

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**AHARON ISRAEL BARREIRO SALDANHA**

**COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAÇOS COM  
ÊNFASE NAS TERRAS RARAS NO SISTEMA PLANTA-ROCHA – LAVRAS DO  
SUL/RS**

**CAÇAPAVA DO SUL  
2017**

**AHARON ISRAEL BARREIRO SALDANHA**

**COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAÇOS COM  
ÊNFASE NAS TERRAS RARAS NO SISTEMA PLANTA-ROCHA – LAVRAS DO  
SUL/RS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Geologia da Universidade Federal  
do Pampa, como requisito parcial para obtenção  
do Título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof(a). Dr(a). Delia Del Pilar  
Montecinos de Almeida

**CAÇAPAVA DO SUL  
2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

B271c Barreiro, Aharon Israel

Comportamento Biogeoquímico de Elementos Traços com  
Ênfase nas Terras-Raras no Sistema Planta-Rocha -  
Lavras do Sul/RS / Aharon Israel Barreiro.

96 p.

Trabalho de Conclusão de Curso(Graduação)--  
Universidade Federal do Pampa, GEOLOGIA, 2017.

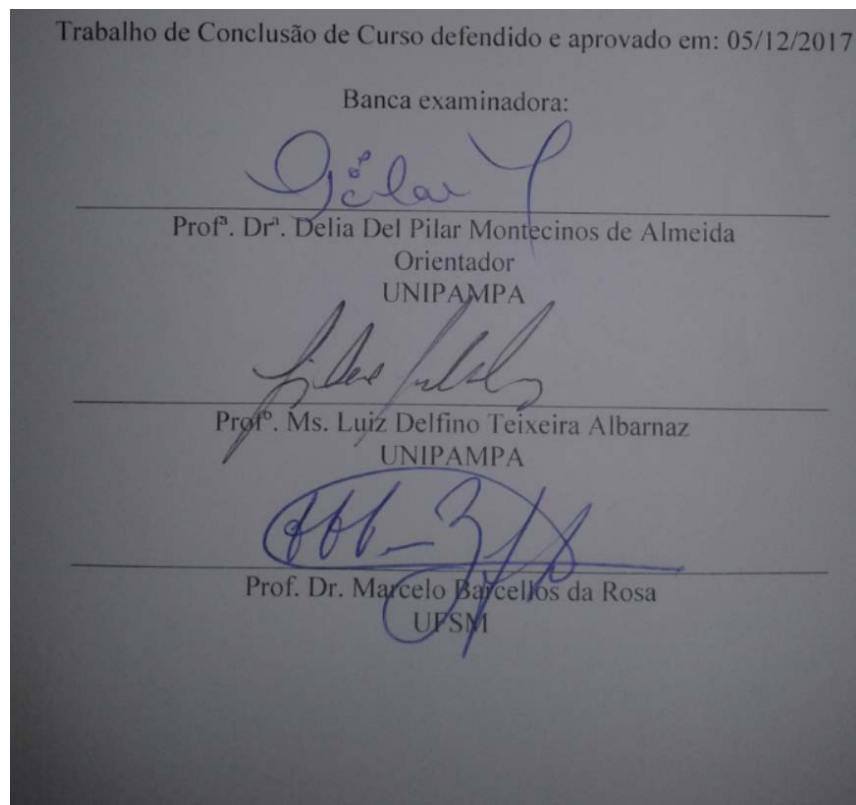
"Orientação: Delia del Pilar Montecinos de Almeida".

1. Terras-Raras. 2. Lavras do Sul. 3. ICP. 4.  
Biogeoquímica. 5. Elementos Traços. I. Título.

**AHARON ISRAEL BARREIRO SALDANHA**

**COMPORTAMENTO BIOGEOQUÍMICO DE ELEMENTOS TRAÇOS COM  
ÊNFASE NAS TERRAS RARAS NO SISTEMA PLANTA-ROCHA – LAVRAS DO  
SUL/RS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Geologia da Universidade Federal  
do Pampa, como requisito parcial para obtenção  
do Título de Bacharel em Geologia.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha amada companheira Gleice, por todo o suporte e ajuda durante a realização deste trabalho. Agradeço aos meus pais e ao meu irmão caçula, em especial minha querida mãe pelas sábias palavras de apoio e conforto e por serem uma rocha sólida e porto seguro nos tempos tempestivos.

Sou grato aos meus amigos que conheci no martelo e levarei para vida, Jonathan, Amanda e Brunão, que de maneira direta ou indireta muito contribuíram para os dias de campo e análise dos dados. Sou grato à professora Délia Pilar (Pilarzinha), que muito me ajudou e guiou durante esta etapa de conclusão de curso. E por fim, agradeço ao CNPq e ao Dr. Marcelo Barcellos da Rosa, pela participação no “Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico em Terras Raras” (Chamada N° 76/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral, por meio do processo N° 165514/2014-0) pelo auxílio financeiro em forma de bolsa.

*Uma nação que conhece seu solo, conheci a si mesma.*

*- A.I.B*

## RESUMO

Neste trabalho de conclusão de curso realizou-se um perfil NE-SW de aproximadamente 6 km com a finalidade de analisar o comportamento de distribuição dos Elementos maiores e traços com ênfase nas Terras Raras, em sete amostras de rocha e planta (*Baccharis trimera* - Carqueja), pertencentes ao mesmo ponto de coleta, inseridos na porção SW do Complexo Intrusivo de Lavras do Sul. Para auxílio na caracterização das fácies ocorrentes na região, utilizou-se petrografia, separando o domínio geológico em três porções: uma zona central em fácies granodiorito, intermediária em fácies monzogranito e distal em fácies sienogranito. No estudo químico, as concentrações obtidas através dos métodos de ICP-MS e FUS-MS foram usadas como parâmetros na comparação entre as amostras de rochas (litoquímicos) e vegetais (bioquímico). As Terras Raras concentram-se no CILS seguindo o padrão tétrade do tipo M, tipificado por anomalias negativas de Nd, Gd, Ho-Er, sendo uma exceção a fácies sienogranítica, que possui efeito do tipo W, consequente de fases avançadas de cristalização fracionada, onde ocorrem o enriquecimento relativo dos elementos citados por mobilização de fluidos hidrosalinos tardios. Para a carqueja, o fator oposto foi observado, sendo o efeito do tipo W predominante, demonstrando enriquecimento relativo de Nd, Gd, e do par Ho-Er. Isto demonstrou que os processos exógenos, associados com as funções bioquímicas da rizosfera estão concentrando os referidos elementos. Embora ocorram estas diferenças em decorrência das peculiaridades citadas, torna-se claro que a assinatura química dos elementos traços é muito semelhante em ambos os casos (rocha e planta), sugerindo que independente do tipo de substrato, a *Baccharis trimera* pode refletir seu local de residência. Isto significa que, a carqueja demonstrou-se como um útil indicador dos padrões de assinaturas da formação de complexos em sistemas hidrotermais, ígneos e supergênicos. Na área ambiental, o efeito tétrade, principalmente ligado à anomalias positivas de Gd, pode atuar como auxiliadora na identificação da natureza dos íons livres na rizosfera, solo ou água, indicando se os mesmos são provenientes naturais da rocha ou se são provenientes de ações antropogênicas.

