



## GEOQUÍMICA DOS ETR NO PERFIL LATERÍTICO DA SERRA DO MADEIRA - MINA DO PITINGA, AM

A.M.C. Horbe<sup>1</sup> & M.L. da Costa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Geociências - Universidade do Amazonas, Av. Gal. Rodrigo O.J. Ramos, 3.000, CEP 69077-000, Manaus, AM

<sup>2</sup>Centro de Geociências - Universidade Federal do Pará, Caixa Postal 1.611, CEP 66075-110, Belém, PA

Recebido em 03/96; aprovado para publicação em 11/97

### ABSTRACT

*The Pitinga Mine lateritic profile REE shows that these elements are partially leached, indicating its association with unstable minerals and concentrated on not affected or new-formed minerals during the weathering. The unstable minerals are bastnaesite, pyrochlore, fluorcerite and maybe churchite, while cassiterite, zircon, xenotime and thorite are the main minerals which are not affected by the lateritization. The positive Ce anomalies in the lateritic profile still suggest the presence of cerianite. The great mineralogical variety is responsible for the irregular pattern in the distribution of REE in the profile.*

### RESUMO

*No estudo dos ETR, no perfil laterítico da mina do Pitinga (AM), observou-se que esses elementos apresentam-se tanto lixiviados, indicando relação com minerais primários instáveis, como concentrados, em consequência de sua associação com minerais estáveis e/ou neoformados durante esse processo. Os minerais primários instáveis são pirocloro, fluorcerita, bastnaesita e, talvez, churchita, enquanto zircão, xenotima e torita são os principais minerais estáveis (resistatos) portadores de ETR. A presença de anomalia positiva de Ce ao longo do perfil laterítico sugere, ainda, a presença de cerianita. Essa diversificação mineralógica é a responsável pelo padrão irregular na distribuição dos ETR no perfil laterítico.*

## INTRODUÇÃO

A Mina do Pitinga localiza-se no estado do Amazonas, a 250 km ao norte da cidade de Manaus (Fig. 1), constituindo a maior província estanífera do Brasil. O estanho é extraído através da exploração de jazidas lateríticas e aluvionares, cuja área de ocorrência se estende por aproximadamente 500 km<sup>2</sup>.

O estanho ocorre sob forma de cassiterita, associado ao zircão, no minério aluvionar, e zircão, columbita, pirocloro, torita e xenotima, no minério laterítico e primário. Neste último, tem-se, ainda, criolita (Horbe *et al.*, 1991). No miné-

rio primário, a criolita ocorre tanto na forma de veios como disseminada, enquanto os demais minerais pesados ocorrem, exclusivamente, na forma disseminada, sendo economicamente explotáveis (Teixeira *et al.*, 1992).

Geologicamente, a região é constituída por cinco corpos graníticos (Fig. 2), sendo que somente dois, o Granito Água Boa e o Granito Madeira, estão mineralizados em estanho. Sobre o granito Água Boa, são conhecidos, até o momento, greisens mineralizados e jazidas aluvionares. Sobre o granito Madeira, tem-se as jazidas primária e laterítica, sendo, esta última, a fonte para os aluviões

mineralizados circunvizinhos (Daoud & Antonieto, 1985; Horbe *et al.*, 1991).

No granito Madeira, a fácies albita-granito está mineralizada em F, Sn, Zr, Nb, Y e ETR (Horbe *et al.*, 1991). Todos, à exceção do F, foram reconcentrados durante os processos lateríticos do Terciário e Quaternário (Horbe, 1991).

Um dos aspectos peculiares das jazidas de cassiterita do Pitinga, em especial a laterítica da Serra do Madeira, é a concentração relativamente elevada de terras raras pesadas, tanto na rocha primária (albita-granito) como em quase toda a extensão do perfil laterítico. Os resultados mine-

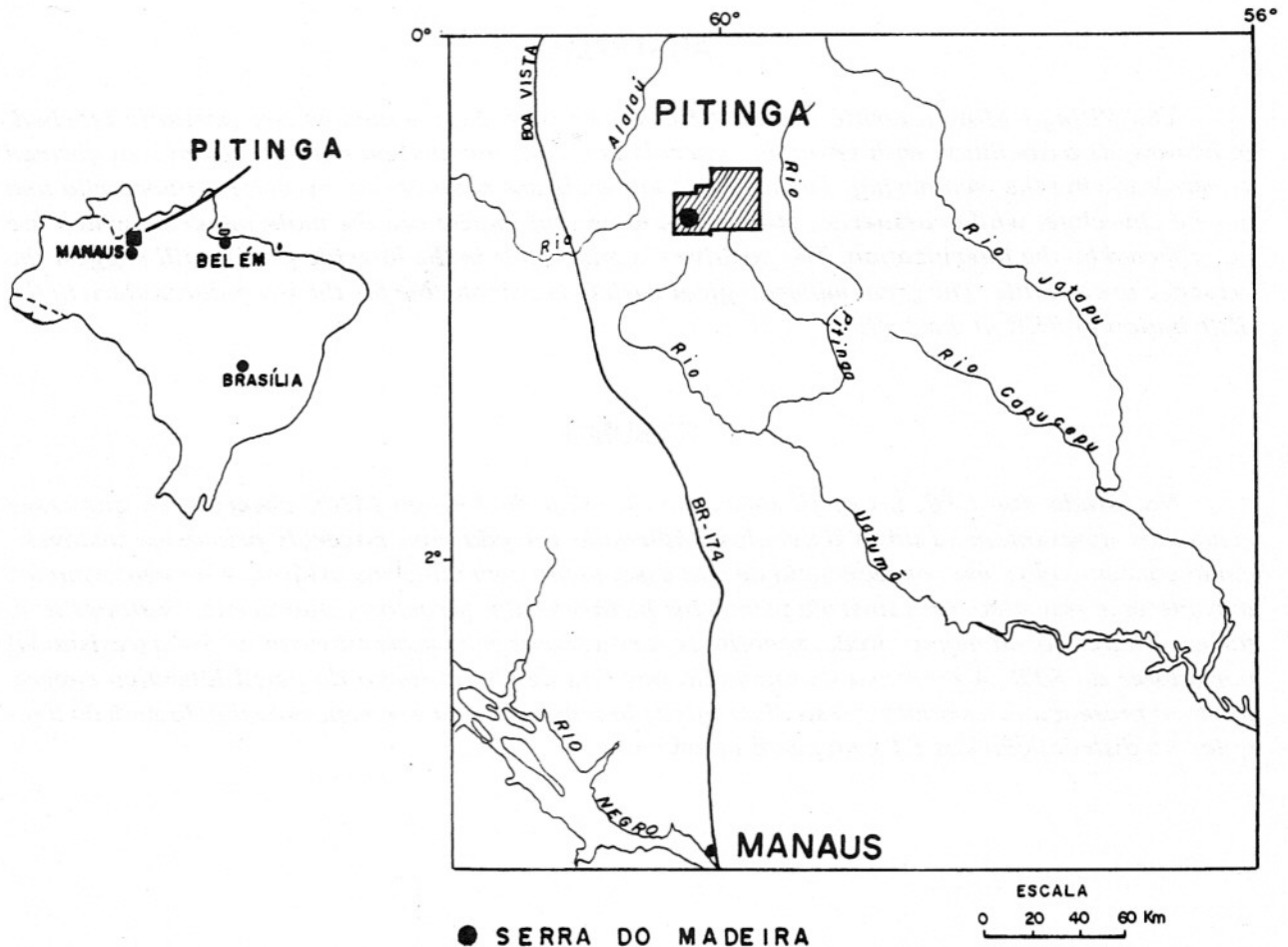


Figura 1 - Localização da Província Estanífera do Pitinga.

ralógicos e químicos parciais mostravam que a distribuição desses elementos era complexa, requerendo uma investigação detalhada para a caracterização dos minerais primários ou secundários portadores de terras raras, bem como sobre sua distribuição ao longo do perfil laterítico. O presente trabalho apresenta os resultados obtidos dentro desses objetivos.

## COMPORTAMENTO DOS ETR NOS LATÉRITOS

A pesquisa de ETR em ambiente supergênico intensificou-se a partir da década de 80, após constatar-se que os mesmos eram móveis nesse ambiente e que, localmente, poderiam ser imobilizados.

