, apenas os horizontes A e B1 apresentaram características indicativas de retenção do Ce, com maior acúmulo desse elemento em relação ao La e ao Pr. No entanto, o restante do horizonte saprolítico não apresentou uma inversão dessa situação, sem que houvesse acréscimo de La e Pr em relação ao Ce por acúmulo dos dois primeiros metais mobilizados da parte superior do perfil, onde as amostras B2 e C apresentam conteúdos inferiores à rocha.

O perfil P5 apresenta incremento do Ce em relação aos seus pares (La e Pr) no horizonte A (Figura 10.11), frente ao Ce anômalo positivo. Enquanto isso, no horizonte saprolítico essa

situação se inverte, com as amostras dos horizontes B1, B2 e C exibindo incremento de La e Pr em relação ao Ce. Ainda assim, se destaca que, mesmo com essa inversão no saprolito, o conteúdo de Ce nessas amostras é superior à rocha. Essa inversão dos padrões entre o Ce com La e Pr é destacada como uma assinatura típica da movimentação dos ETR no ambiente exógeno e acúmulo no saprolito, o que é resultante da retenção diferencial do Ce no horizonte A (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

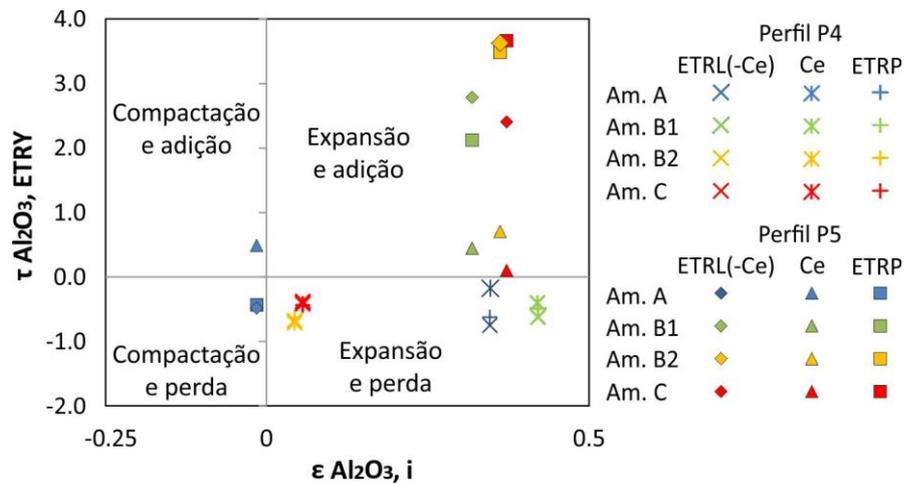
Assim como o Ce, o Y apresenta uma variação distinta ao longo dos dois perfis de intemperismo. Os resultados normalizados pelo condrito (Figura 10.11) mostram redução intensa do Y em relação à rocha nas condições de maior intensidade de intemperismo do perfil P4. Em contrapartida, o mesmo elemento mostra incremento mais proeminente no saprolito do perfil P5 em situação de intemperismo menos intenso do que no perfil P4. Essas condições parecem indicar a maior disponibilidade desse elemento para mobilização, o que pode estar ligado, na rocha, a maiores conteúdos de Y em minerais fluorcarbonáticos susceptíveis ao intemperismo. Essa condição é compatível com o enriquecimento de Y por ação de alteração hidrotermal (BAU; DULSKI, 1995), alocando maior conteúdo desse elemento em minerais (fluor)carbonáticos (WATANABE et al., 2017).

O cálculo do fator de enriquecimento mostrou que os ETRL e os ETRP tiveram redução do empobrecimento do topo para a base do perfil P4 (Figura 10.12), com os elementos pesados exibindo menor intensidade de perda. Essa situação mostra paralelo com o enriquecimento de  $TiO_2$ , Zr e  $P_2O_5$ , possíveis indicadores de titanita, zircão e apatita, minerais resistentes ao intemperismo e portadores de ETR. No perfil P5 essa situação é distinta, onde os ETRL mostram ápice de enriquecimento na porção intermediária do horizonte saprolítico, enquanto os ETRP mostram maior acúmulo na base desse saprolito (Figura 10.12). Nesse caso, essas variações de enriquecimento dos ETR parecem estar associadas à soma da preservação de zircão e titanita, corroborado pelo enriquecimento, respectivamente, de Zr e  $TiO_2$  (Figura 10.9), com a lixiviação desses metais na parte superior do perfil e acúmulo no horizonte saprolítico (Figura 10.11).

No horizonte A, o Ce apresentou menor empobrecimento no perfil P4 e alto enriquecimento no perfil P5 (Figura 10.12), o que pode se associar à capacidade de fixação desse elemento em óxidos/hidróxidos de Fe e Mn (BRAUN et al., 1990). No perfil P5, a leve compactação desse horizonte A parece não ter contribuído significativamente para o enriquecimento do Ce, uma vez que La e Pr, que acompanham o Ce nos minerais originais na rocha (BEA, 1996), exibiram empobrecimento nesse mesmo horizonte.

O contínuo empobrecimento dos ETR no perfil P4 (Figura 10.12) se refletiu na contínua perda de massa desses elementos ao longo de todo esse perfil (Tabela 10.3). Os ETRL e o Ce tiveram a maior perda de massa na profundidade de 4,3m (horizonte B), atingindo a redução, respectivamente, de 11,82gr/cm<sup>2</sup> e 9,045gr/m<sup>2</sup> (Tabela 10.3). Já os ETRP tiveram maior perda de massa no horizonte A, com redução de 5,699gr/m<sup>2</sup> na profundidade de 1,8 m, e menor redução de massa na base do perfil, de 3,131gr/m<sup>2</sup> (Tabela 10.3). Essa menor perda de massa dos ETRL no horizonte A quando comparado ao B possivelmente se deve à preservação de minerais portadores de ETR resistentes ao intemperismo, onde o horizonte A foi submetido à intensa lixiviação química de outros elementos, como os álcalis, o que causou sua expansão.

**Figura 10.12** - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ) dos ETR versus o *strain factor* ( $\epsilon$ ).



**Tabela 10.3** - Coeficiente de transferência de massa ( $\tau$ ), *strain factor* ( $\epsilon$ ) e ganhos (+) e perdas (-) de massa dos ETR nos dois perfis avaliados.

Perfil	Amostra	$\tau$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ETR			Strain Factor ( $\epsilon$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ETR)	Horizonte	Intervalo (m)	Fluxo de Massa (gr/m <sup>2</sup> ) ( $\tau$ ETR,w)		
		Sum ETRL (-Ce)	Ce	Sum ETRP				Sum ETRL (-Ce)	Ce	Sum ETRPY
P4	P4-A	-0,751	-0,149	-0,626	0,347	A	0 - 1,8	-7,949	-1,466	-5,699
	P4-B1	-0,590	-0,378	-0,499	0,421	B	1,8 - 4,3	-11,820	-9,045	-4,369
	P4-B2	-0,680	-0,680	-0,632	0,044					
	P4-C	-0,388	-0,295	-0,440	0,056	C	4,3 - 6,6	-6,635	-4,634	-3,131
P5	P5-A	-0,432	0,487	-0,487	-0,015	A	0 - 1	-2,250	2,394	-1,007
	P5-B1	2,780	0,428	2,118	0,319	B	1 - 7	94,449	12,177	110,146
	P5-B2	3,624	0,703	3,483	0,362					
	P5-C	2,401	0,102	3,660	0,373					

O perfil P5 apresentou perda de massa de ETRL e ETRP apenas no horizonte A, onde se identificou leve compactação e ganho de massa do Ce (Tabela 10.3). O horizonte saprolítico

exibe constante ganho de massa dos ETR, os quais atingem o ápice na profundidade de 7 metros, com 94,45 e 110,15 gr/m<sup>2</sup> (Tabela 10.3). respectivamente, para os ETRL e os ETRP, o que ocorreu mesmo com a expansão do saprolito e em condições de enriquecimento desses elementos (Figura 10.12). O Ce também apresentou ganho de massa por todo o perfil de intemperismo e, mesmo que o maior teor tenha sido observado no horizonte A, o ápice de aporte de massa desse elemento foi identificado na profundidade de 7 metros, com adição de 12,177 gr/m<sup>2</sup> (Tabela 10.3).

O cálculo da transferência de massa indica que a maior espessura do perfil P5 contribuiu para o alto ganho de massa de ETR nas amostras do horizonte saprolítico. Já no perfil p4 nota-se que a ausência de condições de enriquecimento no horizonte saprolítico foi o principal fator de perda de massa dos ETR. Assim, no caso de manutenção das condições impróprias ao enriquecimento desses metais, o aumento da espessura do perfil apenas intensificaria a perda de massa do perfil P4. Ainda assim, a transferência de massa indica que o processo de intemperismo promoveu a liberação de parte do conteúdo total de ETR nos minerais originais susceptíveis ao intemperismo, permitindo a mobilização nesses perfis lateríticos.

#### **10.4 Discussões.**

Os sienogranitos descritos apresentam proeminente conteúdo de FK e quartzo, com teores de K<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> superiores, respectivamente, a 5 e 75%, além de baixo conteúdo de apatita, conteúdos totais de ETR superiores a 400 ppm e caráter peraluminoso, consistente com a cristalização por magmas altamente diferenciados (SALAZAR, 2010). Nesses sienogranitos a biotita representa o principal mineral máfico que, quando comparado à hornblenda de granitos metaluminosos, apresenta menor capacidade de retenção de ETR (BEA, 1996), fazendo com que titanita, allanita e zircão sejam importantes minerais acessórios de origem magmática portadores desses metais.

Nesses sienogranitos foram descritos minerais (fluor)carbonáticos de ETR, os quais são muito susceptíveis ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008), encontrados preenchendo planos de junta, clivagem e contatos ou promovendo a substituição, parcial ou total, de allanita e titanita. As características desses minerais são condizentes com a origem a partir de alteração hidrotermal promovida por fluidos ricos em flúor (BAU; DULSKI, 1995), em uma situação compatível com a fase inicial de greisenização (WATANABE et al., 2017). Por sua vez, alteração hidrotermal parece ter afetado, também, a diferenciação entre os ETRL e ETRP, assim como descrito por Watanabe et al. (2017). Nesse caso, a rocha do perfil P5, com maior relação Y/Ho, indicativo de maior intensidade de alteração (BAU; DULSKI, 1995), apresenta,

quando comparado à rocha do perfil P4, menor conteúdo total de ETR, porém, com maior teor absoluto de ETRP.

A área do Granito Capão Bonito é marcada por uma extensa cobertura de perfil laterítico, onde se identifica espesso horizonte saprolítico marcado pela presença de argilominerais caulínicos substituindo o FK, situação essa típica alteração mineral por intemperismo tropical. Ao longo desses perfis foram documentadas variações nos conteúdos de ETR, o que decorre da mobilização desses elementos frente ao processo laterítico. A movimentação desses metais no meio exógeno é permitida pela presença de minerais (fluor)carbonáticos de ETR, capazes de liberar seu conteúdo químico mediante a alteração intempérica (BAO; ZHAO, 2008).

Quando observados os aspectos internos dos perfis lateríticos estudados, nota-se maior intensidade de intemperismo e condições de drenagem mais efetivas no perfil P4. Essa situação pode estar relacionada, entre outros, à colocação desse perfil na borda do corpo granítico, onde se espera maior incidência de planos de junta verticais oriundos do *emplacement* do granito, gerando caminhos para sua melhor condição de drenagem.

O perfil P5, situado na porção central do corpo granítico, apresenta cristais de FK parcialmente preservados e envoltos por caulinita por todo o horizonte saprolítico. Assim, mesmo com a maior espessura desse perfil P5 em relação ao P4, a menor influência da proximidade da borda do corpo parece ter contribuído para uma menor intensidade de intemperismo e drenagem menos efetiva ao longo desse perfil.

Acerca do avanço do intemperismo no perfil laterítico, foram observados indícios de esse se processa, preferencialmente, através das massas de minerais que envolvem os grandes cristais de FK. Nesse caso, o posicionamento dos minerais (fluor)carbonáticos de ETR, em sua maioria, nessas massas de minerais com menores dimensões contribuiu para a abertura desses minerais e lixiviação desses metais pelo processo de alteração exógena. Nesse sentido, quando comparado ao P5, os maiores valores de CIA do perfil P4, junto às melhores condições de drenagem, parecem ter contribuído para a intensa lixiviação dos ETR nesse perfil.

Seguido a isso, as variações de conteúdo e enriquecimento dos ETR estão associados à capacidade de liberação desses metais dos minerais originais e de retenção nas mineralogias neoformadas. Quando comparados os dois perfis (Figura 10.12), nota-se que as anomalias negativas de Ce/Ce\*, a menor intensidade de intemperismo (CIA) e pior condição de drenagem mostraram paralelo com o enriquecimento de ETR do perfil P5. Enquanto isso, no

perfil P4, os maiores valores de CIA, anomalias positivas de Ce/Ce\* e melhores condições de drenagem resultaram em proeminente lixiviação desses metais no perfil P4.

Tratando apenas o perfil P5, os ETRP apresentaram, em paralelo ao aumento do pH, significativo aporte de massa na base do horizonte B e no horizonte C, além de um aumento contínuo do enriquecimento desse subgrupo do topo para a base do saprolito. Os ETRL tiveram comportamento similar até a base do horizonte B, enquanto no horizonte C foram observados menores acúmulo e enriquecimento desses ETRL na faixa de valor mais alta de pH. Tal aspecto sugere que, nesse caso avaliado, o aumento gradativo de pH pode ser favorável à fixação de ETRL e ETRP, a qual é, com o aumento contínuo, mais favorável ainda aos ETRP.

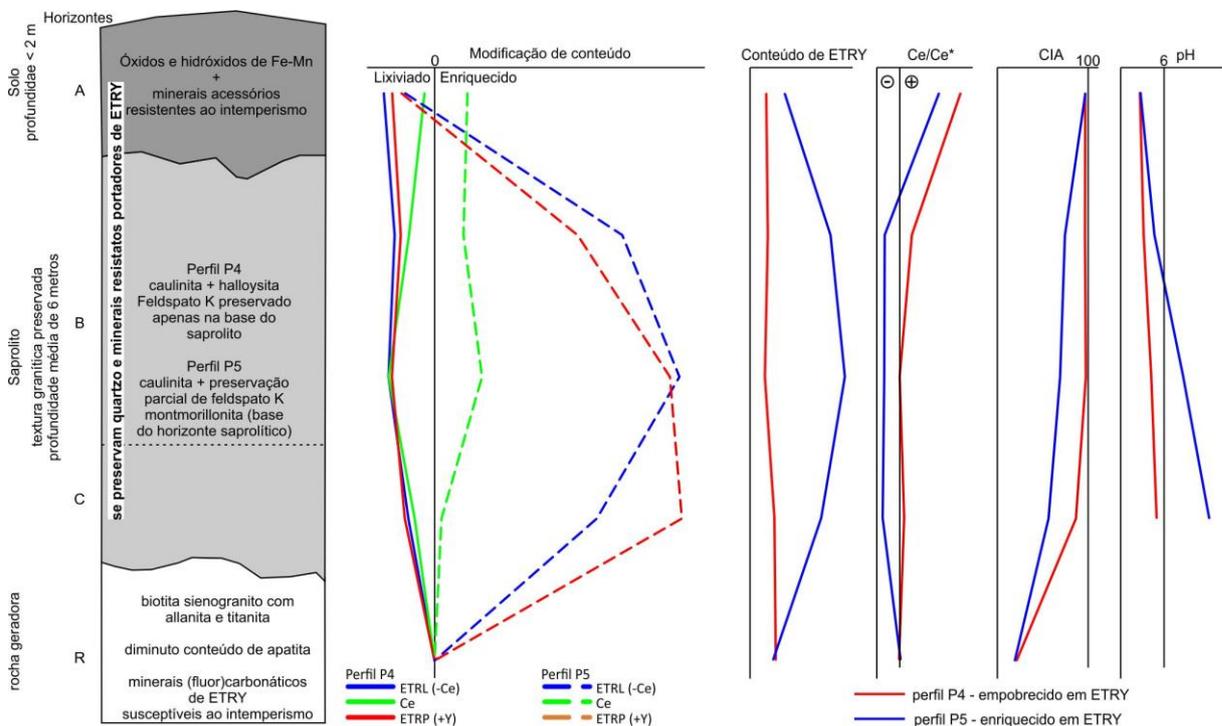
Observados a parte, ETRL, Ce e ETRP exibem variações de conteúdo, implicando em modificações da relação  $La_N/Yb_N$ . Com a menor intensidade de alteração hidrotermal da rocha do perfil P4, há um menor acréscimo de ETRP à rocha e menor substituição de minerais resistentes ao intemperismo por outros que permitem a liberação desses metais (WATANABE et al., 2017). Então, com o constante empobrecimento dos ETR, houve enriquecimento de  $TiO_2$  e  $P_2O_5$ , possíveis indicativos de preservação de minerais como titanita e apatita, que são portadores de ETRP, enquanto os ETRL podem se alojar, em maior quantidade do que os pesados, em minerais como FK e plagioclásio (BEA, 1996). Como esses feldspatos não se preservaram nesse perfil, enquanto titanita e apatita são resistentes ao intemperismo, a lixiviação mais intensa dos ETRL deve ter sido responsável pela redução da relação  $La_N/Yb_N$  nos horizontes de intemperismo nesse perfil P4.

Em contrapartida, no perfil P5 não apresentou as mesmas relações diretas entre variação da relação  $La_N/Yb_N$ , ou mesmo de enriquecimento de ETR, com indicadores de preservação de minerais portadores desses metais e resistentes ao intemperismo. Nesse caso, as variações de enriquecimento entre ETRL e ETRP, os quais promovem modificações na relação  $La_N/Yb_N$ , tiveram paralelo próximo com o aporte mais proeminente de massa dos ETRP no horizonte C. Enquanto isso, no horizonte B se somaram o aporte de massa desses metais junto à preservação parcial de FK e presença de minerais de ETR resistentes ao intemperismo, cujas proporções em cada fase não puderam ser identificadas.

O cálculo da transferência de massa indica que a maior espessura do perfil P5 contribuiu para o alto ganho de massa de ETR nas amostras do horizonte saprolítico. Porém, no perfil p4 nota-se que a ausência de condições de enriquecimento no horizonte saprolítico foi o principal fator de perda de massa dos ETR, de forma que, nessas condições, o aumento da espessura do perfil apenas intensificaria a perda de massa desses metais em decorrência de sua lixiviação

no perfil. Os cálculos de transferência de massa indicam, então, que o processo de intemperismo promoveu a liberação de parte do conteúdo total de ETR nos minerais originais susceptíveis ao intemperismo, os quais permitem a mobilização nesses perfis lateríticos. Dessa forma, os resultados mostram que a preservação de minerais portadores de ETR resistentes ao intemperismo, como apatita, titanita e zircão, não explicam o contínuo empobrecimento desses metais no perfil P4 ou o enriquecimento no horizonte saprolítico do perfil P5, de forma que é preciso considerar, então, a mobilidade desses metais no perfil e retenção por minerais neoformados pelo processo de intemperismo.

**Figura 10.13** - Características gerais dos perfis lateríticos avaliados e comparação dos aspectos químicos entre o perfis empobrecido e enriquecido em ETR.



Com a mobilidade e ganho de massa de ETR no horizonte saprolítico do perfil P5, esse enriquecimento pode ser explicado pela presença de caulinita, uma vez que esses argilominerais mostram capacidade de adsorção desses metais (GUANGZHI, 1996) e são os minerais neoformados em maior abundância no perfil de intemperismo. Segundo Guangzhi (1996), apenas o horizonte C desse perfil de intemperismo apresentaria condições de pH muito alcalinas para que ocorresse tal adsorção. Nessa situação, o enriquecimento desses metais se daria por hidrólise e co-precipitação na forma  $\text{ETR}(\text{OH})^{2+}$  (GUANGZHI, 1996), o que não pode ser confirmado por outras características aqui levantadas.

Bentouhami et al. (2004), em estudos sobre a hidrólise desses metais, apontaram que há um incremento da tendência de hidrólise com o aumento do número atômico, o que poderia se relacionar ao maior ganho de massa dos ETRP quando comparado aos ETRL no horizonte C. No entanto, esse tipo de precipitação não foi abordada ou descrita em estudos de perfis de intemperismo. Em paralelo a essas observações, não se pode descartar que os altos valores de pH obtidos sejam decorrentes da preservação de feldspato potássico nesse perfil. Assim, mediante a moagem aplicada para a caracterização, a liberação de álcalis do feldspato potássico pode ter implicado em incremento desses valores, de forma que eles não refletem o valor real no ponto de interação entre a caulinita e os ETR disponibilizados no meio intempérico.

No perfil P4, mesmo com a neoformação de argilominerais e transporte dos ETR, se observou contínua perda desses metais. Assim, esses resultados mostram que, para ocorrer o enriquecimento desses elementos, há a necessidade de que os aspectos físico-químicos do perfil sejam favoráveis à acumulação de ETR, além da própria liberação dos minerais originais, transporte e neoformação de minerais propícios à adsorção desses metais.

### **10.5 Conclusões.**

Os perfis de intemperismo descritos no Granito Capão Bonito se desenvolveram partir de sienogranitos com similaridades texturais, mineralógicas e químicas, onde foram descritos minerais (fluor)carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo. A alteração intempérica que origina esses perfis se estende pela porção centro-leste desse corpo granítico, exibindo espessura e características físicas, químicas e mineralógicas típicas de alteração exógena em ambiente tropical. Mediante essa alteração exógena, os ETR apresentaram condições de liberação das mineralogias originais e mobilização no perfil laterítico.

Os aspectos de mobilidade, diferenciação, enriquecimento e ganhos de massa dos ETR no horizonte saprolítico do perfil P5, além de larga disponibilidade de argilas caulínicas com potencial de retenção desses metais por adsorção, são similares ao que se identifica em um enriquecimento de ETR do tipo IAC (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Porém, nota-se que, diferente dos depósitos chineses, originados em litologias com ASI próximo a 1,1 (BAO; ZHAO, 2008), o enriquecimento no perfil P5 foi identificado em granito peraluminoso. Em contrapartida, o perfil P4 apresentou pronunciado empobrecimento e perda de massa de ETR, corroborando as indicações de Sanematsu et al. (2013) de que a adsorção dos ETR por argilominerais não se processa em situação com anomalias positivas de Ce/Ce\*.

Nota-se, então, que perfis originados em um mesmo processo de intemperismo, e a partir de rochas similares, podem apresentar distintas capacidades de enriquecimento desses ETR no

horizonte saprolítico. Assim, nota-se que, apesar das anomalias de Ce/Ce\* no horizonte pedogenético serem bom indicativo da mobilização dos ETR no perfil de intemperismo, a avaliação do enriquecimento somente pode ser efetuada com a caracterização do saprolito.

O amplo interesse pela prospecção mineral e identificação de concentrações de ETR do tipo IAC (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018) demonstra a importância do reconhecimento desse enriquecimento exógeno de ETR no Granito Capão Bonito. Além disso, a Província Rapakivi Itu, da qual faz parte esse batólito, abriga corpos graníticos com características geológicas similares entre si (WERNICK, 2000), havendo, então, potencial de expansão da avaliação prospectiva de enriquecimento exógeno de ETR em perfis de intemperismo em outros corpos graníticos.

### **Referências.**

- 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.
- BENTOUHAMI, E.; BOUET, G. M.; MEULLEMEESTRE, J.; VIERLING, F.; KHAN, M. A. Physicochemical study of the hydrolysis of rare-earth elements (III) and thorium (IV). **Comptes Rendus Chimie**, v. 7, n. 5, p. 537-545, 2004.
- BOLONINI, T. M.; GODOY, A. M.; SAAR, L. C. A. Geologia e litogeoquímica das rochas graníticas do maciço Capão Bonito e o contexto geológico da sequência vulcano - sedimentar Açungui. **Geociências**, v. 32, n. 1, p. 452–470, 2013.
- BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.
- BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Neoproterozoic evolution of the South-American platform. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 47, p. 72-89, 2013.
- BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Berlim: 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. **Tectonic Evolution of South America, Rio de Janeiro**, p. 335–365, 2000.

- 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.
- CHOPPIN, G. R. Humics and radionuclide migration. **Radiochimica Acta**, v. 44/45, p. 23-28, 1998.
- DUFF, M. C.; COUGHLIN, J. U.; HUNTER, D. B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 35333-3547, 2002.
- GODOY, A. M. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1989.
- GODOY, A. M. et al. Evolução geológica dos batólitos granitóides neoproterozóicos 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, n. 2, p. 201-216, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry**. Pequim: China Science Press, 1996.
- HACKSPACHER, P. C. et al. 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.
- HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. **Developments in Geochemistry**, v. 2, p. 1–32, 1984.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. **REE Mineralogy and Resources**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 49
- JANASI, V. D. A. et al. 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. et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. **Aquatic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 39–72, 2006.

- LEITE, R. J. **Petrogênese e geocronologia U-Pb do magmatismo granítico tardi- a pós-orogênico no Batólito Agudos Grandes**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2003.
- LINNEN, R. L. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- 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. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.
- 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.
- 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. et al. Litoquímica, geocronologia U-Pb e geologia isotópica (Sr-Nd-Pb) das rochas graníticas dos batólitos Cunhaporanga e Tres Corregos na porcao sul do cinturao Ribeira, Estado do Parana. 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.
- SALAZAR, C. A. **Anisotropia e susceptibilidade magnética dos plútons Ribeirão Branco, Sguário e Capão Bonito e implicações tectônicas para a Faixa Ribeira (Domínio Apiaí, SP)**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2010.
- 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.
- 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.

- TASSINARI, C.C.G.; CAMPOS NETO, M.C. Precambrian continental crust evolution of southeastern São Paulo State-Brazil: based on isotopic evidences. **Geochimica Brasiliensis**, v. 2, n. 2, p. 175-183, 1988.
- TROW, R. A. J.; HEILBRON, M.; RIBEIRO, A.; PACIULLO, F.; VALERIANO, C. M.; ALMEIDA, J. C. H.; TUPINAMBÁ, M. The central segment of the Ribeira Belt. In: CORDANI, H. G; MILANI, E. J., THOMAZ FILHO, A., CAMPOS NETO, D. A. (eds.). **Tectonic Evolution of South American**. Rio de Janeiro, IGC, 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.
- 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.

## **11 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL DE ETR EM PERFIS DE INTEMPERISMO DOS GRANITOS SÃO FRANCISCO E CAPÃO BONITO.**

**Enriquecimento de ETR do tipo *ion-adsorption clay* em perfis de intemperismo dos granitos São Francisco e Capão Bonito, São Paulo, Brasil.**

**Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR<sup>1</sup>, George Luiz LUVIZOTTO<sup>2</sup>, Vania ROSOLEN<sup>2</sup>.**

(1) Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – IGCE – UNESP – Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP), Brasil. Rua José Felício Castellano, 2491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro – SP. E-mail: [rdt.ilio@gmail.com](mailto:rdt.ilio@gmail.com)

(2) Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Av. 24A, 1515-Bela Vista, CEP. 13 506- 900-Rio Claro (SP), Brasil. E-mails: [georgell@rc.unesp.br](mailto:georgell@rc.unesp.br); [vrosolen@rc.unesp.br](mailto:vrosolen@rc.unesp.br)

### 11.1 Introdução.

Repetidos trabalhos documentaram que os ETR podem ser mobilizados, redistribuídos e fracionados nos perfis de intemperismo (NESBITT, 1979; BRAUN et al., 1990; LAVEUF; CORNU, 2009). Entende-se que parte do fracionamento nessas condições tenha relação com o conteúdo original de minerais resistentes ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008). Guangzhi (1996) apresenta um estudo com as condições de mobilização e enriquecimento desses metais nos perfil laterítico de rochas graníticas. Mesmo assim, a sequência de eventos e condicionantes físico-químicos que implicam no transporte, enriquecimento no perfil e capacidade de retenção desses metais por mineralogias neoformadas ainda são pouco entendidos.

Dentre os motivos que implicam a necessidade de entendimento do comportamento dos ETR no perfil de intemperismo, destaca-se a importância desse modelo para gênese de jazidas desses metais. Nesse caso, os depósitos de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (IAC) representam importantes fontes desses metais, em especial do subgrupo de ETR pesados (ETRP – Eu – Y), com jazimentos menos comuns do que os leves (ETRL – La – Sm) (LINNEN et al., 2014). Esse tipo de enriquecimento é originado pela liberação e mobilização dos ETR em perfis lateríticos de biotita e/ou muscovita sienogranitos (SANEMATSU; WATANABE, 2016), seguido de adsorção desses metais em argilas caulínicas neoformadas pela alteração exógena de feldspatos potássicos (BAO; ZHAO, 2008).

No presente trabalho foram investigados quatro perfis lateríticos desenvolvidos nos granitos São Francisco e Capão Bonito para avaliar o enriquecimento de ETR por adsorção em argilominerais neoformados pelo processo de intemperismo. Esses perfis, compostos de horizonte pedogenético e saprolítico, apresentaram mobilização dos ETR e exemplares com enriquecimento e empobrecimento desses metais, o que ocorreu em distintas condições físico-químicas (FARIA JÚNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b).

Com a extração sequencial para identificação dos ETR adsorvidos e presentes em minerais resistentes ao intemperismo, se identificou que o em todos os perfis, mesmo aqueles com perda de massa desses metais, parte desses elementos foi retido por adsorção em argilominerais neoformados no horizonte saprolítico. Nos perfis com enriquecimento, o conteúdo desses metais adsorvidos em argilas é superior a 50% do teor total no horizonte, em situação similar ao que é identificado nos depósitos de ETR do tipo IAC (BAO; ZHAO, 2008; SANEMATSU; WATANABE, 2016). Também se observou que a adsorção em argilas mostrou leve tendência de maior retenção dos ETRL em relação aos ETRP, mesmo que os

conteúdos em minerais resistentes ao intemperismo indicassem maior disponibilização dos ETRP para serem mobilizados no perfil de intemperismo.

## 11.2 Materiais e métodos.

Os trabalhos aqui apresentados foram desenvolvidos nos corpos graníticos São Francisco e Capão Bonito. No total, foram descritos 4 perfis de intemperismo, sendo dois em cada batólito (Tabela 11.1). No Granito São Francisco, os perfis P1 (23°34'19.43"S/47°17'11.24"W) e P3 (23°35'21.67"S/47°23'55.52"W) apresentam, respectivamente, respectivamente, 7,8 e 6,1 metros de profundidade. Já no Granito Capão Bonito, os perfis P4 (24°05'39"S/48°28'44.94"W) e P5 (24°05'21.13"S/48°30'05.02"W) mostram, respectivamente, 6,6 e 9,5 metros de profundidades.

Esses perfis de intemperismo foram divididos nos horizontes A, B (B1 e B2) e C (Tabela 11.1), do topo para a base, e a rocha foi denominada pela letra R, seguindo a proposta de Wu et al. (1990). O horizonte A engloba o horizonte pedogenético, enquanto os horizontes B e C correspondem, respectivamente, às metades superior e inferior do saprolito. A subdivisão do horizonte B em B1 e B2 ajuda a obter uma melhor cobertura de amostragem do saprolito. Mesmo assim, a divisão do perfil nesses horizontes é subjetiva e direcionada por aspectos como textura, cores e relação entre os conteúdos das mineralogias neofornadas e aquelas originais preservadas.

**Tabela 11.1** – Distinção dos perfis lateríticos avaliados nos granitos São Francisco e Capão Bonito, horizontes de intemperismo reconhecidos e profundidade (Prof.), medida em metros, de coleta das amostras (Am.) para caracterizações físicas e químicas.

Granito	São Francisco				Capão Bonito			
	P1		P3		P4		P5	
Perfil	Am.	Prof.	Am.	Prof.	Am.	Prof.	Am.	Prof.
Solos (A)	P1-A	0,5	P3-A	0,60	P4-A	0,80	P5-A	0,80
Saprolito (B e C)	P1-B1	3,40	P3-B1	2,20	P4-B1	2,10	P5-B1	3,30
	P1-B2	4,30	P3-B2	4,30	P4-B2	3,90	P5-B2	5,50
	P1-C	6,80	P3-C	5,80	P4-C	6,50	P5-C	8,80
Rocha (R)	P1-R	8,00	P3-R	700	P4-R	8,20	P5-R	10,5

### 11.2.1 Caracterizações mineralógicas.

A caracterização mineralógica e da trama das amostras de rocha foram feitas com seções delgadas polidas. Essas foram examinadas e descritas em microscópio óptico petrográfico (Zeiss Axioskop A1) e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca JEOL,

modelo JSM 6010 LA, com um detector de espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) acoplado. O MEV/EDS foi aplicado em análises qualitativas e semi-quantitativas da composição das fases minerais portadoras de ETR na rocha e de suas relações com as demais mineralogias. Enquanto isso, a caracterização mineralógica dos produtos de intemperismo foi realizada por difratometria de raios X em equipamento PANalytical EMPYREAN. Esses trabalhos foram executados no Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM) da Universidade Estadual Paulista ‘Júlio de Mesquita Filho’ (UNESP) - Campus Rio Claro.

#### 11.2.2 Caracterizações químicas.

As amostras dos horizontes de intemperismo e da rocha foram preparadas (secagem, britagem e moagem) e analisadas pelo laboratório SGS GEOSOL (Belo Horizonte, Brasil). Os conteúdos de  $Al_2O_3$ , Ba, CaO,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ , MgO,  $Na_2O$ , MnO,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , Zn, Sn e Th foram determinados por ICP-AES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) e os conteúdos de Zr, Zn, U e elementos terras raras e ítrio (ETR) foram obtidos por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente). O pH foi obtido em pHmetro através de uma pasta composta pela amostra moída e água deionizada.

Foram selecionadas duas amostras dos saprolito de cada perfil laterítico para realização da análise de extração química para identificar o conteúdo de ETR adsorvidos em argilominerais neoformados e retidos em minerais resistentes ao intemperismo. As amostras destinadas a essa finalidade foram a B2 e C de cada perfil, situadas, respectivamente, na porção intermediária e inferior do saprolito. Essa seleção se baseou em Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b), os quais indicaram que esses horizontes foram aqueles com maior ganho de massa nos perfis com enriquecimento de ETR, P1 e P5, e menor perda de massa nos perfis com empobrecimento desses metais, P3 e P4.

Para essa extração, as polpas moídas restantes da caracterização química foram enviadas ao Laboratório ALS Global (Vancouver, Canadá). Utilizando 1 grama dessa polpa, o laboratório procedeu com o processo de lixiviação com acetato de amônio em meio com ácido acético, agitado por duas horas e, após decantado, o sobrenadante resultante foi analisado por ICP-MS para identificar o conteúdo de ETR adsorvido em argilominerais (método ME-MS04 – *Ionich Leach*<sup>TM</sup>). Uma segunda alíquota de 1 grama foi lixiviado com cloreto de amônio, ácido cítrico e EDTA (etilendiaminotetraacético) em cianeto de sódio em pH de 8,5, com a fração decantada analisada por ICP-MS para identificação do conteúdo de ETR em minerais resistentes ao intemperismo (método ME-MS23). Esse procedimento de extração é similar

àquele descrito por Sanematsu et al. (2013) para a caracterização de ETR adsorvidos em perfis lateríticos, com modificação, apenas, do sulfato de amônio por acetato de amônio.

O cálculo do *chemical index of alteration* (CIA), indicador da intensidade do intemperismo em decorrência da lixiviação dos álcalis (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O) e manutenção do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi obtido com base em Nesbitt e Young (1982). Os resultados químicos analíticos para teores de ETR na rocha e nos produtos de intemperismo foram submetidos a uma normalização em relação ao condrito de Sun e McDonough (1989). O cério anômalo (Ce/Ce\*), ferramenta auxiliar no entendimento da diferenciação dos ETR em condições oxidantes, foi calculado como proposto por Lawrence et al. (2006).

### 11.3 Resultados.

Nesse capítulo serão abordadas as características mineralógicas e químicas básicas identificadas nos perfis de intemperismo dos granitos São Francisco e Capão Bonito. O aprofundamento dessas caracterizações pode ser encontrado nos capítulos anteriores do presente trabalho, os quais serão submetidos a revistas buscando a publicação na forma de artigos. Assim, esses trabalhos serão aqui referidos como Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a), para o estudo que aborda os perfis de intemperismo no Granito São Francisco, e Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação b), para a avaliação realizada nos perfis de intemperismo do Granito Capão Bonito.

#### 11.3.1 Rochas geradoras dos perfis de intemperismo.

No Granito São Francisco (GSF), o perfil P1 se originou em um biotita sienogranito grosseiro, com textura rapakivi e aspecto isotrópico, os quais apresentam megacristais de feldspato potássico (FK) com tamanhos que variam entre 2 e 5 centímetros, envolto por um anel de plagioclásio. Esses grandes cristais de FK são cercados por uma matriz composta por cristais de tamanhos geralmente subcentimétricos, compostos por quartzo, FK, plagioclásio, biotita e demais minerais acessórios. Esse granito apresenta conteúdo total de ETR de 683,9 ppm, relação La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub> de 13,59 e ASI de 1,385, o que indica uma rocha peraluminosa enriquecida em ETR (Tabela 11.2), com moderada diferenciação dos elementos terras raras leves (ETRL) sobre os elementos terras raras pesados (ETRP). O perfil P3 se originou em um biotita sienogranito equigranular grosseiro, com cristais de FK de tamanhos que variam entre 1 e 2 centímetros, envolvidos por uma matriz de quartzo, plagioclásio, diminutos cristais de FK, biotita e minerais acessórios. Apresenta ASI de 1,458, o que indica um granito peraluminoso com conteúdo total de ETR de 589 ppm e relação La<sub>N</sub>/Yb<sub>N</sub> de 3,02 (Tabela 11.2), uma rocha enriquecida em ETR e baixa diferenciação dos ETRL sobre os ETRP. Ambos os granitos

apresentam, como minerais acessórios, além da biotita, clorita, zircão, titanita, allanita, apatita, raros cristais de monazita, hornblenda e fluorita.

No Granito Capão Bonito (GCB) ambos os perfis, P4 e P5, se originaram em biotita sienogranitos grosseiros, inequigranulares e isotrópicos, cujos fenocristais de FK apresentam tamanhos entre 0,5 e 3,5 centímetros, os quais são cercados por matriz de cristais subcentimétricos de quartzo, pequenos cristais de FK, plagioclásio e minerais acessórios. O granito no perfil P4 apresenta conteúdo total de ETR de 525,55 ppm, peraluminoso, mostra ASI de 1,409, com relação  $La_N/Yb_N$  de 16,81, o que indica moderada diferenciação dos ETRL sobre os ETRP (Tabela 11.3). No perfil P5, o granito também mostra caráter peraluminoso, com ASI de 1,35, conteúdo total de ETR de 470,54 ppm e, novamente, diferenciação dos ETRL indicado pela relação  $La_N/Yb_N$  de 15,16 (Tabela 11.3). A exemplo do Granito São Francisco, os minerais acessórios são clorita, zircão, titanita, allanita, apatita, raros cristais de monazita, hornblenda e fluorita.

A relativa similaridade entre esses quatro sienogranitos, como as composições químicas e mineralógicas, é típica dos corpos associados à Província Rapakivi Itu (WERNICK, 2000; JANASI et al., 2009), da qual esses batólitos fazem parte. A relação Y/Ho observada nessas rochas é superior a 25 (Tabelas 11.2 e 11.3), o que pode indicar condições de alteração hidrotermal por fluidos ricos em flúor (BAU; DULSKI, 1995), compatível com os indicativos de alteração por greisenização que parece se prolongar, ainda que no estágio inicial, ao longo desses batólitos, porém, sem que se conheçam os controles que atuaram nesse processo (GODOY, 1989; SALAZAR, 2010).

Na avaliação desses perfis de intemperismo, Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b) mostram que esses exemplares de granitos, de ambos os batólitos, apresentam minerais portadores de ETR similares. Com as caracterizações obtidas com o MDEV/EDS, esses minerais portadores de ETR puderam ser subdivididos em dois grupos, o primeiro, composto por silicatos e fosfatos, e o segundo, composto por minerais carbonático e fluorcarbonáticos. Pertencentes ao primeiro grupo, apatita, zircão e titanita apresentam cristais subhedrais que podem conter zoneamentos enriquecidos em ETR, enquanto a allanita também apresenta cristais subhedrais e contínua contribuição de ETR. Acerca desse grupo, os conteúdos de  $P_2O_5$  e Zr, respectivamente inferiores a 0,1% e 400 ppm, sugerem diminuta presença de apatita, monazita e zircão. Dessa forma, esses minerais mostram reduzida importância como portadores de ETR na rocha e, conseqüentemente, no perfil de intemperismo.