Palavras chave: Elementos Terras Raras; ICP-MS; Carqueja; Complexo Intrusivo Lavras do Sul.

## ABSTRACT

In this work, a NE-SW profile of approximately 6 km was performed to analyse the distribution behavior of the major and trace elements with emphasis on Rare Earths, in seven rock and plant samples (*Baccharis trimera* - Carqueja), belonging to the same collection point, inserted in the SW portion of the Intrusive Complex of Lavras do Sul. To aid in the characterization of the facies occurring in the region, petrography was used, separating the geological domain into three parts: a central zone in facies granodiorite, intermediate in monzogranite and distal facies of sienogranite. In the chemical study, the concentrations obtained by the ICP-MS and FUS-MS methods were used as parameters in the comparison between rocks (lithochemistry) and vegetal (biochemical) samples. The Rare Earths are concentrated in the CILS following the M type tetrad effect, typified by negative anomalies of Nd, Gd, Ho-Er, being an exception to the phenomena, the W-type effect, present at the sienogranito facies, which is characterized as a advanced phase of fractional crystallization, where the relative enrichment of the mentioned elements occurs by mobilization of later hydrosaline fluids. For the carqueja, the opposite factor was observed, being the predominant type W effect, demonstrating relative enrichment of Nd, Gd, and Ho-Er pair. This has demonstrated that the exogenous processes associated with the biochemical functions of the rhizosphere are concentrating the said elements. Although these differences occur due to the peculiarities mentioned, it is clear that the chemical signature of trace elements is very similar in both cases (rock and plant), suggesting that regardless of the type of substrate, *Baccharis trimera* may reflect its residence location. This means that carqueja has been shown to be a fair indicator of signature patterns of complex formation in hydrothermal and igneous systems. In the environmental area, the tetrad effect, mainly related to the positive Gd anomalies, can act as an aid in the identification of the free ions nature in the rhizosphere, soil or water, indicating if they are natural from the rock or if they come from anthropogenic actions .

Key words: Rare Earth Elements; ICP-MS; Complexo Intrusivo de Lavras do Sul; Carqueja.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Mapa de localização da área estudada. ....	18
<b>Figura 2</b> - Figura demonstrando a abundância relativa dos elementos na crosta continental. ....	23
<b>Figura 3</b> - Relação entre coeficiente de distribuição e raio iônica para ETR de minerais e seus fundidos correspondentes: (a) Allanita; (b) Zircão; (c) plagioclásio; (d) clinopiroxênio. As curvas foram confeccionadas sem considerar o ponto para Eu. ....	27
<b>Figura 4</b> - Diagrama esquemático, demonstrando de maneira simplificada os mecanismos de influência e suas características de fracionamento ao longo do sistema solo-planta. RE neste caso significa “ETR”. ....	30
<b>Figura 5</b> - Planta carqueja. Carqueja tal qual é vista nos campos da região de Lavras do Sul. ....	32
<b>Figura 6</b> - Representação das energias livres de formação de complexos de terras raras, configurando forma semelhante à dos padrões com tétrades do tipo W. ....	34
<b>Figura 7</b> - Mapa representando a geologia regional. ....	37
<b>Figura 8</b> - Mapa da geologia local, representando o CILS e litologias circundantes. A área de estudo, está inserida no retângulo saturado em cores negativas. ....	38
<b>Figura 9</b> - Imagem esquemática do funcionamento do ICP-MS. ....	42
<b>Figura 10</b> - Diagrama de Streckeisen com as amostras de rochas plotadas. ....	43
<b>Figura 11</b> – Imagem de seção delgada para a fácies Granodiorítica. Nas Fotos A, B e C: Textura porfírica, marcada por Cristais euédricos a subédricos de plagioclásios (Pl) e Feldspato (Fsp).e matriz fanerítica média a fina, , composta por quartzo (Qz), Biotita (Bt), Zircão (Zrn) e anfibólio (hornblenda) (Am). Fotos com aumento de 5x. ....	44
<b>Figura 12</b> - Aranhograma para o atributo "rocha" da fácies granodiorito. ....	45
<b>Figura 13</b> - Diagrama de ETR para atributo “Rocha” da fácies granodiorito. ....	46
<b>Figura 14</b> - Aranhograma para o atributo "planta" da fácies granodiorito. ....	47
<b>Figura 15</b> - Diagrama de ETR para atributo “Planta” da fácies granodiorito. Eixo Y representa valores em ppm. ....	47
<b>Figura 16</b> - Imagem de seção delgada para a fácies Monzogranítica. A e B: Cristais euédricos de feldspato (Fsp), plagioclásio (Pl). ....	48
<b>Figura 17</b> - Aranhograma para o atributo "Rocha" da fácies monzogranito. ....	49
<b>Figura 18</b> - Diagrama de ETR para atributo “Rocha” da fácies monzogranito. ....	49
<b>Figura 19</b> - Aranhograma para o atributo "Planta" da fácies monzogranito. ....	50

<b>Figura 20</b> - Diagrama de ETR para atributo “Planta” da fácies monzogranito. Eixo Y representa valores em ppm.....	51
<b>Figura 21</b> - Imagem de seção delgada para a fácies Sienogranítica.Figura A: Feldspato (Fsp) com feição perítica (exsolução de albita). Zircão (Zrn) incluso em biotita.....	51
<b>Figura 22</b> - Aranhograma para o atributo "Rocha" da fácies sienogranito.....	52
<b>Figura 23</b> - Diagrama de ETR para atributo “Rocha” da fácies sienogranito. Eixo Y representa valores em ppm.....	53
<b>Figura 24</b> - Aranhograma para o atributo "Planta" da fácies sienogranito.....	54
<b>Figura 25</b> - Diagrama de ETR para atributo “Planta” da fácies sienogranito. ....	54
<b>Figura 26</b> - Gráfico de elementos essenciais para plantas.....	57
<b>Figura 27</b> - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Sienogranito.....	59
<b>Figura 28</b> - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Granodiorito. ....	59
<b>Figura 29</b> - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Monzogranito. ....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Resumo das concentrações médias de ETR.....	63
---	----