Para Steinberg & Courtois (1976) e Bonnot-Courtois (1981), os ETR não são fracionados durante o intemperismo, mantendo os mesmos teores da rocha-mãe. Entretanto, para vários pesquisadores, em trabalhos posteriores, os ETR são fracionados durante o intemperismo, com tendência a maior lixiviação dos ETRP em relação aos ETRL (Nesbit, 1979 e Trescases *et al.*, 1986) ou o contrário, isto é, lixiviação mais intensa dos ETRL em relação aos ETRP (Kronberg, 1987; Schorin & Puchelt, 1987; Oliveira & Silva, 1990; Costa *et al.*, 1991 e Boulangé & Colin, 1994), estando ambos os comportamentos relacionados, provavelmente, à cristaloquímica do mineral portador tanto no ambiente primário quanto no secundário, à sua estabilidade e à natureza da rocha-mãe (Costa *et al.*, 1991).

De modo geral, há tendência de enriquecimento em Ce no perfil laterítico, formando anomalias positivas nas cur-

vas normalizadas aos condritos (Sígolo *et al.*, 1987; Formoso *et al.*, 1989; Braun *et al.*, 1990; Oliveira & Silva, 1990 e Boulangé & Colin, 1994). Braun *et al.* (1990) atribuem a anomalia positiva de Ce à presença de cerianita ( $CeO_2$ ), enquanto Correa & Costa (1995) sugerem que a romanechita ( $(Ba,Mn_9)_{16}(OH_4)$ ), além da cerianita, também é responsável pelas anomalias positivas em Ce. Para Rankin & Childs (1976), Formoso *et al.* (1989) e Oliveira & Silva (1990), as anomalias positivas de Ce estariam relacionadas à presença de concreções ferro-manganesíferas ou a gel de alumínio e/ou ferro (Schorin & Puchelt, 1987). Para Dani *et al.* (1989), a goethita também atuaria como uma fase capturadora de ETR. Formoso *et al.* (1989) concluem, ainda, que as anomalias de Ce não são universais na lateritização. De modo geral, parece haver uma diminuição dessa anomalia no solo em relação ao restante do perfil (Schorin & Puchelt, 1987; Braun *et al.*, 1990 e Angélica & Costa, 1991). A anomalia em Ce, assim como a de Eu, seria consequência do poder de oxidação desses dois elementos, que passam de +2 para +3 (Henderson, 1984; Brookins, 1989).

Marker & Oliveira (1990) observaram que o enriquecimento em ETR está relacionado ao clima. Em condições de intensa drenagem (clima mais úmido), os ETR tendem a se concentrar no saprólito, enquanto, em condições mais secas (clima mais árido), concentram-se nas concreções ferruginosas.

Costa & Costa (1987) e Lemos & Costa (1987) observaram, em perfis lateríticos ricos em fosfatos, a tendência dos

ETR de se concentrarem nos minerais do grupo da crandalita e em soluções sólidas crandalita-goyazita e crandalita-florencita, no topo dos perfis lateríticos.

O ambiente laterítico, portanto, tem capacidade, segundo os dados da literatura, de redistribuir, concentrar e/ou diluir os teores dos ETR. O comportamento diferencial depende de diversas variáveis, onde a(s) fase(s) mineral(is) exerce(m) o controle principal. Portanto, o comportamento geoquímico dos ETR em perfis lateríticos pode ser um reflexo da sua distribuição em um amplo espectro mineralógico e, a exemplo da Serra do Madeira, poderá elucidar parte desse comportamento.

## OS LATÉRITOS DA SERRA DO MADEIRA NO PITINGA

A Serra do Madeira, denominação local do platô onde ocorre o minério laterítico, tem uma área aproximada de 2 km<sup>2</sup> (Fig. 2), com forma alongada em direção geral N45°E e desnível máximo, em relação à drenagem circunvizinha, de 150 m. Por correlação com outros perfis da região Amazônica, os perfis do Pitinga seriam de idade Terciária (Horbe, 1991).

O clima atual da região do Pitinga é equatorial úmido, quente e chuvoso com precipitações de 2000 mm/ano e temperatura média anual de 26°C. A cobertura vegetal é a floresta tropical.

O perfil laterítico é maturo, segundo a classificação de Costa (1991), com espessura média de 20 m, truncado por processos de intemperismo físico e químico posteriores à sua formação. Esse truncamento provocou o desmantelamento

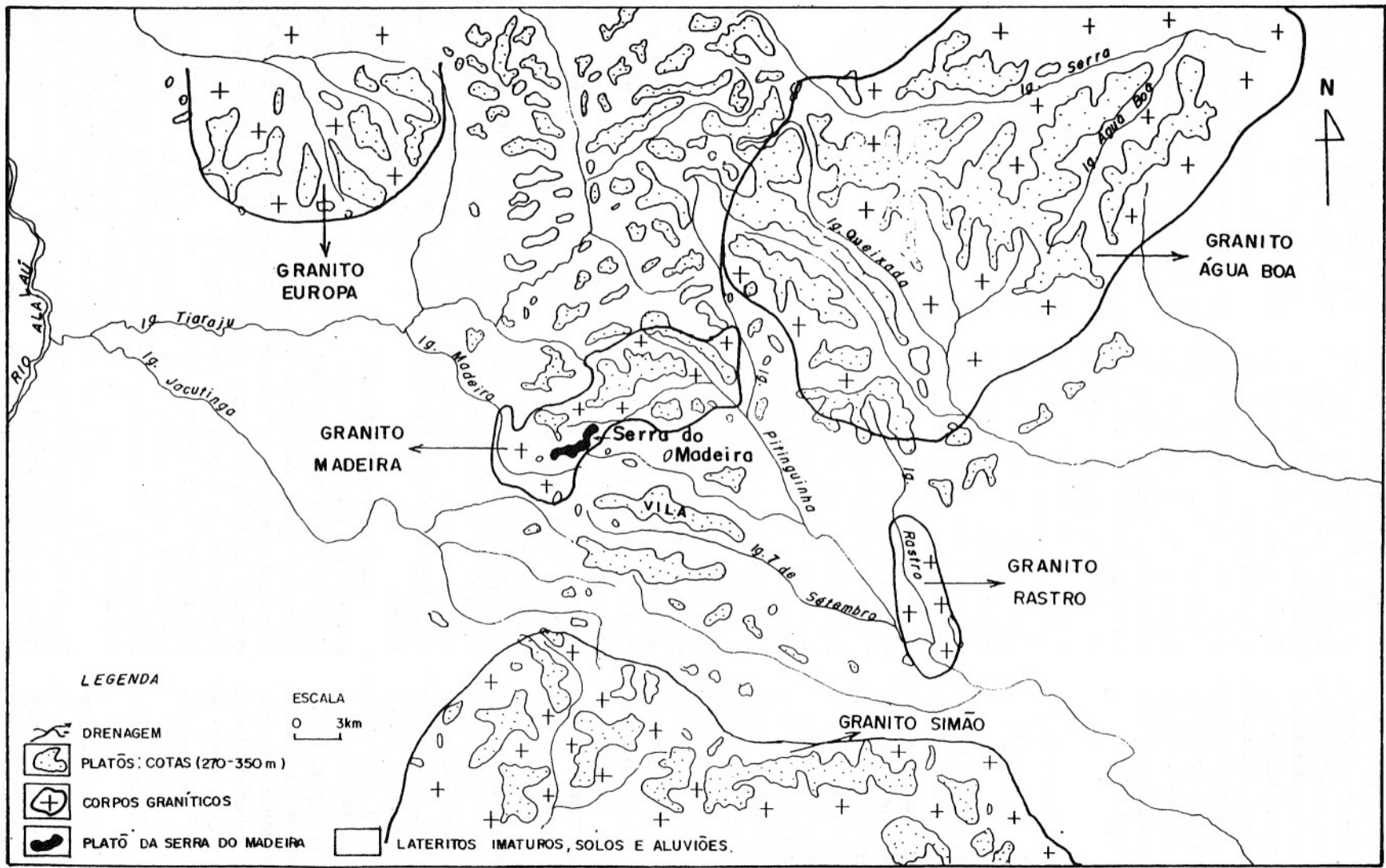


Figura 2 - Distribuição geográfica dos platôs e morros esculpidos sobre os lateritos maduros na região do Pitinga.

da crosta ferruginosa, que está totalmente ausente no perfil, e de parte do horizonte aluminoso, representado por lentes, fora da área mineralizada. Restos desses dois horizontes constituem o horizonte concrecionário que ocorre ao longo da crista da Serra do Madeira, estando recoberto pelo horizonte de latossolo. Esse desmantelamento do topo do perfil, também, levou à formação do horizonte coluvionar restrito às encostas do platô.