**Tabela 11.2 - Resultados químicos e físicos dos perfis de intemperismo e rochas geradoras no Granito São Francisco.**

Perfil Am.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Ba		CaO		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		K <sub>2</sub> O		MgO		Na <sub>2</sub> O		MnO		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		SiO <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>		Zn		Zr		LOI		Sum		Sn		pH	Dens. (gr/cm <sup>3</sup> )	CIA (NESBITT, YOUNG, 1982)	ASI
	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm				
P1-A	21,75	199	0,05	<0,01	4,86	1,93	0,07	0,06	0,05	0,03	60,9	0,65	65	748	8,5	98,88	8	5,40	1,409	90,52																		
P1-B1	15,49	507	0,04	<0,01	2,72	5,68	0,17	0,16	0,05	0,02	73	0,35	57	355	3,36	101	5,1	5,82	1,445	70,49																		
P1-B2	16,67	579	0,06	<0,01	4,26	5,29	0,31	0,14	0,08	0,04	69,3	0,52	89	531	3,9	100,57	8,5	6,28	1,466	73,32																		
P1-C	16,2	651	0,04	<0,01	3,66	6,32	0,23	0,16	0,06	0,03	70,3	0,46	63	455	3,36	100,85	6,7	6,19	1,522	69,30																		
P1-R	14,57	706	0,92	<0,01	3,39	6,16	0,34	3,44	0,06	0,08	72,6	0,41	59	381	0,41	102,41	5,6	-	2,540	51,00	1,385																	
P3-A	12,21	<10	0,03	<0,01	3,03	0,08	0,03	0,01	<0,01	0,02	79,9	0,28	19	227	5,81	101,47	13,1	5,60	1,547	98,73																		
P3-B1	16,51	14	0,03	<0,01	2,8	0,27	0,05	0,02	0,01	0,01	75,2	0,19	28	189	6,1	101,22	15,6	5,70	1,499	97,75																		
P3-B2	13,62	13	0,02	<0,01	2,12	0,49	0,08	0,01	0,02	0,01	80,3	0,2	27	237	4,75	101,62	22,4	5,24	1,539	95,89																		
P3-C	18,73	17	0,04	<0,01	1,91	0,65	0,1	0,01	0,03	0,02	73,1	0,19	32	244	6,51	101,29	20,7	5,80	1,532	95,94																		
P3-R	11,17	61	0,47	<0,01	2,12	4,02	0,05	3,17	0,03	0,01	80	0,12	30	109	0,39	101,58	15	-	2,558	51,73	1,458																	
Perfil Am.	Th	U	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Lu	Yb	Y	ΣETR (ppm)	L <sub>AN</sub> /Y <sub>bN</sub> (LAWRENCE Et al. 2006)	C/Ce*																		
P1-A	46,1	8,5	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	519,7	13,83	3,17	22,250																	
P1-B1	33,3	5,58	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	682,4	24,81	0,86	23,953																	
P1-B2	30,4	8,07	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	907,2	17,58	0,47	28,005																	
P1-C	25	8,38	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	785	10,11	0,56	32,532																	
P1-R	32,1	5,82	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	683,9	13,59	1,06	27,711																	
P3-A	47,6	6,42	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	215,4	3,50	1,56	25,076																	
P3-B1	52,5	7,67	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	261,1	3,41	1,37	24,618																	
P3-B2	69,1	10,5	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	377,7	4,69	1,14	23,872																	
P3-C	68,8	11,1	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	5,50	1,12	27,332																	
P3-R	44,4	26,5	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	589	3,02	0,84	35,466																	



Pequenos cristais subhedrais a anhedrais de carbonatos e fluorcarbonatos de ETR, com tamanhos inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , são encontrados em espaços pré-existentes, tais como clivagens e zonas de contatos entre minerais, e relacionados à allanita e titanita. Esses são os minerais que compõem o segundo grupo de portadores de ETR na rocha. Mostram cristais com hábitos que variam entre acicular, sem orientação principal, tabular fino e maciço. As relações de contato dos (fluor)carbonatos de ETR com titanita e allanita indicam que esses minerais silicáticos foram alterados, parcial ou totalmente, para esse segundo grupo de minerais, assim como apresentado por Watanabe et al. (2017) para a gênese desses minerais por alteração deutérica rica em flúor do granito. A fluorita também é um mineral fluorcarbonáticos com zonas enriquecidas em ETR, com origem relacionada ao mesmo processo de alteração hidrotermal (GODOY, 1989; SALAZAR, 2010). No entanto, pode ser distinguida pelos seus cristais subhedrais a anhedrais, comumente com tamanhos superiores a 50  $\mu\text{m}$ , também encontrados alocados em espaços pré-existentes no granito.

#### 11.3.2 Perfis de intemperismo.

Apesar das diferenças de textura entre os sienogranitos caracterizados de ambos os batólitos (São Francisco e Capão Bonito), os aspectos gerais dos perfis de intemperismo são similares, os quais podem ser subdivididos em horizonte pedogenético (A) e saprolítico (B e C), cujo aprofundamento da caracterização mineralógica dos perfis de intemperismo pode ser encontrado em Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b).

O horizonte A nos quatro perfis avaliados apresenta espessura máxima de 2 metros, sem que se pudesse observar a textura original do granito, enquanto as cores variam entre ocre e vermelho, com predomínio dessa segunda no topo do horizonte. Esse horizonte é composto por quartzo residual, argilominerais neoformados e sesquióxidos de ferro, onde se destaca, ainda, a presença de gibbsita nos horizontes P3 (Gr. São Francisco) e P4 (Gr. Capão Bonito).

Os horizontes B e C, relativos ao saprolito, apresentam a textura do granito preservada, o que faz com que sejam facilmente diferenciados do horizonte pedogenético. Nos saprolitos dos quatro perfis avaliados, foi identificada a preservação do quartzo e a neoformação de argilominerais. A caulinita (pico de  $7\text{\AA}$  em difratometria) foi identificada em todos os perfis, enquanto a halloysita (pico de  $7\text{\AA}$  em difratometria) se fez presente nos perfis P3 (Granito São Francisco) e P5 (Granito Capão Bonito), enquanto a montmorillonita (pico discreto de  $17\text{\AA}$  em difratometria) foi caracterizada no horizonte C dos perfis P1 e P5.

Os perfis P1 e P5 apresentaram cristais de FK parcialmente preservados por toda extensão do saprolito, enquanto os perfis P3 e P4 mostraram a preservação de FK apenas no horizonte C. Esse conteúdo de FK preservado é representado por núcleos do mineral que se mantiveram

envoltos por cristais de caulinita neoformada. O plagioclásio, observado como bordas nos megacristais de FK e/ou preenchendo espaços entre esses mesmos cristais, não apresentaram indicativos de preservação nos perfis lateríticos. A biotita apresentou indicativos de preservação parcial apenas no horizonte C dos perfis de intemperismo, o que foi identificado nas descrições dos perfis, onde esse mineral ocorre como isolados núcleos subcentimétricos, com cor preto e comumente envoltos por cristais micáceos de coloração amarelada, indicativo de vermiculita.

Ao se tratar os minerais acessórios, não foi possível identificar, a partir da difratometria de raios X, a preservação de exemplares como titanita, zircão, apatita ou allanita. Tal situação decorre do fato de serem minerais acessórios com baixo conteúdo total, o que impede a sua identificação por esse método.

A avaliação do CIA (Tabelas 11.2 e 11.3) mostra que os perfis P3, P4 e P5 apresentaram alta intensidade de intemperismo no horizonte pedogenético, com valores superiores a 98. O mesmo não se repete para o mesmo horizonte do perfil P1, onde se observou menor intensidade de alteração para esse horizonte A, com valor de 90,52. Quando se trata do horizonte saprolítico, os perfis P3 e P4 mantêm a alta intensidade de intemperismo, com valores geralmente superiores a 95. No perfil P5 esse horizonte saprolítico mostra valores que variam entre 74,56 e 85,56, enquanto que no perfil P1 os valores de CIA estão entre 69,3 e 73,32 e mostra que esses perfis contam com menor intensidade de intemperismo.

Quando tratados os resultados de CIA em conjunto com as mineralogias identificadas nos perfis, se observa uma compatibilidade entre os resultados. Nesse caso, os perfis P3 e P4 apresentaram menor preservação de FK apenas no horizonte C, o que indica intensa substituição desses minerais por argilas caulínicas neoformadas, em concordância com a alta intensidade e intemperismo. O oposto pode ser observado nos perfis P1 e P5, com preservação parcial de FK por todo o saprolito, condizente com a menor intensidade de intemperismo, neoformação de caulinitas e, até mesmo, de montmorillonita no horizonte C desses perfis.

As variações de conteúdos dos elementos químicos nesses perfis lateríticos, assim como respectivas mudanças dos fatores de enriquecimento, podem ser encontradas descritas em Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b). Em ambos os trabalhos foram explorados a associação entre as mudanças químicas dos elementos analisados, as mineralogias preservadas e neoformadas e suas relações com o enriquecimento e balanço de massa dos ETR.

### 11.3.3 Conteúdos de ETR nos horizontes de intemperismo e avaliação de adsorção desses metais.

Os perfis de intemperismo avaliados tiveram distintas variações de conteúdos totais de ETR, fatores de enriquecimento e modificações de balanço entre os subgrupos de ETRL e ETRP. Essas características foram descritas e explicitadas por Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b), a partir de onde é possível observar dois comportamentos distintos para os conteúdos de ETR nos perfis avaliados.

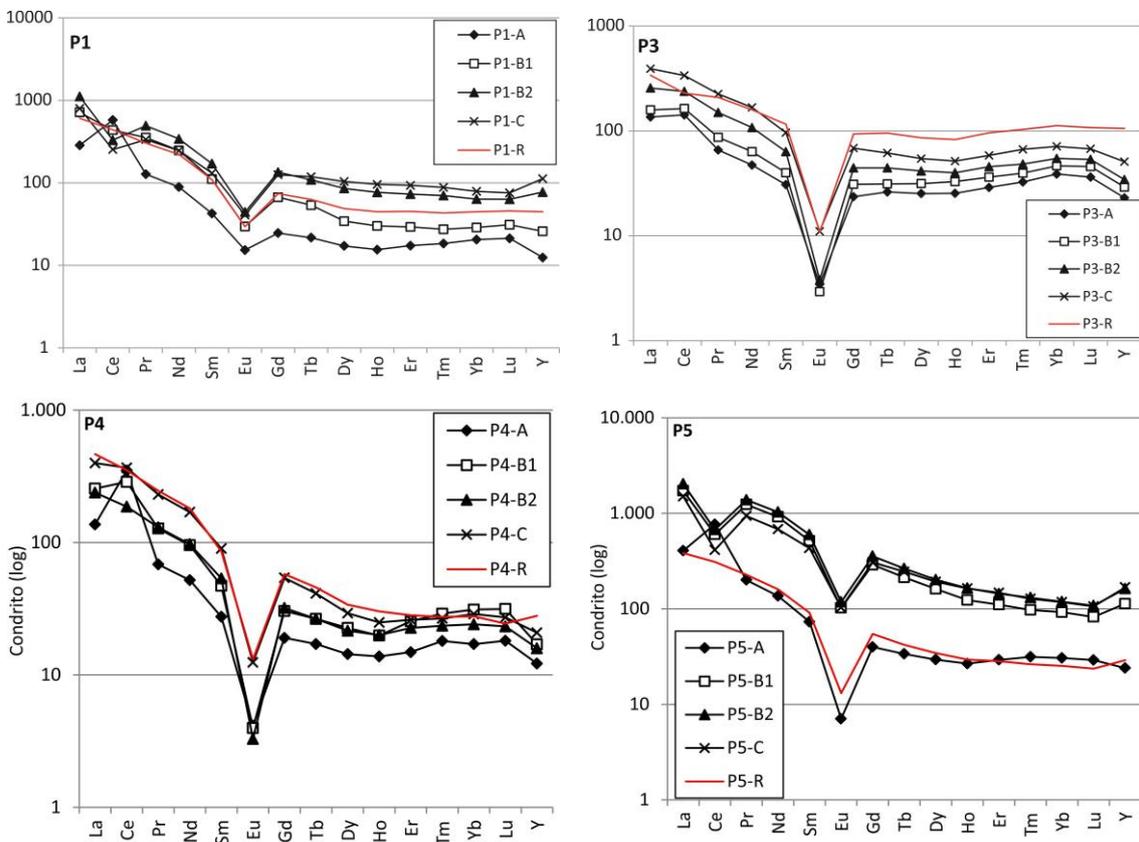
Quando observados os conteúdos absolutos de ETR (Figura 11.1), o saprolito do perfil P1 apresenta conteúdo total desses metais (mín. 682,35 ppm e máx. 907,21 ppm) geralmente superior à rocha (683,93 ppm), enquanto que no horizonte A esse conteúdo total (519,68 ppm) é inferior à rocha (Tabela 11.2). Ao se observar os conteúdos de Gd a Y em separado, o horizonte B1 apresentou menores valores em relação à rocha, o que pode sugerir a lixiviação mais intensa, especificamente, desse grupo de elementos terras raras. No perfil P3 as modificações de conteúdo absoluto resultaram em contínua redução dos ETR por todo o perfil (mín. 215,38 ppm e máx. 552,2 ppm) em relação à rocha (588,95 ppm) (Tabela 11.2). Como no exemplo anterior, os ETRP tiveram uma tendência de maior mobilização, com maior lixiviação, em relação aos ETRL, enquanto que os maiores valores absolutos de ETRL no horizonte C desse perfil podem estar associados à preservação de minerais resistentes ao intemperismo e portadores desse subgrupo de metais.

No perfil P4, os conteúdos absolutos de ETR nos horizontes de intemperismo (mín. 284,4 ppm e máx. 498,89 ppm) se mantiveram constantemente inferior à rocha (525,25 ppm) (Tabela 11.3). Quando observados em separado, Tm, Yb e Lu apresentaram valores superiores à rocha na amostra B1 (Figura 11.1), os quais podem estar alojados em minerais resistentes ao intemperismo (BEA, 1996), o que poderia explicar o aumento absoluto de conteúdo mediante a lixiviação dos demais elementos. O conteúdo total de ETR no perfil P5 (Figura 11.1), seja no horizonte pedogenético (727,02 ppm) ou no horizonte saprolítico (mín. 1531,02 ppm e máx. 2052,3 ppm), são continuamente superiores à rocha (470,54 ppm) (Tabela 11.3). Ao se observar o horizonte A, os elementos Er, Tm, Yb e Lu tiveram incremento de conteúdo absoluto em relação à rocha (Figura 11.1), o que pode sugerir, novamente, a preservação de minerais resistentes ao intemperismo e portadores desse subgrupo de ETRP, a exemplo da titanita (BEA, 1996), em contrapartida à intensa lixiviação de outros elementos químicos desse horizonte.

Além dos incrementos de conteúdos de ETR em relação à rocha, os perfis P1 (GSF) e P5 (GCB) exibem enriquecimento desses metais frente à rocha, onde o balanço de massa aponta

ganho de massa dos elementos terras raras nos horizontes enriquecidos (FARIA JUNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b). Os ganhos desses metais se dão mediante anomalias negativas de  $Ce/Ce^*$ , CIA que varia entre 69,3 e 85,56 e pH na faixa de 5,7 a 7,64. O enriquecimento dos ETR não se repetiu no horizonte A desses perfis, onde apenas o Ce mostrou enriquecimento nos solos do perfil P5 em condições de anomalia positiva de  $Ce/Ce^*$  e pH entre 5,19 e 5,4, os quais apontam condições oxidantes, o que sugere a fixação desse elemento junto a óxidos e hidróxidos de Fe-Mn (BRAUN et al., 1990). Os demais ETR apresentaram, em ambos os perfis, empobrecimento com redução de massa nesses solos.

**Figura 11.1** - Variações dos conteúdos de ETR ao longo dos quatro perfis de intemperismo avaliados nos granitos São Francisco (P1 e P3) e Capão Bonito (P4 e P5). Dados normalizados pelo condrito de Sun e McDonough (1989).



Os perfis P3 (GSF) e P4 (GCB) mostram tendência de menores conteúdos totais e empobrecimento de ETR em relação aos respectivos granitos, onde o balanço de massa aponta constante perda de massa desses ETR em todos os horizontes (FARIA JUNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b). As perdas desses metais nos solos e saprolitos ocorrem em situação de anomalias positivas de  $Ce/Ce^*$ , alta intensidade de intemperismo, com valores de CIA constantemente superiores a 90, e valores de pH entre 5,19

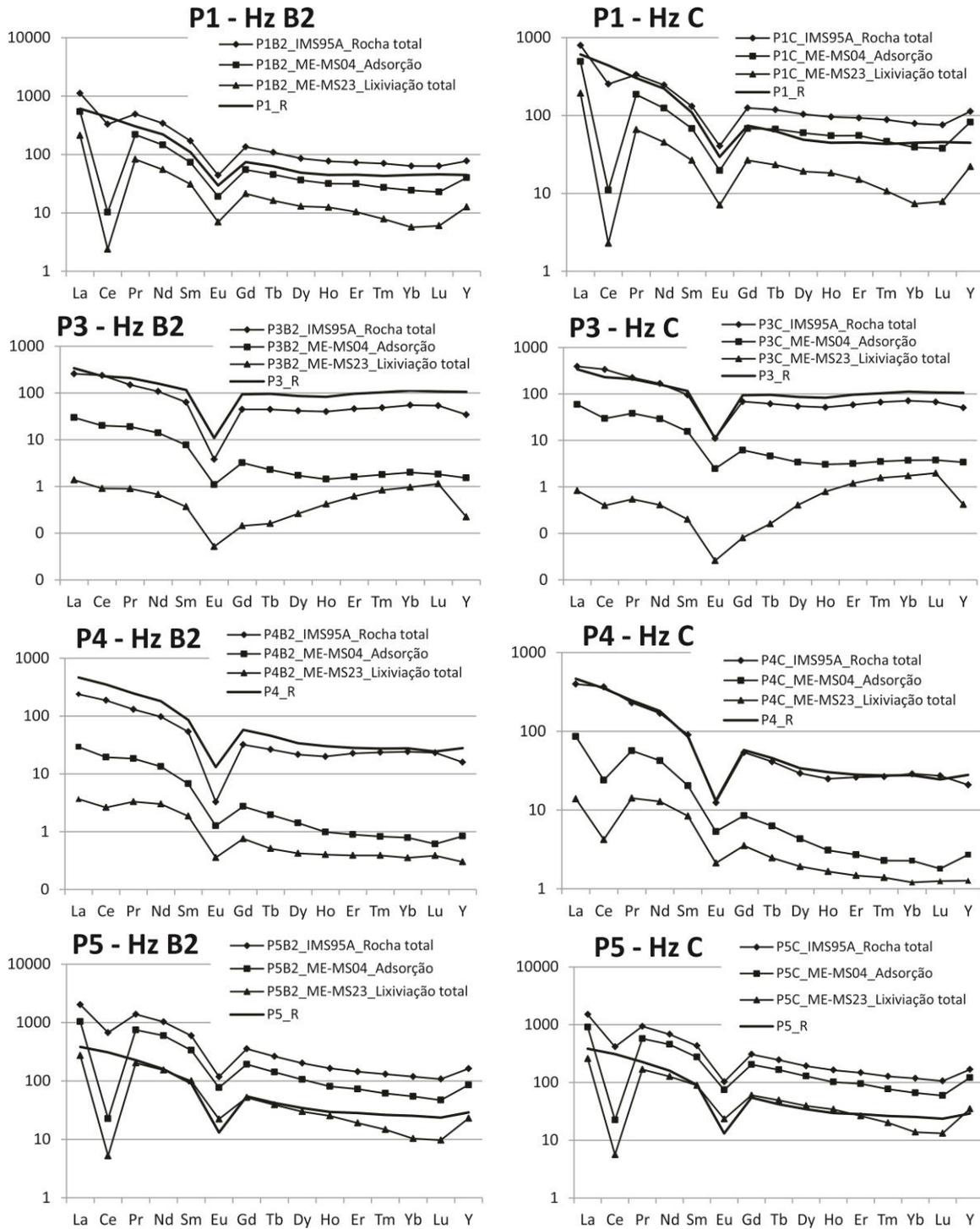
e 6,28. Nesses dois exemplares nota-se que, mesmo com condições oxidantes, o Ce também apresentou empobrecimento e perda de massa contínua em todo o perfil, ainda que tenha sido em menor intensidade dos que os demais ETR (FARIA JUNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b).

As diferenças de conteúdos de ETR entre a rocha e os horizontes de intemperismo podem ser explicadas pelas diferentes capacidades de liberação, mobilidade e retenção dos ETR em minerais neoformados. Como exemplo, os resultados da extração sequencial de ETR nos horizontes B2 e C demonstram que parte do conteúdo total desses metais nessas amostras é composta pela soma de ETR presentes em minerais resistentes ao intemperismo (método MEMS23) com os conteúdos adsorvidos em minerais neoformados (Figura 11.2). De imediato, é necessário ressaltar que mesmo os perfis P3 e P4, com pronunciado empobrecimento de ETR e perda de massa desses metais, apresentaram adsorção de ETR em minerais neoformados e em quantidade superior àquela retida em minerais resistentes ao intemperismo (Figura 11.2).

No perfil P1, os conteúdos totais de ETR nos horizontes B2 (907,21 ppm) e C (785,04 ppm) são superiores à rocha (683,93 ppm) (Tabela 11.2). Desse conteúdo total de ETR nos horizontes, 332,4 ppm na amostra B2 e 391,54 ppm na amostra C se encontram adsorvidos em minerais neoformados, enquanto 252,48 ppm na amostra B2 e 132,28 ppm na amostra C estão alocados em minerais resistentes ao intemperismo (Tabela 11.4). A rocha geradora desse perfil apresentou relação  $La_N/Yb_N$  de 13,59, a qual se modificou para 17,58 e 10,11, respectivamente, nos horizontes B2 e C (Tabela 11.2). Nesse sentido, os resultados de extração apresentaram, para a amostra B2, relação  $La_N/Yb_N$  de 22,18 para o conteúdo de ETR adsorvido e de 37,43 para o conteúdo em minerais resistentes ao intemperismo (Tabela 11.4). Na amostra C, a relação  $La_N/Yb_N$  para os elementos adsorvidos foi de 12,57 e de 26,22 para o conteúdo em minerais resistentes.

Os conteúdos totais de ETR nos horizontes B2 (377,69 ppm) e C (552,2 ppm) no perfil P3 são inferiores à rocha (588,95 ppm) (Tabela 11.2). O horizonte B2 apresentou a somatória de ETR de 33,21 ppm e 4,25 ppm, respectivamente, adsorvidos em minerais neoformados e em minerais resistentes ao intemperismo (Tabela 11.4), enquanto no horizonte C esses mesmos valores são de 61,12 ppm e 7,54 ppm. O granito gerador desse perfil apresenta relação  $La_N/Yb_N$  de 3,02, enquanto os horizontes B2 e C (Tabela 11.2) apresentam, para o conteúdo total, respectivamente, relações  $La_N/Yb_N$  de 4,69 e 5,5. A partir dos resultados de extração, se observa que as relações  $La_N/Yb_N$  do conteúdo adsorvido e presente em minerais resistentes no horizonte B2 são, respectivamente, 14,92 e 1,43, enquanto que no horizonte C os valores são de 15,9 e 0,48 (Tabela 11.4).

**Figura 11.2** - Dados químicos resultantes da extração sequencial dos ETR nas amostras B2 e C dos perfis de intemperismo nos granitos São Francisco (P1 e P3) e Capão Bonito (P4 e P5). São encontrados os conteúdos totais de ETR (IMS95A), adsorvidos em minerais neoformados (ME-MS04) e alocados em minerais resistentes ao intemperismo (ME-MS23). Os resultados normalizados pelo condrito de Sun e McDonough (1989) foram comparados aos teores de ETR na rocha geradora do perfil (R).



As variações de conteúdos químicos de ETR e da relação  $La_N/Yb_N$  refletem distintas capacidades de enriquecimento e acúmulo de massa dos ETRL e ETRP nesses perfis de intemperismo (FARIA JUNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b). Como exemplo, nos perfis P1 e P5, os conteúdos de ETR em minerais resistentes ao intemperismo foram similares entre os respectivos horizontes B e C, onde a modificação das relações  $La_N/Yb_N$  nos horizontes desses perfis decorreram das distintas proporções de ETRL e ETRP adsorvidos em argilominerais neoformados.

**Tabela 11.4** - Conteúdos de ETR adsorvidos e em minerais resistentes ao intemperismo nos horizontes B2 e C dos perfis P1 e P3 (Granito São Francisco).

Extração Sequencial	ME-MS04 - adsorvidos		ME-MS23 - resistatos		ME-MS04 - adsorvidos		ME-MS23 - resistatos	
	Amostra	P1B2	P1C	P1B2	P1C	P3B2	P3C	P3B2
La (ppm)	128	116,5	50,3	45,7	7,03	14,05	0,326	0,197
Ce	6,25	6,73	1,455	1,395	12,25	18,15	0,553	0,243
Pr	20,8	17,65	7,82	6,25	1,8	3,64	0,0847	0,0517
Nd	67,9	58	25,7	21,2	6,55	13,6	0,315	0,191
Sm	11,2	10,4	4,73	4,06	1,175	2,39	0,056	0,0306
Eu	1,105	1,14	0,404	0,411	0,0634	0,143	0,003	0,0015
Gd	11,25	13,95	4,38	5,46	0,658	1,265	0,0295	0,0165
Tb	1,695	2,5	0,607	0,87	0,0852	0,173	0,006	0,006
Dy	9,21	15,15	3,29	4,86	0,434	0,865	0,0662	0,103
Ho	1,795	3,11	0,705	1,035	0,0807	0,1725	0,0236	0,0446
Er	5,19	9,12	1,72	2,49	0,265	0,523	0,102	0,197
Tm	0,691	1,18	0,2	0,273	0,0456	0,0899	0,0212	0,0399
Yb	4,14	6,65	0,964	1,25	0,338	0,634	0,1635	0,295
Lu	0,578	0,958	0,1525	0,1995	0,0463	0,0961	0,0289	0,0503
Y	63	128,5	19,9	34,7	2,39	5,33	0,349	0,656
ETRL	234,15	209,28	90,005	78,605	28,805	51,83	1,3347	0,7133
ETRP	98,654	182,258	32,3225	51,5485	4,4062	9,2915	0,7929	1,4098
ETR	332,804	391,538	122,3275	130,1535	33,2112	61,1215	2,1276	2,1231
$La_N/Yb_N$	22,18	12,57	37,43	26,22	14,92	15,90	1,43	0,48

O perfil P4 apresentou, também, conteúdos de ETR inferiores à rocha (525,25 ppm) nos horizontes B2 (284,8 ppm) e C (498,89 ppm) (Tabela 11.3). Os teores de ETR adsorvidos em minerais neoformados foram de 30,58 ppm e 72,13 ppm respectivamente nos horizontes B2 e C, enquanto que, para os mesmos horizontes, os teores presentes em minerais resistentes ao intemperismo foram de 23,92 ppm e 256,4 ppm (Tabela 11.5). A relação  $La_N/Yb_N$  na rocha geradora foi de 16,18, o qual modifica para 13,8 no horizonte B2 e 17,12 no horizonte C. Os resultados de extração apresentaram, para a amostra B2, relação  $La_N/Yb_N$  de 37,91 para o conteúdo de ETR adsorvido e de 11,51 para o conteúdo em minerais resistentes ao

intemperismo (Tabela 11.5). Na amostra C, a relação  $La_N/Yb_N$  para os elementos adsorvidos foi de 19,15 e de 26,32 para o conteúdo em minerais resistentes (Tabela 11.5).

No perfil P5, os conteúdos totais de ETR nos horizontes B2 (2053,52 ppm) e C (1531,16 ppm) são superiores à rocha (470,54 ppm) (Tabela 11.3). Do conteúdo total de ETR nos horizontes, 901,67 ppm na amostra B2 e 848,41 ppm na amostra C se encontram adsorvidos em minerais neoformados, enquanto 481,5 ppm na amostra B2 e 317,25 ppm na amostra C estão alocados em minerais resistentes ao intemperismo (Tabela 11.5). A rocha geradora desse perfil apresentou relação  $La_N/Yb_N$  de 15,16, a qual se modificou para 17,12 e 12,74, respectivamente, nos horizontes B2 e C. Nesse sentido, os resultados de extração apresentaram, para a amostra B2, relação  $La_N/Yb_N$  de 19,15 para o conteúdo de ETR adsorvido e de 23,32 para o conteúdo em minerais resistentes ao intemperismo (Tabela 11.5). Na amostra C, a relação  $La_N/Yb_N$  para os elementos adsorvidos foi de 13,64 e de 18,68 para o conteúdo em minerais resistentes (Tabela 11.5).

**Tabela 11.5** - Conteúdos de ETR adsorvidos e em minerais resistentes ao intemperismo nos horizontes B2 e C dos perfis P4 e P5 (Granito Capão Bonito).

Extração Sequencial	ME-MS04 - adsorvidos		ME-MS23 - resistatos		ME-MS04 - adsorvidos		ME-MS23 - resistatos	
	P4B2	P4C	P4B2	P4C	P5B2	P5C	P5B2	P5C
La (ppm)	6,96	20,4	0,868	3,29	247	214	64,4	61,2
Ce	11,85	14,7	1,605	2,58	13,8	13,7	3,19	3,43
Pr	1,745	5,38	0,314	1,345	71,1	54,4	19,3	15,95
Nd	6,25	19,8	1,405	5,98	279	213	71,6	59,2
Sm	1,03	3,12	0,284	1,285	51,3	41,9	15,3	13,65
Eu	0,0734	0,309	0,0207	0,123	4,46	4,31	1,29	1,35
Gd	0,561	1,745	0,1555	0,724	39,7	42	10,7	12,35
Tb	0,0733	0,234	0,0191	0,0923	5,29	6,18	1,455	1,845
Dy	0,359	1,095	0,1075	0,488	26,9	32,7	7,6	9,98
Ho	0,0559	0,1745	0,0227	0,0937	4,57	5,75	1,43	1,94
Er	0,1475	0,449	0,0645	0,244	12,05	15,75	3,16	4,36
Tm	0,0211	0,0582	0,0099	0,0354	1,56	1,955	0,375	0,512
Yb	0,134	0,386	0,0603	0,205	9,25	11,25	1,755	2,35
Lu	0,0156	0,0457	0,0098	0,0318	1,19	1,51	0,246	0,334
Y	1,31	4,24	0,472	1,985	134,5	190	36,1	54,8
ETRL	27,835	63,4	4,476	14,48	662,2	537	173,79	153,43
ETRP	2,7508	8,7364	0,492	4,0222	239,47	311,405	64,111	89,821
ETR	30,5858	72,1364	5,418	18,5022	901,67	848,405	237,901	243,215
$La_N/Yb_N$	37,26	37,91	10,33	11,51	19,15	13,64	26,32	18,68

O conjunto de dados da figura 11.2 mostra uma tendência, entre os horizontes B2 e C, de manutenção do padrão de distribuição do conteúdo de ETR contido nos minerais resistentes ao intemperismo. Apesar disso, com exceção do perfil P4, os teores desses elementos em

minerais resistentes ao intemperismo diminuem com o aumento da intensidade de intemperismo. Nesses mesmos dados nota-se que o Ce destoa em larga proporção dos demais ETR, com grande redução do conteúdo presente em minerais resistentes ao intemperismo ou adsorvidos em comparação ao conteúdo total do horizonte. Da mesma forma, o Y mostra uma tendência de maior acumulação no perfil quando comparado ao Lu, o que modifica o padrão de distribuição desse elemento em relação ao teor total no horizonte.

Observados os resultados químicos das tabelas 11.4 e 11.5, se destaca a diminuta presença de ETR contidos em minerais resistentes ao intemperismo nos perfis P3 e P4, que tiveram maior intensidade de intemperismo e perda de ETR no perfil laterítico. Nesses casos, tanto ETRL quanto ETRP representam entre 0,67% e 5,79% do conteúdo total da amostra. Tal situação não se repete nos perfis P1 e P3, onde os conteúdos retidos em minerais resistentes ao intemperismo representam de 14,29% a 20,44% do conteúdo total de ETR no horizonte.

Na figura 11.3, os ETRL foram tratados sem o conteúdo de Ce, o que se deve ao distinto comportamento desse elemento em condições de intemperismo (BRAUN et al., 1995), enquanto os ETRP englobaram o Y. Assim, foi possível identificar que os ETRL e ETRP apresentam uma clara distinção da capacidade de adsorção de acordo com a variação do pH e do Ce/Ce\*. As maiores porcentagens de ETRL e ETRP adsorvidos foram observadas nos horizontes C dos perfis P1 e P5, com valores de pH entre 6,19 e 7,64 e de Ce/Ce\* entre 0,32 e 0,66. Nessas condições, os conteúdos totais de ETRL sem o conteúdo de Ce e ETRP adsorvidos em minerais neoformados foram superiores a 50% do conteúdo total desses metais na amostra. Em contrapartida, com valores positivos de Ce/Ce\* e valores de pH inferiores a 5,8, tanto ETRL, sem o Ce, quanto ETRP apresentaram proporções adsorvidas consideravelmente inferiores. Então, os horizontes avaliados dos perfis P3 e P4 mostraram porcentagens médias de adsorção de ETRL e ETRP de, respectivamente, 16,66% e 7,56%.

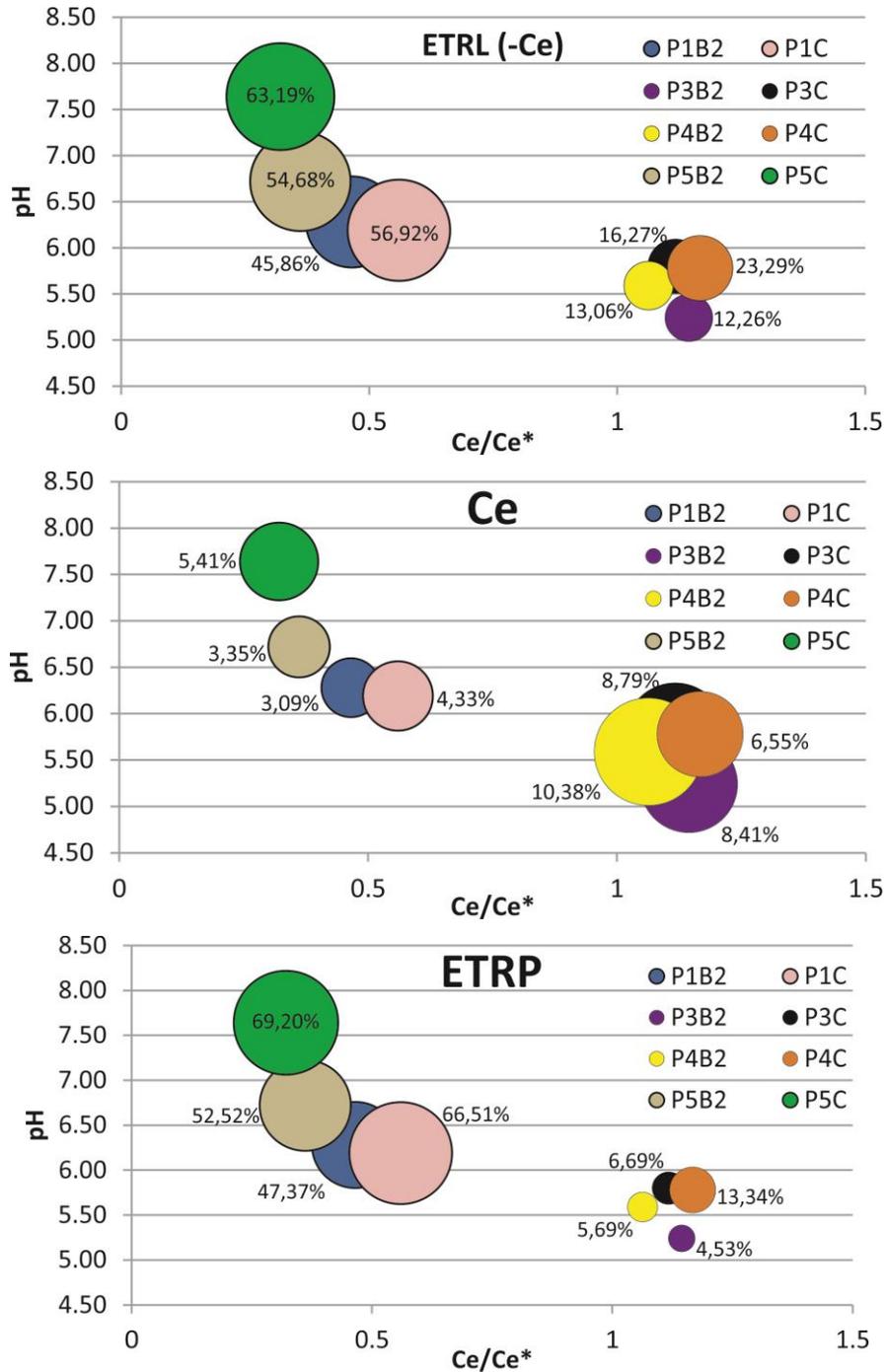
Quando comparado aos demais ETR, o Ce mostra menores proporções de adsorção em todas as amostras analisadas. Mesmo assim, indica uma tendência inversa aos demais elementos do grupo, com maior intensidade de adsorção justamente em condições de anomalias positivas de Ce/Ce\* e menores valores de pH.

#### **11.4 Discussões.**

A presença dos minerais (fluor)carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo (BAO; ZHAO, 2008), permitiram a disponibilização de seu conteúdo químico para a mobilização no meio laterítico. A partir disso, esses elementos transportados puderam se fixar em distintas mineralogias neoformadas no perfil laterítico, o que ocorreu mesmo nos perfis com empobrecimento desses metais. Aqui foi retratada a acumulação por adsorção em argilas

cauliníticas, no entanto, esses elementos podem se concentrar, também, junto aos óxidos e/ou hidróxidos de Fe-Mn, por adsorção em sesquióxidos e, em menor quantidade, por substituições isomórficas em mineralogias neoformadas.

**Figura 11.3** - Avaliação da porcentagem de ETR adsorvidos relativo ao conteúdo total desses metais no mesmo horizonte. Mostra, também, as variações da porcentagem adsorvida de acordo com os valores de pH e Ce/Ce\*. O conteúdo de Ce foi t foi tratado a parte dos ETRL, enquanto os ETRP englobam o Y.



A mobilização mais intensa dos ETRP em comparação aos ETRL, identificado por Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b), parece guardar relação com a maior presença desses elementos pesados em minerais susceptíveis ao intemperismo. Nessa situação, nota-se haver, com as etapas de lixiviação, maior conteúdo de ETRL nos minerais resistentes ao intemperismo, resultando em um aumento da relação  $La_N/Yb_N$  nos minerais resistentes ao intemperismo quando comparado à rocha geradora do perfil.

O distinto comportamento do Ce em relação aos demais ETR no ambiente exógeno, destacado por Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (em preparação a, b) para esses perfis, é entendido como bom indicativo de liberação dos ETR de sua mineralogia original e transporte no perfil (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Mesmo assim, comparando os resultados dos horizontes A dos perfis avaliados, nota-se que o enriquecimento preferencial do Ce no horizonte pedogenético pode contribuir para indicar apenas a mobilização dos ETR, mas não seu enriquecimento no horizonte saprolítico.

No processo de extração sequencial se observa o Ce também mostra menores proporções adsorvidas em minerais neoformados ou em minerais resistentes ao intemperismo do que La e Pr. Tal condição reforça o entendimento de menor capacidade de fixação do Ce por adsorção, possivelmente tendo se alocado, em maior quantidade, junto a minerais de Fe-Mn neoformados no perfil de intemperismo (BRAUN et al., 1995), o que ocorre mesmo que as condições do perfil sejam favoráveis à adsorção dos demais ETR em argilominerais.

O perfil P3 apresenta uma tendência de alto conteúdo de ETRP contido em minerais resistentes ao intemperismo, com redução das relações  $La_N/Yb_N$ . Mesmo com o contínuo empobrecimento dos ETR nesse perfil, parte do conteúdo desses metais se encontra adsorvido em minerais neoformados, com clara tendência de maior retenção dos ETRL. O mesmo ocorre na adsorção no perfil P4, mesmo que esse mostre menores conteúdos de ETRP em minerais resistentes ao intemperismo. Então, ainda que houvesse condições opostas de fixação de ETRL e ETRP nos minerais resistentes ao intemperismo nesses dois perfis, a similaridade dos horizontes de intemperismo, com acúmulo de ETRL em maiores proporções, sugere que nessas condições de maior intensidade de intemperismo e acidez, assim como valores positivos de  $Ce/Ce^*$ , os ETRL seriam mais propícios à adsorção do que os ETRP.

Deve se ressaltar que nos perfis P1 e P5, com condições físico-químicas distintas de P3 e P4, no geral, essa adsorção também privilegiou os ETRL em detrimento dos ETRP. No entanto, nesses perfis enriquecidos, se observa menor desequilíbrio entre a adsorção desses subgrupos.

Quando observados os teores obtidos em cada passo das caracterizações, nota-se que a soma dos conteúdos de ETR adsorvidos e contidos em minerais resistentes ao intemperismo não representam a totalidade do ETR na amostra. Isso indica, então, que parte desses metais está contida em outros minerais, como óxidos e hidróxidos de Fe-Mn (SANEMATSU et al., 2013), ou minerais originais da rocha que tiveram preservação parcial no perfil de intemperismo, mas que não são resistatos.

Os mesmos resultados ainda apontam que nos perfis com maior intensidade de intemperismo os minerais resistentes ao intemperismo exibem menores proporções de ETR retidos. Internamente nos perfis, nota-se que, com exceção do P3, isso também se repete, onde horizontes com maior intensidade de intemperismo mostram menores proporções de ETR nos minerais resistatos do que nos respectivos horizontes com menor intensidade de intemperismo. Não são encontrados estudos que abordam condições similares de empobrecimento dos ETR retidos nos minerais resistatos em decorrência da intensidade de intemperismo. Assim, uma sugestão seria de que a instabilização dos minerais resistatos da rocha por ação da alteração hidrotermal, seguido de intensa condição de intemperismo e, por fim, os procedimentos de abertura com ataque ácido em laboratório possam, em conjunto, ter culminado na abertura dos minerais resistentes ao intemperismo e liberação do conteúdo químico desses metais durante o procedimento analítico.

Quando observados os valores percentuais adsorvidos de ETR, fica claro que, a exceção do Ce, essa forma de fixação é favorecida por valores de  $Ce/Ce^*$  inferiores a 1 e em valores de pH entre 6,19 e 7,64, sendo que esses valores de pH são superiores àqueles apontados por Guangzhi (1996) para a faixa de adsorção desses metais. Mesmo assim, a mobilidade, enriquecimento e ganho de massa dos ETR, além dos resultados químicos de extração sequencial são compatíveis com o modelo de enriquecimento de ETR por adsorção desses metais em argilas cauliníticas (GUANGZHI, 1996).