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

Å = Angstrom

ASLS = Associação Shoshonítica Lavras do Sul

CGL – Complexo Granítico Lavras do Sul

CGL = Complexo Granítico Lavras do Sul (*sensu* NARDI, 1984)

CILS – Complexo Intrusivo Lavras do Sul

CILS = Complexo Intrusivo Lavras do Sul (*sensu* GASTAL, 2006)

ETR – Elemento Terras Raras

ETRL - Elementos Terras Raras Leves

ETRP - Elementos Terras Raras Pesados

FUS-MS = Espectrometria de massa por fusão (em inglês: fusion mass spectrometry)

ICP-MS = Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (em inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry)

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

N-MORB = Normal Mid-Ocean Ridge Basalt (Basalto Normal de Dorsal Meso-Oceânica)

OIB = Ocean Island. Basalt (Basalto de Ilha Oceânica)

Pm = picômetro

PPB = Parte por Bilhão

PPM = Parte Por Milhão

Pl = plagioclásio

Fsp = feldspato

Zrn = zircão

bt = biotita

Am = Anfibólio

Qz = Quartzo

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>Localização e Vias de Acesso</b> .....	<b>18</b>
<b>4.2</b>	<b>Aspectos Físicos do Terreno</b> .....	<b>19</b>
<b>5</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b> .....	<b>19</b>
<b>5.1</b>	<b>Histórico dos Elementos Terras Raras</b> .....	<b>19</b>
<b>5.2</b>	<b>Mineralogia dos Elementos Terras Raras</b> .....	<b>20</b>
<b>5.3</b>	<b>Introdução aos Elementos Litófilos e de Alto Campo de Força</b> .....	<b>21</b>
<b>5.4</b>	<b>Geoquímica dos Elementos Terras Raras</b> .....	<b>21</b>
<b>5.5</b>	<b>Comportamento Magmático dos Elementos Terras Raras</b> .....	<b>24</b>
5.5.1	<i>Concentrações de Elementos Terras Raras em Rochas Magmáticas</i> .....	24
5.5.2	<i>Fusão Parcial e Cristalização Fracionada dos ETR e Elementos Traços</i> .....	24
5.5.3	<i>Solubilidade dos Elementos Terras Raras em Fusões Silicatadas</i> .....	25
5.5.4	<i>Partição e Substituição dos Elementos Terras Raras</i> .....	26
<b>5.6</b>	<b>Elementos Terras Taras e seu Comportamento no Sistema Rocha-Solo-Planta</b> ....	<b>28</b>
5.6.1	<i>A Escola Chinesa, como Herdeira da Escola Soviética</i> .....	28
5.6.2	<i>Mecanismos de Fracionamento e Difusão de Elementos Terras Raras em Plantas</i> .....	29
5.6.3	<i>Absorção das Terras Raras pelo Sistema das Raízes</i> .....	30
5.6.4	<i>Transferência das Terras Raras para Zonas Aeradas</i> .....	31
<b>5.7</b>	<b>Baccharis Trimera (Carqueja)</b> .....	<b>32</b>
<b>5.8</b>	<b>Efeito Tétrade do Tipo M e W</b> .....	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>34</b>
<b>6.1</b>	<b>Geologia da Associação Shoshonítica Lavras do Sul</b> .....	<b>34</b>
<b>6.2</b>	<b>Geologia do Local de Estudo</b> .....	<b>37</b>
<b>7</b>	<b>MATERIAIS, MÉTODOS E TEORIAS APLICADAS</b> .....	<b>39</b>
<b>7.1</b>	<b>Fase pré-campo</b> .....	<b>39</b>
<b>7.2</b>	<b>Fase de Campo</b> .....	<b>39</b>
<b>7.3</b>	<b>Fase Laboratorial</b> .....	<b>40</b>

7.3.1	<i>Preparação e estudo de amostras</i> .....	40
7.3.2	<i>Estudos Lito e Bioquímicos</i> .....	40
<b>7.4</b>	<b>Teorias Gerais da Espectometria de Massa</b> .....	<b>41</b>
<b>8</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>42</b>
<b>8.1</b>	<b>Seções Delgadas</b> .....	<b>42</b>
<b>8.2</b>	<b>Fácies Granodiorito</b> .....	<b>43</b>
8.2.1	<i>Análise Litoquímica</i> .....	43
8.2.2	<i>Análise Bioquímica</i> .....	46
<b>8.3</b>	<b>Fácies Monzogranito</b> .....	<b>48</b>
8.3.1	<i>Análise Litoquímica</i> .....	48
8.3.2	<i>Análise Bioquímica</i> .....	50
<b>8.4</b>	<b>Fácies Sienogranito</b> .....	<b>51</b>
8.4.1	<i>Análise Litoquímica</i> .....	52
8.4.2	<i>Análise Bioquímica</i> .....	53
<b>9</b>	<b>DISCUSSÕES</b> .....	<b>55</b>
<b>9.1</b>	<b>Geoquímica</b> .....	<b>55</b>
9.1.1	<i>Geoquímica dos Elementos Maiores</i> .....	55
9.1.2	<i>Geoquímica dos Elementos Terras Raras</i> .....	56
<b>9.2</b>	<b>Bioquímica</b> .....	<b>56</b>
9.2.1	<i>Bioquímica dos Elementos Maiores</i> .....	56
9.2.2	<i>Bioquímica dos Elementos Terras Raras</i> .....	58
<b>9.3</b>	<b>Concentrações das Terras Raras e Padrões de Anomalias</b> .....	<b>60</b>
<b>9.4</b>	<b>Capacidade da <i>Baccharis Trimeris</i> de Representar o Substrato e Rastrear Mineralizações</b> .....	<b>64</b>
9.4.1	<i>Indicadores de possíveis mineralizações</i> .....	64
9.4.2	<i>Cobre e Ouro</i> .....	65
<b>10</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A IUPAC classifica os Elementos Terras Raras (ETR) como o grupo mais coerente quimicamente da tabela periódica. São compostos por dezessete elementos químicos, sendo quinze pertencentes ao grupo dos lantanídeos, com a adição dos elementos escândio e ítrio. A adesão destes dois elementos à classificação ocorre devido às similaridades como raio atômico, preferência pelo estado de oxidação +3, propriedades físico-químicas semelhantes, bem como a ocorrência paralela com lantanídeos em agregados minerais (RUDNICK *et al.*, 2005)

Levando em conta tais propriedades os ETR são separados em dois grupos, sendo eles: grupo do cério, ou Terras Raras Leves (ETRL), que abrangem desde o lantânio até o európio e o segundo do ítrio, denominado de Terras Raras Pesadas (ETRP), que compreendem do gadolínio até o lutécio, além do ítrio em si. A escassez natural do escândio e do promécio faz com que não entrem nesta classificação. (CHAKHMOURADIAN *et al.*, 2012).