Dos perfis estudados, quatro localizam-se ao longo da crista da Serra do Madeira, sendo constituídos dos seguintes horizontes, do topo para a base: latossolo, concrecionário, argiloso e saprolítico. Os demais perfis localizam-se na encosta e na base do platô, apresentando os horizontes coluvionar, argiloso e saprolítico.

Dos seis horizontes identificados, o saprolítico é o mais espesso, em média 15 m, podendo alcançar 41 m na encosta sul; o argiloso varia de 2 a 5 m de espessura; colúvio e latossolo têm poucos centímetros de espessura, exceto na base da en-

costa sul, onde a colúvio alcança 8,5 m. Os perfis desenvolveram-se sobre rocha granítica do tipo albita-granito, mineralizados a F (criolita e fluorita), Sn (cassiterita), Zr (zircão), Nb (columbita, pirocloro e samarskita), Y (xenotima), Th (torita) e ETR (zircão, xenotima, pirocloro e torita).

### AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos através da amostragem pontual de material, de metro em metro, em 17 poços, num total de 220 amostras. Parte do material coletado foi peneirado, a úmido, nas seguintes malhas (em milímetros): >2; 2-1,41; 1,41-1; 1-0,71; 0,71-0,5; 0,5-0,35; 0,35-0,25; 0,25-0,177; 0,177-0,125; 0,125-0,088; 0,088-0,062 e <0,062, gerando 2640 novas amostras. Com os dados granulométricos obtidos, foram confeccionados gráficos com curvas acumulativas, em escala normal, que auxiliaram a selecionar as frações e os intervalos mais repre-

sentativos para posterior análise química. Os intervalos selecionados foram: 1=2-1,41 mm; 2=1-0,7 mm; 3=0,25-0,177 mm e 4=<0,062 mm.

Assim, foram selecionadas, respectivamente, 92 e 144 amostras para análises mineralógica e química, além de 36 amostras para a obtenção das características óticas dos minerais pesados. Da rocha-mãe, foram selecionadas 12 amostras. Os ETR foram analisados por espectrometria de plasma (ICP).

As análises mineralógicas e as características óticas foram obtidas através de difração de raio x e microscópio ótico petrográfico.

### RESULTADOS

#### Conteúdo de ETR na rocha-mãe

O albita granito, a rocha-mãe do perfil da Serra do Madeira, apresenta teores médios de 303 ppm para os ETRL e de 327 ppm para os ETRP (Tabela 1). Esses teores são

**Tabela 1** - Concentração média dos elementos terras raras segundo os horizontes no perfil da Serra do Madeira (em ppm).

Elemento	Latossolo	Colúvio	Argiloso	Saprolítico	Rocha-mãe
La	18.10	17.10	14.20	18.90	44.90
Ce	197.60	136.50	98.10	70.10	144.40
Nd	14.70	13.90	10.70	18.40	78.60
Sm	7.10	5.10	3.90	6.50	34.00
Eu	0.50	0.30	0.20	0.30	1.30
ΣETRL	238	173	127	114	303
Gd	15.50	8.60	6.00	8.50	36.50
Dy	117.00	37.90	23.50	21.10	103.40
Ho	33.70	10.70	6.60	5.70	21.70
Er	152.50	47.40	30.40	23.70	71.70
Yb	270.70	87.30	63.70	44.80	84.10
Lu	31.30	11.50	7.60	5.60	9.30
ΣETRP	620	203	138	109	327
ΣETR	859	376	265	224	630

muito elevados, quando comparados com a média crustal (ETRL=125 ppm e ETRP=15 ppm), principalmente os ETRP (aproximadamente 22 vezes superior à média crustal), mas comparáveis a granitos albitizados (Bowden & Whitley, 1974).

### Conteúdo de ETR no perfil laterítico

Os teores absolutos dos ETR no horizonte saprolítico, imediatamente acima da rocha-mãe, diminuem acentuadamente, em média 67%, tanto para os ETRL (114 ppm) como para os ETRP (109 ppm) (Tabela 1). Individualmente, os elementos que apresentam maior diminuição de teor são Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho e Er, com destaque para Sm e Dy.

No horizonte argiloso, o teor dos ETRL e ETRP, respectivamente 127 ppm e 137 ppm, equivalem-se ao do horizonte saprolítico, em média, ligeiramente mais elevados. Quando observadas individualmente, as concentrações dos ETRL, à exceção do Ce, estão em nível inferior às do saprolítico (Tabela 1), enquanto os demais (Ce, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) são mais elevados, compensando o total geral. Os teores de Yb e Lu aproximam-se aos da rocha-mãe, mostrando uma reconcentração acentuada dos ETRP.

Nos demais horizontes, excluindo o concrecionário, cuja amostragem não foi representativa, constata-se um aumento significativo no conteúdo dos ETR (Tabela 1), tanto dos leves como dos pesados, respectivamente 173 ppm e 203 ppm, 238 ppm e 621 ppm, na colúvio e no latossolo. O aumento se dá de forma marcante nos ETRP, que, no latossolo, atingem o seu máximo (620,5 ppm), pratica-

mente o dobro da rocha-mãe ou quase seis vezes a concentração dos ETRP no saprolítico. Er, Yb e Lu são os elementos que apresentam teores mais elevados em relação à rocha-mãe. Quanto aos ETRL, embora tenha havido aumento em relação ao saprolítico, mostram decréscimo em relação à rocha-mãe, exceto para o Ce, que experimentou aumento muito acentuado da rocha-mãe para o latossolo. Entre os ETRP, a tendência de aumento dos teores em direção ao Lu intensifica-se.

### Fatores de concentração

A Figura 3 mostra a normalização dos teores dos ETR nos horizontes, segundo a rocha-mãe (albita-granito). Com relação à rocha-mãe, observa-se que todos os ETR sofreram acentuada diminuição de teores no horizonte saprolítico, mais evidente do Nd para o Dy, sendo que Lu e Ce são os que têm menor decréscimo (Fig. 3). Nesse horizonte, o Ce e do Dy ao Lu encontram-se

em fatores >1 em relação à rocha-mãe, enquanto o La e do Nd ao Gd estão em fator <1 (Fig. 3), mas superior ao do nível saprolítico (Fig. 3). Na colúvio, as curvas mostram padrões subparalelos aos dos horizontes saprolítico e argiloso, porém indicando menor diminuição de teores; ali, Yb e Lu ultrapassam a rocha-mãe, enquanto o Ce e do Dy ao Lu fazem-no no latossolo (Fig. 3). Estão, assim, no latossolo, os maiores fatores de concentração dos ETR, manifestados tão somente nos ETRP e no Ce.

Todas as curvas mostram que, após a drástica lixiviação dos elementos da rocha-mãe para o saprolítico, há um relativo aumento contínuo dos teores dos ETR, do Eu ao Lu. Entre os ETRL, apenas o Ce experimenta aumento contínuo de teor. A configuração similar entre as curvas mostra que elas guardam forte afinidade entre si, o que configura uma única herança para o perfil. Ou seja, a partir do saprolítico, observa-se um grande acúmulo dos ETR

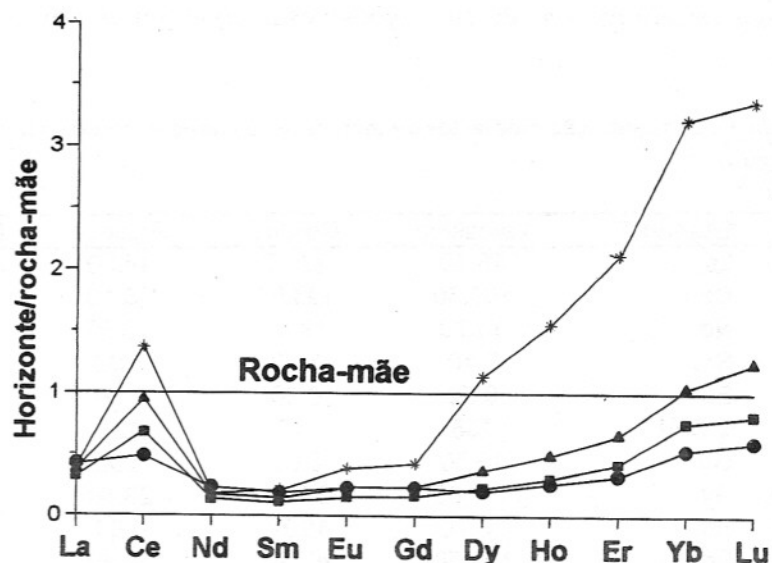


Figura 3 - Normalização dos ETR nos horizontes em relação à rocha-mãe (● = Horizonte saprolítico; ■ = Horizonte argiloso; ▲ = Horizonte colúvio; \* = Horizonte de latossolo).

em relação à rocha-mãe, sendo esse acréscimo muito mais acentuado entre os ETRP e o Ce.