Ao se tratar especificamente os resultados de adsorção no horizonte C do perfil P5, nota-se que essa fixação ocorreu em valor de pH superior a 7, onde se indica que haveria hidrólise e co-precipitação na forma  $ETR(OH)^{2+}$  (GUANGZHI, 1996). No entanto, o processo de extração sequencial não permite a distinção entre co-precipitação ou adsorção, dado que as modificações químicas durante o processo de extração podem promover a solubilização de ambos os modelos de retenção dos ETR. Mesmo assim, há que se considerar a possibilidade que esses resultados de pH sejam resultantes da moagem dessas amostras onde ainda há núcleos de feldspato potássico preservado. Com isso, a liberação dos álcalis desse mineral

podem ter promovido um aumento dos valores resultantes, de forma que esses não representam, exatamente, as condições de pH da região onde se encontram a caulinita.

Nos perfis P3 e P4 se observou expressivo aumento de conteúdo de  $Al_2O_3$  no horizonte B2, que possivelmente reflete maior conteúdo de caulinita nesse intervalo (FARIA JUNIOR; LUVIZOTTO; ROSOLEN, em preparação a, b). No entanto, se identifica que esses horizontes tiveram os menores valores percentuais de adsorção, demonstrando que a simples presença de minerais capazes de reter os ETR mobilizados não garante a adsorção desses metais, sendo necessário que o perfil seja portador, também de condições físico-químicas compatíveis.

Ao se avaliar os resultados de extração sequencial dos ETR, deve se destacar que as proporções desses metais adsorvidos em relação ao conteúdo total no horizonte de intemperismo são superiores a 50%, similares àquelas observadas nos depósitos de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Tratando em números absolutos, no perfil P1 os ETR adsorvidos tiveram conteúdos de 332,8 e 391,54 ppm, enquanto o perfil P5 apresentou valores de 901,67 e 848,41 ppm. Observa-se, então, que no perfil descrito no Granito Capão Bonito os teores adsorvidos são superiores a 500 ppm, o qual se entende como conteúdo mínimo para exploração nas jazidas de ETR do sudeste asiático (BAO; ZHAO, 2008). Esse valor merece destaque para elucidar a potencialidade para prospecção e pesquisa mineral de concentrações de ETR do tipo IAC.

### **11.5 Conclusões.**

As rochas geradoras dos perfis lateríticos avaliados tratam-se de biotita sienogranitos com textura grossa. Titanita e allanita, minerais acessórios oriundos da fase de cristalização magmática (GODOY, 1989; SALAZAR, 2010), foram parcialmente substituídas por minerais (fluor)carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo, originados por processo de alteração hidrotermal por fluidos ricos em flúor (WATANABE et al., 2017).

Os perfis de intemperismo observados nos domínios desses granitos apresentam espessuras médias da ordem de 6 a 7 metros, compostos por horizonte pedogenético e saprolítico. Esses horizontes são marcados por alteração exógena dos minerais que compõem o granito, o que resulta em argilominerais neoformados, com predominância de caulinitas. O processo laterítico responsável pela gênese desses perfis promoveu, também, a abertura dos minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo e mobilização desses elementos ao longo dos perfis. Com a neoformação mineral, parte dos ETR mobilizados no perfil foi retido, resultando na acumulação desses metais, com destaque para os conteúdos adsorvidos em

argilominerais no horizonte saprolítico, os quais podem representar um conteúdo superior a 50% do teor total no horizonte.

As caracterizações mostraram que os perfis com enriquecimento, ganho de massa e maior adsorção de ETR apresentaram anomalias negativas de Ce/Ce\* e valores de pH superiores a 6,19, enquanto que os perfis com perda de ETR mostram anomalias positivas de Ce/Ce\* e pH inferior a 5,8. Mesmo assim, os perfis com redução desses metais tiveram parte dos elementos mobilizados adsorvidos em argilominerais, porém, em diminutas proporções. Os valores de pH obtidos para adsorção foram superiores ao que Guangzhi (1996) indicou como faixa de adsorção, a qual está associada a valores de pH onde a caulinita possui cargas negativas na sua superfície e os ETR estão disponibilizados como íons com carga 3+ na solução. Porém, considerando a preservação de feldspatos potássico nesses saprolitos enriquecidos em ETR, não se pode descartar a influência, após moagem, de seu conteúdo químico de álcalis no processo analítico, que pode ter contribuído para aumento dos resultados de pH.

Os teores totais de ETR contidos nos horizontes saprolíticos dos perfis enriquecidos, larga predominância de caulinitas, que representa um mineral neoformado capaz de adsorver esses metais disponibilizados no perfil de intemperismo, e resultados analíticos com porcentagens desses metais adsorvidos em argilominerais mostram similaridades com os depósitos de ETR do tipo *ion-adsorption clay* (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Considerando a importância desse tipo de depósito como fonte de ETR (GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018), os resultados obtidos expõem o valor desses corpos graníticos para a pesquisa mineral de fontes desses metais, onde se destacam os conteúdos de ETRP (PAULICK; MACHACEK, 2017). Considerando as similaridades litológicas dos granitos associados à Província Rapakivi Itu (WERNICK, 2000), assim como o prolongamento dos processos de intemperismo atuantes no sudeste do País, os resultados obtidos abrem um potencial para prospecção de concentrações de ETR do tipo *ion-adsorption clay*, de forma que se tem, aqui, a primeira descrição desse tipo de enriquecimento desses metais no Sudeste do Brasil.

### Referências.

- 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.
- BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.
- FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; ROSOLEN, V. Enriquecimento de ETR com características tipo *ion-adsorption clay* em perfis de intemperismo do Granito São Francisco (São Paulo, Brasil). Em preparação a.
- FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; ROSOLEN, V. Caracterização dos ETR no perfil de intemperismo do Granito Capão Bonito – um exemplo de enriquecimento do tipo *ion-adsorption clay* no estado de São Paulo, Brasil. Em preparação b.
- GODOY, A. M. **Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP**. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 1989.
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry**. Pequim: China Science Press, 1996.
- LINNEN, R. L. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- 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, n. 2, p. 201-216, 2018.
- JANASI, V. A. et al. 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.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, p. 1-12, 2009.
- LAWRENCE, M. G. et al. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. **Aquatic Geochemistry**, v. 12, n. 1, p. 39–72, 2006.
- NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, p. 206-210, 1979.
- 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.
- 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.
- SALAZAR, C. A. **Anisotropia e susceptibilidade magnética dos plútons Ribeirão Branco,**

**Sguário e Capão Bonito e implicações tectônicas para a Faixa Ribeira (Domínio Apiaí, SP).** Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, USP, São Paulo, 2010.

SANEMATSU, K. et al. Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. **Mineralium Deposita**, v. 48, n. 4, p. 437–451, 2013.

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.

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.

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.

## **12 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS, TERRAS RARAS E ESCÂNDIO EM PERFIL DE INTEMPERISMO DE ROCHA METAULTRAMÁFICA (BOM JESUS DA PENHA – MG).**

*Concentration of trace elements, rare earths elements and scandium in weathering profile of ultramafic rock (Bom Jesus da Penha Town – MG).*

**Ilio Rodarte FARIA JÚNIOR<sup>1</sup>, George Luiz LUVIZOTTO<sup>2</sup>, Vania Silvia ROSOLEN<sup>2</sup>.**

<sup>(1)</sup> Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente – IGCE – UNESP – Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro (SP), Brasil. Rua José Felício Castellano, 2491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro – SP. E-mail: [rdt.ilio@gmail.com](mailto:rdt.ilio@gmail.com)

<sup>(2)</sup> Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE- UNESP- Univ. Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Av. 24A, 15151-Bela Vista, CEP. 13 506- 900-Rio Claro (SP), Brasil. E-mails: [georgell@rc.unesp.br](mailto:georgell@rc.unesp.br); [yrosolen@rc.unesp.br](mailto:yrosolen@rc.unesp.br)

No decorrer do trabalho de prospecção de corpos potenciais ao enriquecimento de ETR em decorrência do processo laterítico, foi feita a caracterização do comportamento desses elementos em um perfil de intemperismo de um clorita-anfibólio xisto. A abordagem prospectiva para esses metais adsorvidos em argilas nos perfis dessas litologias (meta)máficas e/ou (meta)ultramáficas foi conduzido apenas esparsamente (MAULANA; SANEMATSU; SAKAKIBARA, 2016), dado que se considera baixo o potencial dessas rochas para comporem essas concentrações em decorrência dos diminutos conteúdos desses metais nas rochas originais (LINNEN et al., 2013).

O escândio (Sc), que, como o ítrio, não é um lantanídeo, mas é classificado dentro dos elementos terras raras, não é obtido nos depósitos do tipo IAC desenvolvidos a partir de granitos, o que se deve ao seu inexpressivo conteúdo nessas litologias (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Em contrapartida, esse elemento comumente se encontra presente, com significativos conteúdos, em rochas compostas por minerais máficos e/ou ultramáficos (MAULANA; SANEMATSU; SAKAKIBARA, 2016).

Apesar de se manter como  $Sc^{3+}$ , o escândio apresenta fixação preferencial em companhia de óxidos e/ou hidróxidos de Fe-Mn, a exemplo do Ce (BRAUN et al, 1990; MAULANA; SANEMATSU; SAKAKIBARA, 2016). Dessa forma, no presente trabalho foi identificado seu enriquecimento na base do horizonte pedogenético do perfil laterítico desenvolvido a partir do clorita-anfibólio xisto.

No entanto, além do enriquecimento do Sc, se descreveu, também um alto enriquecimento dos demais ETR, incluindo o Y, no horizonte saprolítico dessa rocha. O enriquecimento identificado para o conteúdo total de ETR foi da ordem de 100 vezes em relação à rocha. Junto disso, os demais metais comumente identificados nos perfis lateríticos de rochas (meta)ultramáficas, como Ni, Cu e Co, também apresentaram-se enriquecidos.

Com isso, esse artigo publicado (Figura 12.1) demonstra um enriquecimento de ETR com assinatura do modelo de mineralização do tipo IAC em uma litologia não abordada na prospecção de ETR, seja na rocha original ou em perfis de intemperismo. Por outra via, o presente enriquecimento contribui para acrescer os ETR à já extensa lista de metais para qual as rochas (meta)máficas e/ou (meta)ultramáficas são férteis para gênese de mineralizações.

Esse artigo, encontrado no Apêndice B, publicado em junho de 2018, pode ser identificado como:

FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; ROSOLEN, V. S. Concentração de elementos traço, terras raras e escândio em perfil de intemperismo de rocha metalultramáfica (Bom Jesus da Penha – MG). **Série Científica**, v. 18, n. 2, p. 3-17, 2018.

**Figura 12.1** - Cabeçalho do artigo publicado na Revista Série Científica e disposto no Apêndice B.

**Geologia**  
Série Científica USP

DOI: 10.11606/issn.2316-9095.v18-136845

Revista do Instituto de Geociências - USP  
Geol. USP, Sér. cient., São Paulo, v. 18, n. 2, p. 3-17, Junho 2018

**Concentração de elementos traços, terras raras e escândio em perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica (Bom Jesus da Penha, Minas Gerais)**  
*Trace elements, rare earth elements and scandium concentration in a weathering profile of metaultramafic rock (Bom Jesus da Penha, Minas Gerais, Brazil)*

Ilio Rodarte Faria Júnior<sup>1</sup>, George Luiz Luvizotto<sup>2</sup>, Vania Silvia Rosolen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Rua José Felício Castellano, 2.491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro, SP, BR (rdt.ilio@gmail.com)

<sup>2</sup>Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Rio Claro, SP, BR (georgell@rc.unesp.br; vrosolen@rc.unesp.br)

Recebido em 15 de agosto de 2017; aceito em 10 de abril de 2018

**Referências.**

- BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.
- LINNEN, R. L. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- MAULANA, A.; SANEMATSU, K.; SAKAKIBARA, M. An overview on the possibility of scandium and REE occurrence in Sulawesi, Indonesia. **Indonesian Journal on Geoscience**, v. 3, n. 2, p. 139-147, 2016
- 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.

### 13 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS.

A avaliação prospectiva aplicada nesse trabalho permitiu definir corpos graníticos no sudeste brasileiro que apresentam características potenciais à gênese de concentrações de ETR do tipo IAC. Destaca-se, entre os fatores potenciais, a presença de granitos com alta diferenciação magmática, com conteúdos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$  superiores, respectivamente, a 70% e 5%, os quais são metaluminosos a peraluminosos, portadores de baixo conteúdo de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e indicativos de alteração hidrotermal. Os corpos que se enquadram nessas características são, em sua maioria, tardi- a pós-tectônicos, com destaque para aqueles pertencentes à Província Rapakivi Itu.

Os granitos dessa Província são compostos por magmatismos plurisseriais, derivados de fontes distintas, ou de uma mesma fonte com distintas fases de evolução magmática, em todos os casos apresentando contaminação crustal e enriquecimento de elementos incompatíveis, como os ETR (GODOY et al., 2010; WERNICK, 2000). Nesses granitos, com quimismo metaluminoso a peraluminoso, se destacam, dentre os minerais acessórios portadores de ETR, allanita e titanita. As características de instalação desses corpos cálcio-alcálinos em fase tardi-tectônica e com caráter muito evoluído, ricos em quartzo, são compatíveis com as condições em que ocorrem a alteração hidrotermal por greisenização (PIRAJNO, 2009), responsável pelo enriquecimento de ETRP e substituição de allanita e titanita por minerais (flúor)carbonáticos de ETR (HOSHINO; SANEMATSU; WATANABE, 2016; WATANABE et al., 2017).

A potencialidade para concentrações de ETR do tipo IAC nesses corpos graníticos destacados é completada pela presença de indícios de instalação e preservação de alteração intempérica tropical, responsável pelo enriquecimento desses metais nos perfis, promovendo a liberação, transporte e neoformação de argilominerais para adsorção dos ETR (SANEMATSU; WATANABE, 2016; TARDY et al., 1973; GUANGZHI, 1996). A partir desse conjunto de características favoráveis a esse modelo de mineralização do tipo IAC, foram selecionados os Granitos São Francisco e Capão Bonito para avaliação *in loco* de indicativos de enriquecimento de ETR em perfil de intemperismo.

Os resultados do processo de intemperismo sobre os conteúdos de ETR foram avaliados através da caracterização de quatro perfis lateríticos, dois no Granito São Francisco e outros dois no Granito Capão Bonito, todos desenvolvidos a partir de biotita sienogranitos. As caracterizações químicas e litológicas dessas rochas indicaram litotipos similares aos granitos chineses que originam as concentrações de ETR do tipo IAC. Em especial, deve se destacar a presença de minerais (fluor)carbonáticos de ETR originados por processos de alteração

hidrotermal (WATANABE et al, 2017), encontrados preenchendo planos pré-existent na rocha ou substituindo, parcial ou totalmente, cristais de allanita e titanita.

Os perfis de intemperismo estudados, que apresentam espessuras médias da ordem de 7 metros, são compostos por horizontes pedogenético e saprolítico. Esses quatro perfis apresentaram horizonte pedogenético composto, majoritariamente, por quartzo (residual), caulinitas e óxidos e hidróxidos de ferro. Os saprolitos com menor intensidade de intemperismo (CIA) exibiram remanescentes de microclínio (FK) por toda sua extensão, enquanto aqueles com maior intensidade de intemperismo mostram esse mineral apenas na base desse horizonte. Mesmo assim, o quartzo preservado e a caulinita neoformada representam os principais minerais desses horizontes saprolíticos.

As características físico-químicas do processo laterítico foram responsáveis, também, pelas modificações de conteúdos químicos dos ETR nesses horizontes de intemperismo quando comparados à rocha geradora do perfil. Os perfis com maior intensidade intempérica, melhores condições de drenagem, maior acidez e anomalias positivas de Ce/Ce\*, tiveram, em sua grande maioria, conteúdos de ETR continuamente inferiores à rocha. Enquanto isso, o enriquecimento desses metais foi identificado nos perfis com intensidade intempérica relativamente inferior, condições de drenagem menos efetiva, anomalias negativas de Ce/Ce\* e valores de pH superiores a 6,2.

Outro fator que pode ter contribuído para o empobrecimento dos ETR nesses perfis lateríticos é o próprio posicionamento dos minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo na rocha. Esses se localizam, majoritariamente, na matriz que envolve os grandes cristais de FK, região essa que se firma como principal caminho de avanço da frente intempérica e percolação de águas, favorecendo a intensa lixiviação desses metais com o avanço do intemperismo.

Quando tratado o enriquecimento geoquímico, os perfis empobrecidos em ETR mostram diminuição da perda de massa de ETR do topo para a base, acompanhando a diminuição dos valores de CIA. Esses elementos exibem, então, características de mobilidade no meio exógeno, com maior redução no topo do perfil e menor redução, ou leve acumulação, na base do saprolito. Com isso, o enriquecimento no horizonte saprolítico se dá pelas formas absoluta, por fixação de elementos prontamente liberados, e de forma absoluta, o que decorre da lixiviação e transporte de ETR da parte superior para a parte inferior do perfil.

Nos exemplares de perfis enriquecidos, se identificou a perda de todos ETR no horizonte pedogenético, seguido, então, de menor perda no topo do horizonte saprolítico e enriquecimento na porção intermediária e inferior do saprolito. Mais do que o próprio

enriquecimento, esses perfis mostraram, também, padrões de distribuição dos ETR normalizados pelo condrito indicativos de concentrações do tipo IAC (BAO; ZHAO, 2008), refletido pela maior retenção do Ce relativo a La e Pr no horizonte A. No balanço de massa desses perfis enriquecidos, é particularmente interessante observar constante adição de conteúdo de ETRP na base do saprolito do Granito São Francisco e na metade inferior do saprolito do Granito Capão Bonito, uma vez que esse subgrupo de elementos são aqueles de maior interesse para o modelo.

Avaliados em conjunto, todos os perfis estudados evidenciam que os picos de enriquecimento e de adição (ou menor perda) dos ETR são, em sua maioria, dissociados daqueles de concentração de elementos que compõem minerais portadores de ETR resistentes ao intemperismo, como zircão (Zr), apatita ( $P_2O_5$ ) e titanita ( $TiO_2$ ). Dessa forma, a preservação desses minerais não explica, completamente, o enriquecimento dos ETR nos horizontes de intemperismo.

A extração sequencial dos ETR, aplicada aos exemplares da porção intermediária e inferior dos saprolitos (horizontes B2 e C), indicou a existência de, ao menos, uma fase neoformada portadora desses metais, nesse caso, os argilominerais onde esses elementos foram adsorvidos. Também foram avaliados os conteúdos retidos em minerais resistentes ao intemperismo, que, em todas as amostras analisadas, apresentou conteúdo de ETR inferior àquele adsorvido. Mesmo com essas fases minerais descritas, a somatória dos conteúdos nesses minerais é inferior ao teor total desses metais no respectivo horizonte, o que indica essa existência de, ao menos, mais uma fase mineral portadora de ETR. Nessa situação, os minerais mais importantes e que merecem destaque como potencial retentor desses metais são os óxidos e/ou hidróxidos de Fe-Mn (SANEMATSU; WATANABE, 2016).

Essa etapa analítica demonstrou que todos os perfis apresentam teores de ETR adsorvido em argilominerais neoformados, mesmo aqueles onde se identificou a perda de massa e empobrecimento desses elementos. As maiores proporções de ETR adsorvidos foram identificadas nos perfis com enriquecimento desses metais, onde ETRL, com exceção do Ce, e ETRP tiveram comportamentos similares, enquanto o Ce destoa dos demais, com baixo conteúdo relativo retido na forma de adsorção. Como tendência geral nas amostras analisadas, os ETRL tiveram um acúmulo por adsorção levemente superior aos ETRP, sugerindo que, nesses perfis, os elementos leves tiveram maior tendência à adsorção em argilominerais neoformados. Essa adsorção preferencial dos ETRL em relação aos ETRP foi intensificada nos perfis com maiores valores de CIA, onde houve perda de massa e empobrecimento dos ETR.

Essas características mostram paralelo com as condições de adsorção identificadas em enriquecimentos do tipo IAC no sudeste asiático (SANEMATSU; WATANABE, 2016). Mesmo assim, os valores de adsorção foram maiores em condições de pH superiores aquilo projetado por Guangzhi (1996). Esses valores de pH seriam, também, superiores ao ponto de carga zero das caulinitas (SAKURAI; TESHIMA; KYUMA, 1990), o que levaria à situação onde o acúmulo de ETR seria mais provável por hidrólise desses metais.

Os valores de pH apresentados foram obtidos após moagem da amostra até a granulometria inferior a 200 mesh. Considerando a preservação de cristais de feldspato potássico nesses perfis enriquecidos, a liberação de álcalis desses feldspatos em decorrência da moagem pode ter influenciado na medição do pH, resultando em incremento dos valores reais desse parâmetro (GRANT, 1969). Nessa situação, as demais amostras, com baixos valores de feldspatos preservados teriam os valores mais próximos ao real. Da mesma forma, os valores totais de pH não refletem as condições dos locais onde as argilas cauliníticas estão interagindo com os fluidos percolantes e promotores da alteração intempérica.

Independente dessa situação, o procedimento de extração aplicado, que é compatível com o que se utiliza em pesquisas sobre a adsorção de ETR em argilominerais (SANEMATSU et al., 2013), promove modificações do pH no meio em que a amostra é disposta para que haja a liberação dos ETR. Dessa forma, seja o acúmulo dos ETR por adsorção ou hidrólise, a modificação do pH e utilização de procedimento de extração promoverá a solubilização desses metais e liberação no supernatante, impedindo de dissociar o método de acumulação. Mas, mesmo com essa possibilidade de hidrólise, nota-se que as argilas cauliníticas são os minerais neoformados em maior quantidade no perfil de intemperismo e dispõem de capacidade para adsorver os ETR mobilizados no perfil.

As maiores porcentagens de ETR adsorvidos em argilominerais foram identificados em condições de anomalias negativas de  $Ce/Ce^*$  e valores de pH superiores a 6,19. Nesses exemplares, as proporções de ETR retidos em argilominerais neoformados foram superiores a 50%. Acerca de teores absolutos, o perfil de intemperismo enriquecido no Granito Capão Bonito apresentou valores de ETR adsorvidos superiores a 500 ppm, valor mínimo indicativo de economicidade nos depósitos chineses (BAO; ZHAO, 2008). Esses valores merecem destaque pelo fato de indicar, então, a existência de adsorção em caulinita em proporções compatíveis com as jazidas desses metais do tipo IAC no sudeste asiático (BAO; ZHAO, 2008).

Quando se observa os resultados químicos e de enriquecimento de ETR (incluindo Sc) e a assinatura típica de concentrações típicas de mineralizações do tipo IAC em perfis lateríticos

do clorita-anfibólio xisto investigado, nota-se haver potencial para expansão da prospecção desses metais em outras litologias. Nesse caso, os perfis lateríticos desenvolvidos a partir dessas litologias ganham aspectos de zonas potencialmente mineralizadas em multi commodities metálicas.

## 14 CONCLUSÕES.

Os modelos de mineralização de ETR alvos de prospecção e pesquisa mineral no Brasil, assim como as jazidas reconhecidas, são, tipicamente, produtores de ETRL, como depósitos de plácer, corpos magmáticos carbonatíticos ou granitos peralcalinos (MARIANO; MARIANO, 2012). O subgrupo de ETRL mostra excesso de exploração mundial e preços deprimidos, dificultando o desenvolvimento da indústria brasileira de ETR, tornando o país dependente de importações para suprir a demanda desses metais no mercado interno (BRASIL, 2016). Em contrapartida, o país mostra baixa capacidade de produzir os elementos pesados e ítrio, que, por serem menos comuns do que os leves (LINNEN et al., 2014), são mais valorizados e apresentam demanda crescente na economia mundial.

Nessa via, os resultados obtidos se mostram promissores para a identificação de concentrações lateríticas de ETR do tipo *ion-adsorption clay*, muito visados pelo seu potencial para produção de ETRP e com espaço para prospecção e pesquisa mineral no Brasil. Como exemplo desse potencial, no estado de São Paulo, onde muito se evoluiu no conhecimento geológico, observa-se que corpos graníticos alvos de estudos diversos não haviam, até aqui, sido abordados por essa ótica metalogenética. Nesse caso, a prospecção através de dados químicos compilados indicou o potencial de, ao menos, cinco corpos graníticos para gênese desse modelo de concentração laterítica de ETR, com destaque para a Província Rapakivi Itu.

A avaliação do enriquecimento de ETR por ação do intemperismo, conduzida nos perfis lateríticos dos granitos São Francisco e Capão Bonito, indicou que os horizontes saprolíticos de dois desses perfis apresentaram condições de enriquecimento e acumulação dos ETR transportados no meio exógeno, enquanto outros dois tiveram contínuo empobrecimento e perda de conteúdo desses metais. É possível observar que essas diferenças entre adição ou perda de ETR ocorrem em perfis de intemperismo com condições distintas de CIA, Ce/Ce\*, pH e efetividade de drenagem, o que retrata como esses aspectos físico-químicos impactam, diretamente, na capacidade de acumulação dos ETR no perfil de intemperismo por adsorção em caulinita.

Com a avaliação por extração sequencial, se identificou a retenção de parte dos ETR mobilizados nos perfis por adsorção em argilominerais neoformados, o que se repetiu mesmo naqueles perfis com empobrecimento desses metais. Mesmo com as distinções nas faixas de pH observadas em comparação aos jazimentos asiáticos, se observa que os ETR mobilizados foram retidos no perfil, sendo que a caulinita representa o principal mineral neoformado e com capacidade de acumulação desses metais. A proporção desses metais retidos por adsorção foram superiores a 50% nos horizontes B2 e C nos perfis onde houve enriquecimento dos ETR, o que é uma relação de adsorção compatível com o que se identifica nas jazidas de ETR do tipo IAC no sudeste asiático (BAO; ZHAO, 2008).

Com as informações obtidas nos estudos desenvolvidos, partindo das características do granito e do perfil de intemperismo, culminando na identificação da adsorção desses ETR por argilominerais neoformados, se observa que os perfis lateríticos nos granitos São Francisco e Capão Bonito são típicos representantes de concentrações de ETR do tipo *ion-adsorption clay*. Destaca-se, então, no presente trabalho, o reconhecimento inédito desse modelo de mineralização de ETR na região sudeste do Brasil e, possivelmente, a segunda narrativa desse tipo de concentração na América do Sul, seguindo a identificação desse modelo na Província Estanífera de Goiás. Os dados obtidos apresentam, assim, importância pela perspectiva de prospecção mineral, uma vez que esse tipo de mineralização exógena é o modelo onde mais são aplicados recursos econômicos e humanos para identificação de fontes de ETR (PAULICK; MACHACEK, 2017; GOODENOUGH; WALL; MERRIMAN, 2018).

Observando as características locais, diversos corpos graníticos do estado de São Paulo, a exemplo dos Granitos São Francisco e Capão Bonito, aqui estudados, são fonte de rochas ornamentais, materiais de construção civil, ou, até mesmo, produtores de bens minerais metálicos (GODOY et al., 2010). Nesses casos, os perfis de intemperismo estudados representam estéreis que podem inviabilizar os processos de lavra, levando a abertura de novas frentes de exploração de bens minerais e abandono de frentes antigas. Então, o impacto da identificação de potencialidade para esse modelo de concentração exógena de ETR não se restringe à possibilidade de incremento dos recursos minerais de desses metais, uma vez que esse modelo pode acabar se integrando e se estendendo a outras cadeias econômicas de bens minerais.

Pesquisas posteriores podem ser sugeridas para avaliar as diferenças de potencialidade de enriquecimento de ETR de acordo com a variação da intensidade de alteração hidrotermal nesses corpos graníticos e, também, em distintas fácies magmáticas. Uma abordagem mais extensa das condições de adsorção desses ETR se mostra outro aspecto relevante,

principalmente no tocante à distinção o obtenção de valores de pH que reflitam a zona de interação entre os argilominerais neoformados e os fluidos de alteração intempérica que carregam os elementos químicos disponibilizados. Com isso, é possível buscar um melhor entendimento da faixa de adsorção e da possibilidade de fixação desses ETR não apenas por retenção em argilominerais neoformados, mas, também por hidrólise.

A extensão dessas pesquisas de mobilidade e adsorção de ETR em outros corpos, sejam graníticos ou não, se firma como um aspecto interessante do ponto de vista acadêmico e visando a prospecção de novas ocorrências e situações geológicas para enriquecimento de ETR por adsorção em perfis lateríticos. Exemplo disso, Faria Júnior, Luvizotto e Rosolen (2018) descreveram, em estudo de perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica, o horizonte saprolítico com enriquecimento próximo a 100 vezes do conteúdo de ETR em relação à rocha, cuja assinatura se assemelha, também, a um enriquecimento do tipo IAC.

## REFERÊNCIAS.

- 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.
- BRASIL. **Sumário Mineral 2015**. Brasília. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2016. 135 p.
- BRAUN, J. J. et al. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, 1990.
- FARIA JÚNIOR, I. R.; LUVIZOTTO, G. L.; ROSOLEN, V. S. Concentração de elementos traço, terras raras e escândio em perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica (Bom Jesus da Penha – MG). **Série Científica**, v. 18, n. 2, p. 3-17, 2018.
- GODOY, A. M. et al. Evolução geológica dos batólitos granitóides neoproterozóicos 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, n. 2, p. 201-216, 2018.
- GRANT, W. H. Abrasion pH, an index of chemical weathering. **Clays and clay minerals**, v. 17, p. 151-155, 1969.
- GUANGZHI, T. **Low temperature geochemistry**. Pequim: China Science Press, 1996.
- HOSHINO, M.; SANEMATSU, K.; WATANABE, Y. **REE Mineralogy and Resources**. 1. ed. [s.l.] Elsevier B.V., 2016. v. 49

- JANASI, V. A.; ULBRICH, H. H. G. J. Late Proterozoic granitoid magmatism in the state of São Paulo, southeastern Brazil. **Precambrian Research**, v. 51, n. 1–4, p. 351–374, 1991.
- LINNEN, R. L. et al. **Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits**. 2. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 13
- MARIANO, A. N.; MARIANO, A. J. Overview of REE deposits and mines in the World and ind Brazil. SIMEXMIN 2012, Ouro Preto, 2012. Visitado em 09/03/2018.  
[http://www.adimb.com.br/simexmin2012/wp-content/themes/simexmin/palestras/06terras/VII\\_1\\_Mariano.pdf](http://www.adimb.com.br/simexmin2012/wp-content/themes/simexmin/palestras/06terras/VII_1_Mariano.pdf)
- 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.
- PIRAJNO, F. **Hydrothermal processes and mineral systems**. Springer: Berlim, 1250 p., 2009.
- 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.
- SAKURAI, K.; TESHIMA, A.; KYUMA, K. Changes in Zero Point of Charge (ZPC), Specific Surface Area (SSA), and Cation Exchange Capacity (CEC) of kaolinite and montmorillonite, and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 36, n. 1, p 73-81, 1990.
- TARDY, Y. et al. Formation of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. **Geoderma**, v. 10, n. 4, p. 271–284, 1973.
- 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.

**Apêndice A – Artigo publicado na Revista Série Científica (USP).**

PROSPECÇÃO MINERAL DE CORPOS ÍGNEOS POTENCIAIS AO  
ENRIQUECIMENTO DE ETR DO TIPO IAC.

**Dados geoquímicos e gamaespectrométricos na avaliação do potencial de corpos ígneos brasileiros para gerar concentrações de elementos terras raras do tipo ion adsorption clay (Terreno Apiaí-Guaxupé, estados de Minas Gerais e São Paulo, Brasil)**  
*Geochemical and gamma-spectrometry data on the evaluation of the potential of brasiliano igneous bodies to generate for rare earth elements ion adsorption clay concentration (Apiai-Guaxupé Terrain, Minas Gerais and São Paulo states, Brazil)*

Ilio Rodarte Faria Júnior<sup>1</sup>, George Luiz Luvizzoto<sup>2</sup>, Antonio Misson Godoy<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Rua José Felício Castellano, 2.491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro, SP, BR (rtd.ilio@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Rio Claro, SP, BR (georgell@rc.unesp.br; mgodoy@rc.unesp.br)

Recebido em 8 de novembro de 2017; aceito em 19 de julho de 2018.

## Resumo

Os elementos terras raras apresentam crescente importância na economia mundial devido as suas aplicações na indústria de tecnologia, resultando em um crescente interesse pela prospecção de fontes minerais para esses elementos. Nesse âmbito, um tipo particular de mineralização conhecido na China se destaca por representar a principal fonte de elementos terras raras pesados (Eu a Lu) e ítrio (Y), menos comuns do que de elementos terras raras leves (La a Sm). Esse tipo de depósito, denominado *ion adsorption clay*, é composto de perfis de intemperismo desenvolvidos a partir de biotita e/ou muscovita sienogranitos, com a concentração exógena dos elementos terras raras originando-se pela adsorção desses elementos em argilominerais neoformados pelo processo intempérico. Características diversas afetam a gênese desses depósitos, onde a presença de minerais de elementos terras raras muito susceptíveis ao intemperismo e as características de desenvolvimento da alteração exógena são de grande importância para esse tipo de enriquecimento de elementos terras raras. O Terreno Apiaí-Guaxupé, onde foram selecionados corpos ígneos para a presente avaliação, é portador de uma diversidade de corpos ígneos, os quais foram afetados por processos de intemperismo cenozóicos, representando uma região com potencial prospectivo para esse tipo de depósito. Os corpos ígneos avaliados não apresentam informações descritivas sobre minerais (fluor)carbonáticos de elementos terras raras, muito susceptíveis ao intemperismo e importantes para a gênese desses depósitos de concentração exógena. Dessa forma, faz-se necessário o uso de informações químicas, descrições de minerais acessórios e de sobreposição de processos de alteração hidrotermal na busca de definir a possibilidade de formação dos minerais (fluor)carbonáticos de elementos terras raras. A investigação da potencialidade de enriquecimento de elementos terras raras do tipo *ion adsorption clay* para esse terreno partiu da compilação de informações publicadas de 16 corpos ígneos brasileiros sin-, tardi- e pós-orogênicos, abrangendo dados geológicos, químicos (228 amostras) e mineralógicos. A análise comparativa entre esses dados e os corpos geradores dessas mineralizações de elementos terras raras do tipo *ion adsorption clay* apontou similaridades de cinco granitoides com granitos chineses que originaram essas concentrações. Informações de aerogamaespectrometria corroboram a presença de perfis de intemperismo nesses cinco corpos, indicando potencialidade para avanço das pesquisas desse modelo de mineralização de elementos terras raras.

**Palavras-chave:** Elementos terras raras; Intemperismo; Concentração exógena; Granitoides; Adsorção.

## Abstract

The rare earth elements are of increasing importance in the world economy, mainly due to their applications in the technology industry, which leads to the interest in prospecting mineral sources for these elements. In this context, a particular model of mineralization known in China stands out as the main source of heavy rare earth elements (Eu to Lu) and yttrium (Y), less common than light rare earth elements (La to Sm). This deposit type, called ion adsorption clay, consists of weathering

profiles developed from biotite and/or muscovite granites, where the exogenous concentration of rare earth elements is given by the adsorption of these elements by neofomed kaolinitic clays by the weathering process. Several characteristics affect the genesis of these mineralizations, where the presence of rare earth elements minerals very susceptible to weathering and developmental characteristics of the exogenous alteration are of great importance for this type of rare earth elements enrichment. The Apiaí-Guaxupe Terrain, with a diversity of igneous bodies and Cenozoic weathering process, is an example of area with prospective potential to this deposit type. There are no descriptive information about rare earth elements (fluor)carbonate minerals, very susceptible to weathering and primordial to the genesis of these deposits, in these igneous bodies. Thus, the use of chemical informations and descriptions over accessory minerals and hydrothermal alteration to define the possibility of rare earth elements formation is necessary. In this work, the investigation of the potential enrichment of ion adsorption clay-type rare earth elements for this terrain was based on the use of published information of 16 syn-, tardi- and post-orogenic, Brasileiro igneous bodies, encompassing geologic, chemical (228 samples) and mineralogical data. The comparative analysis among this data and the bodies that generate these ion adsorption clay-type rare earth elements mineralization show similarities of five granitoids with Chinese granites that gave rise to these concentrations. Gamma-spectrometry data corroborate the presence of weathering profiles in these five bodies, indicating potential to advancing the research on this model of rare earth elements mineralization.

**Keywords:** Rare earth elements; Weathering; Exogenous concentration; Granitoids; Adsorption.

## INTRODUÇÃO

Os depósitos de elementos terras raras (ETR) e ítrio (Y) do tipo *ion adsorption clay* (IAC) explotados no sul da China mostram grande importância mundial por serem as únicas fontes economicamente viáveis de elementos terras raras pesados (ETRP) (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu e Watanabe, 2016). A viabilização desse tipo de depósito, cujos teores totais de ETR são inferiores a 0,3%, dá-se pelos menores custos de lavra do saprolito granítico, pela facilidade de extração dos ETR adsorvidos em argilominerais neofomados e pelo conteúdo irrelevante de elementos radioativos (U e Th) associados aos minerais de minério (Bao e Zhao, 2008).

Ainda que diversos trabalhos tenham sido conduzidos nesse sentido, não há um consenso sobre todos os condicionantes de gênese dos granitos que originam as ocorrências de ETR do tipo IAC. Então, entende-se que para estabelecer bases prospectivas, os litotipos de maior interesse são biotita e/ou muscovita sienogranitos metaluminosos a peraluminosos (Sanematsu e Watanabe, 2016). Ainda assim, essas concentrações de ETR do tipo IAC também já foram reconhecidas em tufo vulcânicos, aplitos, lamprófiros e sienitos (Bao e Zhao, 2008; Harmer e Nex, 2016).

O processo de alteração hidrotermal, especialmente a greisenização, é responsável pela gênese dos minerais (fluor)carbonáticos de ETR, além de promover o enriquecimento de ETRP e Y (Ishihara et al., 2008; Watanabe et al., 2017). Esses minerais podem ser encontrados preenchendo planos de junta diversos na rocha ou sendo originados a partir da alteração de titanita e allanita (Watanabe et al., 2017). Ao final, a gênese dos depósitos do tipo IAC é conduzida pela atuação de processo de intemperismo tropical sobre esses granitos, o qual é responsável pela liberação dos ETR de sua mineralogia original, pela mobilidade e pelo enriquecimento desses elementos por adsorção em argilominerais neofomados (Sanematsu e Watanabe, 2016).

No Brasil, a abordagem dessas concentrações exógenas de ETR em granitos está restrita a corpos da Província Estanífera de Goiás (Marini et al., 1992). Aplicou-se aqui, então, uma avaliação comparativa dos corpos ígneos do Terreno Apiaí-Guaxupé (Campos Neto, 2000; Janasi et al., 2009), nos estados de Minas Gerais e São Paulo, com aqueles granitos geradores de mineralizações de ETR do tipo IAC no Sudeste Asiático, visando, com isso, à prospecção de litologias com características promissoras para gênese desse tipo de concentração exógena de ETR. Para isso, foi feita a compilação de informações geológicas, mineralógicas e químicas (Documento suplementar) abordando 16 corpos ígneos situados nos domínios do Terreno Apiaí-Guaxupé dentro da Folha Geológica SF.23 (Rio de Janeiro, 1:1.000.000) (RADAMBRASIL, 1983).