Os ETR são relativamente comuns na crosta terrestre, mesmo que sua denominação sugira o contrário. Estes elementos ocorrem dispersos em uma ampla variedade litológica, especialmente como minerais acessórios em granitos, pegmatitos e gnaisses (HAXEL *et al.*, 2002). Suas concentrações variam, sendo esta abundância muito próxima a vários depósitos metálicos existentes, como os de cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), tungstênio (W) ou molibdênio (Mo). Até o túlio (Tm) e o lutécio (Lu) que são os dois ETR mais raros, são duzentas vezes mais abundantes na crosta terrestre do que o ouro (Au) porém, como ocorrem de maneira mais dispersa, são mais difíceis de encontrar em quantidades rentáveis (BROOKS, 1983). Embora os elementos Terras Raras possuam similaridades em suas propriedades geoquímicas, a abundância dos mesmos na crosta terrestre é muito diferente. Na crosta continental, as concentrações dos mais abundantes diferem dos menos de duas a cinco ordens de magnitude. (HAXEL *et al.*, 2002). Várias interações entre ETR e sistemas biológicos são conhecidas. Os estudos pioneiros partiram de cientistas da antiga URSS, e atualmente encontram-se profícuos na ciência agrônômica chinesa (TYLER, 2004). A transferência do solo para a planta é geralmente baixa, porém acumuladores extremos são encontrados, como por exemplo, entre várias espécies de samambaias. As suas raízes têm geralmente concentrações mais elevadas destes elementos do que suas folhas. TYLER (2004) sugere em uma revisão de estudos que certas biotas podem refletir as anomalias de ETR presentes no solo. Em certos casos, porém, não há qualquer relação entre um e outro. Esta fronteira é relativamente nova na ciência geológica, no entanto certos aspectos já são compreendidos ao utilizar certas espécies de plantas como indicadores biogeoquímicos. Uma destas relações é fato dos referidos

elementos possuem absorção positiva em muitas espécies, principalmente samambaias, embora em pequenas quantidades, sendo correlacionada com a acidez do solo, bem como a concentração destes elementos em soluções disponíveis na rizosfera. Entretanto, os mecanismos fisiológicos responsáveis ainda não são bem compreendidos, há consenso que, a interação entre solo, raízes de plantas e microrganismos (associações simbióticas, como micorriza) pode influenciar a disponibilidade de ETR para plantas, influenciando assim sua capacidade de refletir o substrato (TYLER, 2004). Este trabalho está inserido no projeto “Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico em Terras Raras” (Chamada Nº 76/2013 MCTI/CNPq/CT - Mineral, por meio do processo Nº 165514/2014-0).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Caracterização lito e bioquímica do CILS com ênfase na determinação do comportamento das Terras Raras no sistema rocha-planta, com a finalidade de determinar a capacidade da *Baccharis trimera* de identificar quaisquer padrões que possam vir a auxiliar na determinação e caracterização de processos magmáticos, hidrotermais e supergênicos.

### **2.2 Específicos**

- Identificar, descrever e classificar as lâminas oriundas do trabalho de campo;
- A partir dos dados bioquímicos e litoquímicos realizar mapas de isoteor para os elementos traços;
- Traçar a correlação química entre as amostras de rocha e planta, com ênfase nas Terras Raras;



### 3 JUSTIFICATIVA

A crescente demanda de ETR no mercado moderno tornaram-se os principais propulsores de pesquisas relacionadas ao descobrimento e estudo de novos depósitos potenciais. Historicamente, o Brasil até a metade do século XX possuía autossuficiência nos referidos metais, até confrontar-se com desinteresse da parte governamental e privada, e crescente competitividade dos EUA, deixando estes depósitos para vias futuras. Em meados da década de 70, com os dizeres “se os árabes possuem o petróleo, nos possuímos as terras raras” a República Popular da China, sendo detentora de grandes reservas e abraçando uma visão de mercado mista, lançou-se no cenário global, conferindo a si o título de maior produtor de Terras Raras da atualidade. Esta hegemonia conferiu ao referido país uma vantagem estratégica no setor tecnológico. Com vista no sucesso histórico chinês, e com a crescente onda de pesquisas ao redor do mundo que demandam cada vez mais Terras Raras para seus avanços, este trabalho existe para contribuir no setor de pesquisa mineral, utilizando métodos já testados no mundo a fim de validar a possibilidade de utilização de flora como meio determinante de comportamento de anomalias minerais do substrato. Esta pesquisa adere à realidade geográfica de nosso país, em que o clima predominante, normalmente, não permite uma boa exposição de afloramentos, utilizando-se assim da vantagem florística que possuímos. Os campos, elaboração de lâminas e análises geoquímicas tornaram-se possíveis graças ao interesse e financiamento do CNPq em desenvolver esta nova fronteira de pesquisa no Brasil.

