

INTRODUÇÃO À GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

M. C. H. Figueiredo*

RESUMO

Os elementos terras raras (TR) tem sido amplamente utilizados em estudos petrogenéticos pois são excelentes indicadores de processos geológicos.

Nas rochas ígneas, os processos de fusão parcial e de cristalização fracionada levam a um enriquecimento relativo das terras raras leves (TRL) na fase líquida de sistemas silicáticos cristal-líquido. Desse modo, há um enriquecimento de TRL em rochas crustais, particularmente nas mais félsicas. Os minerais que participam nesses processos produzem efeitos característicos nos padrões de TR das fusões, permitindo a identificação de sua atuação.

As rochas sedimentares mostram pequenas variações em seus padrões de distribuição de TR indicando a capacidade de homogeneização dos processos superficiais. O conteúdo de TR de sedimentos clásticos reflete a composição das áreas-fonte submetidas a erosão e a variação de seus padrões de TR no tempo geológico indicam a evolução composicional da crosta continental superior.

As TR tem sido consideradas como imóveis durante o metamorfismo e geralmente elas fornecem valiosas informações a respeito dos materiais pré-metamórficos. Contudo, remobilização das TR foi observada em vários casos onde há uma razão fluido/rocha elevada, tais como durante processos de espilitização, metassomatismo de alta temperatura, metamorfismo hidratado de baixa temperatura, intemperismo, etc.. As TR tem sido também utilizadas como monitores das modificações químicas envolvidas em depósitos de minérios hidrotermais.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE) have been widely used in petrogenetic studies since they are excellent indicators of geologic processes.

In igneous rocks the partial melting and fractional crystallization processes lead to a relative enrichment of the light rare earth elements (LREE) in the liquid phase of the crystal-liquid silicate systems. This conducs to a LREE enrichment in crustal rocks, particularly in the more felsic ones. The minerals taking part in these processes have characteristic effects in the REE patterns of the melts allowing their identification.

The sedimentary rocks show little variation in their REE patterns pointing out to the homogenization capability of the sedimentary processes. The REE content of clastic sediments reflects the composition of the source areas subject to erosion and the variation of their REE patterns during the geological time indicates the compositional changes of the upper continental crust.

The REE have been considered as immobile during metamorphism and generally they provide excellent information about the premetamorphic precursors. However, REE remobilization has been observed in several cases where there is a high fluid/rock ratio, such as during spilitization, high-temperature metasomatism, lowgrade hydrous metamorphism, weathering, etc. The REE have been also used as a monitor of the chemical changes involved in hydrothermal ore deposits.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

As terras raras (TR) ou lantanídeos são um grupo de 15 elementos (Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Promécio, Samário, Európio, Gadolínio, Térbio, Disprósio, Hólmio,

Érbio, Túlio, Itérbio e Lutécio) com números atômicos variando de 57 (La) a 71 (Lu). O elemento Promécio (Pm) não ocorre na natureza devido à rápida desintegração de seus isótopos e, portanto, não será considerado nesse trabalho. Geralmente, as TR de números atô-

* Depto. Geol. Geral - IG-USP
Pesquisador 2A do CNPq

micos mais baixos do que o Eu são denominadas de terras raras leves (TRL), enquanto que as de maiores números atômicos são chamadas de terras raras pesadas (TRP). Alguns autores preferem subdividi-las ainda mais, considerando as TR do Sm ao Tb como terras raras médias (TRM).

Num átomo, os elétrons ocupam uma série de níveis concêntricos, designados por números quânticos de 1 a 7 para átomos estáveis, que podem conter determinado número de elétrons nos sub-níveis *s*, *p*, *d* e *f*. Os elétrons preenchem esses sub-níveis de acordo com suas estabilidades, de tal forma que é comum os elétrons ocuparem os sub-níveis *s* e *p* de níveis mais externos antes que os níveis de menores números quânticos estejam completamente preenchidos. Quando termina o 5º período da Tabela Periódica (com o elemento Xenon), os sub-níveis, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 5*s* e 5*p* estão preenchidos. No começo do 6º período, dois elétrons 6*s* são adicionados nos elementos Césio e Bário e um terceiro elétron ocupa o sub-nível 5*d* no Lantânio. Os próximos 14 elementos (os lantanídeos) são caracterizados pelo preenchimento do sub-nível 4*f*, mais interno, que até então estava vago e que pode conter 14 elétrons. Portanto, a grande semelhança no comportamento químico desses elementos é devida ao fato de que as diferenças em suas estruturas eletrônicas envolvem os elétrons internos 4*f*, enquanto são os elétrons exteriores *s* e *p* (e algumas vezes *d*) que são envolvidos em ligações químicas com outros átomos.

Com o acréscimo de carga no núcleo, através da série dos lantanídeos, há uma contração dos vários sub-níveis, especialmente os sub-níveis 5*s* e 5*p*. Isso leva a um decréscimo do raio iônico das TR com número atômico crescente, num efeito conhecido como a contração dos lantanídeos. A variação regular do raio iônico das TR trivalentes (Fig. 1) é de enorme

importância no seu comportamento geoquímico. As TR são trivalentes na maioria das condições geológicas, com exceção do Eu e Ce que podem também ocorrer como Eu^{2+} (dependendo da fugacidade de oxigênio) e Ce^{4+} (sob condições altamente oxidantes).

As TR apresentam um marcante exemplo da regra de Oddo-Harkins, ou seja, os elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos ímpares, devido a maior estabilidade de seus núcleos atômicos. Desse modo, para compará-las graficamente torna-se necessário eliminar o efeito de zig-zague, normalizando-se a concentração de cada TR na amostra, dividindo-a pela concentração daquela TR em um padrão qualquer. Em uma seqüência de rochas ígneas cogenéticas pode ser vantajoso normalizar as TR por uma das rochas da seqüência, de preferência uma amostra que tenha uma composição o mais próximo possível da composição do magma original. Em rochas sedimentares, muitas vezes a normalização é feita por uma composição média de argilas (HASKIN *et al.*, 1966). Entretanto, o método de normalização mais freqüente é o de se usar os condritos como padrão, pois esses meteoritos são considerados como sendo representativos da composição da Terra. Por conseguinte, os valores das TR são divididos por seu valores nos condritos e plotados numa escala logarítmica, com números atômicos ou raios iônicos no eixo horizontal. Os valores mais usados para a normalização por condritos costumavam ser uma média de vários condritos (HASKIN *et al.*, 1968; FREY *et al.*, 1968). Contudo, foi observado certo fracionamento de TR em condritos e vários autores passaram a usar os dados de abundância do condrito de ledey (MASUDA *et al.*, 1973) divididos por 1,20 para torná-los mais parecidos com a média anteriormente usada, valores esses que serão usados para a normalização de dados nesse trabalho.