Os dados levantados abrangem corpos ígneos sin-, tardi- e pós-tectônicos, com aspectos geológicos, litológicos e químicos distintos. Uma vez que esses corpos dispõem de limitada caracterização de petrografia de alta resolução (MEV e/ou Microsonda) de minerais portadores de ETR, assim como de processos de alteração magmática/hidrotermal, foi dada maior atenção às características químicas na busca de definir a presença de condicionantes que possam gerar aspectos de interesse para gênese do modelo de concentração de ETR do tipo IAC, especialmente os minerais (fluor)carbonáticos de ETR. A avaliação comparativa desses dados e a adição de informações aerogamaespectrométricas permitiram identificar corpos graníticos com aspectos similares àquelas que originaram as jazidas chinesas de concentração exógena de ETR. Esses resultados abrem um potencial prospectivo para ETR em uma região do Brasil com avançada maturidade dos conhecimentos geológicos, mas que, até então, não teve abordagem da potencialidade para o enriquecimento desses elementos por adsorção em argilominerais neofomados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

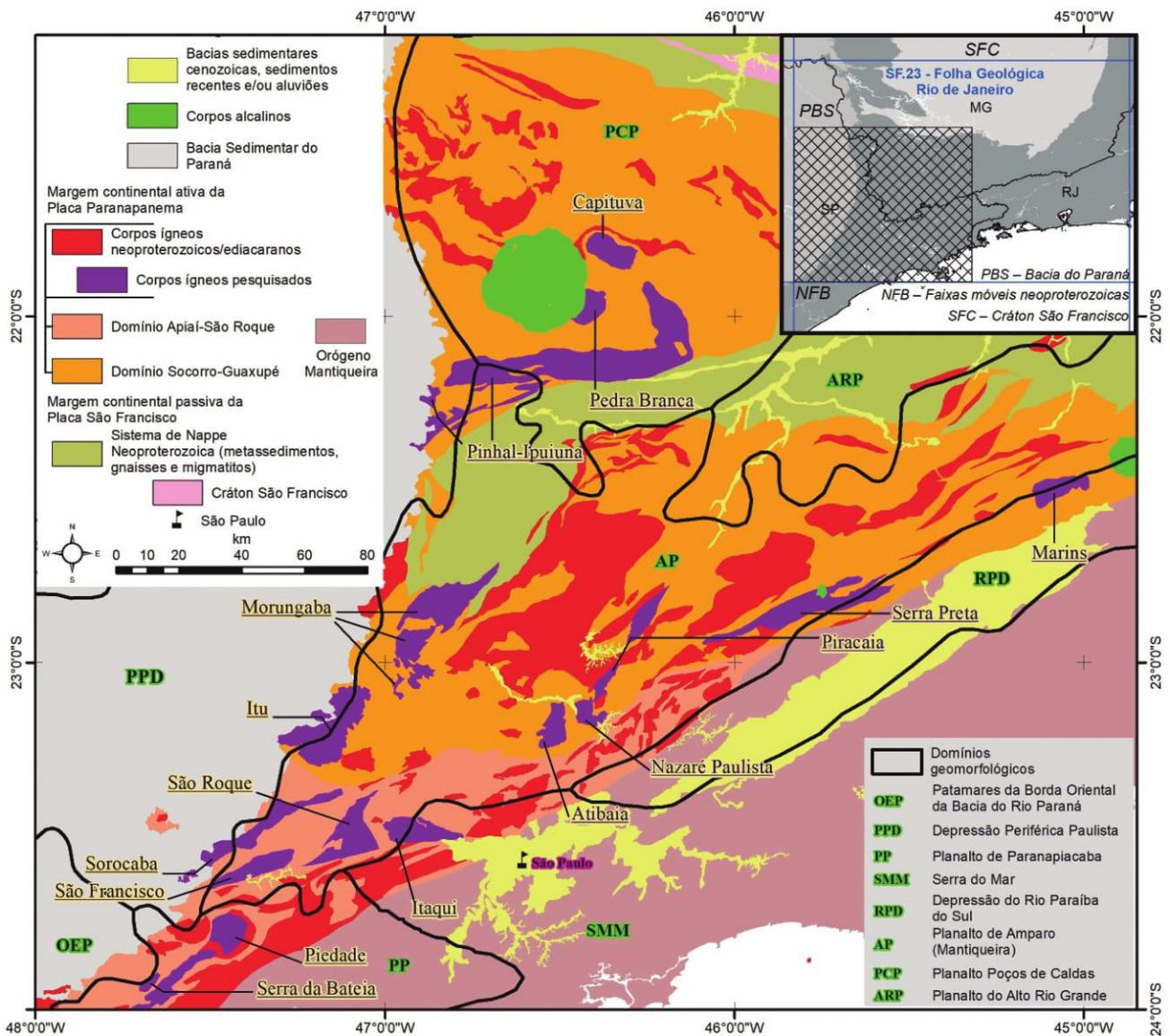
### Aspectos geológicos e geomorfológicos

Os corpos ígneos brasileiros sin-, tardi- e pós-orogênicos dos domínios Socorro-Guaxupé e Apiaí-São Roque (Terreno Apiaí-Guaxupé) (Figura 1) pertencem às suítes calcioalcalinas, calcioalcalinas de alto potássio (K) a alcalinas e tipo-A anorogênicas (Wernick e Galembeck, 1986; Wernick, 2000; Janasi et al., 2009; Heilbron et al., 2004; Tupinambá et al., 2012). Esses domínios são resultantes da orogênese

neoproterozoica/cambriana, que culminou na aglutinação do paleocontinente Gondwana (Brito Neves e Fuck, 2014).

Os domínios Socorro-Guaxupé e Apiaí-São Roque são representantes da margem ativa da Placa Paranapanema na Orogênese Brasileira (Janasi et al., 2009). O primeiro domínio é marcado pela subducção Criogeniana da Placa São Francisco em direção a SW, enquanto o segundo foi submetido a uma subducção Ediacarana do Terreno Curitiba em direção a NW (Campos Neto, 2000; Janasi et al., 2009).

O Terreno Guaxupé, sul da Faixa Brasília, apresenta *trend* N-S e se estrutura na forma de *nappes* cavalcando de



**Figura 1.** Domínios geológicos e geomorfológicos da porção sudoeste da Folha SF.23 (Rio de Janeiro), com destaque para os corpos ígneos abordados na análise comparativa.

W para E, com grau metamórfico variando de fácies granulitos a xisto verde de W para E (Campos Neto et al., 2004). O Terreno Apiaí, parte do sistema orogênico Mantiqueira, mostra *trend* NE-SW e é formado por cinturões de empurrão e dobramento em sistema transpressivo de evolução diacrônica (Heilbron et al., 2004; Janasi et al., 2009).

A Nappe Socorro-Guaxupé apresenta granulitos e rochas diatexiticas e metatexiticas, os quais são seguidos por intrusões ígneas sin-orogênicas resultantes de reciclagem crustal e coincidentes com o pico metamórfico (625 a 610 Ma) (Töpfungner, 1996; Campos Neto, 2000; Janasi, 2002; Martins et al., 2009).

Esse magmatismo se subdivide nas suítes mangerítica (ca. 630–625 Ma), originada na fusão de granulitos; calcioalcalina (de alto K) (ca. 625–620 Ma), gerada de ortognaisses da crosta média (quebra da biotita); e nos granitos anatóticos (ca. 625 Ma), originados de paragnaisses (quebra da muscovita) (Artur, 1988; Töpfungner, 1996; Janasi, 1999, 2002).

As rochas mangeríticas mostram assinatura de manto empobrecido, enquanto as rochas calcioalcalinas têm origem em fonte crustal (Janasi, 2002) ou mantélica seguida de interação com a crosta continental (Janasi e Ulbrich, 1991). As intrusões magmáticas nesse domínio se encerram com os maciços sieníticos pós-cinemáticos Capitua e Pedra Branca (Janasi, 1992; Töpfungner, 1996; Carvalho et al., 2014), cujos magmas parentais são originados de porções enriquecidas do manto litosférico subcontinental (Janasi, 1992; Carvalho et al., 2014).

O Domínio Apiaí-São Roque mostra baixo grau metamórfico, sendo constituído por uma sequência metavulcanossedimentar, rochas metacarbonáticas e corpos intrusivos (Heilbron et al., 2004). Apresenta intrusões de granitos sin-orogênicos calcioalcalinos (de alto K), entre 615 e 605 Ma (Prazeres Filho et al., 2003), e tardi-orogênicos (600 Ma) (Leite et al., 2007). Os magmas dos corpos sin-orogênicos se originaram em manto enriquecido, seguido de interação com a crosta (Janasi e Vlach, 1997). Os magmas tardi-orogênicos foram gerados por anatexia da crosta média e contaminados pela crosta superior durante sua ascensão (Leite et al., 2007).

A Província Granítica Itu, mais jovem do domínio, contém granitos rapakivis, calcioalcalino potássicos e tipo-A da série aluminosa (Galebeck, 1997; Wernick, 2000; Janasi et al., 2009). A fase magmática principal dessa província gerou os litotipos monzo/sienograníticos (Godoy et al., 2010), com seus corpos encontrados intrudidos nas proximidades do que hoje representa a borda da Bacia do Paraná, presentes nos dois domínios descritos (Apiaí-São Roque e Socorro-Guaxupé) (Janasi et al., 2009).

A Província Itu foi composta por magmas de origem mantélica com interação de outras fontes distintas (Janasi et al., 2009). Seus litotipos mais diferenciados, contendo muscovita e fluorita, podem portar mineralizações metálicas

derivadas de exo/endo greisenização (Wernick, 2000), apresentando cassiterita, wolframita, topázio e sulfetos (Vlach et al., 1991; Pereira et al., 2001).

Os corpos ígneos investigados encontram-se, majoritariamente, nas unidades geomorfológicas Planaltos de Paranapiacaba, de Amparo e de Poços de Caldas (RADAMBRASIL, 1983). O relevo predominante nessas unidades se associa ao desenvolvimento de pronunciado intemperismo químico afetando o substrato rochoso, resultando em perfis intempéricos de variadas profundidades, cujas feições características são colinas com topo aplanado ou arredondado e drenagens entalhadas segundo os principais traços estruturais (RADAMBRASIL, 1983). Essas condições condizem com a instalação e a preservação, ainda que parcial, de perfis de intemperismo, afetando, entre outros, os corpos ígneos abordados.

#### **Depósitos de elementos terras raras do tipo ion adsorption clay**

Poucos minerais mostram importância econômica para exploração dos ETR (Linnen et al., 2014). A bastnasita é responsável pela produção de 70 a 80% dos elementos terras raras leves (ETRL), complementada pela monazita, enquanto os ETRP e Y são, quase exclusivamente, oriundos dos depósitos lateríticos adsorvidos em argilas, originados a partir de corpos graníticos (Mariano e Mariano, 2012; Linnen et al., 2014).

As características dos corpos graníticos mineralizados no Sudeste Asiático podem ser utilizadas como base para a prospecção de granitos similares e, então, com potencialidade para a gênese de enriquecimento de ETR do tipo IAC. Esses exemplares chineses são, em sua maioria, granitos calcioalcalinos, metaluminosos a fracamente peraluminosos (*alumina saturation index* — ASI ~1,1), com teores de SiO<sub>2</sub> superiores a 70%, então muito diferenciados (Sanematsu e Watanabe, 2016). Esses corpos graníticos são portadores de considerável conteúdo de ETR, comumente superiores a 100 ppm, sendo a titanita e a allanita importantes detentores desses metais no momento da cristalização magmática (Watanabe et al., 2017). Esses tipos graníticos instalam-se em momento e ambiente tectônico compatíveis com a superposição de processos de alteração magmática e/ou hidrotermal tardi- e/ou pós-magmáticos (Sanematsu e Watanabe, 2016; Watanabe et al., 2017).

Os minerais de ETR susceptíveis ao intemperismo, como carbonatos e fluorcarbonatos, são de alta importância para a gênese desse tipo de mineralização exógena, já que garantem a fácil liberação desses elementos quando submetidos ao processo intempérico (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu e Watanabe, 2016). Nesse sentido, quando granitos portadores de titanita e allanita são afetados por greisenização, esses minerais silicáticos podem ser

substituídos, parcial ou totalmente, por (fluor)carbonatos de ETR, enquanto essa alteração também promove o enriquecimento de ETRP e Y, menos comuns do que os ETRL (Watanabe et al., 2017). Destaca-se, ainda, a importância do baixo conteúdo de  $P_2O_5$ , resultando em diminuta presença de fosfatos de ETR, os quais são resistentes ao intemperismo e dificultam a liberação desses elementos no perfil de intemperismo (Sanematsu et al., 2015).

Os perfis portadores de mineralização de ETR do tipo IAC se subdividem em horizontes intempéricos marcados pela lixiviação desses elementos nas porções superiores do perfil e acúmulo no saprolito (Wu et al., 1990; Bao e Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2013). Atingidas as condições propícias, os ETR mobilizados ao longo do perfil podem ser enriquecidos ao serem adsorvidos por argilominerais neoformados (Guangzhi, 1996), onde a liberação desses elementos das mineralogias originais, o transporte ao longo do perfil e as condições geoquímicas para adsorção podem promover, quando comparados à rocha, mudanças na diferenciação entre ETRL e ETRP no horizonte enriquecido (Nesbitt, 1979; Bao e Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2013). Como produto final, os depósitos exógenos resultantes são compostos por mais de 500 ppm de ETR adsorvidos em argilas neoformadas no horizonte saprolítico (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2015).

### Corpos ígneos avaliados

Foram obtidas informações de literatura de 16 corpos ígneos (Tabela 1), somando 228 resultados geoquímicos que abrangem os conteúdos de óxidos maiores ( $SiO_2$ ,  $TiO$ ,

$Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  e  $P_2O_5$ ) e ETR (Documento suplementar), cujas análises contemplam a rocha total não intemperizada. Foram tomadas, também, as descrições sobre as litologias que compõem esses corpos, indicativos de processos de alteração e, quando disponíveis, dados sobre mineralogias portadoras de ETR.

Os dados compilados são provenientes de fontes bibliográficas diversas, as quais refletem pesquisas desenvolvidas em momentos distintos, resultando em uma heterogeneidade de analitos abrangidos por esse total de resultados químicos. Por esse motivo, foram aplicadas, nas análises gráficas comparativas, as amostras com, no máximo, 3 dos ETR não analisados ou resultados com  $\Sigma ETR$  de, no mínimo, 250 ppm. Buscou-se, com isso, tratar resultados mais completos, que pudessem refletir os conteúdos totais de ETR mais próximos ao real, ou seja, com caracterização química de todos esses elementos, e também com um conteúdo mínimo que permitisse atingir teores significativos após um possível enriquecimento exógeno.

Os corpos ígneos pesquisados apresentam diversos tipos litológicos, com uma ampla variação mineralógica e geoquímica. Esses corpos também apresentam diferentes momentos tectônicos de instalação e fontes magmáticas variando entre mantélicas e crustais, permitindo abordar uma ampla gama de corpos geológicos e determinar aqueles que melhor se encaixam entre as características mais promissoras às concentrações de ETR do tipo IAC. Optou-se aqui pela utilização da base geológica compilada por Leite et al. (2004), o que se deve à abrangência de suas informações e à disponibilização em arquivo digital.

**Tabela 1.** Corpos ígneos abordados na análise comparativa do presente trabalho, litotipos predominantes, idades e fontes de compilação de dados químicos.

Corpo ígneo	Litotipos predominantes	Idades máximas compiladas por Leite et al. (2004) (em Ma)
Serra Preta	Monzo e sienogranitos (Santoro, 1998)	630
Itaqui	Granodioritos, monzonitos e monzogranitos (Ferreira, 1996)	630
Pinhal-Ipuiuna	Monzo e sienogranitos, quartzo monzonitos, sienitos (Haddad, 1995)	624
Nazaré Paulista	Monzo e sienogranitos (Martins, 2005)	623
Morungaba	Quartzo monzonito, monzo e sienogranitos (Janasi et al., 2009)	620
Pedra Branca	Sienitos e quartzo-sienitos (Carvalho e Janasi, 2012)	613
Capitua	Sienitos e quartzo-sienitos (Janasi, 1992)	610
Marins	Monzo e sienogranitos (Duffles et al., 2013)	612
Sorocaba	Monzo e sienogranitos (Godoy, 1989)	610
Piedade	Monzo e sienogranitos (Leite et al., 2006)	605
Atibaia	Sienogranitos (Melhem, 1995)	590
São Roque	Monzo e sienogranitos (Godoy et al., 2010)	586
Itu	Monzo e sienogranitos (Galembeck, 1997)	582
Piracaia	Monzodioritos e monzonitos (Ragatky, 1998; Janasi et al., 2009)	577
Serra da Bateia	Sienogranitos (Leite et al., 2007)	564
São Francisco	Monzo e sienogranitos (Godoy, 1989)	560

A caracterização da presença de minerais (fluor)carbonáticos de ETR nessas rochas, os quais são muito importantes para gênese desses depósitos exógenos (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu e Watanabe, 2016), exige o uso de petrografia de alta resolução (microscópio eletrônico de varredura — MEV ou microsonda), o que dificulta a obtenção desse tipo de informação apenas por meio da literatura. Assim, a compilação e a aplicação de aspectos químicos dos corpos graníticos e descrições de alteração magmática e/ou hidrotermal se firmam como o método prospectivo mais abrangente para utilização dos dados disponíveis em literatura, buscando, com isso, características que possam corroborar a presença, nos corpos ígneos, desses minerais, que são de maior interesse para esse modelo de mineralização.

### Aerogamaespectrometria

As mineralizações de ETR do tipo IAC são encontradas em perfis de intemperismo tipicamente tropical, onde se desenvolve espesso horizonte saprolítico, gerando, assim, condições para que haja a possibilidade de adsorção desses elementos em argilominerais neoformados (Wu et al., 1990; Bao e Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2013). Após liberação desses elementos de seus minerais originais, e conseqüente mobilidade no meio exógeno (Nesbitt, 1979), diversos condicionantes durante o processo de intemperismo influem na capacidade da adsorção dos ETR nessas argilas. Dentre os fatores que governam a adsorção, pode-se citar as condições de pH, cujo intervalo mais favorável para adsorção se coloca entre 5 e 6; o tamanho dos argilominerais, mais propício em cristais de menor tamanho; e a força iônica dos ETR na solução de transporte (Guangzhi, 1996). Devido à diversidade de fatores que implicam na adsorção dos ETR em argilominerais, uma vez definidos os corpos que satisfazem as características químicas e litológicas para prospecção desse tipo de enriquecimento exógeno, é preciso prosseguir com a identificação da presença de perfis de intemperismo com espessos saprolitos, tipicamente desenvolvidos em ambiente tropical (Sanematsu e Watanabe, 2016).

Os dados de aerogamaespectrometria são amplamente aplicados na prospecção e na identificação de perfis lateríticos (Wilford et al., 1997). Quando afetados pelo intemperismo tropical, o K mostra maiores condições de ser lixiviado do que o tório (Th). Conseqüentemente, um cenário retratado pelo enriquecimento do Th em relação ao K pode ser indicativo da presença de perfis lateríticos preservados da ação erosiva (Wilford et al., 1997; Ulbrich et al., 2009), especialmente nos domínios de corpos graníticos portadores de feldspato potássico, que são rochas com alto conteúdo de K em comparação ao Th.

Após a avaliação comparativa entre os dados químicos dos corpos ígneos aqui abordados e aqueles granitos geradores de mineralizações exógenas de ETR no Sudeste Asiático,

foram aplicadas as informações de aerogamaespectrometria a esses corpos selecionados para, com base na relação Th/K, buscar indícios da presença de perfis intempéricos preservados em seus domínios. Os dados aerogeofísicos utilizados são os arquivos que se encontram disponibilizados pela Companhia de Pesquisa e Recursos Minerais do Brasil (CPRM) em mídia digital, nesse caso, para o levantamento 1.039 (São Paulo — Rio de Janeiro [Área SP], 1978).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda que se tenha uma ampla variedade de fatores que possam interferir na gênese dos depósitos exógenos de ETR, um levantamento prospectivo se embasa na somatória de critérios favoráveis que estabeleçam corpos com maior potencialidade para sustentar avaliações *in loco*. Nesse âmbito, os corpos graníticos chineses dotados de mineralizações de ETR do tipo IAC apresentam as características litológicas, químicas, mineralógicas e de perfis de intemperismo a serem tomadas como base para aplicação em análises comparativas visando à prospecção de corpos similares no Terreno Apiaí-Guaxupé.

### Aspectos químicos

Uma série de amostras compiladas apresentou altos conteúdos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , os quais são compatíveis com o grau de evolução magmática dos granitos geradores desse modelo de concentração exógena (Figura 2), como aqueles exemplares de fácies graníticas dos corpos Itu, São Francisco, Sorocaba, Marins, Serra Preta, Morungaba, Atibaia, Pinhal-Ipuiuna e Piedade. Na figura 2, a dispersão de amostras de um mesmo corpo sugere variações na potencialidade de acordo com as diferentes fácies graníticas dos corpos avaliados, o que se repete mesmo dentro dos corpos selecionados segundo esse critério.

Os corpos levantados apresentam, majoritariamente, ASI entre 1,1 e 1,5 (rochas peraluminosas). Exceções são identificadas nos corpos sieníticos e em fácies dos corpos graníticos Itu, São Francisco, Sorocaba, Itaquí, Morungaba e Serra da Bateia, com rochas próximas à transição entre metaluminosas e peraluminosas (ASI entre 1 e 1,1), os quais dispõem de  $\Sigma\text{ETR}$  superior a 100 ppm, conteúdo mínimo dos corpos geradores de concentrações do tipo IAC (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu e Watanabe, 2016). Os corpos destacados neste parágrafo mostram relação inversa entre os valores de ASI e o  $\text{SiO}_2$ , resultando em fácies graníticas evoluídas e com valores de ASI próximos àqueles dos granitos geradores das concentrações de ETR. Tal aspecto reforça a diversificação de potencialidade dentro de um mesmo corpo, dado que fácies com ASI próximo a 1 e com essa diferenciação magmática tendem a apresentar expressivo conteúdo de ETR em titanitas e allanitas, as quais, por

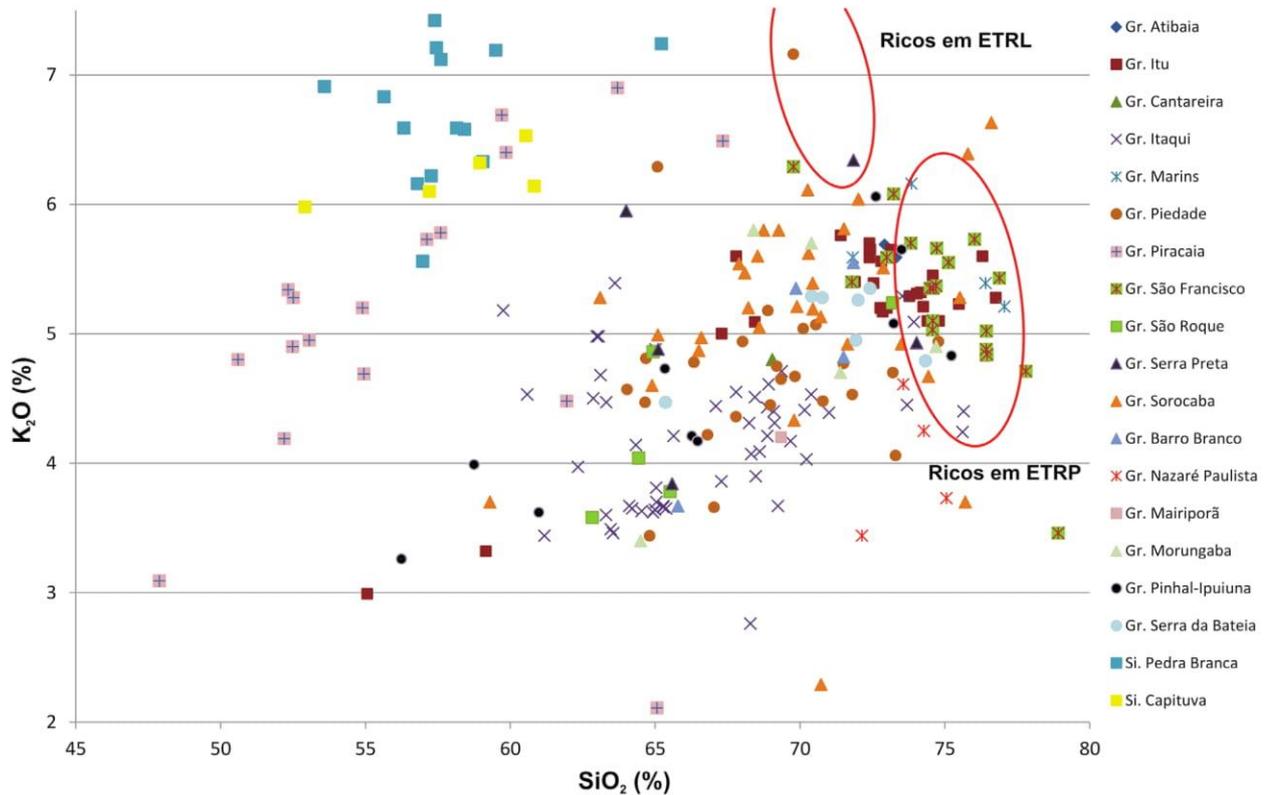
alteração hidrotermal, podem gerar os minerais de interesse para desenvolvimento desse modelo de mineralização aqui tratado (Watanabe et al., 2017).

O conjunto total de dados (Documento suplementar) mostrou baixa correlação do ASI com outros parâmetros, resultando nos coeficientes de Pearson de 0,368 com  $\text{SiO}_2$ , -0,062 com  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  e -0,618 com a  $\Sigma\text{ETR}$ . Isso impossibilita estabelecer parâmetros comparativos e conexões que auxiliem na pesquisa de litotipos potenciais ao modelo estudado, diferentemente do que notou Sanematsu e Watanabe (2016) nas amostras compiladas por eles para os corpos que originam essas concentrações exógenas.

Junto aos exemplares com maior diferenciação magmática, indicados na Figura 2, a Figura 3 situa, também, os maciços Nazaré Paulista e São Roque no campo de potencialidade para concentrações de ETRL do tipo IAC, onde se faz necessária a avaliação da mineralogia portadora desses elementos para aferir essa potencialidade. Observando o conjunto total de dados da Figura 3, nota-se, para a faixa de  $\text{SiO}_2$  superior a 70%, uma grande quantidade de resultados com conteúdo total de ETR superiores aos daqueles granitos geradores de depósitos do tipo IAC ricos em ETRP.

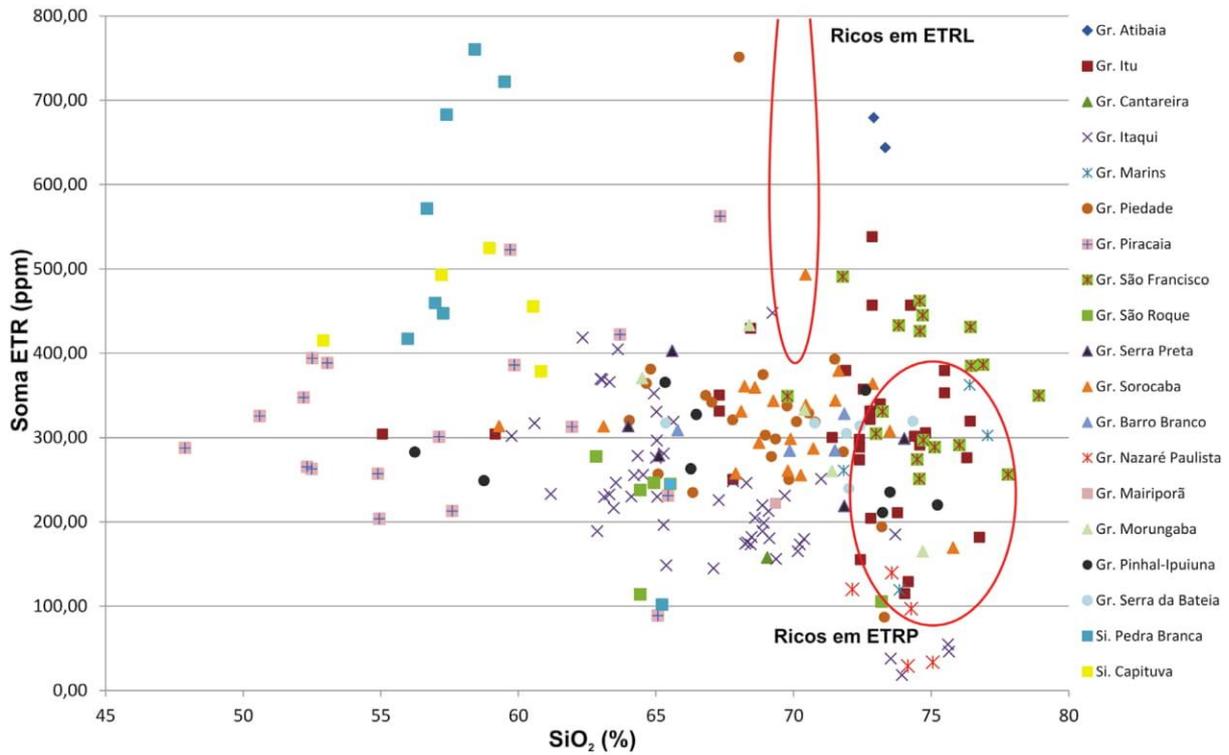
Entre os resultados compilados, apenas uma amostra do Granito São Francisco foi compatível com o campo da relação  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  de geração de concentrações de exógenas de ETRP (Figura 4). Já os maciços Piedade, Marins e Sorocaba plotam amostras no campo daqueles potenciais geradores de depósitos exógenos de ETRL, com relações  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  variando entre 20 e 70. Cabe destacar que, nesse quesito, os maciços Nazaré Paulista e São Roque não se repetiram aqui como potenciais às concentrações desses elementos leves.

Os maciços Itaquí e Serra Preta mostram fácies graníticas com  $\Sigma\text{ETR}$  superior a 300 ppm e alto enriquecimento relativo de ETRL (Figuras 3 e 4). Esses aspectos parecem ser condizentes com a evolução típica do fracionamento magmático, resultando em minerais acessórios de ETR resistentes ao intemperismo, fazendo com que essas fácies sejam pouco potenciais à gênese de depósitos do tipo IAC. Essa observação fundamenta-se nas descrições de Watanabe et al. (2017) para esse modelo de depósito, onde o enriquecimento relativo de ETRP se originaria do processo de alteração hidrotermal, responsável, também, pela formação de minerais de ETR suscetíveis ao intemperismo.



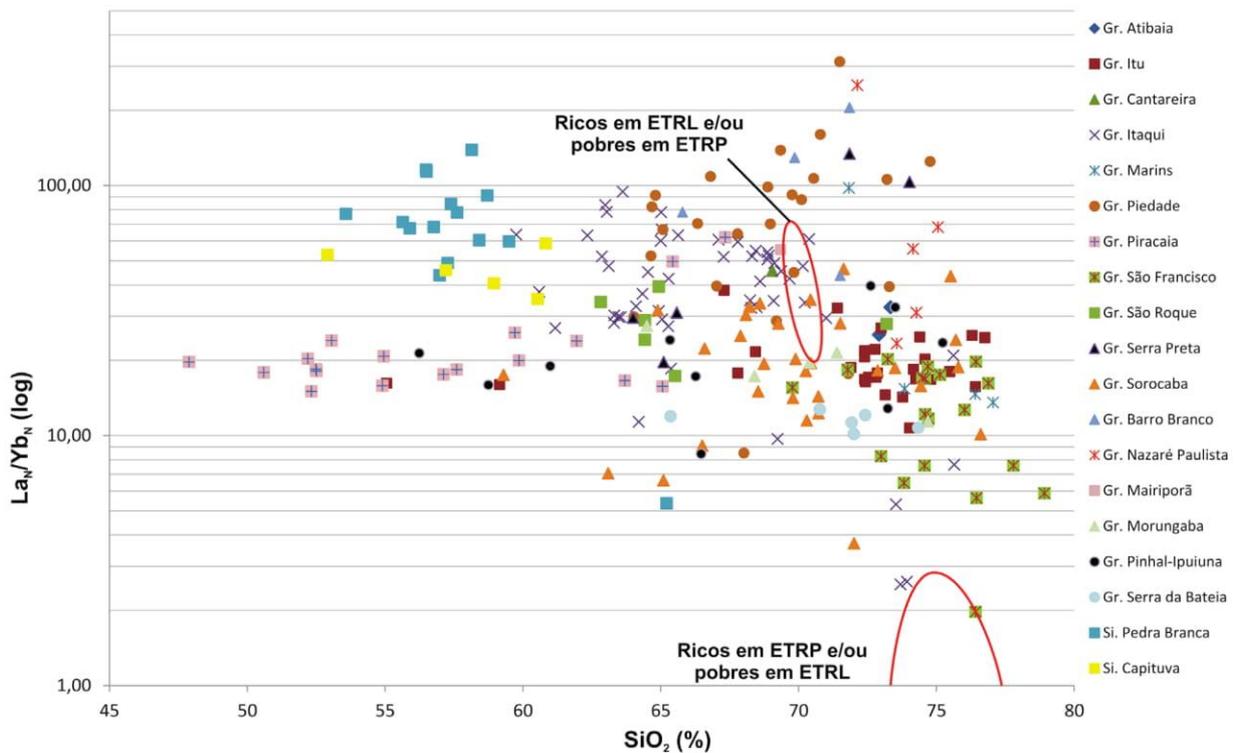
ETRL: elementos terras raras leves; ETRP: elementos terras raras pesados. Fonte: Sanematsu e Watanabe (2016).

**Figura 2.** Relação do conteúdo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) nos corpos ígneos estudados e comparação com os campos delimitados por resultados químicos dos granitos geradores dos depósitos chineses de elementos terras raras tipo *ion adsorption clay*.



ETR: elementos terras raras; ETRL: elementos terras raras leves; ETRP: elementos terras raras pesados. Fonte: Sanematsu e Watanabe (2016).

**Figura 3.** Relação do conteúdo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com o conteúdo total de elementos terras raras e comparação com os campos delimitados por resultados químicos dos granitos geradores dos depósitos exógenos de elementos terras raras no Sudeste Asiático.



ETRL: elementos terras raras leves; ETRP: elementos terras raras pesados. Fonte: Sanematsu e Watanabe (2016).

**Figura 4.** Relação do conteúdo de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) com a razão  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  (condrito de Sun e McDonough, 1989) e comparação com campos dos litotipos geradores dos depósitos exógenos de elementos terras raras na China.

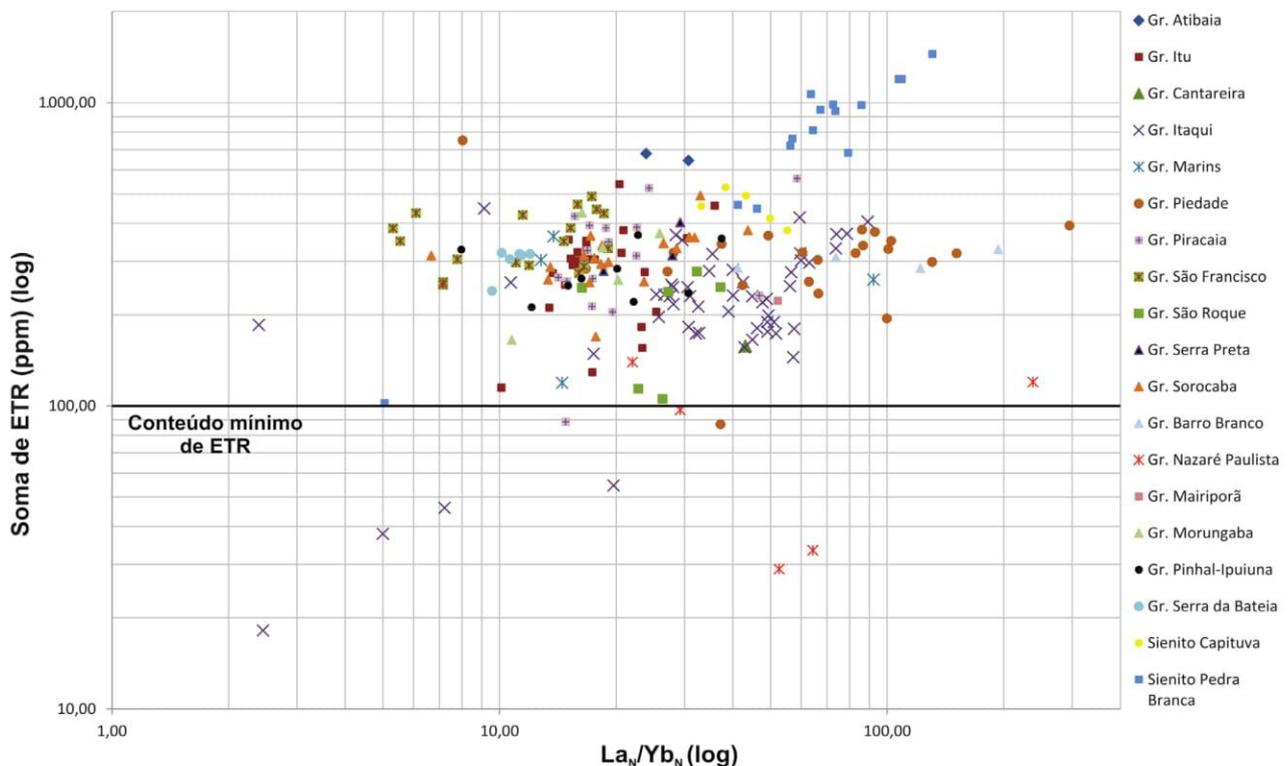
A relação  $La_N/Yb_N$  se mostrou o fator comparativo menos favorável para gênese de concentrações de ETRP tipo IAC. Os dados totais apresentam tendência de correlação positiva entre o aumento do conteúdo de ETR e o enriquecimento relativo de ETRL (Figura 5), além da inexistência de relações  $La_N/Yb_N$  inferiores a 1, como em exemplares chineses geradores de jazidas. Essas características podem estar refletindo tanto diferenças próprias da química e da mineralogia dos granitos quanto distintos aspectos relativos à alteração hidrotermal (Watanabe et al., 2017).

Mesmo com as divergências da relação  $La_N/Yb_N$ , uma série de amostras apresenta conteúdos de totais de ETR com valores acima daqueles que definem o campo de geração de concentrações de ETRP (Figura 2), resultando, também, em maiores teores absolutos de ETRP. Nessa situação, uma vez que esse conteúdo de ETRP esteja contido em minerais propícios à abertura pelo ataque do processo de intemperismo, ainda seria possível o enriquecimento exógeno de ETRP adsorvidos em argilominerais, mesmo que as relações  $La_N/Yb_N$  não sejam tão próximas àquelas dos corpos que originam esse modelo de mineralização. Deve ser considerado, também, que os ETRP se alojam, ainda que em menores quantidades, em minerais formadores de rocha (Cullers e Graf, 1984). Uma vez que a força iônica dos ETR na solução de transporte influencia na adsorção desses elementos em

argilominerais (Guangzhi, 1996), quando em processos intempéricos de longa duração, a liberação lenta pode contribuir para essa adsorção por argilas neoformadas. Caberia então avaliar a capacidade de enriquecimento dos ETRP por essa ótica, a qual é distinta da visão de rápida liberação dos ETR de minerais (fluor)carbonáticos nos corpos graníticos mineralizados.

Nos maciços São Francisco, Itu, Sorocaba, Serra da Bateia, Pinhal-Ipuiuna, Marins e São Roque, determinadas fácies graníticas contam com redução da relação  $La_N/Yb_N$  paralela ao incremento de  $SiO_2$  (Figura 4). Essa situação indica aumento relativo do conteúdo de ETRP em rochas fracionadas, o que pode estar associado à adição de ETR por ação de fluidos promotores de alteração magmática/hidrotermal (Bau e Dulski, 1995), situação essa que é favorável ao modelo de enriquecimento exógeno de ETR do tipo IAC, como apresentado anteriormente.

Os teores de  $P_2O_5$  mostram tendência de diminuição acompanhando o aumento do grau de fracionamento magmático (Figura 6), com destaque para o conjunto de amostras com mais de 70% de  $SiO_2$  e menos de 0,1% de  $P_2O_5$ . Esses litotipos muito evoluídos e com indicativo de baixa presença de fosfatos de ETR são mais favoráveis ao modelo aqui tratado, dado que esses minerais fosfáticos mostram alta resistência ao intemperismo, impossibilitando a liberação



ETR: elementos terras raras.

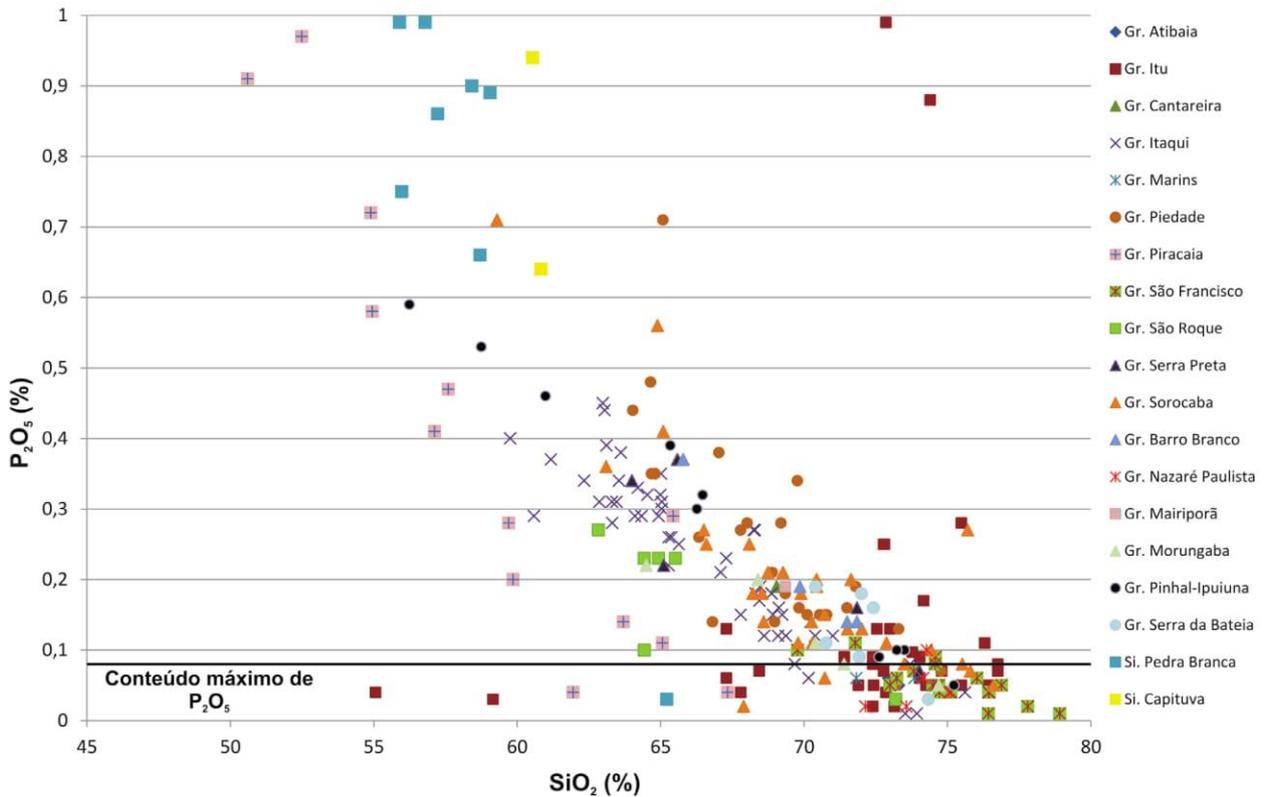
**Figura 5.** Variação do conteúdo de elementos terras raras de acordo com a relação  $La_N/Yb_N$  (condrito de Sun e McDonough, 1989) para os resultados químicos compilados.

do conteúdo desses elementos para posterior adsorção por argilominerais neoformados (Sanematsu et al., 2015).