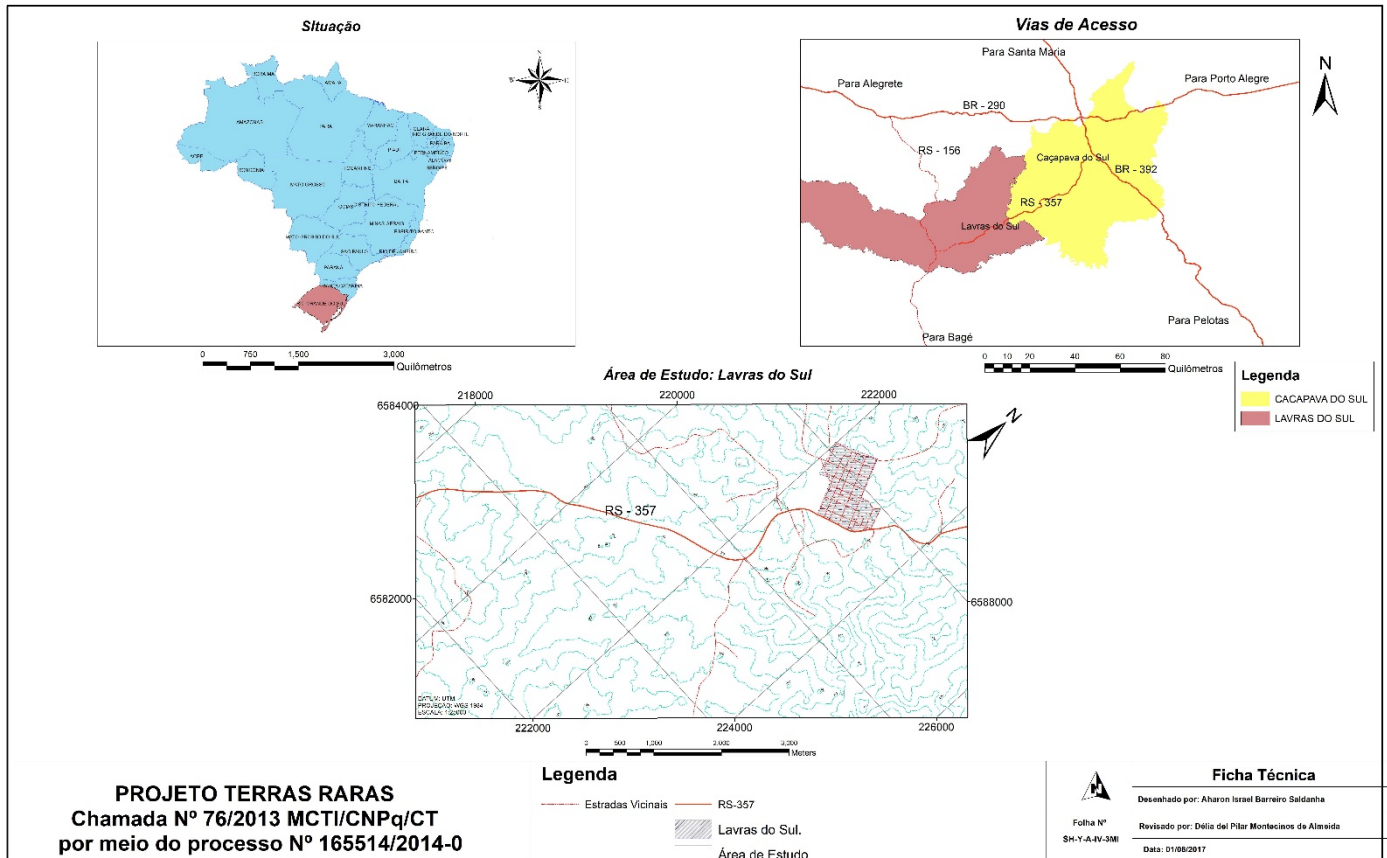
## 4 ÁREA DE ESTUDO

### 4.1 Localização e Vias de Acesso

O município de Lavras do Sul situa-se na porção meridional do escudo sul rio-grandense, tendo por principal acesso a RS-357, que conecta a referida área á leste até Caçapava do Sul e a BR-392. Na porção oeste limita-se com o município de São Gabriel, ao norte com o município de São Sepé e ao sul com o município de Bagé (Figura 1).

O perfil estudado está inserido na folha de Lavras do Sul (SH-Y-A-IV-3MI). Na coleta de dados, foi utilizado o datum WGS 84, tendo a referida coleta ocorrido no fuso 22J. A porção inicial do perfil é limitada pela entrada da referida cidade, possuindo coordenadas 223034.00 mE e 6586876.00 mS, e seu fim é delimitado pelas coordenadas 218891.00 mE e 6583694.00 mS, possuindo cerca de 6 km de extensão.

Figura 1 - Mapa de localização da área estudada, com os pontos coletados.



## 4.2 Aspectos Físicos do Terreno

A área do município de Lavras do Sul está situada no domínio geomorfológico das Serras do Sudeste, caracterizado pelo embasamento cristalino do escudo sul rio-grandense. No perfil traçado, há uma unidade geomorfológica dominante, caracterizada pelo Complexo Intrusivo de Lavras do Sul. Esta geologia é responsável pela existência de relevos do tipo colinas, com altitudes que variam entre 300 m a 360 metros. A flora que compõem o cenário desta região é caracteriza-se por mosaicos de floresta-campo. As florestas encontram-se mais desenvolvidas junto às faixas ciliares de rios e arroios e também em forma de capões, pequenas manchas de vegetação rodeadas por áreas de savana. Os campos predominam e variam desde formações abertas ("campo limpo", estrato baixo e contínuo de gramíneas e herbáceas, e "campo sujo", que se diferencia da anterior pela ocorrência de arbustos e subarbustos) até áreas conhecidas como "vassourais" de *Baccharis* spp. e *Dodonaea viscosa* (vassoura-vermelha), ou áreas mistas de campos baixos e manchas insulares de "matinhas subarborescentes" (RAMBO, 1956).

Dentre as espécies arbóreas nativas mais abundantes no município de Lavras do Sul pode-se citar: Araucária (*Araucaria angustifolia*), Angico vermelho (*Parapita deniarigida*), Canela (*Nectandra* spp), Cedro (*Cedrela fissilis*), Coronilha (*Scutia buxifolia*), Açoita-cavalo (*Luehea di varicata*), Aroeiras (*Schinus* spp e *Lithraea* spp), Pitangueira (*Eugenia uniflora*), Branquilha (*Sebastiania klotzchiana*), Chal-chal (*Allophylu sedulis*), Murta (*Blepharocalyssalicifolius*), Carvalhinho (*Casearia sylvestris*) e Guajuvira (*Cordia americana*) (RAMBO, 1956).

## 5 ESTADO DA ARTE

### 5.1 Histórico dos Elementos Terras Raras

Há mais de 200 anos, Carl Alex Arrhenius encontrou um mineral escuro, muito peculiar em uma mina de feldspato em Ytterby, na Suécia. Deste mineral, mais tarde denominado como gadolinita, Gadolin em 1794 extraiu da terra o que seria chamado de "yttria", sendo esta uma mistura de diversos óxidos de terras raras. Desta maneira, começou a descoberta e separação destes elementos, porém foi apenas em 1907 que Urbain completou a separação através da extração do lutécio. O problema inicial que os químicos do início do século XX enfrentaram foi a grande coerência química do grupo dos ETR, que tornava a desagregação de

membros individuais muito difícil. Esta coerência é demonstrada em seu comportamento geoquímico, no entanto, fracionamentos significantes ocorrem, sendo de grande valia para a interpretação de muitos processos petrogenéticos (HENDERSON, 1984).

O crescente interesse na geoquímica dos ETR veio através das observações realizadas (e mensuradas) de como estes diferentes graus de particionamento dos referidos elementos em rochas ou minerais poderiam ser um indicador de sua gênese. Vale ressaltar também, que graças aos avanços tecnológicos de nossos tempos, podem-se fazer análises destes elementos mesmo quando em concentrações pequenas. A aplicação dos ETR em problemas petrogenéticos centra-se na evolução das rochas ígneas, onde processos como fusão parcial de material mantélico ou crustal, misturas de magmas ou cristalização fracionada estão envolvidos. A comparação de modelos teóricos de concentração de ETR com materiais empíricos da natureza ajudou consideravelmente em restringir o número de possíveis hipóteses na gênese de minerais ou suítes rochosas (HENDERSON, 1984).