**Curvas normalizadas aos condritos**

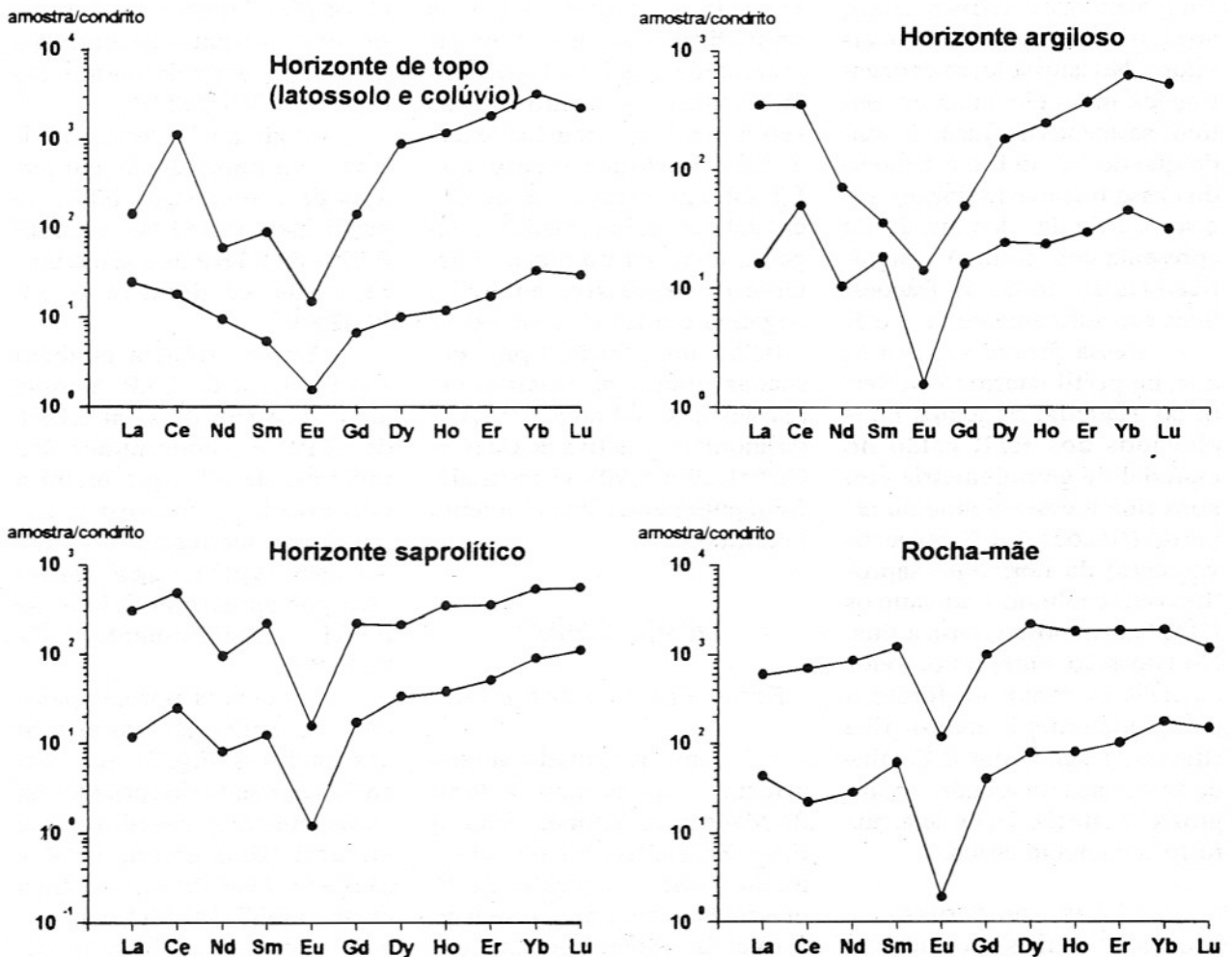
As concentrações dos ETR nos perfis lateríticos também foram normalizadas aos condritos, conforme mostra a Figura 4. Em termos gerais, os padrões das curvas normalizadas de cada horizonte são também semelhantes entre si. Todas apresentam forte anomalia negativa de Eu e expressiva anomalia positiva em Ce. A anomalia em Eu é da mesma natureza e grandeza que a da

rocha-mãe, o que mostra que não foi afetada pela lateritização sendo, portanto, herdada, enquanto a do Ce não foi encontrada na rocha-mãe, sendo, portanto, neoformada. O padrão das curvas do saprólito é praticamente o mesmo da rocha-mãe, com exceção da anomalia em Ce. Já o padrão do horizonte argiloso diverge parcialmente dos horizontes sotopostos, devido ao acentuado enriquecimento em ETRP, como já detectado anteriormente, além de um espalhamento muito menor entre as curvas. Sua anomalia de Ce é mais forte. O padrão para os horizontes de colúvio, concrecionário e latossolo, no

topo do perfil, está mais próximo do horizonte argiloso, apenas com maior enriquecimento em ETRP. Essas características das curvas normalizadas aos condritos indicam que os diversos horizontes guardam forte afinidade geoquímica, tanto entre si como em relação à rocha-mãe, em termos de elementos terras raras.

**Controle granulométrico**

A análise granulométrica mostrou que há predominância do material fino em quase todo o perfil, exceto no concrecionário e latossolo, onde a fração >2 mm pode representar até 70% do



**Figura 4 -** Intervalo de variação dos ETR normalizados, segundo os condritos nos horizontes do perfil da Serra do Madeira.

material desses horizontes.

As concentrações médias dos ETR nas quatro frações analisadas, 1 (2-1,41 mm), 2 (1-0,71 mm), 3 (0,25-0,177 mm) e 4 (<0,062 mm), ao longo de todos os perfis estudados, conforme cada horizonte, estão representadas na Figura 5. As concentrações mais elevadas no saprólito ocorrem na fração 4, para o La, Ce e Eu e na fração 3, do Sm ao Lu. No horizonte argiloso, observa-se igual quadro do saprólito, com exceção do Eu que tem maior concentração na fração 3 e Yb, na fração 2. Na colúvio, a distribuição das maiores concentrações se dá na fração 4 para La, Ce e Nd e na fração 3 do Sm ao Lu, equivalendo, em termos gerais, aos horizontes saprolítico e argiloso. No latossolo, as concentrações mais elevadas encontram-se apenas na fração 3, sendo que do Nd ao Lu, o conteúdo dessa fração é maior do que a somatória das demais. Já Ce apresenta concentrações significativas em todas as frações, mais especificamente na 1 e 3.

Dessa forma, verifica-se que, no perfil laterítico da Serra do Madeira, os teores mais elevados dos ETR estão no material de granulometria arenosa fina a essencialmente argilosa (frações 3 e 4, respectivamente) do horizonte saprolítico até a colúvio, enquanto os ETRP na arenosa grossa a fina. No latossolo, entretanto, todos os ETR mostram preferência pela granulometria arenosa fina (fração 3), sendo que o Ce ainda se destaca na arenosa muito grosseira (fração 1), ou seja, nos restos concrecionários.

#### Padrões das curvas normalizadas segundo as frações granulométricas

As curvas normalizadas

aos condritos para cada fração são apresentadas na Figura 6. Em termos gerais, o padrão das curvas é semelhante para cada fração, apresentando forte anomalia positiva em Ce e negativa em Eu, o que as torna equivalentes ao padrão das curvas para rocha total da Figura 4. Constata-se, entretanto, que as curvas para as frações 2 e 3 são as que apresentam maior enriquecimento em ETRP, ressaltando a análise já feita, bem como as concentrações. Pelo exposto, verifica-se que o padrão das curvas mantém, em grande parte, os padrões verificados na rocha-mãe. A despeito do grande campo de espalhamento em decorrência da variação dos teores, as curvas normalizadas mantêm uma regularidade singular. Todas elas apresentam-se como curvas sub-horizontais, com tendência a forte enriquecimento nos ETRP em relação à média crustal e às rochas graníticas em geral, além da presença constante de expressiva anomalia negativa em Eu ( $Eu/Eu^*=0,11$  a  $0,25$ ), uma feição típica em rochas graníticas fracionadas (Bowden & Whitley, 1974), e da anomalia positiva de Ce ( $Ce/Ce^*=1,29$  a  $5,90$ ), encontrada, freqüentemente, em ambiente laterítico.

