

Exemplos de efeito tétrade nos lantanídeos em sistemas naturais

Examples of tetrad effect in lanthanides in natural systems

Lauro Valentim Stoll Nardi¹, Maria do Carmo Lima e Cunha¹, Milton Luiz Laquintinie Formoso¹

¹Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9.500, Caixa Postal 15001, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, BR
(lauro.nardi@ufrgs.br; maria.cunha@ufrgs.br; milton.formoso@ufrgs.br)

Recebido em 05 de novembro de 2013; aceito em 26 de maio de 2014

Resumo

Padrões irregulares de elementos terras raras causados pelo denominado efeito tétrade são revisados e discutidos neste trabalho, incluindo sua conceituação e subdivisão em tipos M e W, quantificação e mecanismos que os geram em sistemas magmáticos-hidrotermais e biológicos. Padrões do tipo M são mais frequentes em sistemas magmático-hidrotermais altamente diferenciados, onde a supersaturação em voláteis e altas atividades de F são reconhecidas. Padrões do tipo M e W são reportados em plantas e interpretados como resultantes da absorção de complexos na rizosfera (tipo W), da absorção de íons livres pelo vegetal (tipo M), ou de variações do pH e composição mineralógica dos solos. Exemplos de efeitos tétrades em plantas, solos, minerais e rochas são discutidos em diferentes contextos geológicos na região da Mina de Pitinga na Amazônia e no extremo sul do Brasil.

Palavras-chave: Elementos terras raras; Efeito tétrade; Geoquímica de elementos terras raras; Biogeoquímica.

Abstract

The irregular patterns of rare earth elements, caused by the tetrad effect are revised and discussed in this work, covering its concept and subdivision into M and W types, quantification and the mechanisms that led to its occurrence in magmatic-hydrothermal and biological systems. M type patterns are more frequent in highly differentiated magmatic-hydrothermal systems, where volatile oversaturation and high activities of F are registered. M and W type patterns are registered in plants mostly as result of complexes absorption in the rhizosphere (W type), free-ions absorption by the plant (M type), or due to the pH variation and mineralogy of the soil. Examples of tetrad effects in plants, soils, minerals, and rocks are discussed in different geological contexts in the Pitinga Mine region, Amazonia, and in southernmost Brazil.

Keywords: Rare earth elements; Tetrad effect; Rare earth elements geochemistry; Biogeochemistry.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) compreendem a série dos lantanídeos, com características químicas muito semelhantes e cujo número atômico varia de 57 a 71. Em processos geoquímicos, suas similaridades químicas lhe conferem coerência e as fracas, mas sistêmicas diferenças no comportamento entre os elementos da série, provocam seu fracionamento em sistemas naturais. Essas propriedades permitem que os ETR sejam empregados como traçadores naturais no estudo de fontes dos materiais e nos processos de desenvolvimento destes (Tao et al., 2005). Nos sistemas ígneos e metamórficos, o comportamento dos ETR (e.g. Haskin et al., 1968; Hanson, 1980) é controlado principalmente pela presença de minerais capazes de os concentrar e pela atividade de fluidos (Linen e Keppeler, 1997; Veksler et al., 2005), particularmente F, que pode formar complexos, causando a mobilização ou precipitação dos mesmos. Os ETR formam alguns minerais acessórios comuns em sistemas ígneos, como a allanita e a monazita, ambos de ETR leves. Já as terras raras pesadas podem ser muito concentradas por minerais como zircão, titanita e epidoto, não formando, no entanto, minerais próprios. O Eu, por seu caráter divalente, mostra-se enriquecido, com relação às demais terras raras, em feldspato alcalino e plagioclásio. De modo geral, os ETR leves (La-Ce-Pr-Nd) predominam em relação aos pesados (Er-Tm-Yb-Lu) nas rochas ígneas e metamórficas.

No ambiente superficial, os ETR migram no perfil de alteração conforme suas relativas solubilidade e mobilidade (Wood, 1990), podendo acarretar perdas ou incorporação em minerais secundários, como argilo-minerais, carbonatos e óxidos de Fe e Mn. No solo, podem ser complexados na matéria orgânica ou reciclados pelas plantas, ou ainda, sofrer argiluviação, isto é, movimentação dos horizontes superiores para os inferiores. Tais processos facultam o fracionamento dos ETR possibilitando seu uso como agentes traçadores dos processos pedogenéticos (Laveuf e Cornu, 2009).

No meio biológico, é nas plantas que estão centrados inúmeros estudos sobre os ETR, em especial no que se refere aos processos de absorção, transporte e bioacumulação (Laul e Weimer, 1982 *apud* Evans, 1990; Wytenbach et al., 1998; Ozaki e Enomoto, 2001; Miao et al., 2011) ou aos efeitos quando do emprego como fertilizantes em práticas agrícolas, resultando em possível contaminação ambiental (Boer et al., 1996; Liang et al., 2005, entre outros).

O efeito tétrade nos elementos terras raras

Os ETR ou lantanídeos têm seu comportamento controlado pelo raio iônico, carga, volatilidade e estabilidade de seus complexos (McLennan, 1994), acrescentando-se

um quinto fator denominado *tetrad or double-double* por Masuda e Ikeuchi (1979). Segundo McLennan (1994), observa-se um significativo aumento da estabilidade das co-ros eletrônicas dos lantanídeos que tem o nível 4f 50% preenchido (Gd) e totalmente preenchido (Lu). Em menor grau, constata-se o mesmo quando ocorre o preenchimento de 25% (Nd e Pm) e 75% (Ho e Er). Conforma-se, assim, uma periodicidade nos padrões de ETR decorrente dessas descontinuidades para os elementos citados. Esse fenômeno, denominado efeito tétrade, originalmente foi observado entre fases orgânicas e aquosas em extração líquido-líquido por Peppard et al. (1970). Veksler et al. (2005) citam a definição de efeito tétrade de Fidelis e Siekierski (1966), descrevendo-o como uma sutil periodicidade na força das ligações e outras propriedades dos íons e átomos lantanídeos devidas a variações na configuração de sua camada eletrônica 4f.