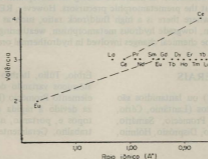


Figura 1 — Variação de valência e raio iônico (SHANNON, 1976) das Terras Raras.

MAGMATISMO

Considerando as regras de Goldschmidt para a substituição de elementos nos retículos cristalinos, as TR trivalentes que tem raios iônicos variando de 1,03 a 0,86 Å⁰ podem substituir o Ca²⁺ (1,00 Å⁰), Zr⁴⁺ (0,72 Å⁰), U⁴⁺ (0,89 Å⁰), Th⁴⁺ (0,94 Å⁰) e Y³⁺ (0,90 Å⁰). O fato das ligações das TR com o oxigênio serem mais covalentes do que as do Ca e a dificuldade de balanço de carga de íons trivalentes nos retículos de coordenação-8, fazem com que as TR se concentrem nas frações cristalinas tardias e fusões residuais (TAYLOR, 1972).

Dentre as TR, a variação gradual dos raios iônicos faz com que, a medida que aumenta o raio iônico, os elementos sejam cada vez mais incompatíveis, ou seja, os coeficientes de distribuição (Kd) mineral/fusão sejam cada vez menores. A contração dos lantanídeos é responsável pela entrada preferencial dos cátions menores (TRP) nas posições do Ca, o que faz com que as TRL fiquem concentradas nas frações tardias. Portanto, há um enriquecimento geral das TR, principalmente das TRL, nas frações tardias da cristalização fracionada e nos líquidos residuais, bem como nas frações iniciais da fusão parcial.

O Eu²⁺ (1,17 Å⁰) tem um raio iônico muito parecido com o do Sr²⁺ (1,18 Å⁰), o que faz com que seus comportamentos geoquímicos no ambiente magmático sejam similares. O Y³⁺ (0,90 Å⁰) apresenta um comportamento idêntico ao das TRP. O Sc (0,74 Å⁰), devido ao seu raio iônico muito menor, é capturado principalmente pelos retículos contendo Fe²⁺, o que resulta em um decréscimo de sua concentração durante a cristalização fracionada (TAYLOR, 1972).

As TR são fortemente fracionadas entre as rochas ígneas. Há um aumento gradual no conteúdo de TR e um enriquecimento relativo das TRL, das rochas ultrabásicas para as básicas, intermediárias, ácidas e alcalinas. O enriquecimento relativo das TRL é característico de rochas crustais e é devido a incorporação preferencial das TR de maiores raios iônicos na fração líquida, nos equilíbrios em sistemas silicáticos cristal/líquido (BUMA *et al.*, 1971). Nas rochas básicas-ultrabásicas as TR estão predominantemente distribuídas nos minerais essenciais, enquanto que nas rochas ácidas e especialmente nas alcalinas esses elementos estão concentrados nos minerais acessórios (RONOV *et al.*, 1967). Dentre os minerais essenciais, os fênicos concentram preferencialmente as TRM e TRP, enquanto os sálicos preferem as TRL.

A distribuição de elementos traços em

rochas ígneas tem sido amplamente utilizada em estudos petrogenéticos, onde se dá ênfase especial nas investigações sobre a origem e evolução de uma suite de rochas ígneas, utilizando-se o Kd de um elemento em modelos quantitativos. Um excelente resumo sobre a utilização das TR em estudos petrogenéticos (e em testes de modelos) em rochas ígneas é apresentado por HANSON (1980).

Os diferentes coeficientes de distribuição (Kd) de TR nos minerais formadores de rochas (Fig. 2), fazem com que cada mineral tenha um efeito característico no padrão de TR de uma fusão, o que permite identificar a atuação daquele mineral nos processos de diferenciação. Diferentes minerais permanecendo no resíduo

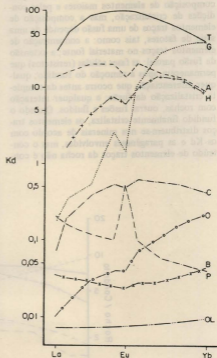


Figura 2 — Coeficientes de partição mineral/fusão (BENDER *et al.*, 1984; ARTH & HANSON, 1975) para as Terras Raras, para os seguintes minerais: olivina (OL); biotita (B); ortopiroxênio (O); plagioclásio (P); clinopiroxênio (C); granada (G); hornblenda (H); apatita (A); e titanita (T).

sólido durante a fusão parcial, ou sendo removidos do líquido por cristalização fracionada, produzirão efeitos marcantes no padrão de TR do líquido. Desse modo, as TRP serão empobrecidas no líquido pela atuação de granada, anfibólio, zircão e piroxênio. Apatita, titanita e hornblenda empobrecerão o líquido em TRM, enquanto as TRL serão removidas preferencialmente por apatita, titanita, monazita e alanita. Uma anomalia positiva de Eu pode resultar da atuação de hornblenda, clinopiroxênio, granada e apatita, enquanto que feldspato produzirá uma anomalia negativa de Eu na fusão.

Como enfatizado por HANSON (1980) é um erro comum acreditar-se que a composição de elementos traços de rochas ígneas possa ser determinada pelas proporções relativas dos minerais e seus Kd mineral/fusão. A composição mineral de uma fusão é determinada pela composição de elementos maiores e pelas condições de cristalização, mas a composição de elementos traços de uma fusão depende de uma série de fatores, tais como: a concentração de elementos traços no material fonte; a extensão da fusão parcial; as fases sólidas (resistatos) que permanecem após a remoção do fundido; qualquer diferenciação que ocorra antes da completa cristalização da fusão; e qualquer interação com rochas, outras fusões e fluidos. Quando o fundido finalmente cristaliza, os elementos traços distribuem-se nos minerais de acordo com os Kd e as paragêneses envolvidas, mas o conteúdo de elementos traços da rocha não é con-

trolado pelos seus minerais, mas pelos processos a que o líquido esteve submetido antes da completa cristalização. Por exemplo, considerando-se que plagioclásio apresenta baixos Kd para as TR e forte anomalia positiva de Eu, poder-se-ia esperar que uma rocha rica em plagioclásio tivesse baixos teores de TR e uma anomalia positiva de Eu, o que não será necessariamente o caso, exceto se a rocha for cumúlítica (por exemplo, um anortosito). Por outro lado, se plagioclásio (ou K-feldspato) tiver sido removido da fusão ou tiver permanecido como resistato na fusão parcial, o líquido resultante deverá apresentar uma anomalia negativa de Eu. Cabe salientar que anomalias negativas de Eu são características em rochas graníticas, evidenciando a atuação de feldspato na sua gênese e evolução.