## DISCUSSÃO

### Fonte Primária dos ETR

Como ressaltado anteriormente, a rocha-mãe da Serra do Madeira está mineralizada a F, Sn, Zr, Th, Nb, Y e ETR, elementos que, à exceção do F, presente na criolita, ocorrem na forma de minerais resistatos: cassiterita, zircão, torita, concentrado de minerais de Nb (columbita, pirocloro e sa-

marskita) e xenotima. Os teores em ETR, nesses minerais (Tabela 2), permite considerá-los como a fonte primária dos ETR no perfil da Serra do Madeira.

As análises dos ETR nos minerais resistatos da Serra do Madeira indicam a torita como o mineral resistato, com teores de ETRL e ETRP equivalentes entre si (1,026% e 1,01%, respectivamente), com destaque para o La (0,32%), Ce (0,43%) e Dy (0,46%). Comparativamente aos demais minerais, a torita destaca-se pelos teores mais elevados de ETRL.

A xenotima caracteriza-se por apresentar a maior concentração de ETRP (13,57%), dentre os demais minerais resistatos encontrados no perfil, especialmente Dy (4,27%) e Yb (8,87%).

O zircão é o terceiro mineral, em importância, em termos de conteúdo de ETR, no perfil da Serra do Madeira, com 0,27% de ETRP na sua estrutura, onde se destaca o Yb (0,22%).

Em ocorrência também significativa de ETR, tem-se ainda a cassiterita, com 0,15% de ETRP, e o concentrado dos minerais de Nb (que inclui a columbita, pirocloro e samarskita intercrescidos; Horbe & Costa, 1991) também se destaca por apresentar 0,13% de ETRL, especialmente o Ce (0,10%).

As curvas normalizadas para esses minerais, em relação aos condritos (Fig. 7), mostram enriquecimento dos pesados na xenotima, fato comum nesse mineral (Henderson, 1984 e Mariano, 1989) como mostra a razão  $Lan/Ybn=0,002$ , e menor para a torita ( $Lan/Ybn=0,74$ ). Todos os minerais apresentam anomalia negativa em Eu, exceto nos minerais de Nb. Essa



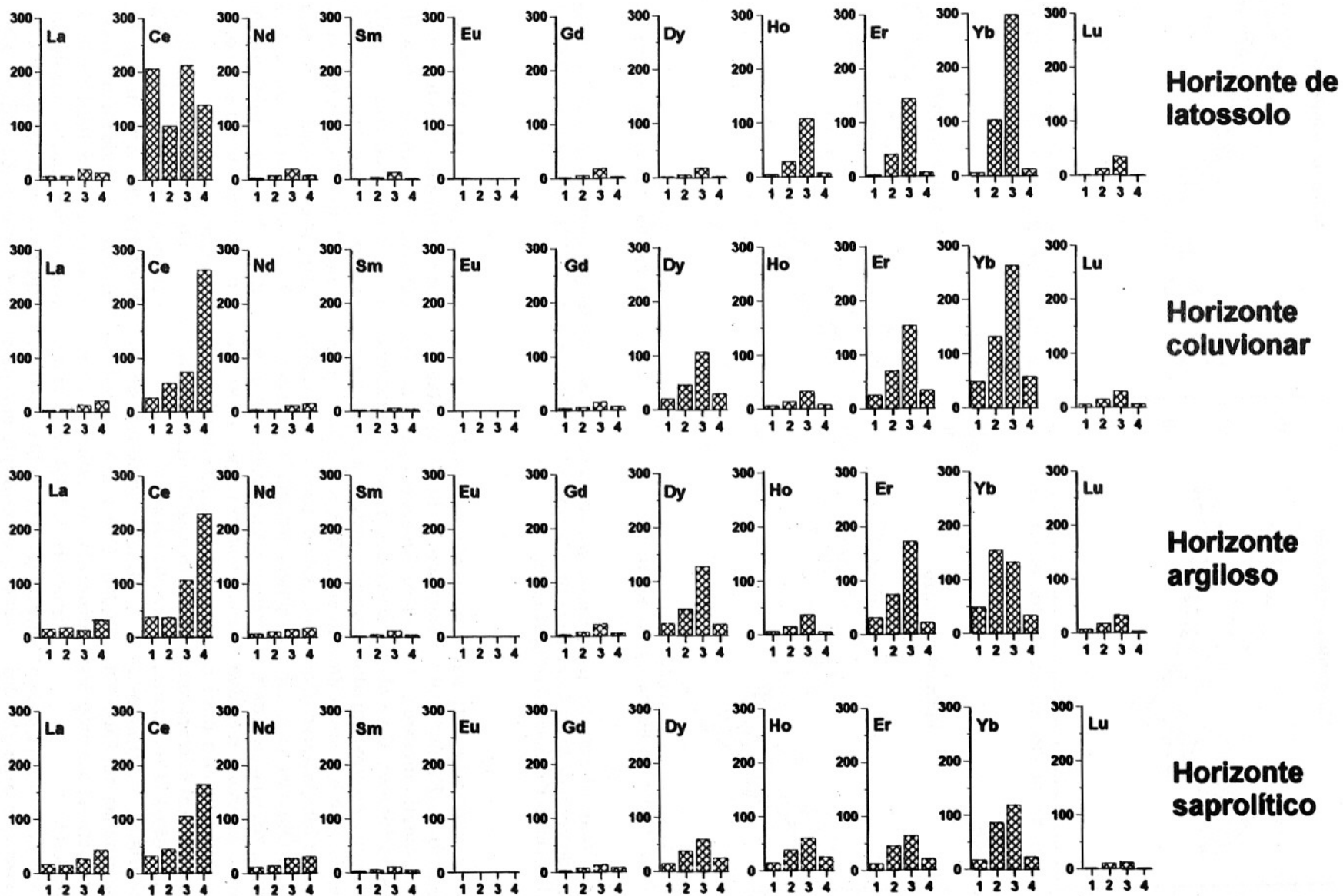


Figura 5 - Distribuição dos ETR nos horizontes, segundo as frações granulométricas (1: 2-1,41 mm; 2: 1-0,71 mm; 3: 0,25-0,177 mm; 4: <0,062 mm).