O efeito tétrade, ilustrado na Figura 1 (Sastri et al., 2003), representa a facilidade que têm alguns ETR em formar complexos, sendo essa maior facilidade associada à sua configuração eletrônica mais instável. Quanto mais negativo o valor de ΔG^0 , menor é a estabilidade da configuração eletrônica e, conseqüentemente, maior a facilidade de formar complexos. Assim, os ETR com configurações mais estáveis em relação aos seus vizinhos (Figura 1) — Nd, Gd, Ho-Er e Lu — terão maior dificuldade de complexação. A configuração das terras raras de materiais lixiviados por fluidos capazes de formar complexos com esses elementos apresentará, portanto, um padrão denominado do tipo W, em que o Nd, Gd, Ho-Er e Lu estarão relativamente enriquecidos, já que esses elementos têm maior dificuldade de formar complexos, conforme referido. Já no fluido onde as terras raras estão complexadas, o padrão será do tipo M, complementar do W e empobrecido nos elementos citados.

Resumindo, alguns materiais naturais podem apresentar padrões de ETR, normalizados pelos valores dos

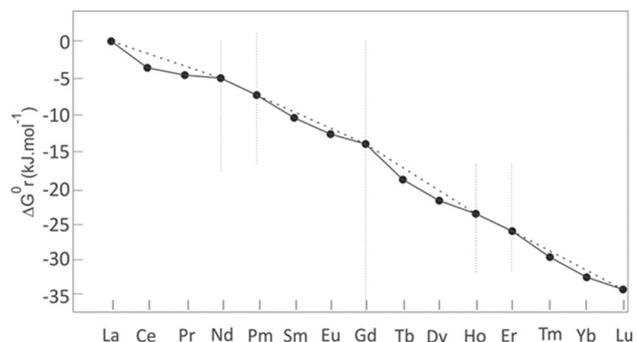


Figura 1. Representação de Sastri et al. (2003) das energias livres de formação de complexos de terras raras, configurando forma semelhante à dos padrões com tétrades do tipo W.

condritos ou por outros valores de referência, resultantes do denominado efeito tétrade. Esse efeito, com enriquecimento relativo de Nd-Gd-Ho-Er e Lu, conforma um padrão W, ou, quando empobrecido nesses elementos, configura padrões do tipo M, conforme discutido por Irber (1999). Frequentemente, as configurações em W ou M são de difícil identificação, e o efeito tétrade é representado por anomalias no comportamento de apenas um ou dois elementos, como Gd ou Lu.

Quantificação do efeito tétrade

Irber (1999) sugeriu um método para quantificar o efeito tétrade em padrões de ETR normalizados pelos valores condriticos. O parâmetro indicado, mais particularmente para os padrões de rochas graníticas, é definido com base na primeira e na terceira tétrade, já que a segunda e a quarta costumam apresentar problemas que dificultam a identificação do efeito tétrade, conforme é discutido por Irber (1999).

O parâmetro denominado $TE_{1,3}$ é calculado da seguinte forma:

$$TE_{1,3} = (t1 \times t3)^{0,5}$$

onde $t1 = (Ce/Ce^t \times Pr/Pr^t)^{0,5}$; $t3 = (Tb/Tb^t \times Dy/Dy^t)$;
 $Ce/Ce^t = Ce_N / (La_N^{2/3} \times Nd_N^{1/3})$; $Pr/Pr^t = Pr_N / (La_N^{1/3} \times Nd_N^{2/3})$;
 $Tb/Tb^t = Tb_N / (Gd_N^{2/3} \times Ho_N^{1/3})$ e $Dy/Dy^t = Dy_N / (Gd_N^{1/3} \times Ho_N^{2/3})$.

Em alguns sistemas geológicos onde o comportamento do Ce é anômalo, alguns autores recomendam calcular Ce^t como a média de La_N e Pr_N . Esse procedimento foi adotado por Nardi et al. (2012) no estudo de ETR em zircão magmático, onde são comuns anomalias positivas de Ce.

O efeito tétrade em sistemas magmáticos graníticos

Em sistemas graníticos, padrões do tipo M em diagramas de ETR normalizados pelos valores condriticos têm sido atribuídos a:

- (i) cristalização fracionada durante a diferenciação de magmas graníticos (McLennan, 1994);
- (ii) interação de fusões graníticas com fluidos hidrotermais (Irber, 1999; Monecke et al., 2002; Schmitt et al., 2000);
- (iii) imiscibilidade entre fusões graníticas e fusões ricas em fluorretos (Veksler et al., 2005).

Bau (1996) observa que, diferentemente das demais rochas magmáticas, os padrões produzidos a partir de magmas altamente evoluídos e enriquecidos em componentes como H_2O , Li, B, F, P, e/ou Cl muitas vezes apresentam efeito tétrade e valores não condriticos para as razões Y/Ho e Zr/Hf.

Irber (1999), estudando granitoides muito evoluídos, concluiu que o efeito tétrade desenvolve-se gradualmente durante a evolução do magma granítico, concomitantemente ao aumento da atividade do flúor. Esse autor sugere que a coexistência da fusão granítica com um fluido aquoso, durante sua cristalização, e a formação de complexos com flúor promovem a ocorrência do efeito tétrade conformando padrões do tipo M. Nakamura et al. (2007) descrevem padrões tipo M em plagiogranitos, atribuídos à incorporação de fluidos derivados da água do mar durante a cristalização fracionada dos magmas parentais.

Schmitt et al. (2000) descrevem padrões de ETR normalizados pelos valores condriticos do tipo M em granitos peralcalinos do Complexo de Brandberg, Namíbia, relacionados ao magmatismo da província Etendeka, no Paraná. Salientam os autores que o padrão é dado principalmente pelas quebras no Nd e Ho. Os granitos citados possuem fluorita intersticial, pirocloro e bastnaesita, e o efeito tétrade é atribuído à mudança das condições predominantemente magmáticas para o que denominam condições predominantemente fluidas. Pode-se depreender daí que os autores se referem à supersaturação em voláteis associada ao segundo ponto de ebulição.