Os granitos Itu, São Francisco, Sorocaba, Serra da Bateia e Atibaia, todos tardi- ou pós-tectônicos (Leite et al., 2004), tiveram maior destaque na análise comparativa com os corpos geradores de mineralizações exógenas de ETR (Tabela 2). As referências bibliográficas compiladas indicam que esses

corpos graníticos apresentam a biotita como mineral máfico predominante e titanita e allanita entre os minerais acessórios, com menor presença de hornblenda, mineralogia essa que é similar aos granitos geradores das jazidas de ETR tipo IAC (Sanematsu e Watanabe, 2016).

Em contrapartida, os levantamentos bibliográficos apontam que nos maciços sin-tectônicos há uma prevalência de



**Figura 6.** Relação entre o conteúdo de SiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos corpos ígneos abordados e comparação com o limite superior de conteúdo de fosfato indicado por Sanematsu et al. (2015) para gênese do modelo de concentração exógena de elementos terras raras.

**Tabela 2.** Resumo dos aspectos básicos que conferem aos corpos graníticos selecionados a potencialidade prospectiva para geração de concentrações de elementos terras raras do tipo adsorvidos em argilominerais neoformados.

Atributos	Itu	Sorocaba	São Francisco	Atibaia	Serra da Bateia
Litotipos		Prevalência de biotita sienogranitos			
SiO <sub>2</sub>			> 70%		
K <sub>2</sub> O			> 4%		
Composição		Metaluminosa a peraluminosa		Peraluminosa	Metaluminosa a peraluminosa
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			< 0,1%		
Minerais originais de ETR		Destaque para allanita, titanita e monazita			
Processos de alteração		Greisenização é um processo comum a todos esses corpos			
ΣETR	> 100 ppm	> 150 ppm	> 350 ppm	> 250 ppm	> 200 ppm
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>	10,13 a 35,94	5,31 a 19,05	1,97 a 20,17	23,9 a 30,73	9,57 a 12

ETR: elementos terras raras.

hornblenda como mineral máfico, com a biotita originada a partir desse anfibólio. Uma vez que a hornblenda aloja em sua estrutura maiores conteúdos de ETR do que a biotita (Gromet e Silver, 1983), a presença desse anfibólio em larga escala seria contraproducente ao modelo de concentração de ETR tipo IAC, já que, quando comparada à biotita, abriga uma fração maior desses elementos e também apresenta uma disponibilização mais lenta de seu conteúdo quando comparada aos (fluor)carbonatos de ETR.

Tratando os processos de alteração, os batólitos São Francisco e Sorocaba apresentam greisenização, responsável por ocorrências de wolframita, cassiterita, galena, pirita e calcopirita nesses corpos (Godoy, 1989). No Batólito Agudos Grandes, que abriga o Maciço Serra da Bateia, é descrita a alteração por greisenização, sem maiores considerações sobre esse processo (Leite et al., 2007). O Batólito Itu, por sua vez, é mineralizado em cassiterita originada em processo de greisenização (Galembek, 1997). Esses corpos graníticos não dispõem de caracterizações das mineralogias portadoras de ETR. Porém, os conteúdos totais desses elementos, a presença de allanita e titanita e os indícios de sobreposição de processos de alteração magmática/hidrotermal são compatíveis com a formação de minerais (fluor)carbonáticos de ETR (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu e Watanabe, 2016), conferindo potencial prospectivo a esses corpos segundo o modelo de mineralização de ETR pesquisado.

A fácies de álcali-quartzo sienito do Maciço Piracaia apresenta teores médios compilados de  $\text{SiO}_2$  e ETR, respectivamente, de 63,53% e 542,49 ppm, com relação  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  variando de 25,74 a 62,07. Sua origem deu-se em magmatismo shoshonítico com fonte na fusão de protólito mantélico rico em elementos incompatíveis e com anomalia positiva em Gd (Wernick et al., 1997), seguido de processos de alteração magmática e hidrotermal (Ragatky, 1998). Tomando como base o expressivo conteúdo total de ETR, a determinação das mineralogias portadoras desses elementos auxiliaria a avaliação de sua capacidade para gênese do modelo metalogenético aqui tratado, mesmo que o corpo não tenha se firmado entre aqueles de maior potencialidade para gerar esse tipo de concentração de ETR.

No Sienito Pedra Branca, a titanita e a apatita, este representado pelo alto conteúdo de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Figura 6), são responsáveis por alojar grande parte do conteúdo dos ETR (Carvalho e Janasi, 2012). Dado que ambos os minerais são resistentes ao intemperismo, no primeiro momento esse corpo teria pouco potencial para esse tipo de concentração exógena de ETR (Bao e Zhao, 2008). Porém, cabe salientar que a comparação de dados químicos aqui compilados se embasa em corpos cujas litologias são graníticas, interferindo na compatibilidade dos resultados químicos dos corpos sieníticos Capituva e Pedra Branca com os campos delimitados nos gráficos apresentados por Sanematsu e Watanabe (2016). Nesse caso, a análise prospectiva nesses corpos sieníticos

pode se embasar na mineralização exógena de ETR do tipo IAC desenvolvida pelo intemperismo de zonas skarníticas de sienitos em Madagascar (Harmer e Nex, 2016). Então, os conteúdos totais de ETR (Figura 3) nesses dois corpos sieníticos, acompanhados dos processos de alteração pela intrusão do Maciço Alcalino Poços de Caldas e pelo intemperismo ali atuante (Janasi, 1992), compõem um conjunto de atributos que poderiam sustentar a avaliação dos maciços Pedra Branca e Capituva para presença de mineralizações de ETR adsorvidos em argilominerais. Nesse caso, os principais fatores a serem considerados serão os produtos e a efetividade das substituições mineralógicas impostos pela alteração resultante da intrusão do Maciço Poços de Caldas.

### Potencial de presença de perfis de intemperismo nos corpos selecionados

As informações de aerogamaespectrometria (Figura 7) foram aplicadas aos cinco corpos (Itu, São Francisco, Sorocaba, Atibaia e Serra da Bateia) definidos na etapa anterior de prospecção como possíveis geradores de concentrações exógenas de ETR do tipo IAC. Assim, com base na razão Th/K, obteve-se um indicador da presença de perfis de intemperismo nas extensões desses corpos, o que poderia gerar condições de mobilidade dos ETR seguidas de enriquecimento desses elementos no horizonte saprolítico, corroborando, então, a instalação do processo mineralizador sobre esses cinco corpos graníticos.

Por se tratarem de corpos graníticos com alta diferenciação, cujos teores de  $\text{K}_2\text{O}$  são superiores a 4%, as extensões dos corpos graníticos portando baixa relação Th/K refletem a presença da rocha aflorante ou subaflorante, enquanto o oposto estaria relacionado ao enriquecimento, nos solos, de minerais portadores de Th e resistentes ao intemperismo (Ulbrich et al., 2009). Essa situação de alta relação Th/K, indicando valores maiores para o numerador em relação ao denominador, fez-se presente nesses cinco corpos avaliados (Figura 7), o que é destacado pelas cores mais quentes.

A partir das características dos domínios geomorfológicos em que se colocam os granitos apresentados na Figura 7 e dos indicadores aerogeofísicos, indica-se o potencial de instalação e preservação de perfis de intemperismo portando horizonte saprolítico, originados por avançado grau de alteração exógena típica de ambiente tropical (Wilford et al., 1997). Como são diversos os fatores que implicam na capacidade de adsorção dos ETR em argilominerais neoformados (Guangzhi, 1996), a aferição do enriquecimento desses elementos somente pode ser feita com a avaliação direta dos saprolitos graníticos. Considerando a existência do saprolito, com neoformação de argilominerais, ter-se-ia o primeiro indicativo para geração das condições de ocorrer a adsorção dos ETR, onde se considera que tenha havido a possibilidade de liberação dos ETR de suas mineralogias

originais e mobilização no perfil de intemperismo. Então, a definição, por si só, de indícios que apontem o potencial de presença de perfil de intemperismo contendo horizonte saprolítico nos domínios desses granitos é condição suficiente para, com base em indicadores indiretos, determinar a existência de potencial prospectivo para o modelo de concentração de ETR do tipo IAC.

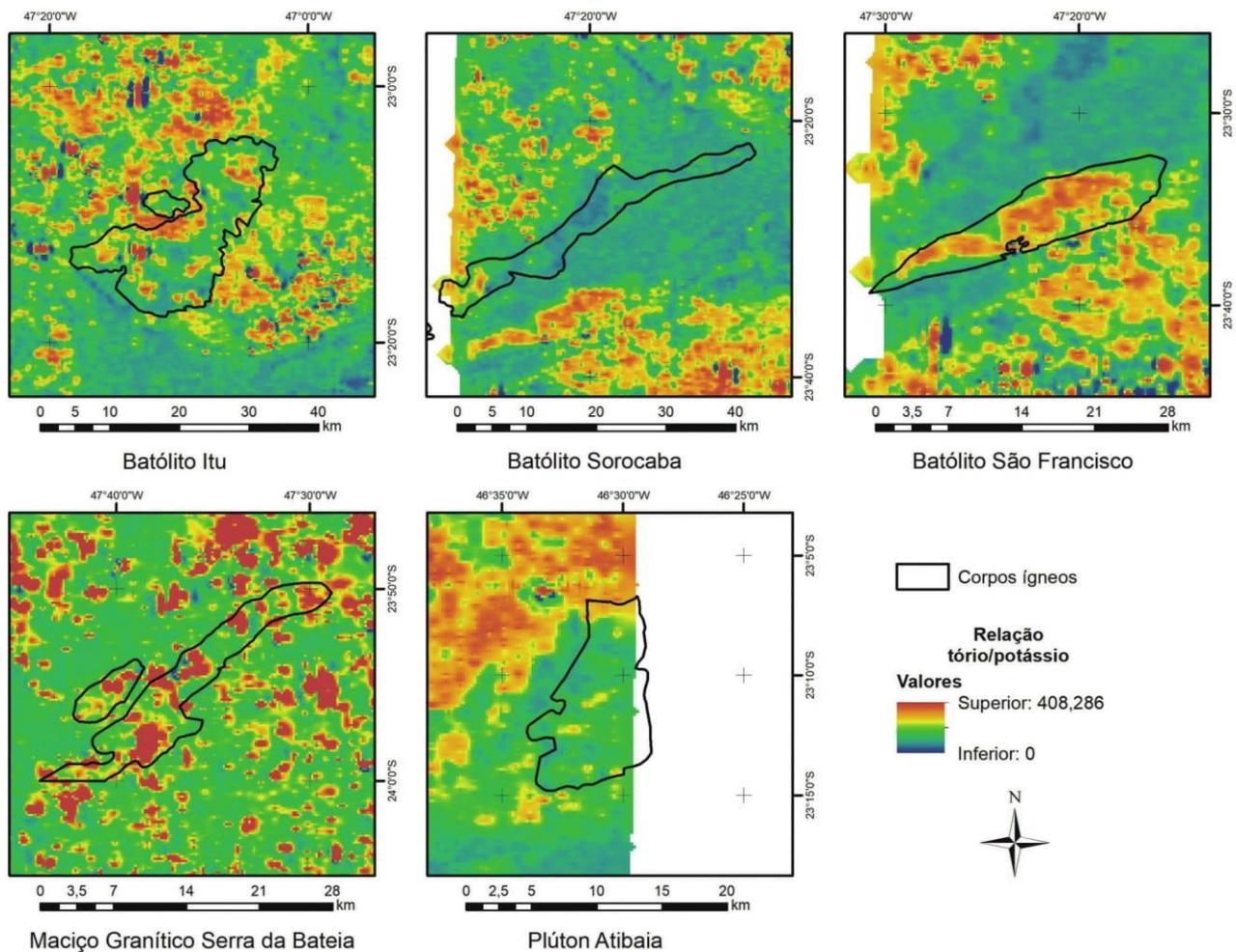
As extensões e as continuidades das porções potenciais à presença desses perfis de intemperismo variam entre esses corpos selecionados, o que é indicado pelas variações da relação Th/K. Nesse caso, os granitos São Francisco, Itu e Serra da Bateia merecem ser destacados pela larga cobertura de extensões com altos valores para essa relação, sugerindo extensa cobertura intempélica preservada de erosão. Já nos granitos Sorocaba e Atibaia as altas relações Th/K se dão em áreas de menor expressão, o que pode sugerir, em relação aos outros três corpos analisados, menor potencial prospectivo, mas não permite descartar completamente

o potencial desses corpos para concentração exógena de ETR do tipo IAC.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos apontam para o potencial de ocorrências minerais de ETR abordando um modelo de gênese pouco aplicado no Brasil, nesse caso, com enriquecimento desses elementos pela adsorção em argilominerais neorformados, sendo identificadas em uma região do país cujos conhecimentos geológicos se encontram em fase avançada de maturidade. Essa situação é particularmente interessante quando se considera o potencial de concentração de ETRP, com grande perspectiva de expansão de consumo e baixos volumes de recursos e reservas no país.

Os granitos Itu, São Francisco, Sorocaba, Atibaia e Serra da Bateia apresentaram aspectos comparáveis àqueles granitos



**Figura 7.** Relação Th/K na extensão dos corpos graníticos de maior potencial para geração de concentrações exógenas de elementos terras raras adsorvidos em argilas.

geradores de concentrações exógenas de ETR adsorvidos em argilominerais, o que é evidenciado pela soma dos aspectos químicos com as características geológicas e de minerais acessórios (Bao e Zhao, 2008; Sanematsu et al., 2015; Sanematsu e Watanabe, 2016). Esses granitos tardi a pós-tectônicos são originados por magmatismos calcioalcalinos (de alto K) e alcalinos, com fontes crustal e mantélica e assinatura de manto enriquecido, o que contribui para maiores conteúdos de elementos incompatíveis, entre os quais os ETR. Soma-se ainda a sobreposição de processos de alteração hidrotermal nesses maciços, destacando a greisenização, o que pode ter contribuído para a gênese de minerais (fluor) carbonáticos de ETR, muito susceptíveis ao intemperismo, e também para o enriquecimento de ETRP nessas rochas. Além dessas características, ressaltam-se os indicativos de instalação de processo de intemperismo tropical seguidos da preservação de perfis possivelmente detentores de horizonte saprolítico, condições essas que são necessárias para promover a liberação do conteúdo de ETR das mineralogias originais, a mobilização e o enriquecimento desses elementos por adsorção em argilominerais neoformados.

Em contrapartida, a análise comparativa aplicada indica que os corpos ígneos sin-colisionais teriam baixa capacidade prospectiva para gerarem depósitos de ETR do tipo IAC, o que se deve a uma sucessão de características que não seriam condizentes com a possibilidade de gênese de minerais de ETR muito susceptíveis ao intemperismo, além de baixo conteúdo relativo de ETRP, mais interessantes a esse modelo de enriquecimento exógeno por adsorção em argilominerais neoformados. O mesmo aplica-se àqueles corpos com forte contribuição de fontes metassedimentares (Maciço Nazaré Paulista), que apresentaram baixo conteúdo total de ETR e alta relação  $La_N/Yb_N$ , onde também há menores condições de geração dos minerais de ETR de interesse ao modelo.

Uma vez que esses cinco corpos selecionados exibiram indícios litológicos, químicos e intempéricos potenciais ao enriquecimento dos ETR por adsorção em argilominerais neoformados, entende-se haver um conjunto de informações que sustentam a abordagem prospectiva direta desses corpos graníticos e respectivos perfis de intemperismo para avaliações pertinentes ao estudo desse modelo de mineralização exógena. Da mesma forma, os resultados obtidos podem ser entendidos como uma introdução ao potencial brasileiro para prospecção mineral desse tipo de depósito de ETR.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento da pesquisa (Processo n.141.449/2017-9) e aos revisores pela contribuição nas melhorias do trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Andrade, F. R. D. (1993). *Complexo Granitoide São Roque: petrografia, litoquímica e tipologia de zircão*. Dissertação (Mestrado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Artur, A. C. (1988). *Evolução Policíclica da Infra-Estrutura da Porção Sul do Estado de Minas Gerais e Regiões Adjacentes do Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.1988.tde-19062015-145055>
- Bao, Z., Zhao, Z. (2008). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33, 519-535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>
- Bau, M., Dulski, P. (1995). Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2-3), 213-223. <https://doi.org/10.1007/BF00307282>
- Brito Neves, B. B., Fuck, R. A. (2014). The basement of South-American Platform: half Gondwana + half Laurentia. *Precambrian Research*, 244, 75-86. <http://doi.org/10.1016/j.precamres.2013.09.020>
- Campos Neto, M. C. (2000). Orogenic systems from Southwestern Gondwana: an approach to Brasiliano-Pan-African cycle and orogenic collage in Southeastern Brazil. In: U. G. Cordani, E. J. Milani, A. Thomaz Filho, D. A. Campos (Eds.), *Tectonic evolution of South America* (335-365). Rio de Janeiro: XXXI Congresso Internacional de Geologia.
- Campos Neto, M. C., Basei, M. A. S., Vlach, S. R. F., Caby, R., Szabó, G. A. J., Vasconcelos, P. (2004). Migração de orógenos e superposição de orogêneses: um esboço da Colagem Brasileira no Sul do Cráton do São Francisco, SE-Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 4(1), 13-40. <http://doi.org/10.5327/S1519-874x2004000100002>
- Carvalho, B. B., Janasi, V. A. (2012). Crystallization conditions and controls on trace element residence in the main minerals from the Pedra Branca Syenite, Brazil: An electron microprobe and LA-ICPMS study. *Lithos*, 153, 208-223. <http://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.05.003>
- Carvalho, B. B., Carvalho, B. B., Janasi, V. de A., Henrique-Pinto, R. (2014). Geochemical and Sr-Nd-Pb isotope constraints on the petrogenesis of the K-rich Pedra Branca Syenite: implications for the Neoproterozoic post-collisional magmatism in SE Brazil. *Lithos*, 205, 39-59. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.06.016>

- Cullers, R. L., Graf, J. L. (1984). Rare-earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks-ore petrogenesis. In: P. Henderson (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry* (1, 275-316). Amsterdã: Elsevier.
- Duffles, P. A., Trouw, R. A. J., Mendes, J. C., Gerdes, A. (2013). Marins Granite (MG/SP): petrography, geochemistry, geochronology, and geotectonic setting. *Brazilian Journal of Geology*, 43(3), 487-500. <http://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000300006>
- Ferreira, C. J. (1996). *Geoquímica e análise da deformação do complexo Itaquí, SP: Evolução de granitos cálcio-alcálicos poli-intrusivos*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Galembeck, T. M. B. (1997). *O complexo múltiplo centrado e pluriserial Itu, SP*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Godoy, A. M. (1989). *Caracterização Faciológica, Petrográfica e Geoquímica dos Maciços Sorocaba e São Francisco, SP*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.1989.tde-19062015-150133>
- Godoy, A. M., Hackspacher, P. C., Oliveira, M. A. F. de, Araujo, L. M. B. de (2010). Evolução geológica dos batólitos granitóides neoproterozóicos do sudeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 29, 171-185.
- Godoy, A. M., Hackspacher, P. C., Oliveira, M. A. F. de, Gomes, A. B. (1999). Geoquímica dos Maciços Granitóides Ibiúna e Piedade na Folha Sorocaba - SP. *Geociências*, 18, 157-178.
- Gromet, L. P., Silver, L. T. (1983). Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 925-939. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90158-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90158-8)
- Guangzhi, T. (1996). *Low temperature geochemistry*. Pequim: China Science Press.
- Haddad, R. C. (1995). *O Batólito Granitóide Pinhal-Ipuúna (SP-MG): um exemplo do magmatismo cálcio-alcálico potássico neoproterozóico no sudeste brasileiro*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.1995.tde-03062015-134235>
- Harmer, R. E., Nex, P. A. M. (2016). Rare earth deposits of Africa. *Episodes*, 39(2), 381. <http://doi.org/10.18814/epiiugs/2016/v39i2/95784>
- Heilbron, M., Pedrosa-Soares, A. C., Silva, L. C., Campos Neto, M. C., Trouw, R. A. J. (2004). Província Mantiqueira. In: V. Mantesso Neto, A. Bartorelli, C. D. R. Carneiro, B. B. Brito Neves (Eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano* (1-13). Rio de Janeiro: Beca.
- Ishihara, S., Hua, R., Hoshino, M., Murakami, H. (2008). REE abundance and REE minerals in granitic rocks in the Nanling range, Jiangxi Province, Southern China, and generation of the REE-rich weathered crust deposits. *Resource Geology*, 58, 355-372. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00070.x>
- Janasi, V. A. (1992). *Rochas sieníticas e mangerítico-charnoquíticas Neoproterozóicas da região entre Caldas e Campestre, MG: Aspectos Petrológicos*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.1992.tde-28092012-155830>
- Janasi, V. A. (1993). Petrogenesis and tectonic setting of the neoproterozoic Capituvá K-syenite, SW Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências*, 23(2), 129-138.
- Janasi, V. A. (1999). *Petrogênese de granitos crustais na Nappe de Empurrão Socorro-Guaxupé (SP-MG): uma contribuição da geoquímica elemental e isotópica*. Tese (Livre-Docência). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.2013.tde-04062013-164954>
- Janasi, V. A. (2002). Elemental and Sr-Nd isotope geochemistry of two Neoproterozoic mangerite suites in SE Brazil: implications for the origin of the mangerite-charnockite-granite series. *Precambrian Research*, 119, 301-327. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268\(02\)00127-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-9268(02)00127-4)
- Janasi, V. A., Ulbrich, H. H. G. J. (1991). Late Proterozoic granitoid magmatism in the State of São Paulo, southeastern Brazil. *Precambrian Research*, 51, 351-374. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90108-M](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90108-M)
- Janasi, V. A., Vlach, S. R. F. (1997). Sr and Nd isotope systematics of the Capituvá and Pedra Branca syenitic massifs (SW Minas Gerais, Brazil): petrogenesis and inference on Neoproterozoic lithospheric mantle reservoirs. *I Simpósio Sul Americano de Geologia Isotópica*, 143-146. Campos de Jordão: FAPESP/CNPq/CPRM.
- Janasi, V. A., Vlach, S. R. F., Campos Neto, M. C., Ulbrich, H. H. G. J. (2009). Associated A-Type subalkaline and high-K calc-alkaline granites in the Itu Granite Province, southeastern Brazil: petrological and tectonic significance. *The Canadian Mineralogist*, 47, 1505-1526. <http://doi.org/10.3749/canmin.47.6.1505>

- Leite, C. A. S., Perrota, M. M., Silva, L. C., Silva, M. A., Heineck, C. A., Salvador, E. D., Vieira, V. C., Lopes, R. C., Silva, M. G. M., Drumond, J. B. V., Malouf, R. F., Lacerda Filho, J. V., Valente, C. R., Gomes, S. D., Sachs, L. L. B., Oliveira, I. W. B., Ramgrab, G. E., Netto, C., Junqueira, P. A., Paes, V. J. C. (2004). Folha SF.23 - Rio de Janeiro. In: C. Schobbenhaus, J. H. Gonçalves, J. O. S. Santos, M. B. Abram, R. Leão Neto, G. M. M. Matos, R. M., Vidotti, M. A. B., Ramos, J. D. A., Jesus (Eds.), *Carta geológica do Brasil ao Milionésimo, SIG*. Brasília: CPRM.
- Leite, R. J., Janasi, V. A., Creaser, R. A., Heaman, L. M. (2007). The late- to post-orogenic transition in the Apiaí Domain, SE Brazil: constraints from the petrogenesis of the Neoproterozoic Agudos Grandes Granite Batholith. *Journal of South American Earth Sciences*, 23, 213-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2006.09.003>
- Leite, R. J., Janasi, V. A., Martins, L. (2006). Contamination in mafic mineral-rich calc-alkaline granites: a geochemical and Sr-Nd isotope study of the Neoproterozoic Piedade Granite, SE Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78, 345-371. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652006000200013>
- Linnen, R. L., Samson, I. M., Williams-Jones, A. E., Chakhmouradian, A. R. (2014). Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. In: S. D. Scott (Ed.), *Treatise on geochemistry — Geochemistry of mineral deposits* (13, 543-568). 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier-Pergamon. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01124-4>
- Mariano, A. N., Mariano, A. Jr. (2012). Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, 8, 369-376. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.369>
- Marini, O. J., Botelho, N. F., Rossi, P. (1992). Elementos terras raras em granitóides da Província Estanífera de Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, 22, 61-72.
- Martins, L. (2005). *Geração e migração de magmas graníticos na crosta continental: estudos de detalhe em granitos e migmatitos da região de Nazaré Paulista (SP)*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/T.44.2006.tde-19042007-155618>
- Martins, L., Vlach, S. R. F., Janasi, V. A. (2009). Reaction microtextures of monazite: Correlation between chemical and age domains in the Nazaré Paulista migmatite, SE Brazil. *Chemical Geology*, 261, 271-285. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.09.020>
- Melhem, M. M. (1995). *Geologia e petrografia das rochas granitóides do Maciço Atibaia e adjacências, SP*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/D.44.1995.tde-06102015-114844>
- Nesbitt, H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Pereira, G. S. (2013). *O significado dos enclaves microgranulares félsicos na evolução de magmas graníticos: petrologia dos enclaves do Granito Salto, Batólito Itu*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <http://doi.org/10.11606/D.44.2013.tde-13112013-151042>
- Pereira, R. M., Ávila, C. A., Moura, C. A. V., Roig, H. L. (2001). Geologia e geoquímica do Granito Medanha e do Granitóide Marins e idade <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb do Granito Medanha, Faixa Ribeira, São Paulo. *Geociências*, 20(1), 46-60.
- Prazeres Filho, H. J., Harara, O. M., Basei, M. A. S., Passarelli, C. R., Siga Jr., O. (2003). 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. *Geologia USP. Série Científica*, 3, 51-70. <http://dx.doi.org/10.5327/S1519-874X2003000100005>
- RADAMBRASIL. (1983). *Ministérios de Minas e Energia. Levantamento dos recursos naturais – Folhas SF 23/24, Rio de Janeiro/Vitória*. Rio de Janeiro: DNPM.
- Ragatky, D. (1998). *Contribuição à Geoquímica e Geocronologia do Domínio São Roque e da Nappe de Empurrão Socorro - Guaxupé, na Região de Igaratá e Piracaia, SP*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP.
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A. (2015). Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. *Asian Earth Sciences*, 111, 14-30. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.05.018>
- Sanematsu, K., Kon, Y., Imai, A., Watanabe, K., Watanabe, Y. (2013). Geochemical and mineralogical characteristics of ion-adsorption type REE mineralization in Phuket, Thailand. *Mineralium Deposita*, 48, 437-451. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-011-0380-5>
- Sanematsu, K., Watanabe, Y. (2016). Characteristics and genesis of ion adsorption-type rare earth elements deposits. In: P. L. Verplanck, M. W. Hitzman (Eds.), *Reviews in Economic Geology* (18, 55-79). Broomfield: Society of Economic Geologists.

- Santoro, E. (1998). *Evolução geológica do Pré-Cambriano da região de Santo Antônio do Pinhal, SP: importância tectônica das zonas de cisalhamento*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. <https://doi.org/10.11606/T.44.1998.tde-28102015-093117>
- Sun, S. S., McDonough, W. F. (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A. D., Saunders, M. J., Norry (Eds.), *Magmatism in the Ocean Basins* (42, 313-345). Londres: The Geological Society.
- Töpfner, C. (1996). Brasiliano-Granitoide in den Bundesstaaten São Paulo and Minas Gerais, Brasilien – eine vergleichende Studie. In: C. Töpfner (Ed.), *Münchener Geologische* (17, 1-258). Alemanha: Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie.
- Tupinambá, M., Heilbron, M., Valeriano, C., Porto Júnior, R., Dios, F. B., Machado, N., Silva, L. G. E., Almeida, J. (2012). Juvenile contribution of the Neoproterozoic Rio Negro Magmatic Arc (Ribeira Belt, Brazil): implications for western Gondwana amalgamation. *Gondwana Research*, 21, 422-438. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.05.012>
- Ulbrich, H. H. G. J., Ulbrich, M. N. C., Ferreira, F. J. F., Alves, L. S., Guimarães, G. B., Fuchting, A. (2009). Levantamentos gamaespectrométricos em granitos diferenciados. I: Revisão da metodologia e do comportamento geoquímico dos elementos K, Th e U. *Geologia USP. Série Científica*, 9(1), 35-53. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X2009000100003>
- Vlach, S. R. F., Janasi, V. A., Vasconcellos, A. C. B. C. (1991). O magmatismo granitoide tardi- a pós-orogênico de idade brasileira do Estado de São Paulo. *Boletim do Instituto de Geociências da USP*, 9, 99-101. <https://doi.org/10.11606/issn.2317-8078.v0i9p99-101>
- Watanabe, Y., Kon, Y., Echigo, T., Kamei, A. (2017). Differential fractionation of rare earth elements in oxidized and reduced granitic rocks: implication for heavy rare earth enriched ion adsorption mineralization. *Resource Geology*, 67(1), 35-52. <https://doi.org/10.1111/rge.12119>
- Wernick, E. (2000). Arc-related rapakivi granites from the Ribeira Fold Belt, SE Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(1), 20-24.
- Wernick, E., Artur, A. C., Hörmann, P. K., Weber-Diefenbach, K., Fahl, C. (1997). O magmatismo alcalino potássico Piracaia, SP (SE Brasil): aspectos composicionais e evolutivos. *Revista Brasileira de Geociências*, 27(1), 53-66.
- Wernick, E., Galembeck, T. M. B. (1986). Caracterização do plutonismo granitoide do Ciclo Brasileiro no Estado de São Paulo através do método de tipologia de zircão. *XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia*, 3, 1369-1382. Goiânia: SBG.
- Wilford, J. R., Bierwirth, P. N., Craig, M. A. (1997). Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/ regolith mapping and applied geomorphology. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, 17(2), 201-216.
- Wu, C., Dianhao, H., Zhongxun, G. (1990). REE geochemistry in the weathered crust of granites, Longnan area, Jiangxi Province. *Acta Geologica Sinica*, 3(2), 193-209. <https://doi.org/10.1111/j.1755-6724.1990.mp3002006.x>
- Zielenski, M. (1993). *Petrologie und Zirkontypologie der Granite von Itu und São Roque, Staat São Paulo (Brasilien)*. M.Sc. Thesis. Kiel: Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum – Christian-Albrecht Universität.

**Apêndice B – Artigo publicado na Revista Série Científica (USP).**

CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS, TERRAS RARAS E ESCÂNDIO  
EM PERFIL DE INTEMPERISMO DE ROCHA METAULTRAMÁFICA (BOM  
JESUS DA PENHA – MG).

## Concentração de elementos traços, terras raras e escândio em perfil de intemperismo de rocha metaultramáfica (Bom Jesus da Penha, Minas Gerais)

*Trace elements, rare earth elements and scandium concentration in a weathering profile of metaultramafic rock (Bom Jesus da Penha, Minas Gerais, Brazil)*

Ilio Rodarte Faria Júnior<sup>1</sup>, George Luiz Luvizotto<sup>2</sup>, Vania Silvia Rosolen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Rua José Felício Castellano, 2.491, São Miguel, CEP 13506-405, Rio Claro, SP, BR (rdt.ilio@gmail.com)

<sup>2</sup>Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas - IGCE, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP, Rio Claro, SP, BR (georgell@rc.unesp.br; vrosolen@rc.unesp.br)

Recebido em 15 de agosto de 2017; aceito em 10 de abril de 2018

### Resumo

O processo de formação dos horizontes lateríticos é responsável pela reorganização química e mineralógica dos litotipos preexistentes. Esse arranjo é controlado pela mineralogia primária da rocha e pelas características de desenvolvimento do processo intempérico. Este artigo apresenta um estudo em um clorita-anfíbólio xisto, a partir do qual se desenvolveram dois horizontes de intemperismo. No topo se observou solo caulínico vermelho argiloso, enquanto abaixo se desenvolve um horizonte saprolítico verde com plintitas de cor ocre, o qual contém montmorillonita neoformada. Os elementos químicos analisados tiveram variações nos teores ao longo desse perfil, sendo que todos os metais tiveram, em determinadas amostras, picos de acúmulos superiores a 100% em relação à rocha.  $Al_2O_3$ , U, Th, Zr e  $TiO_2$  mostram concentração residual no topo do horizonte de solos, junto a caulinita e óxidos e hidróxidos de ferro;  $Fe_2O_3$ , V e Co tiveram maior acúmulo na base do horizonte de solos, próximo à transição para o saprolito; Mn,  $Cr_2O_3$ , Ni, Zn, Cu e elementos terras raras (ETR) apresentaram máximos de enriquecimento no horizonte plintificado, junto a montmorillonita; CaO, MgO e  $SiO_2$  tiveram redução dos teores ao longo de todo o perfil estudado. Tomando o litotipo metaultramáfico, destacam-se os enriquecimentos dos elementos terras raras e ítrio (ETRY) e escândio (Sc) no perfil de intemperismo, os quais são compatíveis com modelos de mineralização laterítica.

**Palavras-chave:** Enriquecimento laterítico; *Greenstone Belt* Morro do Ferro; Clorita-anfíbólio xisto; Argilominerais neoformados; Escândio.

### Abstract

The development of lateritic horizons is responsible for chemical and mineralogical reorganization in the parent rock. The final arrangement is controlled by the primary composition of the parent material, climate conditions, the presence of living organisms, topography, and time. This work presents chemical data on two weathering horizons developed from chlorite-amphibole schist. The upper horizon is composed of a red clayey kaolinitic soil. A green saprolitic horizon with ocher plinthite and neofomed montmorillonite occurs below it. Concentrations of analyzed elements vary along the soil profile and all of the metals have peak concentrations that are 100% higher than the parent rock. The upper part of the soil profile is enriched with  $Al_2O_3$ , U, Th, Zr and  $TiO_2$  as well as with kaolinite and iron oxide-hydroxides. The highest concentrations of  $Fe_2O_3$ , V and Co occur in the transition zone between the soil and saprolite horizons. On the other hand, the highest values of Mn,  $Cr_2O_3$ , Ni, Zn, Cu and Rare Earth Elements occur in the montmorillonite-bearing saprolite horizon. CaO, MgO and  $SiO_2$  are depleted along the profile. Considering the metaultramafic composition of the parent rock, we highlight the notable enrichment of rare earth elements, yttrium and scandium in the weathering profile, which can be compared to the lateritic mineralization models of these elements.

**Keywords:** Lateritic enrichment; Morro do Ferro Greenstone Belt; Chlorite-amphibole schists; Neofomed clay minerals; Scandium.

## INTRODUÇÃO

Os perfis lateríticos são o resultado de intenso intemperismo químico nas rochas sob clima tropical e subtropical. São comuns na paisagem brasileira, podendo haver, em um mesmo perfil, características que apontam para a sobreposição de mais de um período de lateritização (Trescases e Oliveira, 1978; Melfi et al., 1980; Dardenne e Schobenhau, 2001).

O estudo sobre os perfis de intemperismo é importante devido a seus aspectos econômicos, podendo compor concentrações metálicas residuais, de minerais resistatos ou de mineralogias neofornadas (Butt, 1975; Smirnov, 1982). Também são alvo de interesse de outras áreas do conhecimento por serem parte da interação do homem com o meio geológico, a exemplo da geotecnia, engenharia civil, geologia ambiental, agronomia e saúde (Retallack, 2010).

O processo laterítico é responsável pelo rearranjo físico, químico e mineralógico do substrato geológico e ocorre em condições climáticas e tectônicas específicas. Os perfis lateríticos possuem associações químicas e mineralógicas resultantes da transformação dos silicatos por reação de hidrólise em ambiente quente e úmido, e frequentemente se associam a formas de relevo tabulares com relativa estabilidade tectônica (Melfi et al., 1980; Golightly, 1981; Thorne, 2011; Marsh et al., 2013).

Os metais e os elementos terras raras (ETR) apresentam comportamento geoquímico que permite suas concentrações em perfis lateríticos. Nessas condições, as concentrações podem se dar de forma residual, em minerais resistentes ao intemperismo, ou devido à mobilidade vertical e/ou lateral dos elementos, seguida de incorporação na estrutura de minerais neofornados ou adsorvidos em suas superfícies (Nesbitt, 1979; Golightly, 1981; Bao e Zhao, 2008; Marsh et al., 2013). Por fim, a concentração de determinados metais é complementada pela lixiviação de elementos móveis nessas condições (Nesbitt, 1979).

O objetivo deste artigo foi apresentar os produtos do intemperismo de uma rocha metaultramáfica na região de Bom Jesus da Penha (MG), focando no comportamento e na concentração dos elementos químicos ao longo do perfil de intemperismo do clorita-anfibólio xisto. O domínio geológico-geomorfológico no qual os perfis estão inseridos caracteriza uma ampla área da porção sul-sudoeste de Minas Gerais, onde as rochas do *Greenstone Belt* Morro do Ferro (GBMF) apresentam expressiva distribuição (Teixeira, 1978; Zanardo, 2003). Do ponto de vista da geologia econômica, esse fato é de grande importância devido à vocação desses litotipos para gênese, entre outras, de concentrações metálicas lateríticas (Dardenne e Schobenhau, 2001; Marsh e Anderson, 2011; Marsh et al., 2013).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de estudo e caracterização geológica/geomorfológica regional

A área de estudo localiza-se no sudoeste de Minas Gerais (Figura 1), na Rodovia BR-265, aproximadamente 6 km a nordeste de Bom Jesus da Penha (coordenadas 20°59'6.03"S, 46°29'34.78"O). Está situada na porção limítrofe dos litotipos aflorantes do Cráton do São Francisco e da Província Estrutural Tocantins (Almeida, 1981), com unidades geológicas de evoluções tectono-metamórficas, idades e gêneses distintas (Almeida, 1981; Zanardo, 1992; Brito Neves et al., 1999; Valeriano et al., 2004; entre outros).

Na região aflora terreno tipo granito-*greenstone*, pertencente ao Cráton São Francisco (Almeida, 1981). O Complexo Barbacena, domínio arqueano/paleoproterozoico, é composto de granitoides e biotita e/ou anfibólio gnaisse bandados (Hasui et al., 1988; Zanardo, 1992). O GBMF (Teixeira, 1978) é composto de sequências metavulcanossedimentares na forma de faixas alongadas segundo a direção WNW, com ramificação para E-W na região de Jacuí, que se colocam embutidas por contatos tectônicos no Complexo Barbacena e no Grupo Araxá (Feola, 2004). Nessa unidade predominam rochas ultramáficas de composição komatiítica, rochas metabásicas de composição komatiítica, toleítica e, em menor escala, cálcio-alcálica (Teixeira e Danni, 1979; Zanardo, 1992, 2003; Carvalho et al., 1992).

O Grupo Araxá, domínio Neoproterozoico, é representado por sequência metassedimentar com contribuição de rochas vulcânicas e vulcanoclásticas (p. ex. Barbosa et al., 1970; Zanardo et al., 1990; Simões, 1995). Essa unidade se instala na forma de cavalgamento de baixo ângulo (Simões, 1995). No fim do evento Brasileiro todas essas unidades foram afetadas, em diferentes graus, por sistemas de cisalhamento direcionais (Morales, 1993).

As características estruturais são fundamentais na compartimentação geomorfológica, uma vez que as unidades de relevo com perfis lateríticos são fortemente influenciadas pelo arranjo e pela distribuição dos litotipos. A área de estudo se insere na unidade geomorfológica Planalto Poços de Caldas-Varginha (Figura 1), composta de colinas e morros, por vezes alongados, com vertentes convexo-côncavas e topos convexos a aplainados. Predominam os Latossolos Vermelho-Amarelo e Vermelho-Escuro, podendo ocorrer Argissolos e Cambissolos (RADAMBRASIL, 1983). Essa região apresenta clima tropical de altitude, com duas estações bem definidas, temperatura média anual de 18 a 20°C e pluviosidade de 1.500 a 1.700 mm anuais (RADAMBRASIL, 1983).

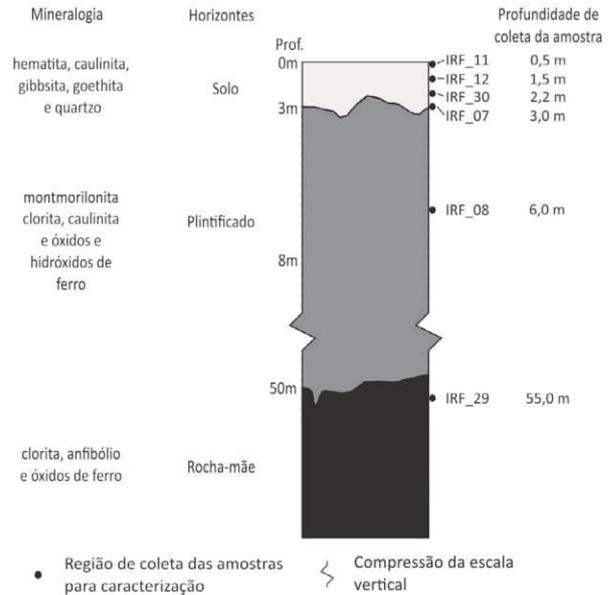
**Descrição de afloramentos e coleta de amostras**

Foi descrito o perfil de intemperismo típico desenvolvido a partir de clorita-anfibólio xisto aflorante na região, acompanhado de registro por fotos. Para caracterização química e mineralógica, foram coletadas seis amostras no domínio de ocorrência de rocha metaultramáfica, cujas profundidades podem ser observadas na Figura 2.