Assumindo-se uma composição condritica para a Terra como um todo, as TR seriam concentradas no manto durante a diferenciação primária da Terra (separação núcleo-manto), devido a seu caráter litófilo. Portanto, é de se esperar que o manto tenha um padrão de distribuição de TR paralelo ao dos condritos, mas levemente mais enriquecido em TR totais. A fusão progressiva do manto poderia produzir basaltos e outras rochas crustais o que levaria, com o passar do tempo geológico, a um empobrecimento relativo das TRL nas regiões fonte.

Os komatiitos peridotíticos representam grandes proporções (mais que 50%) de fusão de áreas fonte no manto ou pequenas propor-

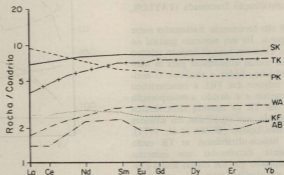


Figura 3 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para os komatiitos: da Formação Komati (KF), do Abitibi belt (AB) e do oeste da Austrália (WA) (CONDIE, 1981); dos greenstone belts finlandeses de Suomussalmi (SK) e Tipasjärvi (TK) (JAHN *et al.*, 1980); e de Plumhi (PK) (JAHN & SCHRANK, 1983).

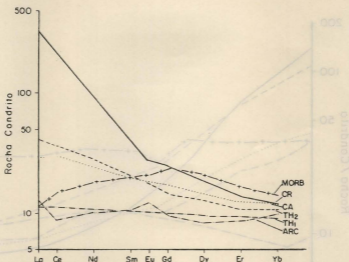


Figura 4 - Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para toleitos cálcico-alcálicos (CA), meso-oceânicos (MORB), de arcos insulares (ARC), continentais (CR) e arqueanos dos tipos TH1 e TH2 (CONDIE, 1981).

ções de fusão de fases sólidas residuais em diápiros no manto. De qualquer modo, olivina e clinopiroxênio seriam os principais minerais envolvidos na fusão progressiva ou cristalização fracionada desses magmas. Na Figura 3 pode-se observar que existem dois tipos principais de lavas komatiíticas, sendo que um deles (KF e SK) apresenta padrões de TR paralelos aos dos condritos, mas levemente enriquecidos, enquanto que o outro tipo (AB, WA e TK) mostra um certo empobrecimento de TRL. O empobrecimento diferenciado de TRL em komatiitos pode ser explicado pela remoção sucessiva de magmas, sendo os líquidos iniciais os menos empobrecidos em TRL. Com a remoção progressiva de magmas os minerais residuais se tornariam empobrecidos em TRL, fazendo com que os líquidos tardios herdassem essa tendência. Alternativamente, os diferentes empobrecimentos de TRL podem estar relacionados com a fusão parcial de áreas fontes diferentes, que teriam sido submetidas a graus variáveis de empobrecimento de TRL e outros elementos litófilos de fon grande (LIL), durante episódios prévios de fusão parcial. Os komatiitos de Piumbi (PK, Fig. 3) são levemente enriquecidos em TRL, sugerindo uma área fonte, no manto, enriquecida em TRL.

Os toleitos arqueanos podem ser dividi-

dos em dois grupos principais (TH1 e TH2) que são parecidos com toleitos modernos de arcos insulares e cálcico-alcálicos, respectivamente (Fig. 4). Os toleitos TH1 e TH2 devem ter sido produzidos por fusão parcial de áreas fonte diferentes, sendo que granada ou anfíbólio teriam sido importantes fases residuais na gênese de magmas TH2, para explicar o empobrecimento de TRP. Os basaltos das cadeias meso-oceânicas (MORB) apresentam empobrecimento de TRL que está relacionado com episódios anteriores de fusão parcial. O enriquecimento de TRL notado nos basaltos de rifts continentais (CR) pode refletir contaminação crustal.

Os andesitos arqueanos caem em três categorias (I, II e III), sendo que a I e II são muito parecidas com andesitos modernos cálcico-alcálicos (CA) e potássicos (HK), respectivamente (Fig. 5). Os andesitos tipo III lembram andesitos de arcos insulares (ARC), embora sejam mais enriquecidos em TR e apresentem anomalia negativa de Eu. Os andesitos I e II (e CA e HK) parecem requerer granada e/ou anfíbólio residual durante sua formação e podem estar relacionados com toleitos por graus variáveis de fusão parcial ou cristalização fracionada. O andesito tipo III deve representar fusão parcial de plagioclásio-peridotito.

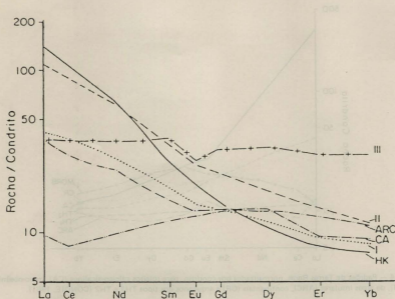


Figura 5 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para andesitos cálcico-alcalininos (CA), de alto potássio (HK), de arcos insulares (ARC) e arqueanos dos tipos I, II e III (CONDIE, 1981).

Como se pode ver na Figura 6, as vulcânicas félsicas arqueanas podem ser divididas em FI e FII. FII é semelhante a riolitos modernos (R) e FI lembra dacitos modernos (D), mas são mais pobres em TRP. As vulcânicas félsicas FI foram provavelmente produzidas por pequenas quantidades de fusão parcial de eclogito, granada-anfibolito ou anfibolito, podendo estar relacionadas com toleitos TH2 e andesitos I e II, por diferentes graus de fusão parcial. As vulcânicas FII podem ter uma fonte crustal, sendo geradas por pequenas proporções de fusão de granulitos andesíticos, metagrauvascas ou da seqüência bimodal tonalito-anfibolito.

Pelos padrões de TR de várias rochas plutônicas (Figs. 7 e 8), pode-se concluir que os tonalitos e trondjemitos teriam uma origem por fusão parcial de fontes máficas com diferentes atuações de granada, anfíbólio, piroxênio e plagioclásio como fases residuais. Granodioritos, quartzo-monzonitos e granitos, caracterizados por fortes anomalias negativas de Eu, seriam em grande parte produzidos a partir de fontes crustais, com importante atuação de feldspato como fase residual. Os anortositos, notáveis por

grandes anomalias positivas de Eu, seriam gerados por processos cumulíticos de plagioclásio. Os sienitos e rochas relacionadas, parecem ser derivados de quantidades muito pequenas de fusão de granada-lherzolito e/ou eclogito, não empobrecidos em elementos LIL, para que se possa explicar os intensos fracionamentos entre TRL e TRP.