Monecke et al. (2002), estudando depósitos de fluorita e suas encaixantes ígneas, concluem que o efeito tétrade observado nos padrões de ETR é uma feição do sistema magma-fluido anterior à cristalização ou que é adquirido de algum fluido externo, antes ou depois do posicionamento do magma.

Veksler et al. (2005), com base em dados experimentais, observaram que padrões tipo M são gerados em fusões graníticas enriquecidas em F e altamente evoluídas, sendo causadas principalmente pela formação de complexos com Al e fluoreto. Esses autores ressaltam a ausência de padrões do tipo W em sistemas ígneos. Badanina et al. (2006) sugerem, a partir do estudo geoquímico de fluorita, de *melt inclusions* e dos seus granitos hospedeiros, ricos em Li e F, que os padrões tipo M são tão recorrentes em granitos muito evoluídos que devem ser gerados por processos relativamente comuns, representativos da separação de uma fusão hidrosalina magmática, isto é, um líquido imiscível rico em F. Afirmam que o efeito tétrade torna-se significativo nas fácies mais evoluídas do complexo granítico que contém depósitos de Ta e W, ocorrendo na rocha encaixante, na fluorita e em *trapped melt-inclusions*. Padrões tipo W não são observados, nem mesmo nas fluoritas hidrotermais. Badanina et al. (2006) igualmente afirmam que bons exemplos de padrões tipo W não foram ainda registrados na literatura.

Rochas graníticas altamente diferenciadas do Granito Madeira, hospedeiro da Mina de Pitinga, Amazonas, apresentam padrões do tipo M (Costi, 2000; Nardi et al., 2012), que podem ser explicados como produtos da estabilização preferencial de Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm e Yb em relação aos seus vizinhos imediatos de maior número

atômico — Nd, Gd, Ho-Er e Lu, na forma de complexos com Na-Al-F durante a diferenciação magmática. Essa estabilização preferencial é explicada pelo efeito tétrade, como discutido por Nardi et al. (2012). Sugere-se que os complexos que aumentam a mobilidade magmática de alguns ETR (Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm e Yb) formam-se na fusão silicatada, não tendo, portanto, relação com a separação de uma fase fluida. O aumento da mobilidade também ocorre para o Na em relação ao Al, o que ocasiona um incremento da peralcalinidade dos líquidos muito diferenciados que geraram as fácies albíta granito do núcleo do Granito Madeira. O enriquecimento relativo em ETR com maior dificuldade de formar complexos (Nd, Gd, Ho-Er e Lu) não é observado, pois a menor mobilidade magmática ou compatibilidade desses elementos com as fases cristalizadas provoca sua dispersão entre minerais essenciais e acessórios, diluindo o efeito tétrade e impedindo a geração de padrões do tipo W. Por essa razão, padrões tipo W não são observados em sistemas ígneos, conforme registrado por Veksler et al. (2005) e Badanina et al. (2006).

Leves anomalias positivas de Gd são muitas vezes indicativas de padrões do tipo M em rochas graníticas, pois, conforme discutido por McLennan (1994), existe aumento da estabilidade das coroas eletrônicas de alguns ETR, principalmente do Gd e Lu. Nos granitos neoproterozoicos pós-colisionais de afinidade toleítica alto-K descritos por Florisbal et al. (2012) no sul do Brasil, tais anomalias são nítidas.

O efeito tétrade em sistemas hidrotermais e de águas superficiais

O efeito tétrade tem sido constatado em águas naturais ou outros fluidos aquosos e em rochas que interagiram com soluções aquosas (McLennan, 1994). Assim, a água do mar e materiais precipitados diretamente da água do mar possuem padrões tipo W, resultantes do enriquecimento relativo dos elementos com configurações mais estáveis: Nd, Gd, Ho-Er, e Lu. Águas do oceano Pacífico e Atlântico apresentam leves anomalias positivas para Gd, Er e Lu, o que tem sido atribuído ao efeito tétrade, isto é, enriquecimento relativo dos ETR com energia de ionização anormalmente elevadas, configurando padrões do tipo W. Bau (1996) constatou que a interação de águas naturais com oxi-hidróxidos de Fe pode produzir anomalias positivas de Y, La, Gd e Lu e também padrões tipo W nas amostras das soluções, enquanto os precipitados de oxi-hidróxidos de Fe podem mostrar padrões com anomalias negativas do tipo M (Kawabe et al., 1998). Isso indica que os ETR precipitados com esses compostos estavam solubilizados predominantemente como complexos.

Amostras de criolita hidrotermal de baixa T do depósito de Pitinga, Amazonas (Minuzzi et al., 2008), apresentam

padrões tipo W, onde os teores de ETR são muito baixos ($La_N \sim 5$). Os padrões têm concavidade acentuada na primeira tétrade (Figura 2) e mostram razões Y/Ho menores que 1. Segundo esses autores, a criolita com baixos teores de ETR é hidrotermal com temperaturas em torno de 240°C, enquanto os padrões enriquecidos em ETR são de criolita disseminada no granito hospedeiro do depósito, de origem magmática.

O efeito tétrade em sistemas biológicos (vegetais)

Os primeiros estudos abordando o fracionamento de ETR em plantas (Robinson et al., 1958) afirmam que a absorção depende tão somente da biodisponibilidade no solo, ou seja, o vegetal não teria o poder de discriminar os diversos ETR, assimilando-os na proporção em que estão disponíveis no meio. Do mesmo modo, para Evans (1990), as plantas absorvem os ETR sem fracioná-los, não registrando enriquecimento seletivo em ETR leves.

Amostras de *Ampelozizyphus amazonicus* (saracura-mirá) coletadas sobre a bauxita que reveste os solos vulcânicos do distrito mineiro de Pitinga, Amazonas, corroboram as afirmativas anteriores ao apresentarem um padrão de distribuição quase idêntico ao do substrato, embora os valores no vegetal sejam inferiores ao teor do solo. Nos dois casos, as curvas dos ETRL são descendentes, tendendo ao paralelismo nos ETR pesados, e mostram razão La/Yb_N de 8, 22 na planta e de 8,51 na bauxita (Lima e Cunha et al., 2009).