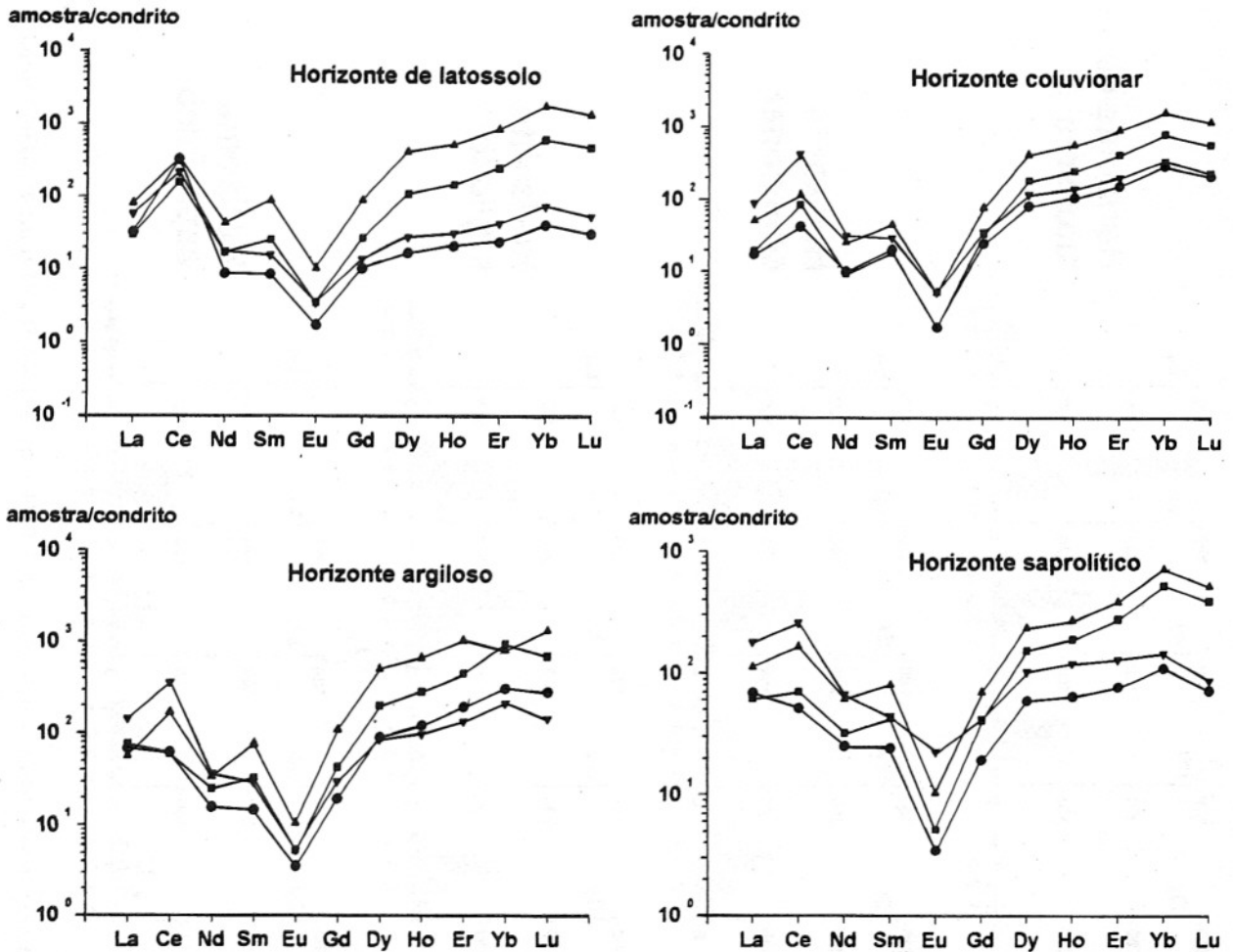


Figura 6 - Normalização dos ETR, em relação aos condritos nas frações granulométricas 1, 2, 3 e 4 dos horizontes do perfil da Serra do Madeira (● = fração 1 (2-1,41mm); ■ = fração 2 (1-0,71mm); ▲ = fração 3 (0,25-0,177mm) e ▼ = fração 4 (<0,062mm)).

anomalia é mais marcante na xenotima e torita ( $Eu/Eu^* = 0,09$  e  $0,27$ , respectivamente). A anomalia positiva em Ce é observada apenas no concentrado de minerais de Nb e ainda de forma muito inexpressiva ( $Ce/Ce^* = 1,83$ ). Observa-se, ainda, que a torita, zircão e cassiterita apresentam anomalia negativa em Nd. Comparando com a composição desses minerais em outros depósitos (Henderson, 1984 e Mariano, 1989), nota-se que as anomalias em Eu e Nd não são características próprias desses minerais.

Comparando as Figuras 4 e 7, nota-se que o padrão das

curvas normalizadas do perfil laterítico da Serra do Madeira assemelha-se, em parte, ao das curvas dos minerais resistatos, especialmente no enriquecimento em ETRP, o que indica que, pelo menos, parte dos ETR está realmente associada aos minerais resistatos. A anomalia em Ce presente somente no perfil laterítico demonstra que ela está relacionada ao processo laterítico e não aos minerais resistatos.

Com base no teor de Sn, Zr, Nb, Th e Y nos respectivos minerais resistatos e na somatória de ETR de cada mineral (Tabela 2), obtém-se uma razão que, multiplicada pelo

teor de Sn, Zr, Nb, Th e Y em rocha total para cada horizonte (Tabela 3), fornece o teor de ETR correspondente a cada mineral resistato em cada horizonte (Tabela 4). Para isso, considerou-se que todo o Sn está como cassiterita, Zr como zircão, Nb como minerais de Nb, Th como torita e Y como xenotima.

Os valores obtidos indicam que a somatória dos ETR fracionados nos minerais resistatos é praticamente equivalente ao teor total de ETR para os horizontes saprolítico, argiloso e colúvio. Isso é indicado pelas razões  $\Sigma ETR$  calcu-

Tabela 2 - Teores dos ETR nos minerais resistatos da Serra do Madeira (em %).

	Torita	Xenotima	Cassiterita	Zircão	Conc de Nb*
La	0,32	0,03	0,01	0,03	0,03
Ce	0,43	0,02	0,02	0,04	0,1
Nd	0,09	0,08	0,003	0,009	0,023
Pr	0,05	0,003	0,0003	0,007	n.a.
Sm	0,12	0,19	0,003	0,006	0,005
Eu	0,016	0,009	0,0009	0,0014	0,0005
ETRL	1,026	0,332	0,0377	0,0934	0,1285
Gd	0,26	0,43	0,007	0,008	0,001
Dy	0,46	4,27	0,007	0,04	0,03
Yb	0,29	8,87	0,14	0,22	0,054
ETRP	1,01	13,57	0,154	0,268	0,085
ETR	2,036	13,902	0,1917	0,3614	0,2135
Th	56,59				
Y		35,43			
Sn			73,96		
Zr				42,34	
Nb					45,58
Lan/Ybn	0,74	0,002	0,04	0,09	0,36
Ce/Ce*	0,9	0,22	1,33	0,89	1,83
Eu/Eu*	0,27	0,09	0,57	0,61	0,46

ladas nos minerais/ $\Sigma$ ETR, em rocha total, para cada horizonte, próxima a um (Tabela 4). Na rocha-mãe e no latossolo, essas razões são bem menores que um (0,30 e 0,26, respectivamente), por serem, os teores da rocha total, bem maiores que os relacionados exclusivamente aos resistatos. Isto sugere que os ETR não ocorrem só nos minerais resistatos analisados, mas, também, em outro(s) mineral(is), o que leva a concluir que, na rocha-mãe e no latossolo, devem ocorrer, pelo menos, dois outros minerais com ETR, um na rocha-mãe, instável à lateritização e outro, no latossolo, neoformado.

O excesso de ETR na rocha-mãe, não explicado pelos minerais resistatos, estaria contido no pirocloro e fluorcerita,

que são lentamente solubilizados no perfil da Serra do Madeira (Horbe, 1991) e, provavelmente, também na bastnaesita, encontrada em uma amostra do saprólito. O comportamento dos ETR é similar ao do ítrio no perfil laterítico da Serra do Madeira (Horbe, 1991 e Horbe & Costa, 1997), ou seja, apresenta maior concentração na rocha-mãe, o que sugere, também, a presença de um mineral formado por Y e ETR, instável à lateritização, provavelmente a churchita ( $YPO_4 \cdot 2H_2O$ ), correspondendo à fase hidratada da xenotima. Segundo Mariano (1989), a associação xenotima/churchita é freqüente em ambientes hidrotermal e supergênico. Portanto, a destruição do pirocloro, fluorcerita, bastnaesita e chur-

chita seria responsável pela liberação e conseqüente lixiviação dos ETR nos horizontes saprólito, argiloso e colúvio.

O elevado teor de ETR no latossolo, especialmente de Ce (197 ppm), sugere a presença de cerianita,  $CeO_2$ , que é um mineral de origem supergênica e hidrotermal, formado em condições altamente oxidantes (Mariano, 1989 e Braun *et al.*, 1990). Esse mineral e os resistatos portadores de ETRP (xenotima, zircão e torita) seriam os responsáveis pelos teores mais elevados de ETR (Ce e ETRP) no latossolo.