As rochas alcalinas apresentam os maiores enriquecimentos de TR, mormente de TRL, encontrados no magmatismo. Os carbonatitos (Fig. 9) são, de modo geral, ainda mais fracionados em TR do que os sienitos e mais ricos em TR totais em cerca de uma ordem de grandeza. Geralmente, considera-se que os complexos alcalinos seriam produzidos por pequenas proporções de fusão parcial no manto, seguido de cristalização fracionada e uma importante atuação de uma fase rica em voláteis.

As discussões precedentes sobre a origem e relacionamento dos vários tipos litológicos abordados, encontram-se predominantemente no trabalho de CONDIE (1981) e nas referências citadas nas Figuras 3 a 9.

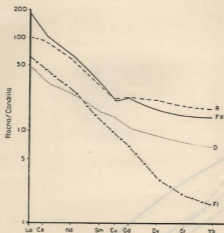


Figura 6 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para riolitos (R), dacitos (D) e vulcânicas félsicas arqueanas dos tipos FI e FII (CONDIE, 1981).

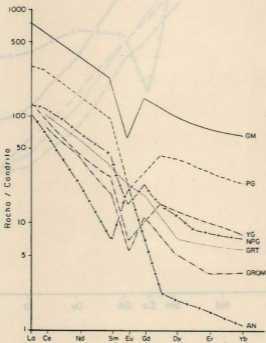


Figura 7 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para: granito de Meruoca (GM) (SIAL *et al.*, 1981); granito de Peabody (PG) (BUMA *et al.*, 1971); granito de Yellowknife (YG) (DRURY, 1979); granodiorito do norte de Portugal (NPG) (ALBUQUERQUE, 1978); tonalito (GRT) e quartzo-monzonito (GROM) de Giants Range (ARTH & HANSON, 1975); e anortosito (AN) (WEAVER & TARNEY, 1980).

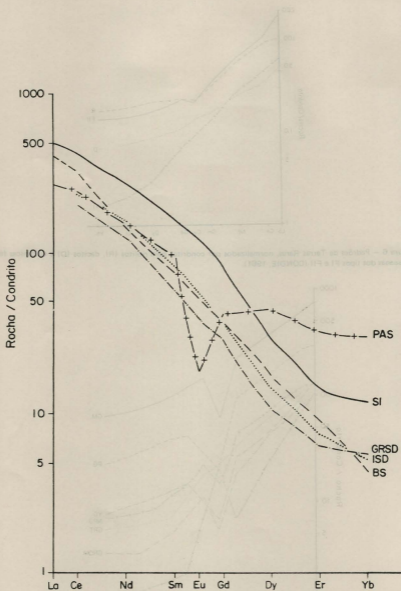


Figura 8 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para: sienodioritos de Giants Range (GRSD) e Icarus (ISD) (ARTH & HANSON, 1975); sienito de Itiuba (SI) (FIGUEIREDO, 1981); sienito de Bosmankop (BS) (CONDIE, 1981); e sienitos pós-arqueanos (PAS) (CONDIE, 1981).

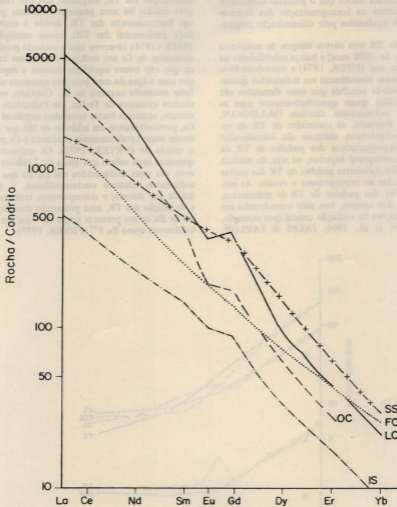


Figura 9 - Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para: sovito (SS) e ijolito (IS) de Seabrook Lake (CULLERS & MEDARIS, 1977); sílico-carbonatitos de Fen (FC) (MITCHELL & BRUNFELT, 1975); carbonatitos de Oka (OC) (EBY, 1975); e carbonatitos de Lages (LC) (SCHEIBE & FORMOSO, 1982).

SEDIMENTAÇÃO

A característica mais marcante do comportamento das TR nos processos sedimentares é a uniformidade dos padrões de abundância, observados em diversos tipos litológicos. Esta uniformidade indica que o processo dominante é a mistura ou homogeneização dos diversos padrões produzidos pela diferenciação magmática.

As TR tem curtos tempos de residência (menos de 1000 anos) e baixas solubilidades na água do mar (PIPER, 1974) e considerando-se suas baixas abundâncias em sedimentos químicos, pode-se concluir que esses elementos são transferidos quase quantitativamente para as rochas sedimentares clásticas (McLENNAN, 1982). Portanto, os conteúdos de TR de rochas sedimentares clásticas são considerados como representativos dos padrões de TR da crosta continental superior, ou seja, da mistura física dos diferentes padrões de TR das rochas submetidas ao intemperismo e erosão. As modificações dos padrões de TR de sedimentos, através dos tempos, sem sido consideradas em investigações da evolução crustal (por exemplo, HASKIN *et al.*, 1966; JAKES & TAYLOR,

1974; McLENNAN *et al.*, 1979).

Estudos sobre o comportamento das TR durante a erosão e deposição (RONOV *et al.*, 1967), demonstraram que a deposição sob condições áridas leva a pequenas modificações na distribuição das TR, enquanto que sob condições úmidas há uma pequena tendência para um fracionamento das TR, devido à mobilidade preferencial das TR nessas condições. PIPER (1974) observou que a ausência geral de anomalias de Ce em rochas sedimentares indica que não houve equilíbrio durante a deposição com a água do mar, pois essa apresenta uma forte anomalia negativa de Ce. Contudo, sedimentos químicos de Fe-Mn, do Paleozóico ao recente, mostram fortes anomalias negativas de Ce, particularmente em nódulos de Mn que parecem atuar cataliticamente oxidando o Ce para o estado 4+ (FRYER, 1977). Os sedimentos químicos mais velhos que cerca de 2 bilhões de anos são mais enriquecidos em Eu do que os sedimentos clásticos contemporâneos, o que indica que durante o intemperismo, transporte e deposição das TR, uma proporção considerável de Eu estava presente como Eu^{2+} em vez de totalmente como Eu^{3+} (FRYER, 1977).