Do mesmo modo, o comportamento biogeoquímico dos ETR em *Solanum lycocarpum* (lobeira), espécie ocorrente nos solos do Complexo Alcalino-Ultramáfico de Catalão I, Goiás, revela um enriquecimento em ETRL nos vegetais, atribuído à maior lixiviação dos ETRP para

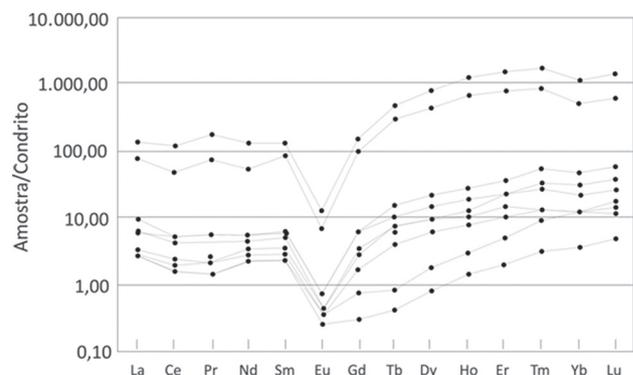


Figura 2. Padrões de elementos terras raras normalizados pelos valores condriticos da criolita magmática (dois padrões com $La_N \sim 100$) e hidrotermal (os demais) definidos por Minuzzi et al. (2008) no minério da mina Pitinga, Amazonas (o Pm foi excluído das representações dos padrões normalizados).

as camadas mais profundas do perfil laterítico do referido complexo (Lima e Cunha et al., 1993), embora a configuração de algumas curvas, particularmente na segunda tétrade, seja sugestiva da presença do padrão tipo W.

A espécie vegetal *Ampelozizyphus amazonicus* (Figura 3) amostrada em solos da fácies anfibólio-biotita-sienogranito do granito Água Boa, Mina de Pitinga, Amazônia, apresenta padrões irregulares dos elementos terras raras pesados (ETRP), possivelmente relacionados à formação de complexos mais ou menos solúveis, disponibilizando-os em quantidades variáveis para o vegetal em apreço. Esse fracionamento, não observado no substrato (Lima e Cunha et al., 2009), pode ser originado pela própria planta no processo de absorção, conforme sugerem Wang et al. (1997) e Ding et al. (2006).

Zhang et al. (2002), estudando a variação da abundância relativa dos ETR em diferentes espécies vegetais, concluem que as raízes têm relativa capacidade de discriminar e absorver os ETR, principalmente da fração do solo solúvel em água, mas é durante a translocação e deposição das raízes para as partes aéreas que se dá o fracionamento dos mesmos.

Exemplares de *Scoparia montevidensis* e *Dodonea viscosa* coletadas em solos oriundos de rochas sieníticas (Sienito Piquiri, Rio Grande do Sul) exibem uma sutil anomalia positiva de Gd e Er adquirida das soluções absorvidas, provavelmente possuidoras de padrões de ETR do tipo W (Figura 4). Esses padrões seriam causados pela desestabilização de complexos de ETR durante o intemperismo, provocando o enriquecimento relativo de Gd e Er nas soluções com correspondente enriquecimento nas plantas (Lima e Cunha et al., 2010).

Amostras de *Scoparia montevidensis* provenientes de seqüências ultramáficas do Rio Grande do Sul (Complexo Máfico Ultramáfico de Pedras Pretas, Figura 5) igualmente apresentam registro do efeito tétrade, tipo M, principalmente no primeiro, segundo e quarto segmentos. Já na Figura 6, essa espécie no mesmo tipo de solo da localidade do Cerro

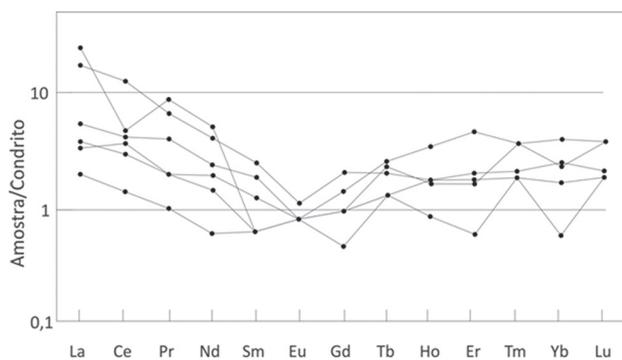


Figura 3. Variação do padrão biogeoquímico dos elementos terras raras em amostras de *Ampelozizyphus amazonicus*, Mina Pitinga, Amazonas.

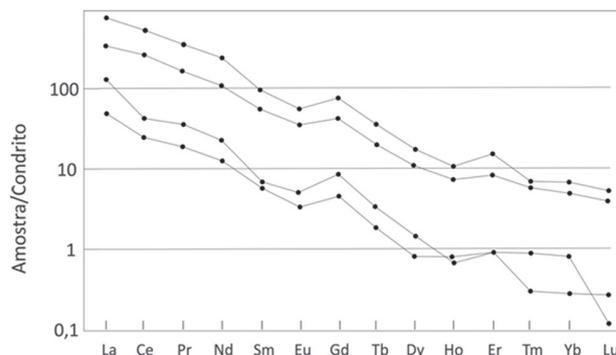


Figura 4. Assinatura biogeoquímica dos elementos terras raras em plantas (padrão superior: *Scoparia montevidensis*; padrão inferior: *Dodonea viscosa*) ocorrentes em solos derivados de rochas sieníticas (Sienito Piquiri, Rio Grande do Sul - Lima e Cunha et al., 2010).