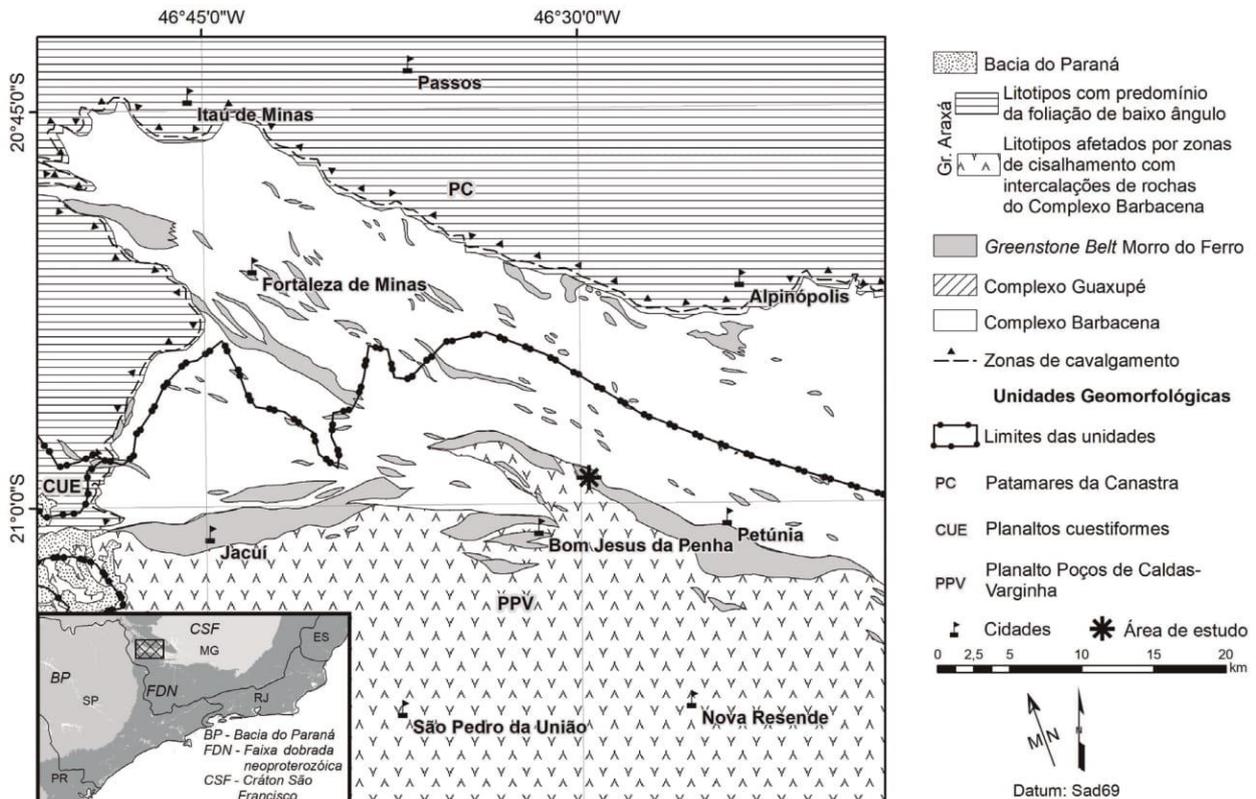
A espessura máxima do horizonte plintificado foi estipulada tomando sua cota superior como equivalente ao afloramento descrito no topo do platô e sua cota mínima possível foi inferida com base no afloramento de rocha não intemperizada de maior elevação identificado em campo. Apesar disso, a sobreposição de intemperismo mais jovem que o perfil, as condições geomorfológicas e a ausência de inserção erosiva localizada, como ravinas, impossibilitam observar a totalidade de sua extensão vertical (Faria Júnior, 2015). Nesse local, o topo desse horizonte somente foi identificado em exposição de corte de estrada, onde exibiu espessura aflorante da ordem de 5 m.

**Caracterização mineralógica e química**

As amostras coletadas foram quarteadas, secadas, moídas em cadinho de porcelana e peneiradas. Na sequência, a



**Figura 2.** Perfil de intemperismo esquemático, profundidade de coleta de amostras e resultados da caracterização mineralógica do clorita-anfibólio xisto e respectivos horizontes de intemperismo. A profundidade de coleta das amostras se dá em relação ao ápice topográfico do platô no domínio da rocha metaultramáfica (cota de 1.150 m).



**Figura 1.** Mapa geológico regional (adaptada de Zanardo, 2003), unidades geomorfológicas (modificado de RADAMBRASIL, 1983) e localização da área de estudo.

caracterização mineralógica de amostra total foi feita por difratometria de raios X, em equipamento PANalytical EMPYREAN (Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” — UNESP — Rio Claro), realizada com radiação de cobre ( $WL=1,54056 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel, enquanto medidas foram feitas ao passo de  $3,8''$  e tamanho do passo de  $0,008^\circ$  (velocidade de scan de  $0,27^\circ/s$ ), no intervalo de  $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ , cujo tempo total de análise foi de  $3'52''$  (tempo reduzido em 40% pelo X'CeLerator), com corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV. A descrição petrográfica das seções delgadas da rocha por luz transmitida foi feita em microscópio óptico convencional, Zeiss Axioskop A1.

A preparação das amostras e a análise química da rocha e do material intemperizado foram feitas pelo Laboratório Acme (Analytical Laboratories LTD, Vancouver, Canadá). Foram determinados os teores de  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$  por ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado), após fusão utilizando metaborato/tetraborado de lítio. Os elementos Th, Pb, Zn, Cu, Ni, V,  $Cr_2O_3$ , Co, U, Zr, ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), Y e Sc foram analisados por Espectrômetro de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), após digestão de amostras sólidas em água régia. A perda ao fogo (LOI) foi determinada, antes da fusão da amostra, pela diferença de peso dos exemplares antes e depois do aquecimento a  $1.000^\circ C$  por 4 horas.

### Determinação do índice de intemperismo e de enriquecimento geoquímico

Para determinar a variação do grau de intemperismo, efetuou-se o cálculo do *chemical index of alteration* (CIA) seguindo a fórmula proposta por Nesbitt e Young (1982) com base nos pesos molares (Equação 1):

$$CIA = [(Al_2O_3)/(Al_2O_3 + CaO + K_2O + Na_2O)] \times 100 \quad (1)$$

Quanto mais próximo a 100 for o resultado, maior o grau de intemperismo químico, já que este é responsável pela lixiviação do cálcio, potássio e do sódio.

O cálculo do fator de enriquecimento relativo dos elementos ao longo do perfil de intemperismo foi feito utilizando-se o elemento vanádio (V) como invariante no processo de intemperismo químico para normalização do conteúdo dos demais elementos (Thorne, 2011). Aplicou-se aqui o V por se tratar do elemento químico com menor variação ao longo do perfil. Uma simplificação do cálculo de Nesbitt (1979) apresentado em Thorne (2011), o qual contribui para a visualização gráfica, obedece à Equação 2:

$$\text{Fator de enriquecimento} = (Ce_{hz}/Ci_{hz}) / (Ce_{rm}/Ci_{rm}) \quad (2)$$

Em que:

Ce<sub>hz</sub>: teor de determinado elemento no horizonte de intemperismo;

Ci<sub>hz</sub>: teor do elemento imóvel no horizonte de intemperismo;

Ce<sub>rm</sub>: teor de determinado elemento na rocha;

Ci<sub>rm</sub>: teor do elemento imóvel na rocha.

Como resultado, relações inferiores a 1 (número adimensional) descrevem perda relativa do elemento e superiores a 1 mostram enriquecimento relativo. Valores iguais a 1 evidenciam estabilidade relativa na amostra.

O cério anômalo ( $Ce/Ce^*$ ), utilizado como indicativo da oxidação desse elemento e de sua mobilidade diferencial diante dos demais ETR (Prudêncio et al., 1995; Lawrence et al., 2006), foi calculado pela equação de Lawrence et al. (2006) (Equação 3):

$$Ce/Ce^* = Ce_N / (Pr_N^2 / Nd_N) \quad (3)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Perfil de intemperismo

Foi identificada nessa região a presença de biotita gnaisse, clorita-anfibólio xisto e quartzitos. Esses litótipos se organizam por meio de contatos tectônicos de alto ângulo, segundo a direção NW-SE, orientação idem àquela da foliação impressa nessas rochas.

Associados ao clorita-anfibólio xisto foram observados dois distintos horizontes de intemperismo (Figura 2). O perfil encontra-se em um platô, com cota máxima em 1.150 m, topo de baixa declividade e maior extensão segundo a direção NW-SE, sendo que a base do perfil foi identificada na cota de 950 m de altitude.

O horizonte de solo, que ocupa a região topograficamente mais alta e de menor declividade do relevo, apresentou espessura da ordem de 3 m. Esse solo tem cor predominantemente vermelha (Figura 3), é argiloso, com baixa contribuição de quartzo visível (inferior a 10%) e presença de nódulos ferruginosos (petroplintitas), os quais tendem a ser esféricos, de tamanho inferior a 1 cm.

A transição do solo para o saprolito é gradativa, devido à variação da inserção dos processos pedogenéticos. É marcada por mudança na cor, de vermelho intenso (topo dos solos) para ocre (base dos solos); posteriormente, no saprolito a cor verde se sobrepõe ao tom ocre da base dos solos. Essa passagem é marcada, então, pela substituição de argilas de cor vermelha por aquelas de cor verde. Ao se adentrar o horizonte saprolítico, de coloração esverdeada, nota-se, ainda, influência de cor ocre, a qual diminui em direção à sua base. Junto a isso, nota-se, no saprolito, a preservação da fábrica original da rocha. Exemplo da região de transição, a

amostra IRF-07 se encontra na base do horizonte de solos, próximo à transição para o horizonte plintificado, em que a cor é ocre e não são observadas estruturas que remetam à rocha-mãe.

O horizonte saprolítico é plintificado, onde predomina a cor verde com dispersas plintitas de cor ocre. Coloca-se abaixo do horizonte de solos, com espessura aflorante de 5 m. As plintitas possuem formato esférico e diâmetro subcentimétrico. Também podem compor faixas de cor ocre, obedecendo a planos preexistentes (Figura 4), com continuidade variada e espessura geralmente inferior a 5 cm.

O saprolito é relativamente homogêneo, sem expressivas mudanças visíveis nesse afloramento. É friável, com a fábrica original da rocha facilmente identificável. A mineralogia primária foi substituída, quase totalmente, por argilominerais, restando esparsos anfibólios com hábito ripiforme, que se dispõem paralelos à direção da foliação. Identificam-se, como minerais neoformados, argilas de cor verde e óxidos e hidróxidos de ferro, com cor ocre ou ocre-avermelhado. Os óxidos e hidróxidos de ferro podem formar localizadas concreções, as quais são subcentimétricas e se localizam em planos de junta preexistentes.



**Figura 3.** Solo vermelho argiloso desenvolvido a partir de clorita-anfibólio xisto.

Não é possível identificar o perfil de intemperismo completo em um mesmo afloramento. Com isso, a rocha foi descrita a sudeste (aproximadamente 2,2 km) de onde se encontrou os dois horizontes superiores, em drenagem, 50 m abaixo do ápice do platô local, e situada na extensão desse mesmo corpo (Feola, 2004).

O clorita-anfibólio xisto tem cor verde-escuro, com foliação marcada por cristais de clorita, com hábito planar e tamanho inferior a 0,5 cm, que se orientam de forma subvertical na direção NW-SE. Os cristais de anfibólio se colocam como ripas menores que 0,5 cm, paralelas à direção da foliação. Em análise de campo não foram identificados nesse afloramento minerais neoformados pelo processo intempérico.

#### *Caracterização mineralógica, química e petrográfica do perfil de intemperismo*

As amostras do horizonte de solo, no domínio da rocha metaultramáfica, apresentam, como mineralogia principal, caulinita, hematita, goethita, gibbsita e quartzo (Figura 5).

Já o saprolito desse xisto mostrou a presença de clinocloro (variedade de clorita), montmorillonita (argila do grupo das esmectitas) e caulinita (Figura 5).

A caracterização petrográfica da rocha mostrou a presença de cristais de tremolita/actinolita (70%), clorita (26%), hidróxido de ferro (3%) e opacos (<1%), compondo um clorita-anfibólio xisto.

A composição mineralógica do litotipo é condizente com descrições apresentadas para o GBMF nessa região (Zanardo, 2003; Feola, 2004). O perfil de intemperismo é formado por argilas 1:1 (caulinitas), acompanhadas de óxidos e hidróxidos de ferro, nos solos e por argilas 2:1 (esmectitas) no horizonte saprolítico. Essa distribuição mineralógica ao



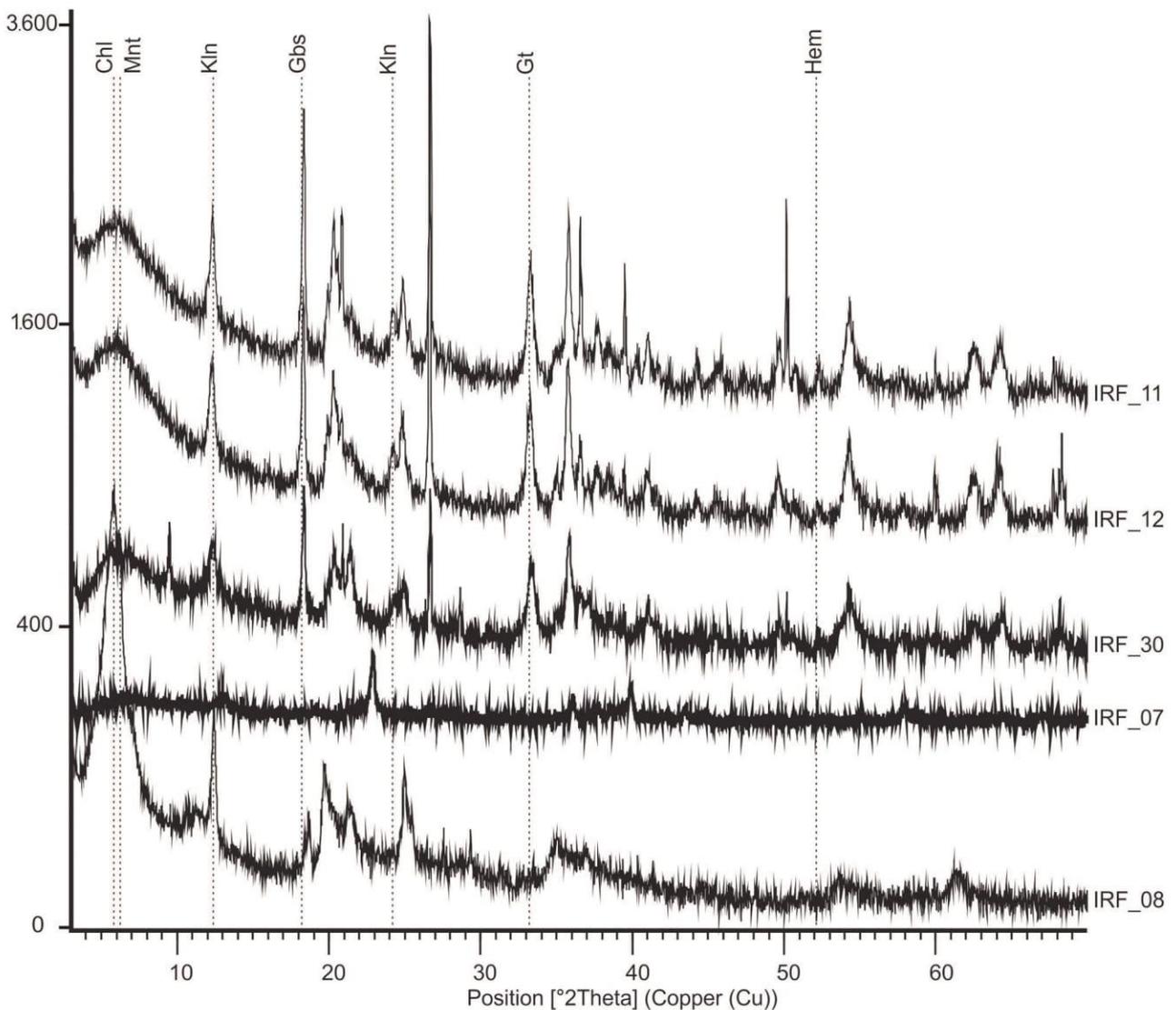
**Figura 4.** Horizonte plintificado, desenvolvido a partir de clorita-anfibólio xisto, mostra cor verde com plintitas e faixas de cor ocre, além de nódulos de óxido de ferro em planos de junta.

longo do perfil de intemperismo remete à arquitetura típica de perfis lateríticos desenvolvidos em rochas (meta)máficas/(meta)ultramáficas (Marsh et al., 2013). Dessa forma, acompanhando as mudanças mineralógicas, também se observa a variação dos elementos químicos ao longo dos horizontes intempéricos desenvolvidos a partir da rocha metaultramáfica (Tabelas 1 e 2).

O CIA mostra (Tabela 1) valores reduzindo do topo para a base do perfil laterítico. Com isso, exibe maior grau de intemperismo no horizonte de solos quando comparado ao saprolito. Esses resultados são condizentes com as mineralogias identificadas por intermédio da caracterização dos

horizontes de solo e saprolítico. O grau de intemperismo mostra maior intensidade na região de monossilatização, resultando em argilominerais do tipo 1:1, seguido de redução de seu nível no horizonte de argilas bissialíticas (2:1).

Os elementos maiores e menores apresentam variação em seu conteúdo de acordo com o grau de intemperismo (Figura 6). A rocha apresenta teores totais de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{K}_2\text{O}$  inexpressivos (0,11 e 0,02%, respectivamente). Os conteúdos de  $\text{MgO}$  e  $\text{CaO}$  mostram, nos horizontes de intemperismo, valores significativamente inferiores à rocha, indicando lixiviação desses álcalis com o aumento do CIA (Tardy e Nahon, 1985).  $\text{SiO}_2$  tem seus menores valores no



Chl: clorita; Mnt: montmorillonita; Kln: caulinita; Gbs: gibbsita; Gt: goethita; Hem: hematita.

**Figura 5.** Difratoograma de raios X de amostras do perfil de intemperismo. O empilhamento dos difratogramas reflete a distribuição em profundidade das amostras coletadas. As Amostras IRF-11, 12, 30 e 07 referem-se aos solos vermelhos, enquanto IRF-08 refere-se ao horizonte plintificado.

horizonte de solos, nos quais prevalecem argilominerais do tipo 1:1, com diminuto conteúdo na base desse horizonte. Já no horizonte saprolítico, em que predominam argilas do tipo 2:1, esse conteúdo é superior aos solos, porém inferior à rocha, mostrando, mesmo no saprolito, a lixiviação desse elemento. Na rocha não intemperizada seu teor é condizente com litotipos ultrabásicos.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como esperado, apresentam maiores conteúdos no horizonte de solos, nos quais são descritos oxi-hidróxidos desses elementos.

Os teores de V são relativamente constantes ao longo do perfil, com leve aumento na base do horizonte de solos (IRF-07), o qual pode se associar ao pico de teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dada a coprecipitação desse elemento junto aos óxidos de ferro (Wright e Belitz, 2010), ou ter incremento associado a minerais resistatos (Hill et al., 2000). Já os teores de U, Th, Zr e  $\text{TiO}_2$  mostram incremento em direção ao topo do perfil, acompanhando o grau de intemperismo.

Co, Mn e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apresentam aumento contínuo de seus teores em direção à base do perfil, seguindo a redução do CIA. Os valores analisados nos horizontes intemperizados são superiores àqueles dos respectivos elementos na rocha. Co atinge o ápice de valor na base dos solos (IRF-07) devido

à afinidade desse elemento com oxi-hidróxidos de Fe (Marsh et al., 2013). Já Mn e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mostram altos conteúdos na base dos solos e no horizonte saprolítico, podendo indicar fixação como fase óxido desses elementos (Oze, 2003).

Ni, Zn e Cu mostram leve, porém gradual, incremento nos teores do topo até a base do horizonte de solos. Contudo, nesse horizonte, é comum a presença de valores inferiores à rocha. Já ao atingir o horizonte plintificado esses metais mostram abrupto aumento de seus conteúdos absolutos. Nesse local, junto a montmorillonitas, argilominerais do tipo 2:1, os teores superam o conteúdo da rocha. Ni e Zn podem ser incorporados à estrutura dos argilominerais do tipo 2:1 (Trescases, 1975; Reimann e Caritat, 1998; Marsh et al., 2013), enquanto Cu comumente se associa à goethita no horizonte plintificado (Reimann e Caritat, 1998).

O conjunto de elementos apresenta, assim, redistribuição de seus teores compatível com a ação do processo laterítico (Nesbitt, 1979; Golightly, 1981; Smirnov, 1982; Tardy e Nahon, 1985; Marsh et al., 2013). Na Tabela 3 são apresentados os picos de concentrações dos principais metais e os respectivos graus de intemperismo do perfil; nessa representação nota-se que os elementos químicos mostram grupos

**Tabela 1.** Composição geoquímica dos elementos químicos maiores e menores da rocha metaltramáfica e de seus horizontes de intemperismo.

Analito	Unidade	Limite de detecção	Amostra					
			Solos			Hz. Plintificado		Rocha-mãe
			IRF-11	IRF-12	IRF-30	IRF-07	IRF-08	IRF-29
$\text{SiO}_2$	%	0,010	31,020	32,210	23,830	19,900	36,820	44,120
$\text{TiO}_2$	%	0,010	2,020	1,850	1,720	1,850	1,050	0,240
$\text{Al}_2\text{O}_3$	%	0,010	31,090	27,980	24,560	20,130	12,660	9,860
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	%	0,040	18,440	20,150	29,630	40,260	23,900	10,880
MnO	%	0,010	0,050	0,060	0,140	0,200	0,220	0,160
MgO	%	0,010	0,030	0,210	1,500	0,040	2,710	21,490
CaO	%	0,010	0,010	0,030	0,030	0,020	0,340	5,920
$\text{Na}_2\text{O}$	%	0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	0,110
$\text{K}_2\text{O}$	%	0,010	0,030	0,040	0,020	<0,010	0,050	0,020
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	%	0,002	0,176	0,241	0,815	1,088	1,145	0,346
Th	ppm	0,010	11,900	9,800	4,700	0,800	0,900	<0,200
Pb	ppm	0,100	10,500	11,700	14,300	1	9,400	0,900
Zn	ppm	1,000	12	76,000	41,000	109	939	15
Cu	ppm	0,100	20,400	86,800	66,200	324,200	1.035,100	20,600
Ni	ppm	20,000	113	379	804	1.246	4.204	1.198
V	ppm	8,000	277	244	438	512	222	167
Zr	ppm	0,100	402	322,500	180,400	113,300	86,300	12,400
U	ppm	0,100	2,400	2	1,200	0,300	0,300	<0,100
Co	ppm	0,200	9,400	16,200	95,400	204,900	172,400	85,200
Soma	%		99,830	99,820	99,820	99,730	99,300	99,910
LOI	%		16,900	16,900	17,300	16	19,800	6,600
CIA (Nesbitt e Young, 1982)			99,800	99,600	99,600	99,700	94,800	47,300

com comportamentos geoquímicos similares, o que os leva a apresentar picos de teores associados às fases mineralógicas residuais ou neoformadas no perfil de intemperismo.

Os álcalis CaO e MgO, devido à lixiviação, mostram forte empobrecimento (Figura 7) ao longo dos horizontes de intemperismo, em especial naquele de solos. No saprolito, em que argilas do tipo 2:1 apresentam MgO em sua estrutura e também ocorrem resquícios de minerais preservados, o empobrecimento desse elemento é o menor no perfil laterítico. O comportamento estável de K<sub>2</sub>O reflete o baixo conteúdo total desse elemento.

Durante a normalização parte dos elementos apresenta efeito gráfico de redução na amostra IRF-07. Nesse caso, a situação pode ser explicada pela variação do teor do elemento normalizador (V), que atinge seu maior valor nessa amostra.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostram estabilidade ao longo do perfil, com leve enriquecimento do primeiro apenas no topo

dos solos, enquanto o segundo mostra enriquecimento no horizonte plintificado. Os resultados apontam a preservação desses elementos diante do processo intemperístico, com baixa mobilidade vertical. Assim, as variações dos teores absolutos desses elementos se originam da oscilação dos conteúdos dos demais elementos ao longo dos horizontes.

SiO<sub>2</sub> apresenta constante empobrecimento nos horizontes de intemperismo. Novamente, essa distribuição é coerente com a composição mineralógica do perfil, já que nos solos predominam argilominerais do tipo 1:1 (monossiláticas), enquanto no saprolito esses são do tipo 2:1 (bissiláticas). Comparativamente, o segundo argilomineral apresenta maior conteúdo de SiO<sub>2</sub> do que o primeiro (Pearson, 1978).

Os metais comportam-se de três formas distintas no perfil de intemperismo, o que reflete a variação do CIA. A distinção desses comportamentos de enriquecimento corrobora o comportamento descrito na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição geoquímica dos elementos terras raras, ítrio e escândio na rocha metaultramáfica e de seus horizontes de intemperismo.

Analito	Unidade	Limite de detecção	Amostra						
			Solos				Hz. Plintificado	Rocha-mãe	
			IRF-11	IRF-12	IRF-30	IRF-07	IRF-08	IRF-29	
ETR leves (ETRL)	La	ppm	0,100	5,200	32,600	5	8,200	425,400	1,900
	Ce	ppm	0,100	14,300	15,000	30,800	17,700	38,600	1,900
	Pr	ppm	0,020	0,680	7,950	1,150	2,090	109,190	0,460
	Nd	ppm	0,300	2,400	33,100	4,400	8,100	456,300	1,800
	Sm	ppm	0,050	0,610	7,910	1,150	2,030	113,020	0,580
ETR pesados e ítrio (ETRPY)	Eu	ppm	0,020	0,140	2,840	0,340	0,690	39,500	0,250
	Gd	ppm	0,050	1,040	9,460	1,360	2,020	130,580	1,080
	Tb	ppm	0,010	0,210	1,630	0,250	0,370	22,550	0,240
	Dy	ppm	0,050	1,450	10,030	1,660	2,540	137,010	1,810
	Ho	ppm	0,020	0,370	0,510	0,430	0,340	1,960	26,470
	Er	ppm	0,030	1,150	5,530	1,140	1,550	72,820	1,290
	Tm	ppm	0,010	0,190	0,790	0,190	0,260	10,500	0,210
	Lu	ppm	0,010	0,220	0,820	0,210	0,280	9,750	0,230
	Yb	ppm	0,050	1,330	5,150	1,250	1,870	64,560	1,460
	Y	ppm	0,100	10	55,200	8,500	9,60	694,800	11,100
Sc	ppm	1	38	40	69	119	60	31	
ETRY <sub>T</sub>	ppm		39,300	190	57,800	57,800	2.351,100	24,700	
ETRL	ppm		23,200	96,600	42,500	38,100	1.142,500	6,600	
ETRP	ppm		16,070	93,410	15,270	19,690	1.208,540	18,100	
Ce/Ce*			2,344	0,248	3,236	1,036	0,047	0,510	
La <sub>N</sub> /Yb <sub>N</sub>			2,800	4,540	2,870	3,140	4,720	0,930	

## Enriquecimento químico por intemperismo

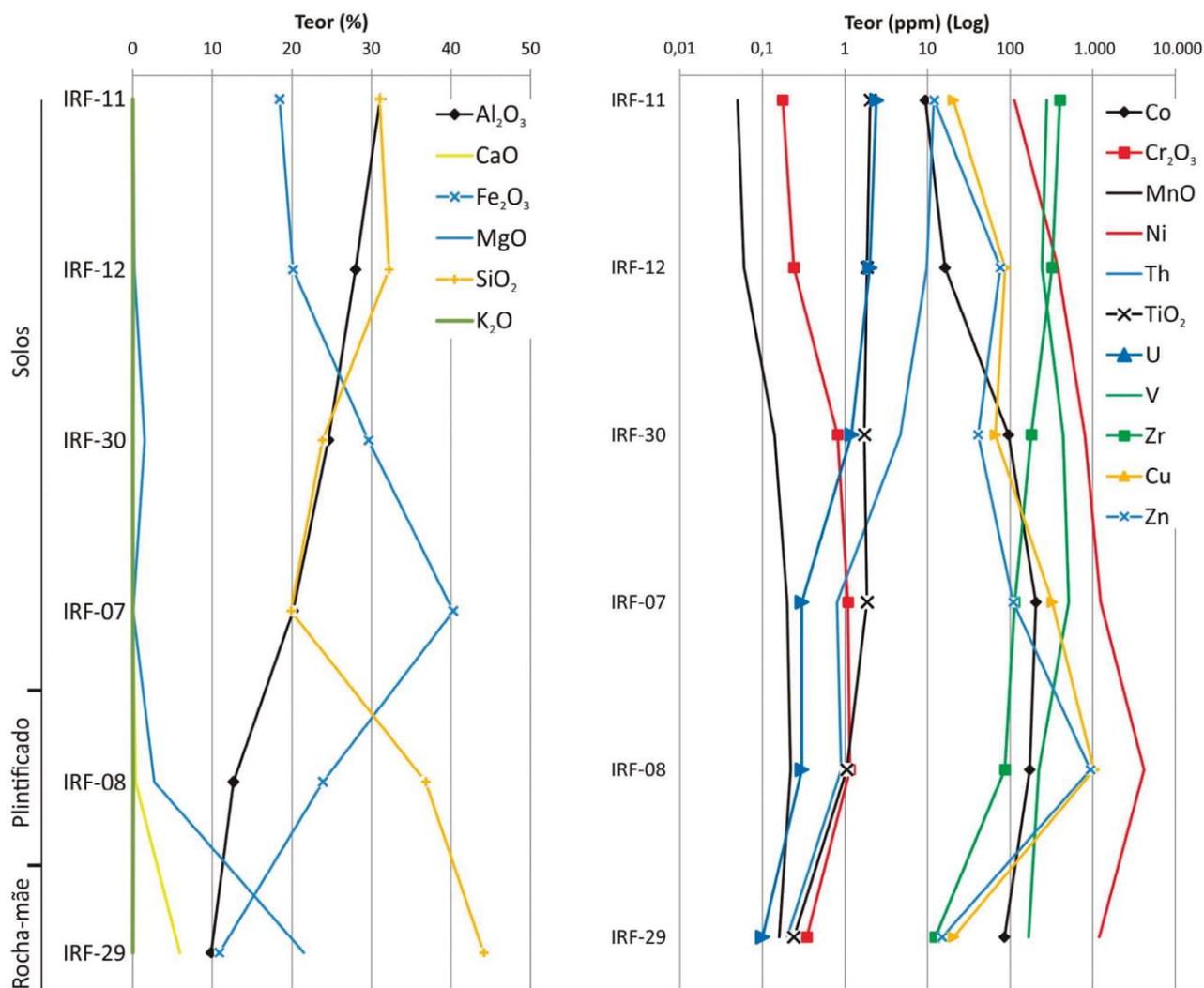


Figura 6. Variação dos teores dos principais elementos no perfil de intemperismo.

Tabela 3. Distribuição dos picos de teores, de acordo com o chemical index of alteration, dos principais metais analisados.

Elemento	Teor na rocha (ppm)	Pico de teor (ppm)	Amostra com pico de teor	Horizonte	Concentração em relação à rocha (%)	CIA
U	0,100	2,400			2.400	
Th	0,200	11,900	IRF-11	Solos	5.950	99,800
Zr	12,400	402			3.241	
TiO <sub>2</sub>	0,240	2,020			841	
V	167	512	IRF-07	Base do horizonte de solos	306	99,700
Co	85,200	209,400			245	
Mn	0,160	0,220			137	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,346	1,145	IRF-08	Horizonte plintificado	330	94,800
Ni	1.198	4.204			350	
Zn	15	939			6.260	
Cu	20,600	1.035,100			5.024	

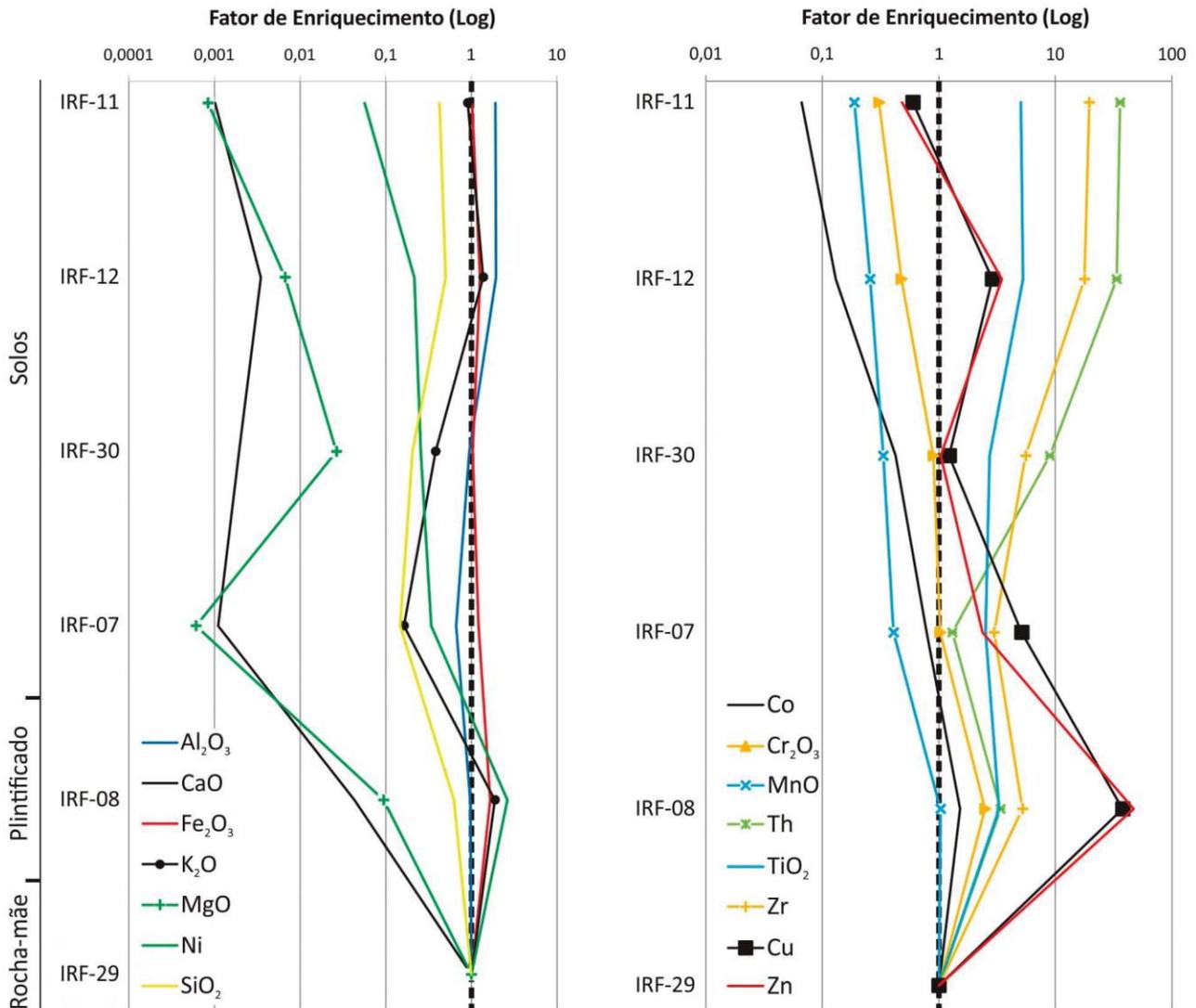
CIA: chemical index of alteration.

Th, Zr e  $TiO_2$  apresentam enriquecimento em direção ao topo do perfil, junto ao aumento do CIA, sugerindo sua presença em minerais resistentes ou, mais provável, junto a oxí-hidróxidos neoformados de Fe-Mn (Marker et al., 1991; Dickson e Scott, 1997; Ulbrich et al., 2009).

Zn e Cu apresentam empobrecimento no topo do perfil de solos. Na sequência do perfil esses elementos mostram contínuo enriquecimento, com destaque para um primeiro pico de adição na porção intermediária dos solos (IRF-12) e um segundo no saprolito (IRF-08). O segundo pico mostra o maior enriquecimento registrado para os metais, com média de 42,44, associando-se à presença de argilominerais do tipo 2:1. Esses aspectos são condizentes com a mobilidade vertical desses elementos no perfil de intemperismo.

Co, Mn,  $Cr_2O_3$  e Ni apresentam empobrecimento no horizonte de solos, o qual diminui do topo para a base desse perfil. Após atingir o horizonte saprolítico esses elementos apresentam forte enriquecimento. Nesse caso, saem de um empobrecimento médio de 0,64, na base do horizonte de solos (IRF-07), para um enriquecimento médio de 1,92 (IRF-08). Essa variação gradativa sugere migração vertical desses elementos, a qual é comum em ambiente ácido e/ou oxidante (Reimann e Caritat, 1998), migrando do horizonte de maior CIA para aquele de menor.

No caso específico do Ni, o maior enriquecimento, coincidente com o pico de teor, se dá no horizonte contendo argilas bissialíticas (montmorillonita). O fato é compatível



**Figura 7.** Fator de enriquecimento de parte dos elementos químicos no perfil de intemperismo. Calculados em relação ao Vanádio (V) (Thorne, 2011).

com a geoquímica desse elemento, que pode ser incorporado na estrutura desses argilominerais (Marsh et al., 2013). Essa situação é equivalente ao que se observa em jazidas lateríticas desse metal do tipo “silicatos hidratados/argilas esmectíticas” (Brand et al., 1998; Marsh e Anderson, 2011; Marsh et al., 2013).

### Elementos terras raras

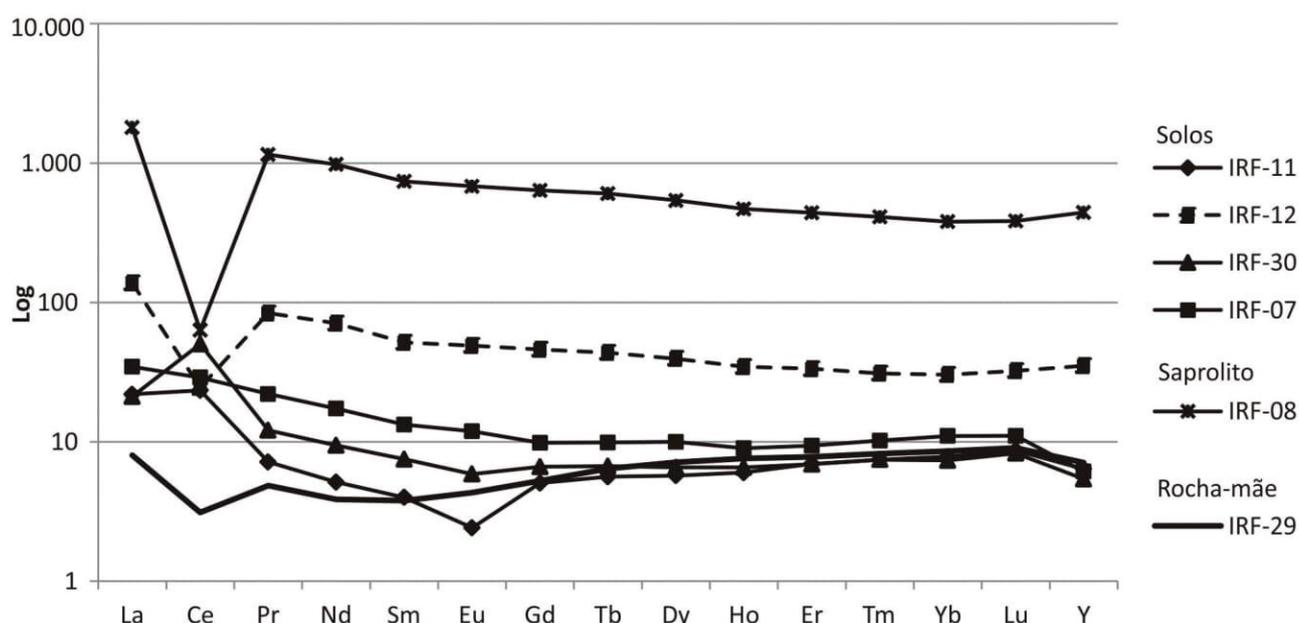
A avaliação do conteúdo dos ETR indicou variações diferenciadas nas concentrações e nos enriquecimentos ao longo do perfil de intemperismo (Figura 8).

O cério apresentou anomalias positivas (Tabela 2) em todas as amostras dos horizontes de intemperismo (Tabela 2), indicado condições oxidantes ao longo da faixa amostrada do perfil de intemperismo (Braun et al., 1990). Apesar disso, notam-se as distinções de seu conteúdo para seus pares (La e Pr) no decorrer da análise das amostras (Figura 8), com sobressalto de seus valores no horizonte de solos e menor expressão no saprolito (IRF-08). Devido ao seu comportamento geoquímico distinto dos demais ETR, com tendência a acúmulo junto aos oxi-hidróxidos de ferro, foi tratado à parte no fator de enriquecimento. O elemento apresenta enriquecimento por todo o perfil, com pico na amostra do horizonte plintificado (IRF-08). Nesse local também apresenta seu maior conteúdo absoluto. Ainda assim, o Ce mostra enriquecimento inferior aos demais ETR nessa posição do perfil.

Tratando as amostras normalizadas pelo condrito (Figura 8), nota-se que, no geral, o horizonte de solos

apresenta tendência de aumento dos elementos terras raras leves (ETRL – La a Sm) em relação à rocha. Já os elementos terras raras pesados (ETRP – Eu a Lu), nesse mesmo horizonte, mostram tendência geral de valores próximos ao conteúdo da rocha. Nesse caso, faz-se exceção à amostra IRF-12, que apresentou comportamento mais similar ao horizonte plintificado, o que também é visível no cálculo do Ce anômalo ( $Ce/Ce^*$ ), significativamente inferior nessa amostra de solo em relação às demais. Tal condição pode se associar a oscilações do grau de intemperismo na exposição em que foram coletadas as amostras, assim como descrito para o contato entre os horizontes avaliados. Nas avaliações petrográficas não foram observados minerais silicáticos de ETRY, como zircão — resistente ao intemperismo —, o que se deve ao baixo grau de diferenciação da rocha (Cullers e Graf, 1984). Assim, seriam necessárias avaliações adicionais para aferir a mineralogia que porta esses ETRL e que corroborem o aumento de conteúdo nesse horizonte.