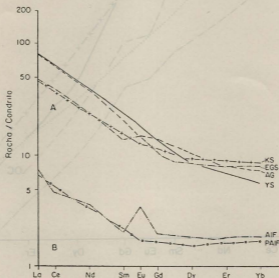


Figura 10A — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para os sedimentos arqueanos de: Kambalda (KS) (BAVINTON & TAYLOR, 1980); grauwacas (AG) (WILDEMAN & CONDIE, 1973); Yellowknife (YS) (JENNER *et al.*, 1981); e sedimentos de Eastern Goldfields (EGS) (NANCE & TAYLOR, 1977). Fig. 10B. Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para a média de: formações feríferas arqueanas (AIF) e pós-arqueanas (PAIF) (FRYER, 1977).

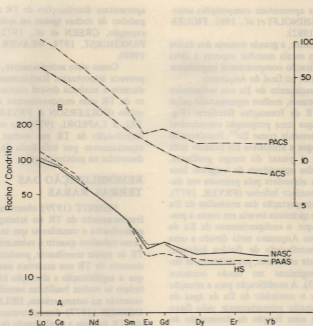


Figura 11A — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para os sedimentos finos pós-arqueanos da América do Norte (NASC) (HASKIN *et al.*, 1966); Austrália (PAAS) (NANCE & TAYLOR, 1976); e do Canadá (HS) (McLENNAN *et al.*, 1979). Fig. 11B — Padrões médios de Terras Raras (das Figuras 10A e 11A), normalizados por condrito, de sedimentos clásticos arqueanos (ACS) e pós-arqueanos (PACS).

A notável diferença entre os padrões de TR de sedimentos clásticos arqueanos e pós-arqueanos (Figs. 10 e 11) evidenciam uma importante variação composicional na crosta continental superior. Os dados composicionais de rochas sedimentares indicam que não há evidência de modificação gradual na composição da crosta nos tempos pós-arqueanos, mas sim de uma constância na composição crustal do Proterozóico Inferior ao recente. Contudo, há diferenças composicionais notáveis entre as composições arqueanas e pós-arqueanas, sendo essas últimas enriquecidas em K, Si, Th, TR e na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, enquanto as primeiras eram mais ricas em Na, Mg, Ca e Eu (VEIZER & JANSEN, 1979; McLENNAN, 1982). Essas modificações estão relacionadas com uma mudança episódica da crosta continental, devida a volumosas intrusões de granitos potássicos no fim do arqueano, marcando um importante evento crustal. Os padrões médios de TR para os sedimentos clásticos arqueanos são semelhantes aos de tonalitos e andesitos, ou da mistura física de terrenos bimodais, enquanto que

o padrão médios dos sedimentos pós-arqueanos é idêntico ao de granodioritos (Fig. 11B). Como anomalias negativas de Eu são tipicamente geradas durante eventos de fusão parcial ou cristalização fracionada a baixas profundidades (menos de 40 km), onde plagioclásio cálcico é estável, sua presença conspicua nos sedimentos clásticos pós-arqueanos fornece clara evidência de que a fusão crustal passou a ser importante.

GIBBS *et al.* (1984), estudando os metassedimentos da Guiana, concluíram que os sedimentos foram derivados das vulcânicas associadas e sugeriram que mesmo os sedimentos finos teriam derivação local, refletindo seu ambiente tectônico em vez de condições evolutivas da crosta. Estes autores usaram estas evidências para disputar a idéia de que teria havido uma modificação global de composição na crosta superior no fim do Arqueano.

Neste particular, cabe realçar que o Complexo Jequié, que segundo os dados geocronológicos disponíveis seria mais antigo, tem composição granítica enquanto os Complexos Ita-

buna e Caraíba apresentam composições intermédias (SIGHINOLFI *et al.*, 1981; FIGUEIREDO, 1981, 1982).

Não obstante, a grande maioria dos dados disponíveis em escala mundial suporta a idéia de uma modificação composicional importante da crosta superior no final do Arqueano.

O Enriquecimento de Eu nos sedimentos químicos arqueanos, melhor representado pelos padrões de TR de formações ferríferas (Fig. 10B), indica que uma proporção considerável de Eu estava presente como Eu^{2+} , fortalecendo a sugestão de que a atmosfera foi ficando mais oxidante com o passar do tempo geológico, com quantidades apreciáveis de oxigênio livre aparecendo na atmosfera pela primeira vez durante o Proterozóico Inferior (FRYER, 1977).

Outra interpretação das anomalias de Eu em sedimentos químicos levaria em conta a possibilidade de que o enriquecimento de Eu da água do mar no Arqueano seria devido a uma importante contribuição de fluidos hidrotermais, fortemente redutores, provenientes de sistemas vulcanogênicos no fundo oceânico (FRYER, 1983). A modificação para a situação presente, onde o conteúdo de Eu da água do mar é determinado primariamente pelo fluxo dos rios, seria uma função da diminuição do calor interno da Terra e da crescente importância da erosão continental.

METAMORFISMO

Investigações do comportamento das TR durante o metamorfismo (CULLERS *et al.*, 1974; MUECKE *et al.*, 1979) indicam que, embora já se tenha observado mobilidade das TR durante eventos metassomáticos, geralmente há pouca modificação dos padrões de TR durante o metamorfismo (Fig. 12), o que permite usá-los no estudo do material pré-metamórfico. Mesmo nos casos em que ocorrem profundas modificações na distribuição das TR (e elementos LIL, de modo geral), principalmente por eventos envolvendo percolação de fluidos, é possível reconhecer alguns padrões primários pela consistência dos padrões de TR entre várias amostras e pela comparação com os padrões de rochas similares de outras regiões. Por exemplo, no nordeste da Bahia várias rochas metamórficas de alto-grau estudadas apresentam fortes evidências de remobilização de TR e outros elementos LIL, durante um evento metassomático potássico Transamazônico (FIGUEIREDO, 1976, 1981, 1982), mas uma proporção considerável das rochas investigadas apresenta padrões de TR consistentes e que podem ser relacionados com as rochas pré-metamórficas. A maioria das regiões de rochas metamórficas já estudadas

apresentam distribuições de TR coerentes com padrões de rochas ígneas ou sedimentares (por exemplo, GREEN *et al.*, 1972; O'NIONS & PANKHURST, 1974; WEAVER & TARNEY, 1980).

Como visto anteriormente, a fusão parcial provoca importantes fracionamentos nas TR e durante a anatexia deverá ocorrer fracionamento de TR com enriquecimento de TRL no líquido (COLLERSON & FRYER, 1978; DOSTAL & CAPEDEI, 1979). As modificações na distribuição de TR em rochas metamórficas, especialmente por influência de fluidos, serão discutidas na próxima seção.