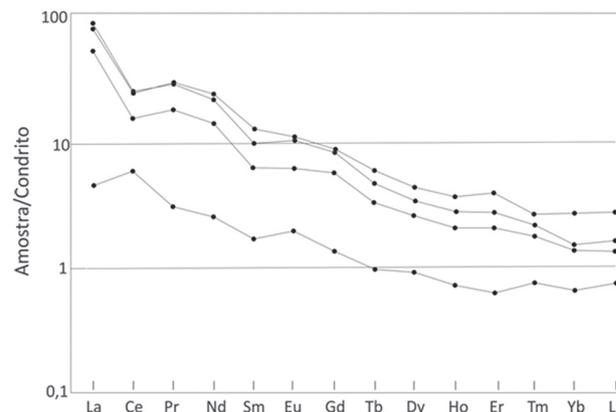


Figura 5. Padrão de distribuição dos elementos terras raras em *Scoparia montevidensis* ocorrente em solos ultramáficos de Pedras Pretas, Rio Grande do Sul (Lima e Cunha et al., 2010).

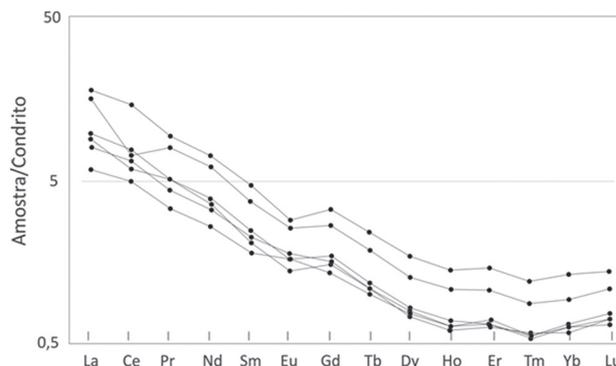


Figura 6. Padrão de distribuição dos elementos terras raras em *Scoparia montevidensis* ocorrente em solos ultramáficos do Cerro Mantiqueira, Rio Grande do Sul.

Mantiqueira, Rio Grande do Sul, desenvolve padrões de ETR com concavidades na terceira téttrade, o que sugere a presença de padrões do tipo W. Essas evidências mais sutis de fracionamento são atribuídas por Feng Fu et al. (2000) à menor atividade do ligante. Portanto, o efeito téttrade passa a ficar evidente na medida em que há aumento da concentração dos ligantes.

O estudo da distribuição de ETR em rochas, solos e plantas em uma área dominada por rochas monzoníticas da Associação Shoshonítica de Lavras do Sul, no sul do Brasil, demonstrou que o *Schinus lensticifolius* apresenta anomalias negativas de Ce e padrões tipo W causados por efeito téttrade (Figura 7), que não estão presentes nos solos e rochas correspondentes (Lima e Cunha et al., 2012a). Resultado semelhante foi observado em *Taxodium japonicum*, *Populus sieboldii*, *Sasa nipponica*, *Thea sinensis* e *Vicia villosa*, cujas assinaturas biogeoquímicas mostraram um padrão similar com anomalia negativa de Ce e presença de efeito téttrade do tipo W, mais notável nos ETR pesados que nos ETR leves (Feng Fu et al., 2000).

Feng Fu et al. (2000), estudando a fonte e os mecanismos de absorção dos ETR em algas marinhas, observaram que algumas espécies com alta concentração de Si tinham concentração de ETR similar à dos silicatos, possivelmente por serem os ETR provenientes dos silicatos presentes no ambiente. Concluíram em seus estudos que as plantas incorporam os ETR da fração silicática do solos, a partir da exsolução dos ligantes pelas raízes que dissolveriam os silicatos, sendo somente a fração de íons livres, resultantes da dissolução, incorporada pelas plantas. Afirmam que a penetrabilidade dos íons através da membrana celular decresce com o aumento de sua valência. Isso explicaria a anomalia negativa do Ce, visto que o Ce (IV), mesmo na forma de íon livre, deve ser menos absorvido que o Ce (III). Portanto, os ETR dissolvidos sempre apresentam um depleção em Ce.

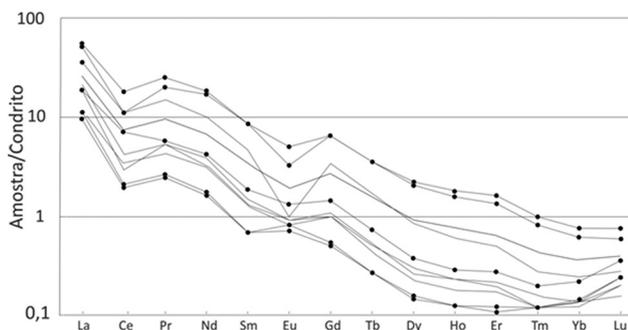


Figura 7. Padrões de elementos terras raras em *Schinus lensticifolius* mostrando anomalias negativas de Ce e um forte efeito téttrade do tipo W.

Amostras de plantas (*Ampelozizyphus amazonicus* and *Adiantum* sp.) e solos da região do Granito Madeira e rochas vulcânicas associadas na região da Mina de Pitinga, Amazonas (Lima e Cunha et al., 2012b), mostram, por vezes, padrões do tipo M, encontrados em amostras de algumas rochas (Bastos Neto et al., 2009; Costi, 2000). O efeito téttrade é mais bem observado no terceiro e quarto segmento do padrão, mas é também indicado pelos altos valores da razão Sm_Nd_N e por leves anomalias positivas de Gd. Anomalias positivas de Gd foram reconhecidas por Ding et al. (2005) e por Xu et al. (2003) em plantas de outras regiões.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Sistemas magmáticos e hidrotermais

Padrões de ETR normalizados pelos valores condriticos, do tipo M, resultante do efeito téttrade, ocorrem em sistemas magmáticos principalmente em magmas fortemente diferenciados, isto é, com elevados conteúdos de elementos incompatíveis e sílica e enriquecidos em voláteis. A maior parte dos autores relaciona a presença desses padrões com a formação de complexos de terras raras e outros elementos, com flúor, em magmas com elevadas concentrações de voláteis, constituindo fase líquida por imiscibilidade (Badanina et al., 2006) ou devido à supersaturação decorrente de ebulição resurgente (Nardi et al., 2012).