## 5.2 Mineralogia dos Elementos Terras Raras

Embora os ETR ocorram dispersos na crosta terrestre e em rochas oriundas do manto, os minerais que contêm estes elementos como seus constituintes principais são cerca de 12% do total de espécimes minerais conhecidos até a atualidade. No entanto, apenas uma pequena fração é utilizada ou pode ser explorada para a extração de elementos terras raras em nosso presente desenvolvimento tecnológico (LINNEN, 2014). Grande parte da produção mundial de ETRL, aproximadamente 70-80%, é proveniente da Bastnasita-Ce,  $((\text{Ce}, \text{La})\text{CO}_3\text{F})$ , monazita-Ce,  $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4)$ . Xenotímio ( $\text{YPO}_4$ ) e argilas de adsorção iônica são as principais fontes de ETRP (CHAKHMOURADIAN *et al.*, 2004) O Xenotímio, forma uma solução sólida com a Chernovita ( $\text{YAsO}_4$ ), onde as terras raras pesadas substituem o ítrio, bem como outras impurezas, como o As. Pirocloro e Zirconita, representam cerca de 90% da produção de Nb e Zr respectivamente (LINNEN, 2014).

De grande importância para a exploração mineral, é a relativa abundância dos ETR. Dependendo das restrições estruturais atômicas, como organização catiônica e a disponibilidade de ETR durante a cristalização, pode haver uma significativa mudança nos padrões composicionais entre amostras de diferentes depósitos, tornando tais depósitos difíceis de classificar como outros depósitos clássicos, pois em alguns casos existem apenas poucos depósitos representativos no mundo, dependendo do elemento de interesse. As relações entre as tendências de evoluções químicas exibidas pelos minerais portadores de elementos Terras Raras

e seus processos petrogenéticos foram abordados em diversos estudos (CHAKHMOURADIAN *et al.*, 2004; SELWAY *et al.*, 2005; SMITH *et al.*, 2000; VAN LICHTERVELDE *et al.*, 2007). No entanto, no campo da geologia econômica, pouco se tem feito a fim de conectar estes referidos estudos a parâmetros economicamente significantes, tais como teores de minério, sua distribuição e eficiência de recuperação (LINNEN, 2014).

### 5.3 Introdução aos Elementos Litófilos e de Alto Campo de Força

Na geoquímica, um elemento incompatível é aquele que é inadequado em tamanho ou carga para os locais aos quais está inserido, sendo esta peculiaridade definida pelo coeficiente de partição ( $k_d$ ) entre os minerais formadores de rochas e a fusão (*melt*) sendo este muito menor do que 1 (ALBERÈDE, 2003).

Durante a cristalização fracionada e a geração de magma pela fusão parcial do manto e da crosta terrestre, os elementos que têm dificuldade em entrar nos locais catiônicos dos minerais estão concentrados na fase de fusão do magma (fase líquida). Dois grupos de elementos incompatíveis que possuem dificuldade em entrar na fase sólida são reconhecidos. Primeiro são os elementos de alto campo de força (HFSE), que possuem por característica uma grande valência iônica, ou cargas elevadas, que inclui elementos como zircônio, nióbio, háfnio e elementos Terras Raras. O segundo grupo inclui elementos de raio iônico elevado, tais como potássio, rubídio, célio, estrôncio, bário, chamados de LILE ou elementos litófilos de grande raio iônico (ALBERÈDE, 2003). Outra maneira de classificar os elementos incompatíveis é através de sua massa. Os elementos Terras Raras leves (ETRL) compreendem desde o La até o Sm, e os elementos Terras Raras pesados (ETRP) começam no Eu e terminam no Lu. Rochas ou magmas que são ricos, ou apenas ligeiramente esgotados em ETRL são referidos como férteis, e aqueles com fortes tendências ao esgotamento de ETRP são referidos como esgotados (MANGE *et al.*, 2007).

### 5.4 Geoquímica dos Elementos Terras Raras

Com exceção do Ce e Eu, os ETR possuem uma valência 3+ na maioria dos ambientes. O Ce e o Eu também podem existir no estado 4+. Zr e Hf são tetravalentes (4+), Nb e Ta apresentam-se como pentavalentes (5+). Estas altas valências combinadas com raios iônicos moderados entre 64 e 125 pm (lembrando que  $100 \text{ pm} = 1 \text{ \AA}$ ) apresentam estruturas hexaédricas

ou octaédricas fazendo com que estes elementos apresentem-se com altos potenciais iônicos, e portanto, são referidos como elementos de alto campo de força (HFSE) (SHANNON, 1976).

As diferenças entre as cargas e os tamanhos destes elementos e os mais abundantes (Si, Al, Mg, Fe, K, Na, etc.) faz com que estes não substituam os últimos nas estruturas dos minerais formadores de rochas, e portanto, são tidos como incompatíveis. Em função da razão da carga pelo raio (*High charge/radius ratio*), dá-se a denominação de "cátions duros" (*hard cations*) quando tratados em fluidos hidrotermais. Os elementos Zr e Hf possuem a mesma valência (4+), e raios iônicos muito próximos (86 pm e 85 pm, respectivamente, em arranjo hexaédrico), e, portanto, comportam-se de maneira muito semelhante, podendo ocorrer a substituição de um pelo outro, se houver as condições ideais. Da mesma forma, Nb (5+) e Ta (5+) possuem um raio iônico de 78 pm em estrutura hexaédrica.

Os elementos Terras Raras demonstram mudanças sistemáticas no seu comportamento (por tal entenda-se particionamento e complexação), devido a uma diminuição sistemática do raio iônico com crescente número atômico. Na estrutura hexaédrica, seu raio iônico pode variar de 117 pm para o La até 100 pm para o Lu. Y possui o mesmo raio iônico que o Ho, de 104 pm. Sendo assim, os ETRL são geralmente menos compatíveis que os ETRP (MANGE *et al.*, 2007).