REMOBILIZAÇÃO DAS TERRAS RARAS

NESBITT (1979) observou mobilidade e fracionamento de TR no intemperismo de um granodiorito e considerou que tanto o intemperismo subaéreo quanto o submarino afetariam as TR de modo semelhante, produzindo empobrecimento de TR nos materiais muito alterados e que a espilitização e alteração hidrotermal afetariam as rochas basálticas semelhantemente ao ocorrido no intemperismo, HELLMAN & HENDERSON (1977) demonstraram a mobilidade das TR durante a espilitização de toleitos da Índia, caracterizada por aumento da concentração de TRL, HELLMAN *et al.* (1979) encontraram evidência de remobilização de TR durante o metamorfismo de soterramento de baixo grau em espilitos, com remobilização preferencial de TRL.

A atuação de fluidos durante o metamorfismo de baixo grau da facies prehnita-pumpeylita, pode promover modificações na distribuição das TR. WOOD *et al.* (1976) notaram mobilidade de TRL (além de Si, Mg, K, Rb e Sr), enquanto outros autores (HELLMAN *et al.*, 1977; DOSTAL & STRONG, 1983) encontram evidências de remobilização de TR nessas condições, mas sem grandes fracionamentos.

As TR podem ser também remobilizadas por fluidos ricos em CO_2 , Cl e F em condições hidrotermais, principalmente por complexos carbonáticos (MINEYEV, 1963; KOSTERIN, 1959; KERRICH & FRYER, 1979). MINEYEV (1963) e KOVALENKO *et al.* (1966) observaram enriquecimentos de TRP em fuidos metassomáticos. FIGUEIREDO (1976, 1981, 1982) forneceu evidência de lixiviação e redeposição de TRP e Eu durante metassomatismo potássico sob condições da facies anfíbolito. A remobilização das TR nesse caso, é demonstrada pelos padrões de TR de augen-gnaisses, biotititos e outras rochas metassomatizadas (Fig. 13) do nordeste da Bahia.

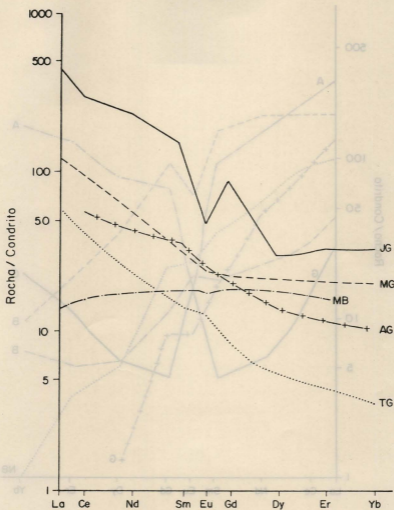


Figura 12 - Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para: granulitos de Jequié (JG) (SIGHINOLFI *et al.*, 1981); granulitos metasedimentares (MG) (DOSTAL & CAPEDRI, 1979); gnaisse Amitsq (AG) (O'NIONS & PANKHURST, 1974); gnaisse tonalítico (TG) (WEAVER & TARNEY, 1980); e metabasaltos anfibolíticos (MB) (FRYER & JENNER, 1978).

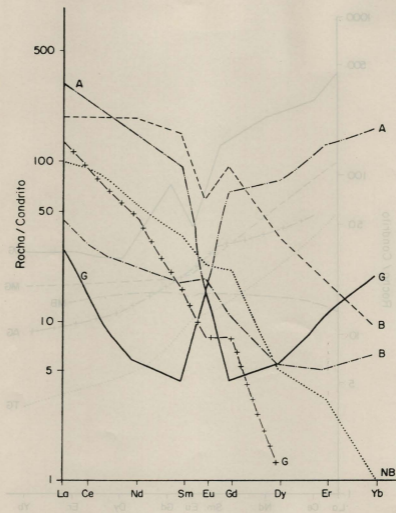


Figura 13 — Padrões de Terras Raras, normalizados por condrito, para gnaisses (G), augen-gnaiss (A), biotitos (B) e norito biotizado (NB) do nordeste da Bahia (FIGUEIREDO, 1981).

Nos granulitos a safirina do centro da Austrália (WINDRIM *et al.*, 1984) também ocorre extremo fracionamento de TR, relacionado com uma intensa alteração hidrotermal prévia ao metamorfismo de fácies granulito, em rochas associadas a depósitos estratiformes de Cu, Pb e Zn.

Remobilização das TR por fluidos hidrotermais também foi observada em vários estudos de depósitos de minério. KERRICH & FRYER (1979) documentaram a remobilização de TRP por soluções hidrotermais em depósitos auríferos. MACLENNAN & TAYLOR (1979) notaram grande mobilidade das TR (e U) por complexos carbonáticos em soluções de baixa temperatura em depósitos de urânio. Mobilidade das TR pode também ser observada em zonas de alteração hidrotermal em depósitos de cobre

pórfiro (TAYLOR & FRYER, 1980), envolvendo lixiviação progressiva das TR (principalmente as mais leves) a medida que aumenta a razão fluido/rocha. TAYLOR & FRYER (1982) estudaram o comportamento das TR em sistemas de cobre pórfiro e depósitos hidrotermais de urânio e concluíram que as TR podem monitorar variações no regime de fluidos.