A formação de complexos de ETR em fusões graníticas exige uma elevada concentração de F e outros elementos voláteis nos magmas e, por esse motivo, o efeito téttrade ocorre em sistemas graníticos enriquecidos em voláteis, em geral, com supersaturação destes e hidrotermalismo subsolidos.

Os padrões do tipo W, complementares do tipo M, não têm sido encontrados em rochas ígneas. Nardi et al. (2012) atribuem tal fato à baixa mobilidade magmática dos ETR com maior dificuldade de formar complexos (Nd, Gd, Ho-Er e Lu), pois a maior compatibilidade desses elementos com as fases cristalizadas provoca sua dispersão entre minerais essenciais e acessórios, diluindo o efeito téttrade e impedindo a geração de padrões do tipo W.

Por outro lado, em sistemas aquosos, como a água do mar e materiais precipitados diretamente da mesma, os padrões W são frequentes (Kawabe et al., 1998), conforme referido anteriormente. Também nesses sistemas, tal efeito é atribuído à formação de complexos. Padrões tipo W são também registrados em minerais depositados de soluções hidrotermais de baixa temperatura, como a criolita na Mina de Pitinga (Minuzzi et al., 2008).

Biogeoquímica

A variabilidade da assinatura biogeoquímica nas espécies vegetais é causada pela interação de vários processos, desde a concentração e especiação dos elementos no solo, passando pelo transporte desses para a raiz e dessa para o interior do vegetal até às partes aéreas do mesmo, somada à heterogeneidade química do substrato (em geral, produto de alteração superficial) onde a planta ocorre.

No caso dos ETR, as diferentes capacidades de ligação com os complexos orgânicos presentes na rizosfera podem causar seu fracionamento durante a transferência do solo para a planta (Wytenbach et al., 1998) e também durante o transporte e fixação no interior do vegetal (Zhang et al., 2002; Tyler, 2004). Segundo Liang et al. (2008), o fracionamento dos ETR, incluindo o efeito tétrade, pode ser favorecido pela precipitação de fosfatos no meio e também pela seletividade das paredes celulares do vegetal ao absorver os mesmos. Ou seja, o fracionamento dos ETR em nível de rizosfera seria consequência dos dois processos, sendo o primeiro mais significativo sob condições ácidas e o segundo tornando-se mais importante na medida em que aumenta o pH.

No presente estudo, a presença de tétrades do tipo W observadas e/ou sugeridas em alguns dos exemplos anteriores, associada a anomalias negativas de Ce, indica que os ETR devem estar dissolvidos na forma de íons livres durante sua absorção pelo vegetal, considerando-se que o efeito tétrade do tipo W existe nos fluidos e o tipo M ocorre no material sólido que reage com esses fluidos, de acordo com Masuda et al. (1987).

Com relação ao substrato, ressalta-se que a assinatura biogeoquímica dos ETR nos complexos ultramáficos é muito semelhante (Figuras 5 e 6), sugerindo que, independentemente da espécie vegetal amostrada, o substrato geológico também pode ser um fator determinante na configuração do padrão de distribuição dos ETR nas plantas, como é o caso do efeito tétrade do tipo M observado em plantas e solos da Mina de Pitinga (Lima e Cunha et al., 2012a), herdado do padrão da rocha subjacente.

Apesar do contínuo avanço nos estudos relativos à biogeoquímica dos ETR, no caso das plantas, é ainda controverso o entendimento sobre a influência dos fatores ambientais (composição mineralógica do solo, mobilidade, agentes quelantes da rizosfera) que regem sua absorção, dos fatores relativos ao transporte e fixação (metabolismo) no interior do vegetal, além das causas do fracionamento dos mesmos, embora haja consenso de que esse processo também ocorre no meio biológico, à semelhança do que se observa nas rochas, no solo e no ambiente aquático. Prova disso são os resultados de estudos experimentais em diferentes estruturas biológicas,

como a adsorção dos ETR na parede celular de bactérias com enriquecimento de Pr e declínio de Nd, atribuído ao efeito tétrade (Takahashi et al., 2005), a identificação de uma peculiar descontinuidade na concentração de ETR com efeito tétrade em conodontes do Devoniano Superior (Masuda et al., 2002) ou, ainda, a presença de efeito tétrade no padrão dos ETR em ossos fósseis do Triássico (Herwartz et al., 2013), entre outros.

Diante do exposto, deduz-se que, nos sistemas biológicos, o efeito tétrade nos ETR deriva da ação conjunta de fatores extrínsecos e intrínsecos ao sistema. No caso dos vegetais, os fatores extrínsecos causadores do processo seriam decorrentes:

- da complexação dos ETR por ligantes na rizosfera, cuja concentração, maior ou menor, evidencia mais ou menos a configuração das tétrades (Feng Fu et al., 2000);
- da composição mineralógica do substrato aliada ao pH do solo (Koyama et al., 1987; Liang et al., 2008).

Já os fatores intrínsecos estariam relacionados a:

- absorção na parede celular da raiz, na forma de íons livres ou como complexos solúveis (Liang et al., 2008);
- translocação dos ETR no interior do vegetal, onde a variação na abundância relativa dos indivíduos da série se dá durante o transporte e deposição na estrutura interna das plantas (Zhang et al., 2002);
- natureza genética da planta (seletividade no processo de absorção) não só em nível de espécie mas também em graus mais elevados da taxonomia, como gênero e família (Koyama et al., 1987).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Padrões de ETR dos tipos M e W, atribuídos ao efeito tétrade, são encontrados em rochas, produtos hidrotermais, solos, águas e tecidos vegetais. As configurações do tipo M, isto é, mostrando empobrecimento relativo das terras raras que têm mais dificuldade de formar complexos (Nd, Gd, Ho-Er e Lu), são mais frequentes nos sistemas magmático-hidrotermais e em solos, podendo ocorrer também em plantas. Os padrões do tipo W, enriquecidos nesses elementos, não são descritos em rochas, sendo sua presença, em ambientes de mais elevada temperatura, restrita à minerais hidrotermais. Em sistemas magmático-hidrotermais, o efeito tétrade se dá onde a supersaturação de voláteis e altas atividades de F estão presentes. Materiais que representam a desestabilização e precipitação de elementos que se encontravam sob a forma de complexos solúveis tendem a apresentar padrões do tipo W, enquanto os que representam o resíduo de materiais lixiviados ou equilibrados com soluções complexantes podem mostrar padrões do tipo M. Em sistemas magmáticos e hidrotermais de alta

temperatura, onde os complexos tendem a aumentar a mobilidade dos ETR, os padrões do tipo W são ausentes, devido à mobilização preferencial de Nd, Gd, Ho-Er e Lu.