Elementos com números atômicos pares (*e.g* carbono) possuem uma maior estabilidade e abundância do que os com números ímpares (*e.g* nitrogênio). Isto se deve a uma maior estabilidade de núcleos com números de prótons pares, referidos nos trabalhos pioneiros de ODDO (1914) e HARKIN, (1917), referenciado em nossos dias como o efeito Oddo-Harkin. O gráfico da figura 2 exemplifica melhor esta relação, onde o padrão “dente de serra” descreve este comportamento. A fim de eliminar estas discrepâncias para estudar o comportamento químicos e as sucessivas partições composicionais que a Terra sofreu ao passar das eras, vários autores (SUN *et* McDONOUGH, 1989; McDONOUGH *et* SUN, 1995; WOOD *et al.*, 1979; BOYNTON, 1984; NAKAMURA, 1974; JOCHUM, 1996; BECKER *et al.*, 2006; PEARCE *et al.*, 1984; SUN *et al.*, 1980; TAYLOR *et* McLENNAN 1995) e muitos outros criaram modelos onde a abundância destes elementos é normalizada com sua concentração em um reservatório bem caracterizado. A escolha destes reservatórios depende dos objetivos do pesquisador, podendo ser empregados normalizações que incluem o manto primitivo, meteoros condríticos e crosta continental. Neste trabalho foram utilizadas as normalizações para o manto primitivo de SUN *et* McDONOUGH, (1989).

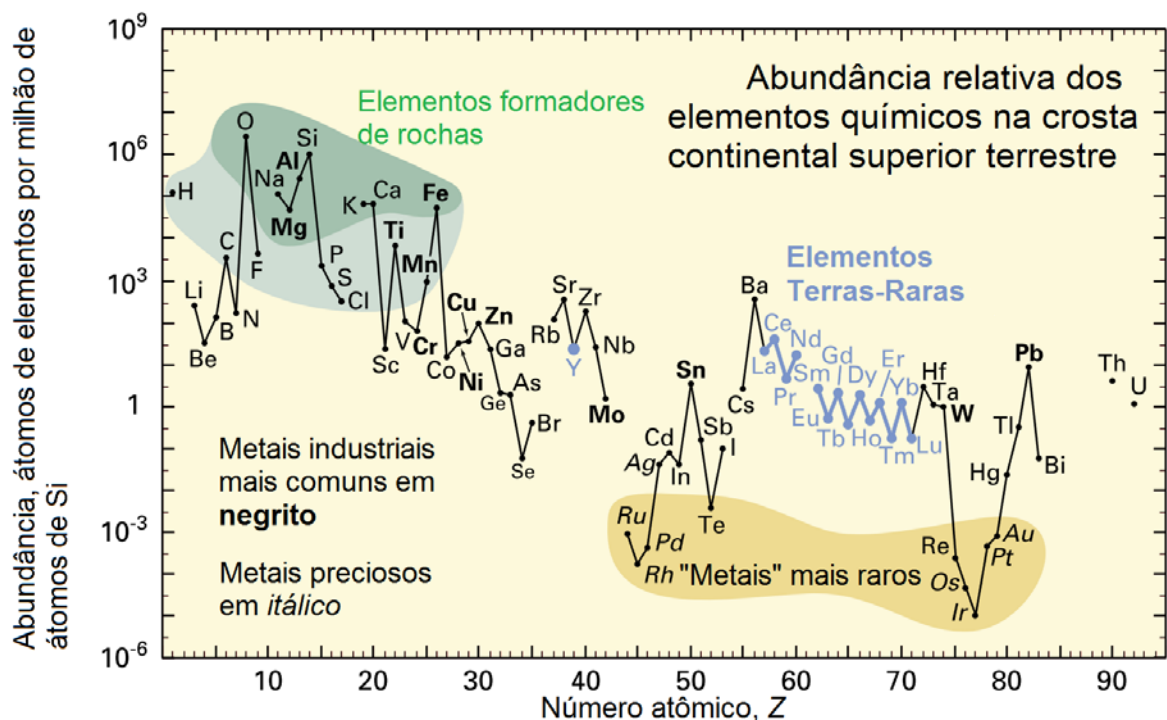
Em determinados ambientes formadores de rocha, Eu e Ce possuem valência 2+ e 4+ respectivamente. Isto pode causar um comportamento anômalo destes dois elementos, quando comparados aos elementos Terras Raras (ALBERÈDE, 2003). Estes gradientes podem causar



o aparecimento das anomalias de Eu e Ce, que são definidas como a diferença entre as concentrações normalizadas destes elementos e suas concentrações estimadas pela interpolação entre La e Pr para o Ce, ou entre Sm e Gd para o Eu. Estas anomalias desenvolvem-se onde o Eu (2+) ou Ce (4+) representam uma boa parte do Ce e Eu total em um fluido ou magma e devido às suas valências e tamanhos, estes elementos são incorporados no fracionamento mineral que não é capaz de acomodar grandes quantidades de elementos Terras Raras trivalentes (WOOD, 1990a).

O exemplo clássico sempre citado é a incorporação de Eu divalente em minerais ricos em Ca, como plagioclásio cálcico. Como o Eu (2+) possui a mesma carga do Ca (2+) e raios similares (121 pm e 126 pm respectivamente) o európio prontamente substitui o cálcio divalente (ALBERÈDE, 2003). Deste modo, se as condições no magma permitem a presença de grandes porções de Eu divalente, normalmente em ambientes de baixa fugacidade, a cristalização fracionada do plagioclásio cálcico irá empobrecer o magma em Eu e produzirá uma anomalia negativa para o mesmo. O inverso também pode ocorrer, quando houver uma dissolução dos minerais enriquecidos em Eu, levando a um enriquecimento do magma no referido elemento, causando uma anomalia positiva, sendo assim, as razões  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  são as funções que descrevem as condições redox e/ou de temperatura (SVERJENSKY, 1984; WOOD, 1990b).

Figura 2 - Figura demonstrando a abundância relativa dos elementos na crosta continental.



Fonte: Extraído de Haxel 2002.

## 5.5 Comportamento Magmático dos Elementos Terras Raras

### 5.5.1 Concentrações de Elementos Terras Raras em Rochas Magmáticas

A concentração dos ETR e dos íons de alto campo de força nas rochas magmáticas obedece aos padrões descritos no capítulo “introdução aos elementos litófilos e de alto campo de força”. ALEBERÈDE (2003) aponta a fusão parcial e cristalização fracionada como as principais forças motrizes por trás do enriquecimento sucessivo das fases fundidas. Isto se deve ao comportamento incompatível destes elementos comparados com os demais elementos formadores de rochas descritos anteriormente. As concentrações dos ETR e HFSE em sistemas normais de dorsais meso-oceânicas são baixos (<10 ppm em média) com exceções para o Y e Zr (<100 ppm) (LINNEN *et al.*, 2014). HOLLINGS *et* WYMAN (2005) apontam que, umas das diferenças químicas entre os OIB e N-MORB é o primeiro possui um enriquecimento de ETR se comparado ao segundo, onde um típico OIB possui abundâncias médias de 280 ppm de Zr, 48 ppm de Nb e um espectro para ETR que varia de 80 à 0.3 ppm. Do ponto de vista econômico no entanto, os depósitos explotáveis não se encontram associados diretamente com estas rochas e sim, associados com granitos peralcalinos, peraluminosos, carbonatitos, rochas portadoras de feldspatóides e pegmatitos (CĚRNÝ *et al.*, 2005). CĚRNÝ *et* ERCIT (2005), reconhecem basicamente dois tipos de pegmatitos portadores de ETR, sendo o primeiro descrito como LCT (Li-Cs-Ta), e o segundo como NYF (Nb-Y-F). A primeira família pode ser encontrada enriquecida em Rb, Be, Sn, B, P e F. A segunda é caracterizada por concentrações elevadas de Be, ETR, Sc, Ti, Zr, Th e U.