MICHARD *et al.* (1983) analisaram soluções hidrotermais ricas em Cu, Zn e Fe, a temperaturas da ordem de 300°C e pH de 3,8, coletadas no East Pacific Rise, e observaram fortes enriquecimentos de TR e Eu. Contudo, os resultados demonstraram que, exceto para razões água/rocha muito elevadas, a quantidade de TR removidas do basalto durante a alteração hidrotermal é muito pequena.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, C. A. R. (1978) *Rare earth elements in "Younger" granites, northern Portugal*. Lithos, 11: 219-229.
- ARTH, J.G. & HANSON, G.N. (1975) *Geochemistry and origin of the early Precambrian crust of northeastern Minnesota*. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 325-362.
- BAVINTON, O.A. & TAYLOR, S.R. (1980) *Rare earth element geochemistry of Archean metasedimentary rocks from Kambalda, Western Australia*. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 639-648.
- BENDER, J.F.; HANSON, G.N.; BENICE, A.E. (1984) *Cortland complex: differentiation and contamination in plutons of alkali basalt affinity*. Am. J. Sci., 284: 1-57.
- BUMA, G.; FREY, F.A.; WONES, D.R. (1971) *New England granites: trace element evidence regarding their origin and differentiation*. Contrib. Mineral. Petrol., 31: 300-320.
- COLLERSON, K.D. & FRYER, B.J. (1978) *The role of fluids in the formation and subsequent development of early continental crust*. Contrib. Mineral. Petrol., 67: 151-167.
- CONDIE, K.C. (1981) *Archean greenstone belts*. Elsevier, Amsterdam, 434 p.
- CULLERS, R.L. & MEDARIS Jr., G. (1977) *Rare earth elements in carbonatite and cogenetic alkaline rocks: examples from Seabrook Lake and Callander Bay, Ontario*. Contrib. Mineral. Petrol., 65: 143-153.
- CULLERS, R.L.; YEH, L.T.; CHAUDHURY, S.; GUIDOTTI, C.V. (1974) *Rare earth elements in Silurian pelitic schists from NW Maine*. Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 389-400.
- DOSTAL, J. & CAPEDELI, S. (1979) *Rare earth elements in high-grade metamorphic rocks from the western Alps*. Lithos, 12: 41-49.
- DOSTAL, J. & STRONG, D.F. (1983) *Trace-element mobility during low-grade metamorphism and silicification of basaltic rocks from Saint John, New Brunswick*. Can. J. Earth Sci., 20: 431-435.
- DRURY, S.A. (1979) *Rare earth and other trace element data bearing on the origin of Archean granitic rocks from Yellowknife, Northwest Territories*. Can. J. Earth Sci., 16: 809-815.
- EBY, G.N. (1975) *Abundance and distribution of the rare-earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatite complex, Quebec*. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 597-620.
- FIGUEIREDO, M.C.H. (1976) *Geologia e geoquímica da região de Popo de Fora - vale do Rio Curupá - Bahia*. Tese de Mestrado, Instituto de Geociências, UFBA (inédito), 87 p.
- FIGUEIREDO, M.C.H. (1981) *Geoquímica das rochas metamórficas de alto grau do nordeste da Bahia - Brasil*. In: H.A.V. Inda, M.M. Marinho e F.B. Duarte (Eds.), Geologia e recursos minerais do Estado da Bahia, Textos básicos, 49 vol., Secret. Minas Energ. - Coord. Prod. Min., p. 1-71.
- FIGUEIREDO, M.C.H. (1982) *Geochemistry of high-grade complexes of Bahia State, Brazil*. Rev. Bras. Geoc., 12 (1-3): 307-312.
- FREY, F.A.; HASKIN, M.A.; POETZ, J.A.; HASKIN, L.A. (1968) *Rare earth abundances in some basic rocks*. J. Geophys. Res., 73: 6085-6098.
- FRYER, B.J. (1977) *Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 361-367.

- FRYER, B.J. (1983) *Rare earth elements in iron-formation*. In: A.F. Trendall and R.C. Morris (Eds.), *Iron-formation: facts and problems*, Elsevier, 345-358.
- FRYER, B.J. & JENNER, G.A. (1978) *Geochemistry and origin of the Archean Prince Albert Group volcanics, western Melville Peninsula, Northwest Territories, Canada*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1645-1654.
- GIBBS, A.K.; O'DAY, P.; RENNER, R. (1984) *Recent work on the Barame-Mazaruni Supergroup of Guyana*. II Symp. Amazon., Manaus, AM, Anais, p. 39-52.
- GREEN, T.H.; BRUNFELT, A.O.; HEIER, K.S. (1972) *Rare earth element distribution and K/Rb ratios in granulites, mangerites and anorthosites, Lofoten-Vesteralen, Norway*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 241-257.
- HANSON, G.N. (1980) *Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems*. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8: 371-406.
- HASKIN, L.A.; FREY, F.A.; SCHMITT, R.A.; SMITH, R.H. (1966) *Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions*. *Phys. Chem. Earth*, 7: 169-321.
- HASKIN, L.A.; HASKIN, M.A.; FREY, F.A.; WILDEMAN, T.R. (1968) *Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths*. In: L.H. Ahrens (Ed.), *Origin and distribution of the elements*. Pergamon Press, London, p. 889-912.
- HELLMAN, P.L. & HENDERSON, P. (1977) *Are rare earth elements mobile during spilitisation?* *Nature*, 267: 38-40.
- HELLMAN, P.L.; SMITH, R.E.; HENDERSON, P. (1977) *Rare earth element investigation of the Cliefden outcrop, N.S.W. Australia*. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 65: 155-164.
- HELLMAN, P.L.; SMITH, R.E.; HENDERSON, P. (1979) *The mobility of the rare earth elements: evidence and implications from selected terrains affected by burial metamorphism*. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 71: 23-44.
- JAHN, B.M. & SCHRANK, A. (1983) *REE geochemistry of komatiites and associated rocks from Plumbi, southeastern Brazil*. *Precambrian Res.*, 21: 1-20.
- JAHN, B.M.; AUVRAY, B.; BLAIS, S.; CAPDEVILA, R.; CORNICHE, J.; VIDAL, F.; HAMEURT, J. (1980) *Trace element geochemistry and petrogenesis of Finnish greenstone belts*. *J. Petrol.*, 21: 201-244.
- JAKES, P. & TAYLOR, S.R. (1974) *Excess europium content in Precambrian sedimentary rocks and continental evolution*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 739-746.
- JENNER, G.A.; FRYER, B.J.; McLENNAN, S.M. (1981) *Geochemistry of the Archean Yellowknife Supergroup*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 1111-1129.
- KERRICH, R. & FRYER, B.J. (1979) *Archaean precious-metal hydrothermal systems, Dome Mine, Abitibi greenstone belt: II. REE and oxygen isotope relations*. *Can. J. Earth Sci.*, 16: 440-458.
- KOSTERIN, A.V. (1959) *The possible modes of transport of the rare earths by hydrothermal solutions*. *Geochemistry*, 4: 381-387.
- KOVALENKO, V.I.; ZNAMENSKAYA, A.S.; AFONIN, V.P.; PAVLINSKIY, G.V.; MAKOV, V.M. (1966) *Behaviour of rare-earth elements and yttrium in metasomatically altered alkalic granites of the Ognitsk complex (east Sayan)*. *Geoch. Int.*, 3: 406-418.
- MASUDA, A.; NAKAMURA, N.; TANAKA, T. (1973) *Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 239-248.
- McLENNAN, S.M. (1982) *On the geochemical evolution of sedimentary rocks*. *Chem. Geol.*, 37: 335-350.
- McLENNAN, S.M. & TAYLOR, S.R. (1979) *Rare earth element mobility associated with uranium mineralization*. *Nature*, 282: 247-250.
- McLENNAN, S.M.; FRYER, B.J.; YOUNG, G.M. (1979) *Rare earth elements in Huronian (Lower Proterozoic) sedimentary rocks: composition and evolution of the post-Kenoran upper crust*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 375-388.
- MICHARD, A.; ALBARÈDE, F.; MICHARD, G.; MINSTER, J.F.; CHARLOU, J.L. (1983) *Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13° N)*. *Nature*, 303: 795-797.
- MINEYEV, D.A. (1963) *Geochemical differentiation of the rare earths*. *Geochemistry*, 12: 1.129-1.149.
- MITCHELL, R.H. & BRUNFELT, A.O. (1975) *Rare earth element geochemistry of the Fen alkaline complex, Norway*. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 52: 247-259.
- MUECKE, G.K.; PRIDE, C.; SARKAR, P. (1979) *Rare-earth element geochemistry of regional metamorphic rocks*. *Phys. Chem. Earth*, 11: 449-464.
- NANCE, W.B. & TAYLOR, S.R. (1976) *Rare earth element patterns and crustal evolution - I. Australian post-Archean sedimentary rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1.539-1.551.
- NANCE, W.B. & TAYLOR, S.R. (1977) *Rare earth element patterns and crustal evolution - II. Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 225-231.
- NESBITT, H.W. (1979) *Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite*. *Nature*, 279: 206-210.