Nas plantas, padrões do tipo M e W são reportados e interpretados como resultantes da absorção de complexos na rizosfera (tipo W), da absorção de íons livres pelo vegetal (tipo M), ou de variações do pH e composição mineralógica dos solos, ou ainda, gerados pelo próprio metabolismo do organismo.

O efeito tétrade em materiais naturais é muitas vezes indicado por anomalias no comportamento do Gd, ou do Lu, sendo raro encontrar seu registro completo, isto é, nas quatro tétrades. Também são registrados casos, como nas criolitas descritas por Minuzzi et al. (2008), em que concavidades e convexidades são observadas no mesmo padrão, evidentemente em diferentes segmentos. Tal fato pode ser atribuído ao diferente comportamento das terras raras leves e pesadas na presença de fluidos como o flúor.

O reconhecimento e interpretação do efeito tétrade nos materiais citados neste estudo apresentam grande interesse em aplicações da geoquímica na metalogenia e exploração mineral, pois podem indicar a relevância da formação de complexos em sistemas magmáticos e hidrotermais e na gênese de depósitos minerais. Nas aplicações ambientais, o efeito tétrade auxilia a identificação da forma, íons simples ou complexos, pela qual os ETR estão presentes no meio considerado, sejam solos, águas ou plantas.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos aos revisores pelas sugestões e correções e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio recebido na forma de bolsas de produtividade.

REFERÊNCIAS

- Badanina, E. V., Trumbull, R. B., Dulski, P., Wiedenbeck, M., Veksler, I. V., Sviridov, L. F. (2006). The behaviour of rare-earth and lithophile trace elements in rare-metal granites: a study of fluorite, melt inclusions and host rocks from the Khangilay Complex, Transbaikalia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 44, 667-692.
- Bastos Neto, A. C., Pereira, V. P., Ronchi, L. H., Lima, E. F., Frantz, J. C. (2009). The World-Class Sn, Nb, Ta, (Y, REE, Li) Deposit and the massive cryolite associated with the albite-enriched facies of the madeira a-type granite, Pitinga Mining District, Amazonas State, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, 47(6), 1329-1357.
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123, 323-333.
- Boer, J. L. M., Verweij, W., Velde-Koerts, T., Mennes, W. (1996). Levels of rare earth elements in Dutch drinking water and its sources. Determination by inductively coupled plasma mass spectrometry and toxicological implications. A pilot study. *Water Research*, 30(1), 190-198.
- Costi, H. T. (2000). *Petrology of rare metals-, high-F alkaline granites: the example of the albite granite from the Pitinga mine, Amazonas State, Brazil*. Tese (Doutorado). Belém: UFPA.
- Ding, S. M., Liang, T., Chaosheng, Z., Zechun, H., Yaning, X., Tongbin, C. (2006). Fractionation mechanisms of rare earth elements (REEs) in hydroponic wheat: an application for metal accumulation by plants. *Environmental Science Technology*, 40, 2691-2696.
- Ding, S. M., Liang, T., Zhang, C. S., Yan, J. C., Zhang, Z. L. (2005). Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. *Journal of Experimental Botany*, 56(420), 2765-2775.
- Evans, C. H. (1990). *Biochemistry of the lanthanides* (v. 8). New York: Plenum Press.
- Feng Fu, F., Akagi, T., Yabuki, S., Iwaki, M., Ogura, N. (2000). Distribution of rare earth elements in seaweed: implication of two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed. *Journal of Phycology*, 36, 62-70.
- Fidelis I., Siekierski, S. (1966). The regularities in stability constants of some rare earth complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28, 185-188.
- Florisbal, L. M., Janasi, V. A., Bitencourt, M. F., Heaman, L. M. (2012). Space-time relation of post-collisional granitic magmatism in Santa Catarina, southern Brazil: U-Pb LA-MC-ICP-MS zircon geochronology of coeval mafic-felsic magmatism related to the Major Hercino Shear Zone. *Precambrian Research*, 216-219, 132-151.
- Hanson, G. N. (1980). Rare-earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Earth Planetary Science, Annual Review* 8, 371-406.
- Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. (1968). Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In:

- L. H. Ahrens (Ed.), *Origin and distribution of the elements* (889-912). Oxford: Pergamon.
- Herwartz, D., Thomas, T., Jochum, K. P., Sander, M. P. (2013). Rare earth element systematics of fossil bone revealed by LA-ICPMS analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, 161-183.
- Irber, W. (1999). The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4), 489-508.
- Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A., Miura, N. (1998). Monoisotopic REE abundances in sea water and the origin of sea water tetrad effect. *Geochemical Journal*, 32, 213-229.
- Koyama, M., Shirakawa, M., Takada, J., Katayama, Y., Matsubara, T. (1987). Trace elements in land plants: concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 112(2), 489-506.
- Laveuf, C., Cornu, S. (2009). A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154, 1-12.
- Liang, T., Ding, S., Song, W., Chong, Z., Zhang, C., Li, H. (2008). A review of fractionations of rare earth elements in plants. *Journal of Rare Earths*, 26, 7-15.
- Liang, T., Zhang, S., Wang, L., Kung, H. T., Wang, Y., Hu, A., Ding, S. (2005). Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 301-311.
- Lima e Cunha, M. C., Formoso, M. L. L., Pereira, V. P. (1993). Biogeoquímica dos elementos terras raras no Complexo Alcalino-Ultramáfico de Catalão I, Goiás. *Geochimica Brasiliensis*, 7(2), 101-111.
- Lima e Cunha, M. C., Nardi, L. V. S., Formoso, M. L. L. (2010). Absorção e fracionamento dos elementos terras raras por vegetais: estudo comparativo em plantas ocorrentes em diferentes contextos geológicos. *Geologia USP. Série Científica*, 10(1), 53-59.
- Lima e Cunha, M. C., Nardi, L. V. S., Muller, I. F. (2012a). Biogeochemistry of REE elements and tetrad effect in the soil-plant system: a study on volcanic rock covers in southernmost Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 84(4), 911-918.
- Lima e Cunha, M. C., Pereira, V. P., Bastos Neto, A. C., Nardi, L. V. S., Formoso, M. L. L., Menegotto, E. (2009). Biogeoquímica dos elementos terras raras na Província Estanífera de Pitinga (AM). *Revista Brasileira de Geociências*, 39(3), 560-566.
- Lima e Cunha, M. C., Pereira, V. P., Nardi, L. V. S., Bastos Neto, A. C., Vedana, L. A., Formoso, M. L. L. (2012b). REE distribution pattern in plants and soils from Pitinga Mine - Amazon, Brazil. *Open Journal of Geology*, 2, 253-259.
- Linen, R. I., Keppler, H. (1997). Columbite solubility in granite melts consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth Crust. *Contribution to Mineralogy and Petrography*, 128(2-3), 213-227.
- Masuda, A., Ikeuchi, Y. (1979). Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochemical Journal*, 13, 19-22.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., Takenaka, T. (1987). Lanthanide two mutually tetrad effects in nature: opposite types, W and M. *Geochemical Journal*, 21, 119-124.
- Masuda, A., Shimoda, J., Sahoo, S. K., Goto, H. (2002). Extraordinary variation of lanthanide tetrad phenomenon recorded in conodonts: mass extinction at late Devonian. Catastrophic Events Conference. *Geological Society of America*, Special Paper 356.
- McLennan, M. S. (1994). Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2025-2033.
- Miao, L., Ma, Y., Xu, R., Yan, W. (2011). Environmental biogeochemical characteristics of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the Hetai goldfield, Guangdong Province, China. *Environmental Earth Science*, 63, 501-511.
- Minuzzi, O. R. R., Bastos Neto, A. C., Formoso, M. L. L., Andrade, S., Janasi, V. A., Flores, J. A. (2008). Rare-earth element and yttrium geochemistry applied to the genetic study of cryolite ore at the Pitinga Mine (Amazon, Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 80, 719-733.
- Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., Sala, M., Wolf, D. (2002). Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare

- metal deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1185-1196.
- Nakamura, K., Morishita, T., Chang, Q., Neo, N., Kumagai, H. (2007). Discovery of lanthanide tetrad effect in an oceanic plagiogranite from an Ocean Core Complex at the Central Indian Ridge 25°S. *Geochemical Journal*, 41, 135-140.
- Nardi, L. V. S., Formoso, M. L. L., Jarvis, K., Oliveira, L., Bastos Neto, A. C., Fontana, E. (2012). Geochemistry of zircons in the magmatic-hydrothermal F-rich system of Sn-Nb- cryolite mineralized granites from the Pitinga Mine region, Amazonia, Brazil. *Journal of South America Earth Science*, 33(1), 34-42.
- Ozaki, T., Enomoto, S. (2001). Uptake of rare earth elements by *Dryopteris erythrosora* (autumn fern). *RIKEN Review*, 35, 84-87.
- Peppard, D. E., Bloomquist, C. A. A., Lewey, S., Mason, G. W. (1970). Analogous actinide (III) and lanthanide (III) tetrad effect. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32, 339-343.
- Robinson, W.O., Bastron, H., Murata, K.J. (1958). Biogeochemistry of the rare earth elements with particular reference to hickory trees. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 14(1-2), 55-67.
- Sastri, V. S., Bünzli, J. C., Perumareddi, J. R., Rao, V. R., Rayudu, G. V. S. (2003) *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*. Amsterdam: Elsevier.
- Schmitt, A. K., Emmermann, R., Trumbull, R. B., Buhn, B., Henjes-Kunst, F. (2000). Petrogenesis and ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology of the Brandberg Complex, Namibia: evidence for a major mantle contribution in metaluminous and peralkaline granites. *Journal of Petrology*, 41(8), 1207-1239.
- Takahashi, Y., Chatellier, X., Hattori, K. H., Kato, K., Fortin, D. (2005). Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology*, 219, 53-67.
- Tao, L. Shiming, D., Chaosheng, Z., Zili, Z., Juncais, Y., Haitao, L. (2005). Fractionation of rare earth elements in plants I. Fractionation patterns and their forming mechanisms in different organs of *Triticum aestivum*. *Journal of Rare Earths*, 23(2), 224-230.
- Tyler, G. (2004). Rare earth elements in soil and plant systems – A review. *Plant and Soil*, 267, 191-206.
- Veksler, I. V., Dorfman, A. M., Kamenetsky, M., Dulski, P., Dingwell, D. B. (2005). Partitioning of lanthanides and Y between immiscible silicate and fluoride melts, fluorite and cryolite and the origin of the lanthanide tetrad effect in igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11), 2847-2860.
- Wang, Y. Q., Sun, J. X., Chen, H. M. F., Guo, Q. (1997). Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 219(1), 99-103.
- Wood, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, 82, 159-186.
- Wytenbach, A., Furrer, V., Schlegli, P., Tobler, L. (1998). Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. *Plant and Soil*, 199, 267-273.
- Xu, X., Zhu, W., Wang, Z. Y., Witkamp, G. J. (2003). Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. *Plant and Soil*, 252(2), 267-277.
- Zhang, Z. Y., Wang, Y. Q., Li, F. L., Xiao, H. Q., Chai, Z. F. (2002). Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 252(3), 461-465.