#### Balço geoquímico dos ETR

O enriquecimento e empobrecimento dos elementos

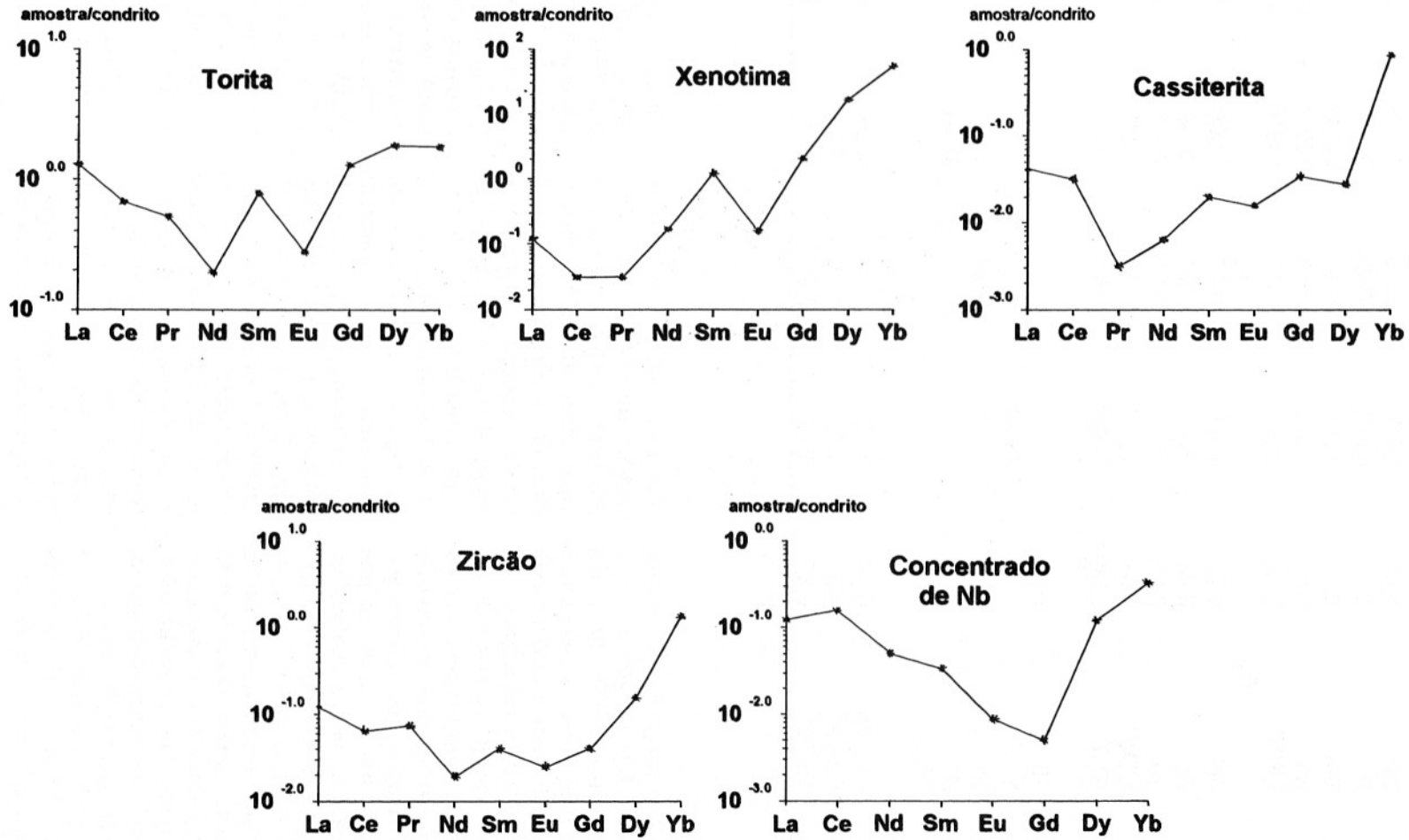


Figura 7 - Normalização dos ETR, em relação aos condritos nos minerais resistatos do perfil da Serra do Madeira.

**Tabela 3** - Teores dos principais elementos formadores dos minerais resistatos segundo os horizontes (em ppm).

	Latossolo	Colúvio	Argiloso	Saprólito	Rocha-mãe
	n=4	n=18	n=19	n=68	n=12
Sn (cassiterita)	4300	3800	4000	3200	1100
Zr (zircão)	8300	1110	1090	1020	6200
Nb (conc de Nb)	2904	2519	2568	1947	898
Th (torita)	1608	2162	1588	1300	525
Y (xenotima)	186	214	223	115	275

n= número de amostras

**Tabela 4** - Fracionamento dos ETR nos minerais resistatos calculados a partir de sua abundância nos horizontes do perfil (em ppm).

	Latossolo	Colúvio	Argiloso	Saprólito	Rocha-mãe
Cassiterita	11	10	10	8	3
Zircão	71	94	93	87	53
Minerais de Nb	14	12	13	9	4
Torita	58	78	57	47	19
Xenotima	73	84	87	45	108
$\Sigma$ ETR	227	278	260	196	187
$\Sigma$ ETR em rocha	859	376	247	224	630
(1)/(2)	0,26	0,74	1,05	0,88	0,30

analisados, no perfil laterítico da Serra do Madeira, foi determinado pelo balanço geoquímico (Milot & Bonifas, 1955), considerando o Zr como o elemento imóvel de referência.

Com base nesses cálculos, obteve-se os fatores de lixiviação e enriquecimento de cada elemento em relação à rocha-mãe (Fig. 8). Nos horizontes saprolítico e argiloso, os ETR são todos lixiviados, especialmente os ETRL (em até 93%), sendo que La, Nd, Sm, Eu e Gd mais intensamente que Dy, Ho e Er. Na colúvio, os ETR são menos lixiviados e Ce e Lu, com fatores próximos a um, são imobilizados nesse horizonte. No latossolo, o balanço geoquímico indica que os ETR dividem-se em dois gru-

pos com fatores diferentes: La, Nd, Sm, Eu e Gd continuam sendo lixiviados, enquanto os demais elementos (Ce, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) passam a se enriquecer. O Ce não se agrupa com os demais ETRL.

Os fatores de concentração do Dy, Ho, Er, Yb e Lu superiores a 1,1 no latossolo, indicando enriquecimento, são similares aos dos elementos formadores dos minerais resistatos nesse horizonte, especialmente o Th, reforçando a associação dos ETR, em parte, com esses minerais no topo do perfil. O forte enriquecimento em ETRP, associado aos resistatos (xenotima, torita e zircão), no latossolo, está relacionado ao seu caráter residual em relação aos horizon-

tes inferiores em perfis autóctones (Horbe, 1995).

## CONCLUSÕES

Os dados apresentados mostram que há um forte controle do processo de lateritização na distribuição dos ETR no perfil laterítico. A lixiviação de todos os ETR nos horizontes saprolítico e argiloso, em relação à rocha-mãe, indica que, pelo menos, parte desses elementos estavam na estrutura de minerais instáveis à lateritização, que, ao serem destruídos, e na ausência de uma fase capturadora, levaram ao decréscimo de teores na base do perfil (saprólito). Os minerais instáveis da rocha-mãe

são pirocloro, fluorcerita, bastnaesita, todos identificados, e, talvez, churchita. O enriquecimento em ETRP, verificado, especialmente, no latossolo, reflete o acúmulo desses elementos nos minerais resistatos (cassiterita, zircão, torita, xenotima e minerais de Nb remanescentes).

A anomalia positiva de Ce nas curvas normalizadas aos condritos pode ser causada por lixiviação diferencial do La e Sm em relação ao Ce, pois o Ce, juntamente com o Eu, tem capacidade de se oxidar, tornando-se geoquimicamente imóvel. A tendência de acentuação da anomalia de Ce na fração 4 (mais fina) sugere a associação desse elemento com minerais da fração argilosa, provavelmente a cerianita, que, por ser neoformada, teria granulometria fina.

Foi verificado, portanto, que há um padrão irregular no comportamento dos ETR ao longo do perfil, onde os ETRP e o Ce são enriquecidos e os demais elementos, La, Nd, Sm e Eu, são lixiviados. Isso certamente está relacionado à ocorrência dos ETR em diferentes fases minerais que se comportam distintamente frente à lateritização. Apesar da colúvio ter sofrido transporte local, suas características geoquímicas foram preservadas, permitindo que ele seja cor-

relacionável com o restante do perfil que está *in situ*.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Grupo Paranapanema e à Ca-

pes pelo apoio financeiro e a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho. Agradecem, também, a contribuição dos revisores, que permitiram o aprimoramento deste trabalho.