- ONIONS, R.K. & PANKHURST, R.J. (1974) *Rare-earth element distribution in Archaean gneisses and anorthosites, Godthab area, West Greenland*. Earth Planet. Sci. Lett., 22: 328-338.
- PIPER, D.Z. (1974) *Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary*. Chem. Geol., 14: 285-304.
- RONOV, A.B.; BALASHOV, Y.A.; MIGDISOV, A.A. (1967) *Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle*. Geoch. Int., 4: 1-17.
- SCHNEIBE, L.F. & FORMOSO, M.L.L. (1982) *Contribuição da geoquímica das Terras Raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lages, SC*. Rev. Bras. Geoc., 12 (4): 553-561.
- SHANNON, R.D. (1976) *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst., A32: 751-767.
- SIAL, A.N.; FIGUEIREDO, M.C.H.; LONG, L.E. (1981) *Rare-earth element geochemistry of the Meruoca and Mucambo plutons, Ceará, Northeast Brazil*. Chem. Geol., 31: 271-283.
- SIGUINOLFI, G.P.; FIGUEIREDO, M.C.H.; FYFE, W.S.; KROMBERG, B.I.; TANNER OLIVEIRA, M.A.F. (1981) *Geochemistry and petrology of the Jequi granulitic complex (Brazil): an Archean basement complex*. Contrib. Mineral. Petrol., 78: 263-271.
- TAYLOR, R.P. & FRYER, B.J. (1980) *Multiple-stage hydrothermal alteration in porphyry copper systems in northern Turkey: the temporal interplay of potassic, propylitic and phyllic fluids*. Can. J. Earth Sci., 17: 901-926.
- TAYLOR, R.P. & FRYER, B.J. (1982) *Rare earth element geochemistry as an aid to interpreting hydrothermal ore deposits*. In: A.M. Evans (Ed.), *Metalization Associated With Acid Magmatism*. John Wiley, New York, 357-365.
- TAYLOR, S.R. (1972) *Rare earths (Lanthanide series)*. In: R.W. Fairbridge (Ed.), *The Encyclopedia of geochemistry and environmental sciences*. Van Nostrand Reinhold, New York, p. 1020-1029.
- VEIZER, J. & JANSEN, S.L. (1979) *Basement and sedimentary recycling and continental evolution*. J. Geol., 87: 341-370.
- WEAVER, B.L. & TARNEY, J. (1980) *Rare earth geochemistry of Lewisian granulite-facies gneisses, northwest Scotland: implications for the petrogenesis of the Archaean lower continental crust*. Earth Planet. Sci. Lett., 51: 279-296.
- WILDEMAN, T.R. & CONDIE, K.C. (1973) *Rare earths in Archaean graywackes from Wyoming and from the Fig Tree Group, South Africa*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 439-453.
- WINDRIM, D.P.; McCULLOCH, M.T.; CHAPPELL, B.W.; CAMERON, W.E. (1984) *Nd isotopic systematics and chemistry of Central Australian sapphirine granulites: an example of rare earth element mobility*. Earth Planet. Sci. Lett., 70: 27-39.
- WOOD, D.A.; GIBSON, L.L.; THOMPSON, R.N. (1976) *Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the Tertiary basalts of Eastern Iceland*. Contrib. Mineral. Petrol. 55: 241-254.

I INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta os resultados de uma investigação geoquímica e petrográfica de um complexo granulítico de idade Archaica, situado na região de Jequi, no Estado do Rio Grande do Sul. O complexo é constituído por um conjunto de rochas ígneas e metamórficas, que incluem granitos, gneissos e migmatitos. O estudo tem como objectivo principal determinar a natureza e a evolução do sistema magmático e metamórfico que originou estas rochas, bem como avaliar a mobilidade dos elementos terras raras durante o processo metamórfico. Para isso, foram efectuadas análises geoquímicas detalhadas, com especial ênfase na determinação dos conteúdos de elementos terras raras e de isótopos de neodímio. Os resultados obtidos são discutidos em função das características geoquímicas típicas de complexos granulíticos Archaicos, bem como em função das condições de formação e evolução do sistema magmático e metamórfico que originou estas rochas.

A descrição das rochas ígneas e metamórficas do complexo granulítico de Jequi, no Estado do Rio Grande do Sul, é apresentada neste trabalho. O estudo tem como objectivo principal determinar a natureza e a evolução do sistema magmático e metamórfico que originou estas rochas, bem como avaliar a mobilidade dos elementos terras raras durante o processo metamórfico. Para isso, foram efectuadas análises geoquímicas detalhadas, com especial ênfase na determinação dos conteúdos de elementos terras raras e de isótopos de neodímio. Os resultados obtidos são discutidos em função das características geoquímicas típicas de complexos granulíticos Archaicos, bem como em função das condições de formação e evolução do sistema magmático e metamórfico que originou estas rochas.

Recebido em 10/05/84, em forma de manuscrito. Aceito para publicação em 10/05/84. Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), sob o nº de processo 301.300/83. Endereço para correspondência: Instituto de Geologia, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 207, CEP 05488-900, São Carlos, SP, Brasil. Telefone: (019) 231-2100. Fax: (019) 231-2101. E-mail: ig@usp.br