Ao atingir o horizonte saprolítico, o aumento do conteúdo total de ETRY é marcante. Enquanto a rocha apresenta ETRY total de 24,7 ppm, no saprolito plintificado a soma de ETR e Y salta para 2351,1 ppm, um incremento de 95,18 vezes para esse conteúdo total. Dado que a mineralogia desse horizonte, descrita em avaliação de campo e em caracterização mineralógica, não destoava do esperado para o clorita-anfibólio xisto saprolítico, acredita-se que esse aumento de conteúdo possa ser comparado à gênese das jazidas de concentração laterítica de ETRY adsorvidos em argilas (Bao e Zhao, 2008).

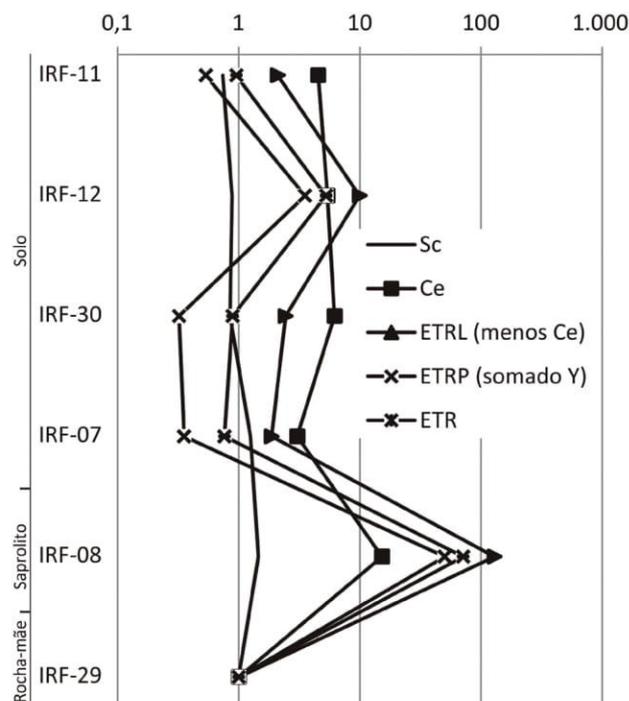


**Figura 8.** Distribuição dos teores de ETRY normalizados de acordo com os horizontes de intemperismo. Dados normalizados pelo condrito de Sun e McDonough (1989).

Como a variação do conteúdo de ETR diverge de acordo com os ETRL e os ETRP, a relação  $La_N/Yb_N$  reflete essa diferenciação (Tabela 3). Nesse caso, nota-se, em todas as amostras, uma tendência de maior concentração dos ETRL do que dos ETRP no perfil de intemperismo.

Assim como são observadas as mudanças dos conteúdos absolutos, os ETR apresentam distintos fatores de enriquecimento (Figura 9). Os ETRL (exceção ao Ce) e os ETRP (somados do Y) mostram similaridades entre seus fatores de concentração. Os ETRL tiveram enriquecimento ao longo de todo perfil, com pico mais proeminente no horizonte plintificado. Já os ETRP tiveram empobrecimento no horizonte de solos (exceção à amostra IRF-12) e passaram a um pronunciado enriquecimento no horizonte plintificado, similar aos ETRL. Como o pico de concentração de ETR se dá no horizonte portador de argilominerais do tipo 2:1, a adsorção desses elementos na superfície das montmorillonitas, com alta CTC, não pode ser descartada (Moldoveanu e Papangelakis, 2012).

A avaliação da variação dos conteúdos dos ETR sugere a mobilidade vertical desses elementos como resposta ao processo intempérico (Nesbitt, 1979; Bao e Zhao, 2008; Duzgoren-Aydin e Aydin, 2009). Esse comportamento é ratificado pela somatória dos aspectos de distribuição do Ce em relação aos seus pares, assim como pela variação da relação  $La_N/Yb_N$  e dos conteúdos totais de ETR, com



**Figura 9.** Fator de enriquecimento dos ETR, Y e Sc no perfil de intemperismo, calculados em relação ao vanádio (V), com fórmula apresentada em Thorne (2011).

enriquecimento aumentando do horizonte de solos para o horizonte plintificado.

O escândio (Sc), elemento raro e alvo de pesquisas minerais em perfis de intemperismo de rochas (meta) máficas-(meta)ultramáficas (Maulana et al., 2016), também apresentou constante incremento de teores nos horizontes de intemperismo em relação à rocha (31 ppm). Seu pico de teor foi observado na base do horizonte de solos (amostra IRF-07 — 119 ppm), junto ao maior conteúdo de  $Fe_2O_3$ . Essa situação, assim como descrito por Maulana et al. (2016), sugere que esse elemento químico se aloje junto a oxi-hidróxidos de Fe, com variação de seu conteúdo decorrente da atuação do intemperismo. Apesar desse pico de teor, seu maior fator de enriquecimento foi descrito, assim como para os demais ETR, no horizonte plintificado (69 ppm), havendo empobrecimento na porção superior do horizonte de solos e enriquecimento na base desse horizonte (IRF-07) e no saprolito (IRF-08).

## CONCLUSÃO

Associando as características morfológicas reconhecidas no campo com as composições químicas e mineralógicas, fica evidente que a rocha metaultramáfica estudada foi submetida a condições de pronunciado intemperismo químico, resultando em espesso perfil laterítico (Nesbitt, 1979; Melfi et al., 1980; Bao e Zhao, 2008; Marsh et al., 2013; Maulana et al., 2016). Foram identificados horizontes de intemperismo que, no local, variam entre altitudes de 950 a 1.150 m, cuja preservação é controlada pela presença de horizonte de solos lateríticos no topo, o qual age como uma couraça diante da erosão (Melfi et al., 1980). Como descrito, a atuação dos processos intempéricos promoveu as variações dos conteúdos dos elementos químicos ao longo dos horizontes formados. Em repetidos casos foram observadas, também, indicações de mobilidade vertical desses elementos, a exemplo daqueles com empobrecimento no horizonte de solos seguido de expressivo enriquecimento no saprolito, indicando que os elementos lixiviados do horizonte superior foram acumulados no horizonte plintificado, seguindo a variação do CIA.

Do ponto de vista econômico, os fatores de concentração dos elementos metálicos nos horizontes lateríticos, além da organização mineralógica de argilas neoformadas, são comparáveis àqueles geradores de jazidas desses elementos. Como exemplo, o fator de enriquecimento de Ni e Co é análogo àquele gerador de jazidas lateríticas desses elementos químicos (Marsh et al., 2013). Esses indicadores apontam condições de concentração química favoráveis à prospecção mineral de metais nas rochas metaultramáficas do domínio da unidade geomorfológica que contém esse

perfil laterítico. Além disso, corroboram a existência de pronunciado intemperismo afetando todo o substrato geológico desse domínio, assim como é descrito para a unidade geomorfológica do Planalto Poços de Caldas-Varginha (RADAMBRASIL, 1983). O entendimento desses perfis lateríticos mostra aplicação em geologia econômica, prospecção e pesquisa mineral, além de servir como embasamento para finalidades de usos do solo, como agricultura e obras de engenharia.

Junto aos elementos traços, os teores de ETRY e Sc também apresentaram assinatura de concentração laterítica residual. Esses elementos tiveram expressivo enriquecimento no horizonte saprolítico, junto aos argilominerais do tipo 2:1. O Ce anômalo apontou claras condições oxidantes no trecho estudado do perfil de intemperismo. Esses valores de ETR encontrados no saprolito são notoriamente superiores àqueles apresentados por Lima (2014) para as rochas metamáficas-metaultramáficas da região, o que comprova a ação do intemperismo na modificação e no aumento do conteúdo desses elementos. Tomando os modelos de concentrações lateríticas (Bao e Zhao, 2008; Maulana et al., 2016), os valores obtidos para os ETRY e o Sc são propícios ao prosseguimento de suas caracterizações no perfil de intemperismo.

## AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos ao Prof. Dr. Antenor Zanardo, pela contribuição ao trabalho, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio 131324/2013-6.

## REFERÊNCIAS

- Almeida, F. F. M. (1981) O Cráton do Paramirim e suas relações com o do São Francisco. *Simpósio sobre o Cráton do São Francisco e suas Faixas Marginais*, 1-10. Salvador: SBG.
- Bao, Z., Zhao, Z. (2008). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33, 519-535. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2007.03.005>
- Barbosa, O., Braun, O. P. G., Dyer, R. C., Cunha, C. A. B. R. (1970). Geologia do triângulo mineiro (Projeto Chaminés). *Boletim DNPM*. Rio de Janeiro: DNPM. p. 136.
- Brand, N.W., Butt, C.R.M., Elias, M. (1998). Nickel laterites —Classification and features. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17, 81-88.
- Braun, J., Pagel, M., Muller, J., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateric profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 781-795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)
- Brito Neves, B. B., Campos Neto, M. C., Fuck, R. A. (1999). From Rodinia to Western Gondwana: An approach to the Brasiliano-PanAfrican cycle and orogenic collage. *Gondwana Research*, 22(3), 155-166.
- Butt, C. R. M. (1975). Nickel laterites and bauxites. CSIRO Australia, Division of Mineralogy. *Perth. Report FP12*, 34. Austrália: CSIRO Australia, Division of Mineralogy.
- Carvalho, S. G., Soares, P. C., Barbour, A. P. (1992). Mineralizações nos terrenos greenstone de Alpinópolis e Fortaleza de Minas. *Geociências*, 11(1), 19-47.
- Cullers, R. L., Graf, J. L. (1984). Rare-earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks-ore petrogenesis. In: P. Henderson (Ed.), *Rare Earth Element Geochemistry* (v. 1, p. 275-316). Amsterdam: Elsevier.
- Dardenne, M. A., Schobenhuis, C. (2001). *Metalogênese do Brasil*. Brasília: Editora UnB.
- Dickson, B. L., Scott, K. M. (1997). Interpretation of aerial gamma-ray surveys-adding the geochemical factors. *Journal of Australian Geology and Geophysics*, 17, 187-200.
- Duzgoren-Aydin, N. S. D., Aydin, A. (2009). Distribution of rare earth elements and oxyhydroxide phases within a weathered felsic igneous profile in Hong Kong. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2008.03.010>
- Faria Júnior, I. R. (2015). *Prospecção mineral de alvos potenciais ao enriquecimento supergênico de níquel no Greenstone Belt Morro do Ferro*. Dissertação (Mestrado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Feola, J. L. (2004). *Mineralizações auríferas hospedadas na faixa metavulcano-sedimentar Jacuí-Bom Jesus da Penha – Sudoeste de Minas Gerais*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Golightly, J. P. (1981). Nickeliferous laterite deposits. In: Skinner, B. J. (Ed.), *Economic Geology*. McLean: GeoScienceWorld. <https://doi.org/10.5382/AV75.18>

- Hasui, Y., Rodrigues, E. P., Oliveira, M. C. B., Hens, J., Morales, N., Zanardo, A., Quade, H., Nyk, R., Kuller, M. L., Frasca, M. H. B. O. (1988). *Deformação por cisalhamento dúctil: modelo de transformação de rochas pré-cambrianas antigas do leste de São Paulo*. São Paulo: Relatório IPT. v. 3, n. 25908.
- Hill, I. G., Worden, R. H., Meighan, I. G. (2000). Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology*, 166(1-2), 65-84. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00179-5)
- Lawrence, M. G., Greig, A., Collerson, K. D., Kamber, B. S. (2006). Rare earth element and yttrium variability in south east Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12, 39-72. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8>
- Lima, F. G. (2014). *Evolução petrogenética das rochas máficas/ultramáficas na área ao sul do Cráton São Francisco, entre as cidades de Fortaleza de Minas e Jacuí-MG*. Dissertação (Mestrado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Marker, A., Friedrich, G., Carvalho, A., Melfi, A. (1991). Control of the distribution of Mn, Co, Zn, Zr, Ti and REEs during the evolution of lateritic covers above ultramafic complexes. *Journal of Geochemical Exploration*, 40, 361-383. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(91\)90048-Y](https://doi.org/10.1016/0375-6742(91)90048-Y)
- Marsh, E. E., Anderson, E. D. (2011). Ni-Co laterite deposits: a deposit model. *U.S. Geological Survey Open-File Report 2011-1259*. Virginia: USGS Science for a Changing World.
- Marsh, E. E., Anderson, E. D., Gray, F. (2013). Nickel-cobalt laterites - A deposit model. In: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey (Eds.), *Mineral deposit models for resource assessment*. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 200–5070–H, 38.
- Maulana, A., Sanematsu, K., Sakakibara, M. (2016). An overview on the possibility of scandium and REE occurrence in Sulawesi, Indonesia. *Indonesian Journal on Geoscience*, 3(2), 139-147. <https://doi.org/10.17014/ijog.3.2.139-147>
- Melfi, A. J., Trescases, J. J., Oliveira, S. M. B. (1980). Les "laterites" nickélicifères du Brésil. *Cahiers Office de la recherche scientifique et technique outre-mer, Série Géologie*, 11, 15-42.
- Moldoveanu, G. A., Papangelakis, V. G. (2012). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy*, 117-118, 71-78. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.007>
- Morales, N. (1993). *Evolução tectônica do Cinturão de Cisalhamento Campo do Meio na porção ocidental*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Nesbitt, H. W. (1979). Mobility and fractionation of rare-earth elements during weathering of granodiorite. *Nature*, 279, 206-210. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Nesbitt, H. W., Young, G. M. (1982). Early Proterozoic climate and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Oze, C. J. P. (2003). *Chromium geochemistry of serpentinite and serpentinite soils*. Tese (Doutorado). Stanford: Geological and Environmental Sciences – Stanford University.
- Pearson, M. J. (1978). Quantitative clay mineralogical analyses from bulk chemistry of sedimentary rocks. *Clay and Clay Minerals*, 26(6), 423-433. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1978.0260606>
- Prudêncio, M. I., Gouveia, M. A., Sequeira Braga, M. A. (1995). REE distribution in present-day and ancient surface environments of basaltic rocks (Central Portugal). *Clay Minerals*, 30, 239-248. <https://doi.org/10.1180/claymin.1995.030.3.07>
- RADAMBRASIL. (1983). *Levantamento dos recursos naturais – Folhas SF 23/24*. Rio de Janeiro/Vitória: Ministério de Minas e Energia, v. 32.
- Reimann, C., Caritat, P. (1998). *Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin: Springer-Verlag.
- Retallack, G. J. (2010). Lateritization and bauxitization events. *Economic Geology*, 105, 655-667. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.105.3.655>
- Simões, L. S. A. (1995). *Evolução tectono-metamórfica da Nappe de Passos, sudoeste de MG*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências – USP.
- Smirnov, V. I. (1982). *Geologia de yacimientos minerales*. Moscou: Mir.
- Sun, S. S., McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In: A. D. Saunders, M. J. Norry (Eds.), *Magmatism in the oceanic basins*. Londres: The Geological Society.

- Tardy, Y., Nahon, D. (1985). Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concentration formation. *American Journal of Science*, 285, 865-903. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.285.10.865>
- Teixeira, N. A. (1978). *Geologia e petrologia e prospecção geoquímica da seqüência vulcano-sedimentar Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG)*. Dissertação (Mestrado). Brasília: Instituto de Geociências – UNB.
- Teixeira, N. A., Danni, J. C. M. (1979). Petrologia de lavas metabásicas da Seqüência Morro do Ferro, Fortaleza de Minas (MG). *Revista Brasileira de Geociências*, 9(2), 151-158.
- Thorne, R. L. (2011). *Nickel laterites, origin and climate*. Tese (Doutorado). Southampton: Faculty of Engineering, Science and Mathematics School of Ocean and Earth Science – University of Southampton.
- Trescases, J. J. (1975). *L'évolution géochimique supergène des roches ultrabásiques en zone tropicale; formations des gisements nickelifères de Nouvelle-Calédonie*. Paris: ORSTOM.
- Trescases, J. J., Oliveira, S. M. B. (1978). Alteração dos serpentinitos de Morro do Níquel (MG). *XXX Congresso Brasileiro de Geologia*, 4, 1655-1669. Recife: SBG.
- Ulbrich, H. H. G. J., Ulbrich, M. N. C., Ferreira, F. J. F., Alves, L. S., Guimarães, G. B., Fuchting, A. (2009). Levantamentos Gamaespectrométricos em Granitos Diferenciados. I: Revisão da Metodologia e do Comportamento Geoquímico dos Elementos K, Th e U. *Geologia USP. Série Científica*, 9(1), 33-53. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874X2009000100003>
- Valeriano, C. M., Machado, N., Simonetti, I. A., Valladares, C. S., Seer, H. J., Simões, L. S. (2004). U-Pb geochronology of the southern Brasília Belt (SE Brazil): sedimentary provenance, Neoproterozoic orogeny and assembly of West-Gondwana. *Precambrian Research*, 130(1), 27-55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2003.10.014>
- Wright, M., Belitz, K. (2010). Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. *Ground Water*, 48(4), 515-525. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2009.00666.x>
- Zanardo, A. (1992). *Análise petrográfica, estratigráfica e microestrutural da região de Guaxupé-Passos-Delfinópolis (MG)*. Tese (Doutorado). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Zanardo, A. (2003). *Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do Estado de São Paulo e vizinhanças: sistematização crítica da produção técnico-científica*. Tese (Livre-Docência). Rio Claro: Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP.
- Zanardo, A., Morales, N., Carvalho, S. G. (1990). Evolução metamórfica da porção sul do Cráton Paramirim. *XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia*, 4, 1945-1951. Natal: SBG.

**Anexo A – Compilação de conteúdos químicos de elementos maiores e elementos terras raras dos corpos ígneos avaliados em caráter prospectivo.**

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Topfner (1996)	Batólito Itu	GI-72	72,40	0,25	12,60	0,88	0,06	0,22	0,95	4,50	5,70	0,05
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU86	73,78	0,32	12,64	0,99	0,05	0,32	1,04	3,23	5,29	0,05
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	CLI-29	74,04	0,29	12,71	2,47	0,05	0,27	0,99	3,41	5,31	0,04
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU87	74,04	0,29	12,71	0,80	0,05	0,27	0,99	3,41	5,31	0,04
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU88/02	74,17	0,24	11,12	0,76	0,05	0,19	0,82	3,47	5,32	0,05
Topfner (1996)	Batólito Itu	GI74	76,30	0,08	11,60	1,10	0,04	0,06	0,52	3,60	5,60	0,05
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-52	76,76	0,19	11,19	1,96	0,05	0,09	0,66	3,06	5,28	0,02
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU88/01	76,76	0,19	11,19	0,66	0,05	0,09	0,66	3,06	5,28	0,02
Galembek (1997)	Batólito Itu	M308	71,41	0,43	13,92	1,22	0,04	0,47	1,29	3,76	5,76	0,13
Galembek (1997)	Batólito Itu	ID2-236	72,40	0,40	11,95	1,15	0,13	0,37	0,66	3,39	5,66	0,03
Galembek (1997)	Batólito Itu	M295/2/1	74,59	0,27	12,66	0,99	0,04	0,26	0,82	3,29	5,45	0,07
Galembek (1997)	Batólito Itu	GI-88	55,06	2,20	14,77	7,07	0,17	3,47	6,39	3,74	2,99	0,88
Galembek (1997)	Batólito Itu	M63/4	59,16	2,28	13,23	7,07	0,15	2,14	4,62	3,45	3,32	0,99
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	M-248	67,30	0,70	14,70	4,10	0,07	1,20	2,20	3,40	5,00	0,25
Galembek (1997)	Batólito Itu	M248/2A	67,30	0,70	14,70	2,10	0,07	1,20	2,20	3,40	5,00	0,25
Galembek (1997)	Batólito Itu	M248/1A	68,44	0,66	15,04	2,01	0,07	1,10	2,31	3,07	5,09	0,28
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	M-137	72,78	0,35	13,29	2,38	0,07	0,51	1,27	3,51	5,20	0,13
Galembek (1997)	Batólito Itu	M137/1	72,78	0,35	13,29	1,64	0,07	0,51	1,27	3,51	5,20	0,13
Galembek (1997)	Batólito Itu	M316/CZ	73,00	0,24	13,80	0,84	0,06	0,41	1,00	3,60	5,20	0,07
Galembek (1997)	Batólito Itu	M316/V	74,40	0,23	13,20	1,00	0,03	0,17	0,85	3,50	5,10	0,05
Zielenski (1995)	Batólito Itu	68	67,80	0,49	14,10	1,20	0,08	0,83	1,60	4,70	5,60	0,17
Zielenski (1995)	Batólito Itu	70	71,90	0,37	12,70	1,10	0,06	0,50	1,30	4,60	5,40	0,09
Zielenski (1995)	Batólito Itu	143/Z	72,40	0,47	13,36	1,22	0,08	0,57	0,87	3,33	5,59	0,11
Zielenski (1995)	Batólito Itu	40	72,43	0,38	12,73	0,85	0,08	0,46	1,45	4,38	5,65	0,08
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 22	72,54	0,39	13,64	2,05	0,04	0,42	1,20	3,58	5,39	0,10
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 21	72,81	0,36	13,39	1,86	0,04	0,40	1,01	3,40	5,56	0,08
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-12	72,86	0,39	13,21	2,21	0,09	0,41	1,01	3,53	5,17	0,09
Zielenski (1995)	Batólito Itu	154/Z	72,86	0,39	13,21	0,91	0,09	0,41	1,01	3,53	5,17	0,09
Zielenski (1995)	Batólito Itu	38	73,15	0,34	12,47	0,96	0,06	0,39	1,16	4,20	5,65	0,06
Pereira (2013)	Batólito Itu	ITU-09-24	74,26	0,34	12,43	1,91	0,04	0,36	0,90	3,25	5,21	0,08
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 2 2 4	74,80	0,32	12,51	1,73	0,05	0,39	0,86	3,18	5,10	0,06

Autor	Corpos Igneos	Amostra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3t	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-119	75,49	0,33	12,74	1,75	0,07	0,41	0,72	3,33	5,23	0,07
Zielenski (1995)	Batólito Itu	164/Z	75,49	0,33	12,74	0,67	0,07	0,41	0,72	3,33	5,23	0,07
Zielenski (1995)	Batólito Itu	147/Z	76,42	0,22	12,06	0,58	0,06	0,19	0,41	3,26	4,83	0,04
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-676	64,50	0,77	15,60	4,60	0,11	1,40	3,05	4,00	3,40	0,22
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-1269	68,40	0,65	14,55	3,44	0,06	0,95	1,90	3,30	5,80	0,20
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-722	70,40	0,45	13,80	2,67	0,05	0,90	1,70	3,20	5,70	0,11
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-170	71,40	0,30	14,45	1,88	0,06	0,55	1,60	3,50	4,70	0,08
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-79	74,70	0,19	13,50	1,30	0,05	0,25	1,00	3,40	4,90	0,05
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	SC-333	56,24	1,45	16,74	8,37	0,14	3,07	5,99	3,00	3,26	0,59
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	PH-145	58,75	1,43	16,37	6,70	0,11	2,66	5,28	3,00	3,99	0,53
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	PH-01	65,34	0,91	15,03	4,64	0,09	1,68	3,48	2,80	4,73	0,39
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	IU-12A	66,27	0,81	14,64	4,49	0,07	1,50	3,68	2,60	4,21	0,30
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	SC-344	66,47	0,79	14,87	4,83	0,11	1,50	3,20	2,90	4,17	0,32
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	SC-29	72,62	0,34	13,81	1,48	0,03	0,55	1,41	2,30	6,06	0,09
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	PH-87A	73,24	0,33	13,33	1,75	0,07	0,49	1,44	3,00	5,08	0,10
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	PH-143	73,51	0,34	13,07	1,71	0,05	0,45	1,39	2,30	5,65	0,10
Haddad (1995)	Batólito Pinhal-Ipuiuna	SC-347	75,23	0,20	12,72	0,97	0,05	0,31	1,16	2,80	4,83	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	111	69,78	0,47	14,61	3,45	0,06	0,30	0,95	4,03	6,29	0,10
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	202	71,79	0,52	12,86	3,72	0,10	0,52	1,10	3,26	5,40	0,11
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	107	73,00	0,58	12,85	0,51	0,03	0,37	0,67	3,62	5,59	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	15	73,24	0,25	13,04	2,13	0,05	0,01	0,89	3,84	6,08	0,06
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	56a	73,83	0,27	11,99	2,29	0,05	0,13	0,96	3,79	5,70	0,07
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	16	74,50	0,43	11,43	0,46	0,02	0,32	0,58	3,32	5,35	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	115	74,58	0,32	12,12	2,64	0,06	0,24	0,95	3,63	5,03	0,08
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	100	74,59	0,36	12,44	2,95	0,07	0,31	0,89	3,15	5,10	0,09
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	35b	74,60	0,23	12,58	2,11	0,05	0,11	0,86	3,77	5,35	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	109	74,70	0,50	11,55	0,44	0,03	0,39	0,74	3,45	5,37	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	104	74,72	0,30	12,54	2,36	0,04	0,19	0,21	3,48	5,66	0,04
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	95	75,13	0,25	12,48	2,04	0,04	0,16	0,76	3,35	5,55	0,04
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	105	76,03	0,20	11,79	1,85	0,05	0,10	0,66	3,31	5,73	0,06
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	116a	76,44	0,11	10,78	1,54	0,05	0,01	0,76	4,24	5,02	0,04

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	102	76,46	0,14	12,07	1,88	0,05	0,01	0,81	3,38	4,84	0,04
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	116	76,89	0,20	11,78	1,92	0,05	0,02	0,00	2,98	5,43	0,05
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	115*	77,80	0,17	10,73	0,10	0,01	0,06	0,56	3,48	4,71	0,02
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	19	78,92	0,08	12,39	2,20	0,09	0,07	0,57	2,85	3,46	0,01
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR8	62,83	0,90	15,14	2,73	0,09	2,11	3,73	3,31	3,58	0,27
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR11	64,43	0,37	16,92	1,61	0,06	0,68	1,34	2,61	9,06	0,10
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR7	64,43	0,76	14,91	2,39	0,08	1,78	3,07	3,24	4,04	0,23
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR3	64,93	0,74	14,91	2,51	0,08	1,71	2,70	3,27	4,86	0,23
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR2	65,52	0,74	14,83	2,56	0,08	1,77	3,18	3,40	3,78	0,23
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR10	73,20	0,09	14,25	0,49	0,03	0,19	0,93	3,60	5,24	0,03
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-375b	59,30	1,74	13,24	2,42	0,18	2,50	3,96	2,83	3,70	0,71
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-99c	63,10	1,07	15,87	1,17	0,09	1,11	3,06	3,01	5,28	0,36
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-146a	67,90	1,22	13,85	0,37	0,06	1,39	1,46	3,43	5,54	0,02
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-84b	68,10	0,62	14,90	5,16	0,09	0,75	1,61	2,83	5,47	0,25
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-85b	68,22	0,61	14,79	5,04	0,09	0,67	1,90	2,94	5,20	0,18
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-120e	68,60	0,98	14,12	1,04	0,04	1,13	1,27	3,32	5,05	0,14
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-191e	68,75	0,56	15,87	3,94	0,09	0,79	1,75	2,84	5,80	0,21
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-118	69,27	0,64	14,13	4,39	0,08	0,79	1,75	2,84	5,80	0,21
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-28b	69,80	0,58	14,90	5,10	0,14	1,33	1,19	1,91	4,33	0,11
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-80	69,90	0,54	14,06	4,36	0,08	0,55	1,71	3,05	5,21	0,18
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-66	70,27	0,38	13,86	2,76	0,04	0,34	1,52	3,66	6,11	0,14
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-146	70,44	0,66	13,06	5,05	0,09	0,79	1,54	2,62	5,39	0,20
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-141	70,45	0,59	13,78	4,10	0,07	0,68	1,74	2,77	5,19	0,19
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-183	70,72	0,56	14,30	3,96	0,08	0,53	1,44	2,74	5,13	0,15
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-77	71,52	0,35	15,04	2,98	0,06	0,42	1,19	2,76	5,81	0,13
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-51	71,64	0,61	12,94	4,08	0,07	0,66	1,73	2,68	4,92	0,20
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-164	72,88	0,37	13,37	2,88	0,06	0,44	1,17	2,92	5,51	0,11
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-123	73,50	0,71	12,39	0,01	0,04	0,76	0,91	3,01	4,92	0,08
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-86	75,80	0,16	12,22	1,51	0,03	0,07	0,80	2,56	6,39	0,07
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144Q	59,76	1,24	14,10	2,75	0,11	3,46	4,53	3,10	5,18	0,40
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	529*	60,59	0,71	15,87	2,24	0,10	2,35	4,51	3,54	4,53	0,29

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	48	61,18	1,05	15,57	3,95	0,09	2,48	4,42	3,36	3,44	0,37
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	93	62,34	0,95	16,35	3,01	0,08	1,42	3,56	3,84	3,97	0,34
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	130C	62,87	0,83	16,02	2,56	0,08	1,40	3,08	3,82	4,50	0,31
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	GR31	62,99	1,20	15,84	2,90	0,05	1,62	3,12	3,25	4,98	0,45
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	DME1	63,05	1,28	15,97	2,55	0,04	1,58	3,28	3,52	4,98	0,44
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	DMP1	63,12	1,15	14,54	2,17	0,06	2,91	4,07	3,02	4,68	0,39
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	5	63,31	0,87	15,07	2,76	0,08	1,91	3,69	3,43	3,60	0,31
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	127B	63,32	0,83	15,65	2,56	0,20	2,21	3,62	3,44	4,47	0,28
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	67	63,47	0,91	15,56	2,95	0,08	2,13	3,98	3,42	3,49	0,31
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	300	63,55	0,92	15,09	2,87	0,06	2,22	4,27	3,29	3,46	0,34
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144R	63,62	1,12	15,49	2,62	0,07	1,52	2,91	3,64	5,39	0,38
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	504	64,11	0,84	15,85	2,77	0,08	2,06	3,79	3,35	3,67	0,29
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	46	64,21	0,96	15,46	3,55	0,08	2,08	3,84	3,15	3,65	0,33
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	102	64,34	0,80	16,24	2,65	0,07	1,32	3,15	3,82	4,14	0,29
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	649CP	64,54	0,91	16,21	3,35	0,05	1,22	3,39	3,38	3,63	0,32
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	650	64,93	0,86	15,38	2,95	0,08	2,03	3,51	3,40	3,62	0,29
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144J	65,00	0,95	16,28	2,99	0,05	1,27	3,44	3,70	3,64	0,32
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	GR32	65,02	1,08	15,57	2,73	0,05	1,30	2,85	3,26	4,88	0,35
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	183	65,04	0,84	16,00	2,75	0,04	1,17	3,37	3,46	3,81	0,30
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	348	65,05	0,83	15,56	2,27	0,07	2,09	3,81	3,48	3,70	0,31
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81D	65,28	0,69	15,04	2,08	0,10	1,76	3,41	3,90	3,66	0,22
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	81F	65,29	0,80	14,35	2,82	0,10	2,07	3,59	3,24	3,67	0,26
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	54	65,38	0,73	15,41	2,49	0,06	1,76	3,59	3,39	3,65	0,26
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	484	65,64	0,74	15,73	2,26	0,07	1,18	2,99	3,73	4,21	0,25
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	106	67,10	0,59	15,43	1,72	0,07	0,97	2,72	3,63	4,44	0,21
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	111	67,29	0,64	15,56	2,27	0,04	1,03	2,75	3,60	3,86	0,23

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144A	67,80	0,57	15,26	1,67	0,06	0,93	2,44	4,10	4,55	0,15
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	365	68,25	0,87	14,70	2,46	0,05	1,09	2,35	3,54	4,31	0,27
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81B	68,29	0,75	13,38	2,17	0,09	1,86	3,60	3,57	2,76	0,27
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	494	68,32	0,78	14,81	2,36	0,04	0,95	2,38	3,88	4,07	0,18
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	649CP	68,45	0,55	15,11	1,73	0,03	0,78	2,21	3,55	4,51	0,17
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	102BA	68,48	0,58	15,26	2,09	0,04	1,23	2,94	3,53	3,90	0,19
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	42	68,61	0,36	15,11	1,26	0,08	0,84	2,08	4,23	4,09	0,12
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	399	68,87	0,53	14,83	1,68	0,06	0,90	2,35	3,60	4,43	0,18
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	250	68,88	0,54	14,92	1,63	0,06	0,91	2,40	3,78	4,21	0,18
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144T	68,92	0,55	14,42	1,63	0,05	0,86	2,25	3,81	4,61	0,15
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	562	69,10	0,33	15,05	1,25	0,08	0,83	1,94	4,29	4,40	0,12
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	100PC	69,13	0,54	15,29	1,13	0,03	0,77	2,44	3,63	4,31	0,16
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	590	69,24	0,39	15,34	1,43	0,04	0,71	1,92	4,14	3,67	0,15
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	388	69,37	0,48	14,48	1,58	0,06	0,82	1,91	3,88	4,71	0,12
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	557	69,68	0,33	15,09	1,25	0,08	0,83	1,69	4,26	4,17	0,08
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	11	70,16	0,24	15,30	1,06	0,05	0,51	1,53	4,56	4,41	0,06
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	598	70,23	0,35	15,24	1,04	0,04	0,74	1,97	3,98	4,03	0,14
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81A	70,39	0,42	14,48	1,57	0,06	0,65	2,22	3,56	4,53	0,12
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	115DR	71,01	0,53	14,58	1,67	0,03	0,52	1,53	3,71	4,39	0,12
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81E	73,54	0,03	14,39	0,21	0,03	0,09	0,93	4,11	5,29	0,01
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	356	73,70	0,30	13,37	0,92	0,02	0,60	1,68	2,84	4,45	0,08
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144	73,94	0,04	14,51	0,18	0,01	0,12	0,09	4,37	5,09	0,01
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	162A	75,62	0,18	12,38	0,78	0,08	0,36	1,07	3,65	4,24	0,04
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	162B	75,65	0,05	13,24	0,37	0,05	0,06	0,88	4,16	4,40	-
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-93	71,83	0,31	14,15	2,24	0,03	0,42	1,49	3,18	5,59	0,06
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-35	73,85	0,22	14,30	1,31	0,02	0,30	1,31	2,52	6,16	0,06
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-112	76,41	0,13	12,54	1,55	0,02	0,06	0,63	3,01	5,39	0,00
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-21	77,06	0,11	12,06	1,44	0,02	0,04	0,66	2,88	5,21	0,00
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD490E*	64,03	0,79	16,47	4,76	0,05	1,43	2,73	3,47	4,57	0,44
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD18A	64,65	1,00	15,20	4,31	0,09	1,64	2,72	3,71	4,47	0,48
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD419	64,81	0,98	15,85	5,15	0,07	1,84	2,85	3,73	3,44	0,35

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD379	65,08	0,80	16,15	3,90	0,05	1,07	2,37	3,07	6,29	0,71
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD462	66,34	0,70	15,60	3,95	0,05	1,23	2,49	3,46	4,78	0,26
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD17C*	66,81	0,71	16,06	4,37	0,05	1,29	2,33	3,46	4,22	0,14
Godoy et al. (1999)	Maciço Granitóide	18	67,03	0,84	15,13	4,21	0,06	1,42	2,44	3,86	3,66	0,38
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD481A	67,79	0,66	14,83	3,35	0,07	1,50	2,60	3,60	4,36	0,27
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD438	68,02	0,65	15,01	3,34	0,05	1,44	2,15	3,71	4,94	0,28
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD134	68,89	0,58	15,62	3,25	0,07	1,07	1,91	3,73	5,18	0,21
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD410	68,98	0,63	15,56	3,27	0,05	1,08	2,15	3,61	4,45	0,14
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD474B	69,20	0,61	14,54	3,24	0,07	1,32	2,14	3,65	4,75	0,28
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD420	69,35	0,46	15,01	3,00	0,04	0,76	1,99	3,71	4,65	0,18
Godoy et al. (1999)	Maciço Granitóide	23	69,77	0,43	14,72	2,38	0,04	0,59	1,31	2,54	7,16	0,34
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD240C*	69,83	0,49	15,59	2,97	0,04	0,96	2,21	3,43	4,67	0,16
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD1229	70,11	0,44	14,65	2,64	0,04	0,70	1,78	3,47	5,04	0,15
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD463	70,55	0,40	14,59	2,49	0,04	0,63	1,62	3,45	5,07	0,15
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD414	70,79	0,41	14,74	2,56	0,04	0,73	1,86	3,56	4,48	0,15
Godoy et al. (1999)	Maciço Granitóide	21	71,50	0,40	14,49	2,59	0,03	0,70	1,73	3,63	4,77	0,16
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD406	71,81	0,56	14,76	2,62	0,04	0,86	2,00	3,69	4,53	0,19
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD421B	73,21	0,29	14,17	1,81	0,04	0,44	1,54	3,56	4,70	0,05
Leite et al. (2006)	Maciço Granitóide	PD439	73,30	0,25	13,64	1,94	0,04	0,73	1,65	3,48	4,06	0,13
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD319	65,36	0,11	13,95	5,83	0,33	1,61	2,88	3,47	4,47	1,09
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD311	70,77	0,32	13,84	2,52	0,07	0,44	1,14	3,73	5,28	0,11
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD193	71,93	0,35	13,62	2,71	0,15	0,34	0,93	4,08	4,95	0,09
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD125	72,01	0,46	13,78	3,11	0,07	0,52	1,22	3,24	5,26	0,18
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD304	72,42	0,40	13,53	2,80	0,07	0,42	1,15	3,44	5,35	0,16
Leite et al. (2007)	Maciço Granitóide	PD1926	74,34	0,24	12,82	2,06	0,06	0,26	1,04	3,55	4,79	0,03
Ragatky (1997)	Maciço Nazaré Paulista	ct-14a	72,14	0,20	14,61	1,55	0,02	0,59	2,29	3,76	3,44	0,02
Ragatky (1997)	Maciço Nazaré Paulista	np-32	73,57	0,21	13,92	0,89	0,00	0,30	1,88	3,11	4,61	0,02
Ragatky (1997)	Maciço Nazaré Paulista	1-a	74,16	0,13	13,81	1,42	0,02	0,18	2,59	4,25	1,38	0,06
Ragatky (1997)	Maciço Nazaré Paulista	1-b	74,28	0,11	13,77	1,47	0,02	0,23	1,29	3,00	4,25	0,10
Ragatky (1997)	Maciço Nazaré Paulista	1-d	75,06	0,06	13,26	0,42	0,05	0,10	1,93	3,45	3,73	0,04
Janasi (1993)	Maciço Sienítico	CA974a	52,91	2,01	14,66	8,23	0,10	4,40	5,86	3,19	5,98	1,29

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Janasi (1993)	Maciço Sienítico	CA396b	57,21	1,57	15,56	6,66	0,08	2,99	3,98	3,68	6,10	1,09
Janasi (1993)	Maciço Sienítico	CA881	58,95	1,57	14,25	6,28	0,10	3,02	4,89	3,37	6,32	1,05
Janasi (1993)	Maciço Sienítico	CA28b	60,54	1,42	13,81	5,69	0,09	3,02	4,39	3,04	6,53	0,94
Janasi (1993)	Maciço Sienítico	CA474b	60,83	1,23	15,94	5,27	0,07	2,09	3,07	3,96	6,14	0,64
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-30	53,58	1,80	11,81	6,99	0,09	3,93	8,28	2,50	6,91	1,93
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-181A	55,64	1,79	13,31	6,34	0,10	3,39	5,84	3,58	6,83	1,14
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-92A	55,90	2,06	13,89	6,28	0,11	2,56	5,50	3,36	8,19	0,99
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-185A	55,98	2,18	14,30	6,30	0,10	2,62	5,09	2,54	8,53	0,75
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-92B	56,49	1,68	13,07	6,75	0,10	3,28	6,69	2,83	7,62	1,54
Carvalho e Janasi (2013)	Maciço Sienítico Pedra	PB47B	56,50	1,67	13,07	6,75	0,10	3,27	6,69	2,83	7,62	1,54
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB174A	56,68	1,34	13,36	5,93	0,09	3,06	6,29	2,87	7,76	1,31
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-8A	56,77	1,58	13,73	6,51	0,11	3,14	6,01	3,17	7,60	1,15
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-09	56,98	1,61	14,55	6,92	0,10	3,58	5,86	3,28	5,56	1,11
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-22	57,27	1,77	14,27	6,72	0,09	3,44	5,66	3,37	6,22	1,05
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-2	57,39	1,43	13,81	5,96	0,09	2,87	5,39	3,46	7,42	1,07
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-229	57,61	1,75	14,20	6,18	0,11	2,94	5,68	3,30	7,12	1,21
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-148	58,15	1,41	14,60	5,80	0,09	2,80	5,31	3,20	6,59	1,08
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-142	58,42	1,41	14,82	5,65	0,08	2,47	4,51	3,41	6,58	0,90
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-185B	58,71	1,39	14,83	4,63	0,06	1,95	4,48	3,01	8,70	0,66
Carvalho e Janasi (2013)	Maciço Sienítico Pedra	PB5A	59,50	1,46	14,82	5,86	0,08	2,72	5,05	3,18	7,19	1,09
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-186B2	65,22	0,24	18,01	1,39	0,02	0,22	1,55	5,25	7,24	0,03
Janasi et al. (2009)	Pluton Atibaia	A-149	72,92	0,32	12,95	2,36	0,04	0,26	1,10	2,97	5,69	0,06
Janasi et al. (2009)	Pluton Atibaia	A-42	73,34	0,28	12,97	2,69	0,05	0,20	1,20	3,09	5,59	0,05
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-20A	47,89	3,18	17,52	9,86	0,16	3,91	8,14	3,31	3,09	1,47
Janasi et al. (2009)	Pluton Piracaia	PI-75	50,60	1,70	18,80	8,70	0,16	3,70	5,50	4,00	4,80	0,91
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-1A	52,20	2,34	17,79	8,76	0,16	3,00	4,57	4,27	4,19	1,20
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-9A	52,33	2,20	17,79	8,36	0,17	2,77	4,67	3,32	5,34	1,01
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-14A	52,49	1,96	17,93	8,42	0,15	2,51	5,55	3,80	4,90	0,97
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-8A	52,51	2,51	17,80	8,54	0,15	2,90	4,13	3,33	5,28	1,04
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-16A	53,06	1,97	17,64	8,94	0,17	2,49	4,15	3,96	4,95	1,14
Janasi et al. (2009)	Pluton Piracaia	PI-358	54,90	1,30	17,90	7,06	0,13	2,80	4,30	4,40	5,20	0,72