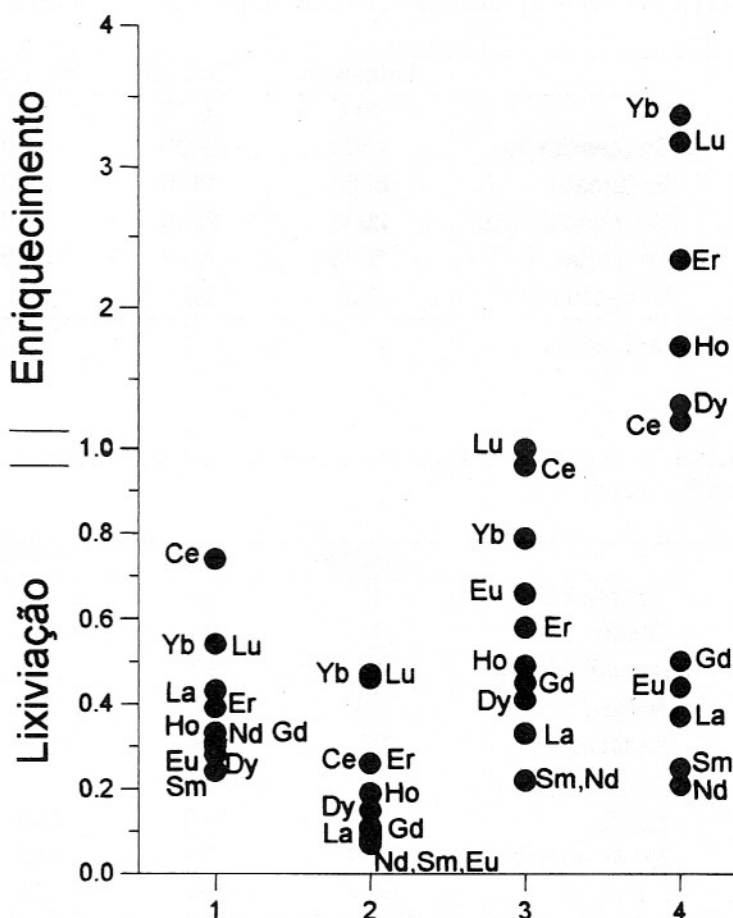


Figura 8 - Balanço geoquímico dos ETR no perfil laterítico da Serra do Madeira (1-saprólito; 2-argiloso; 3-colúvio; 4-latossolo; entre 0,9 e 1,1 imobilidade).

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGÉLICA, R.S. & COSTA, M.L. (1991) Geochemistry of rare earth elements in surface lateritic rocks: the Maicuru case. *In: Intern. Geoch. Expl. Symp.*, 15, Reno, Nevada, US. Anais, p.33.
- BOULANGÉ, B. & COLIN, F. (1994) Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry*, 9:701-711.
- BONNOT-COURTOIS, C. (1981) Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. These Doctorat. Université d'Orsay, 215p.

- BOWDEN, P. & WHITLEY, J.E. (1974) Rare earth patterns in peralkaline granites. *Lithos*, 7:15-21.
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; MULLER J.P.; BILONG, A.M.; GUILLET, B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 54:781-795.
- BROOKINS, D.G. (1989) Aqueous chemistry of rare earth elements. *In: B.R. Lippin & G.A. Mckay (Eds.) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineral. Soc. of America*, 25:201-225.
- CORREA, S.L.A & COSTA, M.L. (1995) Anomalias de Ce versus cerianita e óxi-hidróxidos de Mn. *In: Cong. Bras. Geoq.*, 5, Niterói. SBGq, Anais.
- COSTA, M.L. (1991) Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. *Rev. Bras. Geol.*, 21:146-160.
- COSTA, M.L & COSTA, W.A. de M. (1987) Distribuição dos terras raras na solução sólida crandalita-goyasita de Sapucaia (Bonito - Pará). *In: Cong. Bras. Geoq.*, 1, Porto Alegre. SBGq, Anais, 1:53-70.
- COSTA, M.L.; ANGÉLICA, R.S.; ARAÚJO, E.S.; HORBE, A.M.C. (1991) Abundância e fracionamento dos ETR em lateritos maduros (crostas ferroaluminosas e aluminosas) da Amazônia. *In: Cong. Bras. Geoq.*, 3, São Paulo. SBGq, Anais, p.651-653.
- DANI, N.; FORMOSO, M.L.L.; VALETON, I.; ROSENBERG, F. (1989) Geoquímica da alteração supergênica das rochas alcalinas de Lages. *In: Cong. Bras. Geoq.*, 2, Rio de Janeiro. SBGq, Anais, p.405-411.
- DAOUD, W. el K. & ANTONIETTO Jr., A. (1985) Geologia do Granito Estanífero Água Boa, Pitinga, AM. *In: Simp. Geol. Amaz.*, Belém. SBG/NN, Anais, 3:17-33
- FORMOSO, M.L.L.; MELFI, A.J.; KRONBERG, B.I. (1989) Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. *In: M.L.L. Formoso; L.V.S. Nardi; L.A. Hartmann (Eds.) Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM, SBGq.* p.109-120
- HENDERSON, P. (1984) General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. *In: P. Henderson (Ed.) Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, Amsterdam*, p.1-32.
- HORBE, A.C. (1991) Evolução mineralógica e geoquímica do perfil laterítico mineralizado a Sn, Zr, Nb, Y e ETR da Serra do Madeira - Pitinga (AM). Dissertação de Mestrado. CPGG/UFPa, 245p.
- HORBE, A.M.C. (1995) Evolução mineralógica e geoquímica multielementar de perfis de solos sobre lateritos e gossans na Amazônia. Tese de Doutorado. CPGG/UFPa, 213p.
- HORBE, A.M.C. & COSTA, M.L. (1997) Perfil laterítico mineralizado a Sn, Zr, Th, Nb, Y e ETR (Serra do Madeira - Pitinga - AM): Evolução mineralógica e geoquímica. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 68:193-210.
- HORBE, M.A.; HORBE, A.C.; COSTI, H.T.; TEIXEIRA, T.T. (1991) Geochemical characteristics of cryolite-tin-bearing granites from the Pitinga Mine, Northwestern Brazil. A review. *Jour. Geoch. Explor.*, 40:227-249.
- KRONBERG, B.I.; TAZAKI, K.; MELFI, A.J. (1987) Detailed geochemical studies of the initial stages of weathering of alkaline rocks. Ilha de São Sebastião, Brazil. *Chem. Geol.*, 60(1/4):79-88.
- LEMONS, V.P. & COSTA, M.L. (1987) Partição dos terras raras nos lateritos fosfáticos de Maicuru-PA. *In: Cong. Bras. Geoq.*, 1, Porto Alegre. SBGq, Anais, 1:83-102.
- MARIANO, A.N. (1989) Economic geology of rare earth mineral. *In: B.R. Lippin & G.A. Mckay (Eds.) Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Mineral. Soc. of America*, 25:309-334.
- MARKER, A. & OLIVEIRA, J.J. (1990) Weathering of alkaline rocks - in SE of Bahia - geochemical evolution and distribution of rare earth elements. *In: Cong. Bras. Geol.*, 36, Natal. SBG/NE, Anais, 2:897-911.
- MILLOT, G. & BONIFAS, M. (1955) Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de lateritization et bauxitization. *Bull. Serv. Carte Geol. Alsace-Lorraine*, 8:3-20.
- NESBIT, H.W. (1979) Mobility and fractionation of REE during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279:206-210.
- OLIVEIRA, S.M.B. & SILVA, M.L.M.C. (1990) Comportamento das terras raras em bauxitas derivadas da lateritização das rochas básicas. *In: Cong. Bras. Geol.*, 36, Natal. SBG/NE, Anais, 2:912-919.
- RANKIN, P.C. & CHILDS, C.W. (1976) Rare earth elements in iron-manganese concretions from

some New Zealand soils. *Chemical Geology*, **18**:55-64.

SCHORIN, H. & PUCHELT, H. (1987) Geochemistry of a ferruginous bauxite profile from Southeast Venezuela. *Chem. Geol.*, **64**:127-142.

SÍGOLO, J.B.; BOULANGÉ, B.; MULLER, J.P.; SCHMITT, J.M. (1987) Distribuição de elementos terras raras em um perfil de bauxita laterítica sobre rocha alcalina - Maciço de Passa Quatro. *In: Cong. Bras. Geol.*, 1, Porto Alegre. SBGq, Anais, **1**:71-82.

STEINBERG, M. & COURTOIS, C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Géol. France*, (7), **18**(1):13-20.

TEIXEIRA, J.T.; COSTI, H.T.; MINUZZI, O.R.R.; SOARES, E.A.A. (1992) Depósitos primários de criolita, cassiterita, xenotímio e columbita em apogranito - Mina do Pitinga (AM). *In: Cong. Bras. Geol.*, 37, São Paulo. SBG, Anais, p.212-213.

TRESCASES J.J.; FORTIN, P.; MELFI, A.J.; NAHON, D. (1986) Rare Earth concentrations in the lateritic weathering profile of Pleistocene sediments of Curitiba basin (Brazil). *In: Intern. Symp. on Geoch. of Earth Surface*. Granada, Spain.

VEIGA JR., J.P.; NUNES, A.C.B.; SOUZA, E.C.D.E.; SANTOS, J.O.S.; AMARAL, J.E. do; PESSOA, M.R.; SOUZA, S.A. de S. (1979) Projeto sulfetos de Uatumã. Relatório Final. *In: Brasil, MME-DNPM. Manaus, conv. DNPM/CRPM (relatório inédito).*