Autor	Corpos ígneos	Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	LaN/YbN	Sum_ETR	ASI
Topfner (1996)	Batólito Itu	GI-72	68,55	138,80	-	57,35	10,60	0,77	7,71	-	6,13	1,09	3,30	-	2,93	0,40	15,85	297,63	1,13
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU86	46,50	92,63	11,02	35,29	7,29	0,41	6,51	-	4,78	0,95	2,64	-	2,34	0,29	13,46	210,65	1,32
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	CLI-29	24,52	49,02	6,18	19,67	4,25	0,29	3,87	-	2,82	0,59	1,67	-	1,64	0,19	10,13	114,71	1,31
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU87	24,52	49,02	6,18	19,67	4,25	0,29	3,87	-	2,82	0,59	1,67	-	1,64	0,19	10,13	114,71	1,31
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU88/02	39,74	36,98	8,60	27,45	5,51	0,22	4,16	-	2,66	0,55	1,48	-	1,55	0,18	17,37	129,08	1,16
Topfner (1996)	Batólito Itu	GI74	71,08	132,70	-	49,64	8,14	0,34	5,32	-	3,68	0,66	2,01	-	2,03	0,30	23,72	275,90	1,19
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-52	44,62	82,77	9,60	30,05	5,49	0,19	3,65	-	2,10	0,39	1,26	-	1,30	0,15	23,25	181,57	1,24
Topfner (1996)	Batólito Itu	IU88/01	44,62	82,77	9,60	30,05	5,49	0,19	3,65	-	2,10	0,39	1,26	-	1,30	0,15	23,25	181,57	1,24
Galembek (1997)	Batólito Itu	M308	101,38	172,59	-	57,07	8,20	1,35	6,06	-	4,43	1,02	2,49	-	2,25	0,36	30,52	357,20	1,29
Galembek (1997)	Batólito Itu	ID2-236	82,40	159,51	-	51,12	7,79	0,92	5,84	-	4,79	1,10	2,97	-	2,70	0,36	20,67	319,50	1,23
Galembek (1997)	Batólito Itu	M295/2/1	88,50	161,29	-	58,48	9,55	0,99	7,05	-	5,69	1,27	3,33	-	3,14	0,46	19,09	339,75	1,32
Galembek (1997)	Batólito Itu	GI-88	71,48	135,11	-	61,91	11,17	2,43	8,54	-	6,25	1,38	3,47	-	3,17	0,47	15,28	305,38	1,13
Galembek (1997)	Batólito Itu	M63/4	78,66	154,91	-	74,68	14,06	3,20	10,66	-	7,12	1,58	3,92	-	3,53	0,52	15,10	352,84	1,16
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	M-248	102,40	230,80	-	88,41	13,63	1,87	7,90	-	5,83	1,11	2,73	-	1,93	0,24	35,94	456,85	1,39
Galembek (1997)	Batólito Itu	M248/2A	102,40	230,80	-	88,41	13,63	1,87	7,90	-	5,83	1,11	2,73	-	1,93	0,24	35,94	456,85	1,39
Galembek (1997)	Batólito Itu	M248/1A	115,70	264,80	-	107,30	16,96	1,70	10,56	-	9,52	1,94	5,38	-	3,84	0,43	20,41	538,13	1,44
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	M-137	97,72	177,20	-	72,70	10,09	1,31	6,35	-	5,63	1,19	3,50	-	3,17	0,42	20,88	379,28	1,33
Galembek (1997)	Batólito Itu	M137/1	97,72	177,20	-	72,70	10,09	1,31	6,35	-	5,63	1,19	3,50	-	3,17	0,42	20,88	379,28	1,33
Galembek (1997)	Batólito Itu	M316/CZ	49,85	104,70	-	34,85	4,94	0,73	3,01	-	2,38	0,50	1,47	-	1,33	0,20	25,39	203,96	1,41
Galembek (1997)	Batólito Itu	M316/V	33,83	76,92	-	29,19	5,21	0,78	3,20	-	2,79	0,55	1,42	-	0,98	0,23	23,38	155,10	1,40
Zielenski (1995)	Batólito Itu	68	86,66	164,40	-	63,15	10,90	1,93	7,84	-	6,21	1,24	3,68	-	3,50	0,53	16,77	350,04	1,18
Zielenski (1995)	Batólito Itu	70	81,48	143,70	-	50,14	8,32	1,38	6,17	-	5,15	0,98	3,04	-	3,13	0,44	17,63	303,93	1,12
Zielenski (1995)	Batólito Itu	143/Z	94,90	229,00	15,20	59,60	8,61	1,28	6,70	-	6,04	1,12	3,16	-	3,30	0,45	19,48	429,36	1,36
Zielenski (1995)	Batólito Itu	40	71,96	138,40	-	51,55	8,70	1,30	6,29	-	5,16	0,99	3,05	-	3,15	0,42	15,48	290,97	1,11
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 22	73,50	128,00	13,70	45,90	7,39	1,25	5,39	0,88	4,74	1,00	2,84	0,44	3,08	0,46	16,17	288,57	1,34
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 21	71,80	139,00	14,50	47,40	7,42	1,16	5,46	0,88	4,66	0,97	2,81	0,44	3,01	0,44	16,16	299,95	1,34
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-12	69,60	174,00	14,30	48,00	6,30	1,20	5,40	-	5,31	1,04	2,78	-	2,81	0,38	16,78	331,12	1,36
Zielenski (1995)	Batólito Itu	154/Z	69,60	174,00	14,30	48,00	6,30	1,20	5,40	-	5,31	1,04	2,78	-	2,81	0,38	16,78	331,12	1,36
Zielenski (1995)	Batólito Itu	38	69,56	127,80	-	47,03	7,99	1,22	6,20	-	5,29	1,08	3,35	-	3,43	0,50	13,74	273,45	1,13
Pereira (2013)	Batólito Itu	ITU-09-24	78,20	150,00	15,50	49,70	7,66	1,01	5,50	0,90	4,72	1,00	2,92	0,47	3,33	0,50	15,91	321,41	1,33
Pereira (2013)	Batólito Itu	IGN 2 2 4	76,20	136,00	14,30	47,00	7,51	1,08	5,37	0,89	4,80	1,02	2,95	0,47	3,26	0,49	15,83	301,34	1,37
Janasi et al. (2009)	Batólito Itu	T-119	64,70	162,00	12,40	41,80	5,26	1,00	4,99	-	5,24	0,96	2,58	-	2,58	0,35	16,99	303,86	1,37
Zielenski (1995)	Batólito Itu	164/Z	64,70	162,00	12,40	41,80	5,26	1,00	4,99	-	5,24	0,96	2,58	-	2,58	0,35	16,99	303,86	1,37
Zielenski (1995)	Batólito Itu	147/Z	53,50	133,00	10,50	34,00	4,38	0,85	4,15	-	4,22	0,79	2,17	-	2,45	0,33	14,79	250,34	1,42
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-676	89,07	182,80	-	70,60	9,88	1,19	6,21	-	4,15	0,91	2,84	-	2,33	0,37	25,90	370,35	1,49
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-1269	99,93	210,00	-	82,27	13,13	1,90	8,07	-	7,18	1,53	4,55	-	4,15	0,56	16,31	433,27	1,32
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-722	76,90	160,30	-	64,76	9,96	1,04	6,38	-	5,56	1,30	3,42	-	2,82	0,36	18,47	332,80	1,30
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-170	58,55	122,50	-	51,00	9,08	1,30	5,97	-	5,82	1,10	2,65	-	1,96	0,23	20,24	260,16	1,47
Janasi et al. (2009)	Batólito Morungaba	A-79	36,05	75,64	-	32,36	5,99	0,56	4,34	-	3,85	0,83	2,56	-	2,27	0,30	10,76	164,75	1,45
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	SC-333	58,78	134,80	-	59,20	10,17	2,30	6,91	-	4,97	0,97	2,48	-	1,98	0,26	20,14	282,82	1,37
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	PH-145	44,93	113,10	-	59,33	10,71	2,18	7,11	-	5,42	1,04	2,60	-	2,02	0,25	15,04	248,69	1,33
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	PH-01	75,00	176,20	-	77,75	13,20	2,16	8,12	-	6,25	1,20	2,97	-	2,23	0,27	22,77	365,34	1,37
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	IU-12A	54,10	125,10	-	54,28	9,61	1,60	6,48	-	5,35	1,05	2,71	-	2,25	0,25	16,29	262,77	1,40
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	SC-344	58,82	145,00	-	71,53	14,51	2,18	10,90	-	10,72	2,15	5,84	-	4,99	0,61	7,98	327,25	1,45
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	SC-29	78,95	174,50	-	69,75	12,35	1,43	7,94	-	6,08	1,08	2,35	-	1,43	0,15	37,48	356,00	1,41
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	PH-87A	44,00	98,96	-	42,34	7,97	1,05	5,52	-	4,89	0,97	2,54	-	2,46	0,31	12,12	211,02	1,40
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	PH-143	51,08	116,70	-	46,35	7,85	1,49	4,83	-	3,34	0,64	1,57	-	1,13	0,13	30,73	235,10	1,40
Haddad (1995)	Batólito Pinal-Ipuiuna	SC-347	69,55	96,56	-	36,13	5,13	0,73	3,59	-	2,93	0,68	2,32	-	2,12	0,33	22,20	220,07	1,45

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	LaN/YbN	Sum_ETR	ASI
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	111	76,40	180,00	-	57,70	12,00	1,00	8,00	-	5,68	-	3,99	-	3,53	0,58	14,66	348,88	1,30
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	202	118,00	243,00	-	82,80	16,00	1,34	11,30	-	7,48	-	5,52	-	4,62	0,77	17,30	490,83	1,32
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	107	36,20	181,00	-	57,20	9,57	0,99	7,36	-	5,03	-	3,42	-	3,15	0,53	7,78	304,45	1,30
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	15	83,80	178,00	-	43,30	8,58	0,89	5,43	-	4,07	-	3,09	-	2,98	0,48	19,05	330,62	1,21
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	56a	92,60	232,00	-	55,20	12,30	0,34	9,13	-	10,70	-	8,82	-	10,30	1,60	6,09	432,99	1,15
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	16	68,80	140,00	-	40,20	8,63	0,84	5,26	-	3,92	-	2,95	-	2,91	0,48	16,02	273,99	1,24
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	115	53,20	115,00	-	42,60	11,10	0,36	9,07	-	7,74	-	6,02	-	5,04	0,83	7,15	250,96	1,26
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	100	112,00	239,00	-	68,80	14,20	0,95	9,20	-	6,76	-	5,41	-	4,77	0,80	15,91	461,89	1,36
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	35b	100,00	221,00	-	63,00	12,40	0,79	9,03	-	7,16	-	5,88	-	5,90	0,92	11,48	426,08	1,26
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	109	112,00	232,00	-	65,10	12,60	0,91	7,37	-	5,90	-	4,27	-	4,26	0,62	17,81	445,03	1,21
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	104	79,90	141,00	-	40,90	9,45	0,83	6,76	-	6,82	-	5,29	-	4,91	0,84	11,02	296,70	1,34
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	95	72,90	146,00	-	43,80	8,94	0,76	5,19	-	4,17	-	3,06	-	2,99	0,57	16,52	288,38	1,29
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	105	76,60	146,00	-	39,20	7,69	0,79	6,20	-	4,94	-	4,42	-	4,35	0,76	11,93	290,95	1,22
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	116a	106,00	227,00	-	61,80	12,30	0,87	8,09	-	6,99	-	4,54	-	3,86	0,63	18,60	431,18	1,08
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	102	84,70	190,00	-	54,30	12,00	0,50	9,76	-	11,10	-	10,00	-	10,80	1,74	5,31	384,90	1,34
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	116	96,00	205,00	-	52,50	10,30	0,75	7,11	-	5,30	-	4,37	-	4,26	0,68	15,27	386,27	1,40
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	115*	51,00	121,00	-	43,00	11,80	1,01	9,38	-	7,69	-	5,39	-	4,83	0,80	7,15	255,90	1,23
Godoy (1989)	Batólito São Francisco	19	76,80	181,00	-	43,30	11,70	0,33	8,30	-	9,05	-	8,24	-	9,39	1,52	5,54	349,63	1,80
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR8	59,60	133,00	14,20	46,60	8,77	1,61	5,83	-	3,97	0,66	1,84	-	1,25	0,17	32,30	277,50	1,43
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR11	22,90	52,40	5,98	21,40	3,91	0,77	2,88	-	1,96	0,31	0,57	-	0,68	0,11	22,81	113,87	1,30
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR7	48,30	112,00	13,00	43,50	7,65	1,56	5,01	-	3,42	0,55	1,27	-	1,20	0,18	27,27	237,64	1,44
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR3	51,60	119,00	13,20	43,20	6,71	1,57	4,93	-	3,22	0,54	1,21	-	0,94	0,12	37,19	246,24	1,38
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR2	52,30	108,00	12,40	45,10	7,96	2,00	6,55	-	5,04	0,87	2,30	-	2,17	0,32	16,33	245,01	1,43
Andrade (1993)	Batólito São Roque	GSR10	21,40	49,20	5,33	18,20	3,99	0,48	2,92	-	2,00	0,25	0,85	-	0,55	0,11	26,36	105,28	1,46
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-375b	60,90	153,00	-	64,90	12,10	1,95	8,86	-	5,31	-	3,49	-	2,50	0,36	16,50	313,37	1,26
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-99c	59,70	141,00	-	63,10	12,30	1,17	10,90	-	10,00	-	7,89	-	6,07	0,95	6,66	313,08	1,40
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-146a	62,40	130,00	-	40,70	9,07	0,83	6,11	-	3,59	-	2,48	-	1,79	0,26	23,62	257,23	1,33
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-84b	83,70	185,00	-	37,00	8,13	1,72	6,28	-	4,03	-	2,77	-	1,98	0,30	28,64	330,91	1,50
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-85b	78,90	178,00	-	69,70	13,60	1,46	9,60	-	5,07	-	2,38	-	1,73	0,24	30,90	360,68	1,47
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-120e	80,90	202,00	-	49,40	10,30	1,36	7,01	-	3,89	-	2,36	-	1,72	0,27	31,86	359,21	1,46
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-191e	65,00	138,00	-	57,50	11,60	1,93	9,07	-	4,84	-	3,09	-	2,41	0,37	18,27	293,81	1,53
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-118	76,20	165,00	-	69,50	12,70	1,31	9,14	-	4,59	-	2,81	-	1,95	0,29	26,47	343,49	1,36
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-28b	50,80	119,00	-	57,00	10,90	2,18	8,99	-	5,33	-	3,41	-	2,58	0,41	13,34	260,60	2,01
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-80	64,00	145,00	-	56,90	11,20	2,07	7,82	-	5,23	-	3,23	-	2,27	0,38	19,10	298,10	1,41
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-66	51,90	119,00	-	54,60	10,60	1,65	7,55	-	4,57	-	2,98	-	2,06	0,33	17,07	255,24	1,23
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-146	111,00	278,00	-	68,90	13,00	1,53	9,40	-	5,57	-	3,32	-	2,28	0,36	32,98	493,36	1,37
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-141	71,70	159,00	-	70,10	12,90	2,19	9,42	-	6,20	-	3,71	-	2,64	0,47	18,40	338,33	1,42
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-183	61,50	147,00	-	45,50	10,30	1,58	7,85	-	5,74	-	3,79	-	3,08	0,49	13,53	286,83	1,54
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-77	68,50	161,00	-	79,20	15,60	1,86	8,72	-	4,38	-	2,56	-	1,75	0,33	26,52	343,90	1,54
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-51	104,00	222,00	-	32,60	6,45	1,89	4,97	-	3,23	-	2,12	-	1,61	0,26	43,76	379,13	1,39
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-164	82,90	193,00	-	50,40	11,90	2,06	9,09	-	6,39	-	4,14	-	3,27	0,50	17,17	363,65	1,39
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-123	71,60	162,00	-	43,60	10,40	0,76	6,50	-	5,62	-	3,80	-	2,76	0,41	17,57	307,45	1,40
Godoy (1989)	Batólito Sorocaba	SO-86	34,50	76,70	-	36,30	8,64	1,46	5,18	-	3,03	-	1,81	-	1,32	0,24	17,71	169,18	1,25
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144Q	65,54	144,40	-	64,88	10,97	2,77	6,68	-	3,58	0,67	1,37	-	0,74	0,11	60,00	301,71	1,10
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	529*	88,40	150,60	-	59,50	1,00	1,49	6,43	-	4,21	0,93	2,35	-	1,69	0,21	35,43	316,81	1,26
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	48	47,60	104,00	12,40	47,00	7,66	1,87	5,11	-	3,64	0,61	1,47	-	1,27	0,20	25,39	232,83	1,39
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	93	87,00	206,00	22,60	72,70	11,80	2,66	7,78	-	4,41	0,62	1,64	-	0,99	0,12	59,53	418,32	1,44
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	130C	69,60	17,00	18,80	58,20	9,69	2,26	6,37	-	3,85	0,58	1,46	-	0,96	0,13	49,11	188,90	1,41

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	LaN/YbN	Sum_ETR	ASI
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	GR31	76,80	173,00	20,60	74,30	10,30	2,53	6,46	-	3,13	0,47	1,09	-	0,66	0,10	78,83	369,44	1,40
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	DME1	82,00	184,00	0,60	80,70	11,70	2,88	0,58	-	3,53	0,54	1,12	-	0,75	0,14	74,06	368,54	1,36
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	DMP1	44,40	103,00	12,40	49,50	7,53	2,12	5,29	-	3,00	0,48	0,99	-	0,67	0,10	44,89	229,48	1,24
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	5	47,20	106,00	12,40	45,50	7,10	1,82	5,36	-	3,67	0,57	1,40	-	1,20	0,18	26,65	232,40	1,41
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	127B	53,50	125,00	125,00	41,40	6,88	1,82	5,15	-	3,48	0,62	1,51	-	1,27	0,18	28,54	365,81	1,36
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	67	44,40	96,60	11,30	43,80	7,04	1,73	5,09	-	3,19	0,55	1,36	-	1,07	0,18	28,11	216,31	1,43
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	300	49,70	112,00	13,60	48,80	7,72	2,00	5,13	-	3,67	0,62	1,59	-	1,20	0,20	28,06	246,23	1,37
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144R	86,90	203,00	21,60	68,40	10,40	2,45	6,12	-	3,25	0,50	1,16	-	0,66	0,09	89,19	404,53	1,30
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	504	50,40	104,00	11,90	43,80	6,88	1,72	4,71	-	3,24	0,55	1,40	-	1,10	0,18	31,04	229,88	1,47
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	46	53,20	109,00	13,00	49,00	8,05	2,12	6,47	-	5,85	1,15	3,37	-	3,37	0,55	10,69	255,13	1,45
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	102	62,13	132,90	-	57,86	9,95	2,19	6,04	-	3,44	0,71	1,56	-	1,21	0,18	34,78	278,17	1,46
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	649CP	47,10	118,00	14,30	55,10	8,19	2,18	5,28	-	3,03	0,53	1,11	-	0,75	0,12	42,54	255,69	1,56
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	650	75,70	165,00	17,90	63,20	9,55	2,53	7,56	-	5,09	1,00	2,63	-	1,73	0,30	29,64	352,19	1,46
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144J	58,50	125,00	14,60	55,90	8,72	2,05	5,71	-	3,08	0,49	0,98	-	0,70	0,12	56,61	275,85	1,51
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	GR32	70,80	155,00	18,00	65,10	8,97	2,24	5,51	-	2,77	0,46	0,89	-	0,65	0,10	73,79	330,49	1,42
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	183	64,20	136,00	15,60	58,40	9,00	2,07	5,62	-	3,15	0,49	1,02	-	0,69	0,12	63,03	296,36	1,50
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	348	46,30	105,00	12,40	45,30	7,04	1,78	5,16	-	3,39	0,60	1,43	-	1,14	0,17	27,51	229,71	1,42
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81D	44,14	93,57	-	39,49	6,75	1,63	4,42	-	2,91	0,60	1,40	-	1,16	0,18	25,78	196,25	1,37
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	81F	70,30	135,00	13,60	42,20	6,64	1,68	4,89	-	3,16	0,51	1,50	-	1,19	0,14	40,02	280,81	1,37
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	54	27,90	64,90	8,20	31,00	5,25	1,39	3,80	-	2,84	0,50	1,27	-	1,08	0,16	17,50	148,29	1,45
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	484	66,10	159,00	17,10	54,00	8,69	2,01	5,99	-	3,14	0,51	1,19	-	0,75	0,11	59,70	318,59	1,44
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	106	55,00	13,00	14,90	43,70	7,03	1,66	4,60	-	2,64	0,42	1,03	-	0,65	0,10	57,32	144,73	1,43
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide Itaqui	111	45,50	104,00	12,10	45,60	7,38	1,56	4,55	-	2,71	0,42	0,95	-	0,63	0,09	48,92	225,49	1,52
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144A	53,10	125,00	13,30	40,50	6,34	1,46	4,02	-	2,34	0,36	0,95	-	0,64	0,09	56,20	248,10	1,38
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	365	31,90	77,80	9,64	37,80	6,36	1,55	4,44	-	2,51	0,39	0,83	-	0,66	0,10	32,74	173,98	1,44
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81B	55,10	118,00	11,90	41,10	6,64	1,72	4,88	-	3,23	0,56	1,59	-	1,22	0,18	30,59	246,12	1,35
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	494	39,20	79,40	9,20	33,80	5,21	1,39	3,58	-	2,13	0,33	0,69	-	0,54	0,10	49,18	175,57	1,43
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	649CP	44,30	96,80	10,80	5,86	5,86	1,46	4,08	-	2,09	0,35	0,79	-	0,58	0,08	51,74	173,05	1,47
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	102BA	38,60	83,30	9,64	34,80	5,34	1,40	3,72	-	2,56	0,44	1,08	-	0,85	0,14	30,76	181,87	1,47
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	42	50,08	99,73	-	38,83	6,24	1,45	3,60	-	2,29	0,45	1,08	-	0,87	0,14	38,99	204,76	1,45
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	399	46,50	109,00	11,60	36,60	5,80	1,40	4,21	-	2,44	0,40	0,86	-	0,66	0,10	47,73	219,57	1,43
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	250	43,76	90,39	-	38,39	6,55	1,45	3,97	-	2,26	0,46	0,90	-	0,58	0,09	51,11	188,80	1,44
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144T	45,98	96,55	-	39,84	6,41	1,47	3,72	-	2,40	0,41	0,93	-	0,63	0,10	49,44	198,44	1,35
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	562	46,20	106,00	11,60	33,50	5,31	1,28	3,64	-	2,37	0,44	1,14	-	0,96	0,13	32,60	212,57	1,42
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	100PC	37,50	85,90	9,86	33,10	5,21	1,39	3,56	-	2,12	0,34	0,77	-	0,55	0,08	46,19	180,38	1,47
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	590	88,60	194,00	22,10	80,40	12,20	3,46	14,50	-	14,30	2,89	7,73	-	6,57	1,03	9,14	447,78	1,58
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	388	36,08	75,86	-	30,62	5,19	1,19	3,11	-	1,97	0,36	0,82	-	0,57	0,11	42,88	155,88	1,38
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	557	52,60	114,00	12,40	35,90	5,46	1,33	4,03	-	2,46	0,43	1,21	-	0,89	0,13	40,04	230,84	1,49
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	11	35,80	83,40	8,59	26,40	3,96	1,06	2,70	-	1,58	0,27	0,68	-	0,54	0,09	44,91	165,07	1,46
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	598	38,40	78,40	8,79	32,30	5,10	1,40	3,76	-	2,42	0,44	1,14	-	0,81	0,12	32,11	173,08	1,53
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81A	37,40	91,00	9,64	29,40	4,70	1,07	3,29	-	1,68	0,26	0,65	-	0,44	0,06	57,58	179,59	1,40
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	115DR	54,60	114,00	12,40	47,50	6,96	1,95	5,61	-	3,90	0,69	1,68	-	1,33	0,23	27,81	250,85	1,51
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	81E	6,72	15,70	1,71	5,53	1,52	0,27	1,83	-	2,12	0,37	0,98	-	0,91	0,14	5,00	37,80	1,39

Autor	Corpos ígneos	Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	LaN/YbN	Sum_ETR	ASI
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	356	35,70	71,90	7,83	25,00	3,49	1,12	5,91	-	10,40	2,58	8,98	-	10,10	1,88	2,39	184,89	1,49
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	144	2,50	6,80	-	3,53	1,10	0,12	1,10	-	1,27	0,24	0,68	-	0,69	0,11	2,45	18,14	1,52
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	162A	15,42	31,31	-	1,89	1,89	0,38	1,31	-	0,95	0,20	0,59	-	0,53	0,11	19,71	54,58	1,38
Ferreira (1996)	Complexo Granitóide	162B	13,00	25,40	2,21	0,56	0,56	0,17	0,69	-	0,94	0,24	0,84	-	1,22	0,24	7,22	46,07	1,40
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-93	66,70	122,50	13,27	44,90	5,87	1,00	3,33	0,36	1,45	0,22	0,59	0,08	0,49	0,07	92,21	260,83	1,38
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-35	25,30	54,80	6,20	20,60	3,65	0,39	2,61	0,39	2,07	0,38	1,13	0,16	1,18	0,17	14,52	119,03	1,43
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-112	78,00	159,10	17,88	67,30	11,72	0,38	8,36	1,30	7,46	1,37	4,22	0,66	3,83	0,63	13,80	362,21	1,39
Duffles et al. (2013)	Granito Marins	PD-21	63,70	134,40	15,70	53,50	9,59	0,34	7,81	1,24	6,97	1,34	3,45	0,51	3,37	0,47	12,80	302,39	1,38
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD490E*	80,60	135,00	15,70	56,00	8,68	1,98	7,50	1,22	6,65	1,30	3,20	0,40	1,94	0,26	28,14	320,43	1,53
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD18A	93,31	160,49	18,36	65,02	10,34	2,15	6,03	0,87	3,92	0,62	1,58	-	1,28	0,19	49,38	364,16	1,39
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD419	96,66	178,86	18,21	63,52	10,09	1,97	5,78	0,77	2,94	0,37	0,92	-	0,76	0,11	86,16	380,96	1,58
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD379	68,70	134,00	-	44,00	6,90	1,80	-	0,50	-	-	-	-	0,74	0,11	62,89	256,75	1,38
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD462	59,86	109,24	11,28	39,15	5,98	1,46	3,59	0,47	1,87	0,25	0,81	-	0,61	0,09	66,48	234,66	1,45
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD17C*	89,30	158,00	17,90	60,70	9,46	1,67	6,36	0,83	3,30	0,46	1,04	0,11	0,59	0,08	102,53	349,80	1,60
Godoy et al. (1999)	Mação Granitóide	18	89,97	167,30	-	59,68	10,07	1,77	6,19	-	3,26	-	1,75	-	1,63	0,26	37,39	341,88	1,52
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD481A	89,20	164,00	-	56,00	8,29	1,62	-	0,50	-	-	-	-	1,00	0,12	60,43	320,73	1,40
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD438	203,85	143,91	39,68	177,04	33,64	8,52	43,47	6,92	39,17	9,75	25,67	-	17,19	2,52	8,03	751,33	1,39
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD134	108,51	174,47	18,21	56,80	7,08	1,01	3,60	0,50	2,25	0,33	0,96	-	0,79	0,12	93,05	374,63	1,44
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD410	81,20	140,00	15,30	50,90	6,47	1,42	3,64	0,36	1,44	0,24	0,74	0,12	0,83	0,11	66,27	302,77	1,52
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD474B	64,86	126,28	13,66	48,29	8,32	1,40	5,11	0,83	4,03	0,70	1,98	-	1,62	0,24	27,12	277,32	1,38
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD420	79,08	141,45	14,25	48,86	6,71	1,21	3,48	0,40	1,50	0,17	0,62	-	0,41	0,07	130,66	298,21	1,45
Godoy et al. (1999)	Mação Granitóide	23	99,82	163,20	-	56,71	7,86	1,47	4,47	-	2,09	-	1,00	-	0,78	0,11	86,69	337,51	1,34
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD240C*	60,72	109,13	12,43	44,00	8,08	1,55	5,62	0,92	4,29	0,69	1,58	-	0,97	0,14	42,41	250,12	1,51
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD1229	89,35	149,54	14,96	48,84	6,39	1,39	3,62	0,47	2,04	0,31	0,93	-	0,73	0,12	82,91	318,69	1,42
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD463	87,80	172,00	-	57,00	9,73	1,19	-	0,60	-	-	-	-	0,59	0,05	100,81	328,96	1,44
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD414	95,90	141,27	15,96	51,57	6,34	1,17	3,07	0,36	1,45	0,16	0,51	-	0,43	0,07	151,08	318,26	1,49
Godoy et al. (1999)	Mação Granitóide	21	126,50	195,30	-	58,88	6,60	1,17	2,88	-	0,79	-	0,40	-	0,29	0,05	295,49	392,86	1,43
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD406	73,70	92,40	13,90	57,00	9,69	3,11	11,80	1,59	8,73	1,84	5,03	0,62	2,99	0,45	16,70	282,85	1,44
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD421B	54,54	90,22	9,41	30,61	3,93	0,96	2,13	0,27	1,14	0,14	0,44	-	0,37	0,06	99,86	194,22	1,45
Leite et al. (2006)	Mação Granitóide	PD439	22,50	38,93	4,21	14,19	2,25	0,77	1,59	0,22	1,09	0,17	0,47	-	0,41	0,07	37,18	86,87	1,48
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD319	68,17	132,64	14,76	56,07	11,75	1,84	9,74	1,53	8,91	1,73	4,57	0,67	4,10	0,63	11,26	317,11	1,29
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD311	72,60	141,00	14,60	52,90	9,29	1,10	7,68	1,22	6,68	1,17	3,49	0,59	4,10	0,58	12,00	317,00	1,36
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD193	66,73	136,35	14,54	50,27	9,39	0,79	6,97	1,34	7,54	1,60	4,45	-	4,25	0,63	10,64	304,85	1,37
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD125	49,03	101,72	11,63	42,74	8,73	1,01	6,84	1,28	7,24	1,53	4,28	-	3,47	-	9,57	239,50	1,42
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD304	71,70	139,00	14,70	53,20	9,17	1,15	7,75	1,21	6,39	1,16	3,62	0,61	4,26	-	11,40	313,92	1,36
Leite et al. (2007)	Mação Granitóide	PD1926	73,30	144,00	14,60	50,90	9,08	0,87	7,43	1,18	6,58	1,26	3,80	0,69	4,90	0,70	10,13	319,29	1,37
Ragatky (1997)	Mação Nazaré Paulista	ct-14a	31,60	57,00	5,07	18,80	3,30	1,02	1,80	0,20	0,60	0,09	0,10	0,04	0,09	0,03	237,85	119,74	1,54
Ragatky (1997)	Mação Nazaré Paulista	np-32	42,30	53,90	5,51	20,60	3,40	1,31	3,70	0,60	3,60	0,70	2,00	0,25	1,30	0,23	22,04	139,40	1,45
Ragatky (1997)	Mação Nazaré Paulista	1-a	7,00	12,50	1,14	4,30	1,00	0,43	1,00	0,20	0,90	0,10	0,20	0,04	0,09	0,03	52,69	28,93	1,68
Ragatky (1997)	Mação Nazaré Paulista	1-b	21,60	43,10	4,17	16,80	4,10	0,52	3,00	0,40	1,60	0,30	0,60	0,09	0,50	0,08	29,26	96,86	1,61
Ragatky (1997)	Mação Nazaré Paulista	1-d	9,50	15,50	1,19	4,20	0,80	0,85	0,70	0,09	0,09	0,09	0,20	0,04	0,10	0,03	64,35	33,38	1,46
Janasi (1993)	Mação Sienítico	CA974a	79,60	189,10	-	106,60	16,87	3,79	9,83	-	4,90	0,92	2,14	-	1,08	0,14	49,93	414,97	0,98
Janasi (1993)	Mação Sienítico	CA396b	102,80	232,30	-	114,80	18,12	4,06	9,92	-	5,58	1,04	2,41	-	1,61	0,27	43,25	492,91	1,13
Janasi (1993)	Mação Sienítico	CA881	104,10	250,80	-	122,60	19,72	4,39	11,12	-	6,09	1,14	2,71	-	1,84	0,24	38,33	524,75	0,98
Janasi (1993)	Mação Sienítico	CA28b	96,98	215,10	-	102,90	16,27	3,48	9,18	-	5,41	1,04	2,60	-	1,98	0,27	33,18	455,21	0,99
Janasi (1993)	Mação Sienítico	CA474b	83,31	184,50	-	80,66	12,60	2,72	7,10	-	4,08	0,75	1,70	-	1,02	0,14	55,33	378,58	1,21
Carvalho et al. (2014)	Mação Sienítico Pedra	PB-30	192,00	423,00	57,50	229,00	36,10	8,92	21,80	2,55	8,50	1,21	2,94	-	1,79	0,23	72,66	985,54	0,67
Carvalho et al. (2014)	Mação Sienítico Pedra	PB-181A	217,70	437,90	45,30	178,00	28,90	7,18	15,45	1,62	7,01	1,20	2,67	-	2,19	0,31	67,34	945,43	0,82

Autor	Corpos Ígneos	Amostra	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	LaN/YbN	Sum_ETR	ASI
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-92A	220,70	446,20	59,30	239,00	42,40	10,60	24,85	3,01	12,32	1,72	3,91	-	2,35	0,31	63,62	1066,67	0,81
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-185A	186,60	230,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	#DIV/0!	417,00	0,88
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-92B	285,30	536,80	72,50	222,90	36,20	9,00	18,17	1,96	7,86	1,21	2,54	-	1,77	-	109,19	1196,21	0,76
Carvalho e Janasi (2013)	Maciço Sienítico Pedra	PB47B	285,00	537,00	72,00	223,00	36,00	9,00	18,20	2,00	7,90	1,20	2,50	0,30	1,80	0,24	107,26	1196,14	0,76
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB174A	171,70	248,10	-	151,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	#DIV/0!	571,50	0,79
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-8A	165,40	388,50	-	188,70	31,40	6,28	15,70	0,00	8,06	1,42	2,86	-	1,74	0,31	64,39	810,37	0,82
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-09	95,60	186,70	25,00	103,60	18,70	5,21	11,74	1,45	6,29	0,97	2,28	-	1,57	0,23	41,25	459,34	0,99
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-22	103,00	210,00	-	110,00	16,60	4,57	-	1,30	-	-	-	-	1,51	0,20	46,21	447,18	0,94
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-2	163,00	327,00	-	161,00	24,40	5,91	-	-	-	-	-	-	1,39	-	79,44	682,70	0,85
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-229	227,00	395,20	47,60	189,60	31,40	8,11	19,92	2,06	8,94	1,32	3,40	-	2,09	0,29	73,58	936,93	0,88
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-148	387,00	650,80	84,10	247,40	35,80	8,42	16,76	1,82	7,55	1,23	2,77	-	2,00	0,28	131,08	1445,93	0,97
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-142	189,40	312,20	38,10	156,20	25,90	6,39	16,18	1,69	7,43	1,27	2,91	-	2,25	0,31	57,02	760,23	1,02
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-185B	201,80	449,40	60,00	198,30	33,20	8,02	15,64	1,78	7,28	1,16	2,34	-	1,59	0,20	85,98	980,71	0,92
Carvalho e Janasi (2013)	Maciço Sienítico Pedra	PB5A	158,00	308,00	38,00	152,00	26,00	7,10	16,70	1,70	7,70	1,20	3,00	0,32	1,90	0,29	56,33	721,91	0,96
Carvalho et al. (2014)	Maciço Sienítico Pedra	PB-186B2	10,90	44,60	5,20	22,50	5,10	1,18	4,12	0,66	3,58	0,71	1,76	-	1,46	0,17	5,06	101,94	1,28
Janasi et al. (2009)	Pluton Atibaia	A-149	181,60	286,90	-	149,60	21,64	2,37	13,11	-	10,57	2,11	5,68	-	5,15	0,69	23,90	679,41	1,33
Janasi et al. (2009)	Pluton Atibaia	A-42	151,40	327,80	-	117,00	17,72	1,44	10,57	-	8,34	1,62	4,14	-	3,34	0,45	30,73	643,81	1,31
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-20A	59,80	131,00	-	63,00	11,00	2,96	7,67	-	5,82	1,00	2,82	-	2,18	0,37	18,58	287,62	1,20
Janasi et al. (2009)	Pluton Piracaia	PI-75	69,00	141,00	17,10	63,70	10,20	2,68	7,45	0,99	5,54	1,12	2,96	0,41	2,77	0,40	16,87	325,32	1,31
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-1A	75,50	163,00	-	72,30	11,10	3,37	8,56	-	6,32	1,10	2,94	-	2,67	0,42	19,16	347,28	1,37
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-9A	51,50	117,00	-	57,40	9,22	2,61	13,60	1,04	5,85	1,03	2,96	-	2,46	0,40	14,18	265,07	1,33
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-14A	49,80	117,00	-	63,50	10,90	2,84	6,95	1,31	4,96	0,90	2,32	-	1,94	0,31	17,39	262,73	1,26
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-8A	75,60	173,00	-	82,50	13,40	3,46	29,60	1,31	6,84	1,25	3,38	-	3,00	0,49	17,07	393,83	1,40
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-16A	84,50	173,00	-	77,50	11,80	3,28	24,00	-	6,93	1,32	3,08	-	2,53	0,38	22,63	388,32	1,35
Janasi et al. (2009)	Pluton Piracaia	PI-358	57,10	112,00	13,00	47,40	6,70	2,49	6,16	0,80	4,44	0,94	2,60	0,40	2,59	0,40	14,93	257,02	1,29
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-18A	45,40	93,10	-	39,80	7,37	3,14	6,16	-	4,33	0,74	1,77	-	1,57	0,24	19,59	203,62	1,39
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-26A	67,00	141,00	-	61,00	9,18	2,22	6,79	-	5,95	1,18	3,12	-	2,74	0,46	16,56	300,64	1,35
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-19A	46,30	95,60	-	44,30	7,37	3,49	5,97	-	4,59	0,81	2,22	-	1,81	0,34	17,33	212,80	1,36
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-11A	127,00	250,00	-	91,10	13,20	3,53	10,00	-	8,23	11,52	4,00	-	3,54	0,56	24,30	522,68	1,40
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-27A	89,00	185,00	-	77,60	11,20	2,26	7,50	-	5,43	1,05	3,04	-	3,20	0,56	18,84	385,84	1,36
Ragatky (1997)	Pluton Piracaia	1-c	66,60	138,00	13,41	55,50	11,80	1,50	11,40	1,50	6,30	1,00	2,90	0,38	2,00	0,32	22,56	312,61	1,81
Janasi et al. (2009)	Pluton Piracaia	PI-270	92,60	194,00	21,30	71,90	11,60	1,70	9,36	1,31	7,38	1,54	4,18	0,61	4,01	0,62	15,64	422,11	1,28
Ragatky (1997)	Pluton Piracaia	2	19,70	39,00	3,57	14,70	3,10	1,11	2,90	0,40	1,60	0,30	1,00	0,16	0,90	0,17	14,83	88,61	1,77
Ragatky (1997)	Pluton Piracaia	3	55,30	107,20	9,42	37,80	7,10	1,62	6,40	0,70	2,70	0,40	1,30	0,16	0,80	0,13	46,83	231,03	1,69
Wernick et al. (1997)	Pluton Piracaia	PIR-21A	173,00	283,00	-	83,30	8,31	1,16	4,62	-	3,76	0,74	2,06	-	2,00	0,35	58,60	562,30	1,43
Santoro (1998)	Suite Granítica Serra	TR-9	66,00	155,00	15,70	51,00	7,80	1,70	5,00	0,90	4,90	0,90	2,40	0,30	1,60	0,23	27,94	313,43	1,50
Santoro (1998)	Suite Granítica Serra	TR-4	63,00	126,00	13,20	49,00	8,10	1,51	5,70	0,90	4,60	0,90	2,60	0,40	2,30	0,33	18,56	278,54	1,41
Santoro (1998)	Suite Granítica Serra	TR-34C	95,00	181,00	20,10	71,00	12,00	2,25	7,60	1,20	5,70	1,00	2,90	0,39	2,20	0,32	29,25	402,66	1,36
Santoro (1998)	Suite Granítica Serra	TR-359	56,00	106,00	10,30	35,00	5,20	0,81	2,50	0,30	1,40	0,20	0,60	0,06	0,30	0,05	126,45	218,72	1,40
Santoro (1998)	Suite Granítica Serra	PD-76	72,00	141,00	14,60	51,00	8,40	0,87	5,00	0,70	3,10	0,40	1,00	0,10	0,50	0,06	97,55	298,73	1,53