LINNEN *et* CURNEY (2005) correlacionaram estas famílias de pegmatitos com diferentes suites de granitoides. Granitos peralcalinos possuem uma forte afinidade NYF, enquanto granitos peraluminosos possuem afinidade LCT.

### 5.5.2 Fusão Parcial e Cristalização Fracionada dos ETR e Elementos Traços

As concentrações de ETR em sistemas magmáticos são uma função da fusão parcial e cristalização fracionada, sendo a assinatura de elementos traços um reflexo do ambiente tectônico (ALEBERÈDE, 2003). Depósitos potenciais de ETR, Nb e Zr estão geneticamente associados com rochas peralcalinas, alcalinas ou ultra-alcalinas, bem como carbonatitos (LEBAS, 1987). Alguns autores como MARTIN *et* DE VITO (2005) propuseram que o metassomatismo em ambientes de *rift*, quando ricos em H<sub>2</sub>O, irão gerar granitos do tipo A com



afinidade NYF, e quando ricos em  $C_2O$ , irão resultar em fusões nefeliníticas e carbonáticas. Para as fontes mantélicas, granada e perovskita, quando estáveis, controlam o conteúdo de Hf e Zr das fusões parciais (DALOU *et al.*, 2009). DALOU (2009) e TIEPOLO (2000) também apontam que anfibólio e perovskita são importantes reservatórios para Nb e Ta no manto, porem, PROWATKE *et KLEMME* (2005), em experimentos controlados concluem que caso a titanita esteja presente, irá afetar as concentrações de Nb e Ta, bem como ETR, Zr e Hf na fase fundida. Em nossos tempos, fusões que geram os carbonatitos ainda são temas de muitos debates, sendo que muitos autores propõem que os mesmos resultem de uma fusão de baixo grau do manto metassomatizado e que este, quando fundido, passa por uma cristalização fracionada e possível imiscibilidade carbonatítica-silicática (CHAKHMOURADIAN, 2006).

Fusões peralcalinas são geradas em ambientes orogênicos (sin à tardio), e sua assinatura de elementos traços é basicamente controlada pelo protólito do qual derivam (CHAKHMOURADIAN, 2006). As reações de desidratação das assembleias de muscovita + quartzo e muscovita + albita, são importantes no controle de concentrações de elementos LILE e HFSE. LONDON (2005) observou que, para magmas do tipo A com forte afinidade NYF, concentrações anômalas de Rb e Li distinguem as fontes crustais das mantélicas. Para magmas com fontes crustais, a natureza da fase acessória da rocha fonte, bem como as solubilidades destas fases possuem um papel fundamental no controle do conteúdo de ETR da fase fundida. É importante ressaltar que a associação Zr-Hf-Nb-Ti é moderadamente incompatível à moderadamente compatível em fases silicatadas que podem acomodar o Ti. (LINNEN *et al.*, 2014).

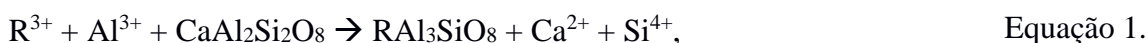
### ***5.5.3 Solubilidade dos Elementos Terras Raras em Fusões Silicatadas***

A composição da fase fundida possui um forte papel no controle da solubilidade dos elementos HFSE. Por exemplo, o efeito peralcalino, é quando a solubiliadade dos HFSE é diretamente relacionada com o conteúdo de álcalis ou com a quantidade de oxigênio livre na fase fundida (LINNEN *et al.*, 2014). WATSON (1979) observou que a cada 4 mol em média, de excesso de álcalis, em fusões metaluminosas à peralcalinas, a solubilidade molar de Zr aumentou consideravelmente, sugerindo uma estequiometria  $M_4Zr(SiO_4)_2$ , onde M é um cátion alcalino. A solubilidade de monazita, bem como a solubilidade de ETR, é mais expressiva em fusões peralcalinas do que em fusões meta ou peraluminosas (MONTEL, 1993). No campo da temperatura, VAN LICHTERVELDE *et al.*, notou que em fusões peraluminosas, a temperatura

possui um papel mais expressivo no controle de sua composição em elementos de forte raio iônico (HFSE), enquanto a mesma possui um papel secundário para composições peralcalinas.

#### 5.5.4 Partição e Substituição dos Elementos Terras Raras

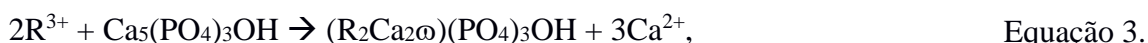
O grande raio iônico dos ETR impede significativamente a substituição destes elementos em minerais, exceto quando o cátion a ser substituído é igualmente grande. Por exemplo,  $\text{Eu}^{2+}$  pode substituir  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Na}^{+}$ . A substituição de Terras Raras trivalentes é observada para o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ . Estas substituições são esperadas quando se utiliza o critério de raio iônico, com exceção talvez para o  $\text{Zr}^{4+}$ , que possui relativamente um pequeno raio iônico. O amplo espectro de tamanhos de raios dos ETR demonstra que alguns minerais são seletivos na absorção de um particular elemento. Este fenômeno é demonstrado nas equações 1, 2 e 3 abaixo, onde em alguns casos, há uma forte dependência no coeficiente de distribuição no raio iônico. A substituição de elementos Terras Raras trivalentes por um cátion com carga diferente, requer um mecanismo de compensação de carga. Esta compensação pode ser por uma substituição adicional, como por exemplo, a troca de um ETR trivalente ( $\text{E}^{3+}$ ) por  $\text{Ca}^{2+}$  em anortita onde também há a troca de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  (HENDERSON, 1984).



ou seguido por:



ou pela produção de uma vaga (símbolo  $\omega$ ), ex:



Apatita

Sendo R um elemento Terra-Rara.

A partição de um elemento entre duas fases A e B, sejam eles mineral/liquido, mineral/mineral ou fundido/fundido\* é dada por:

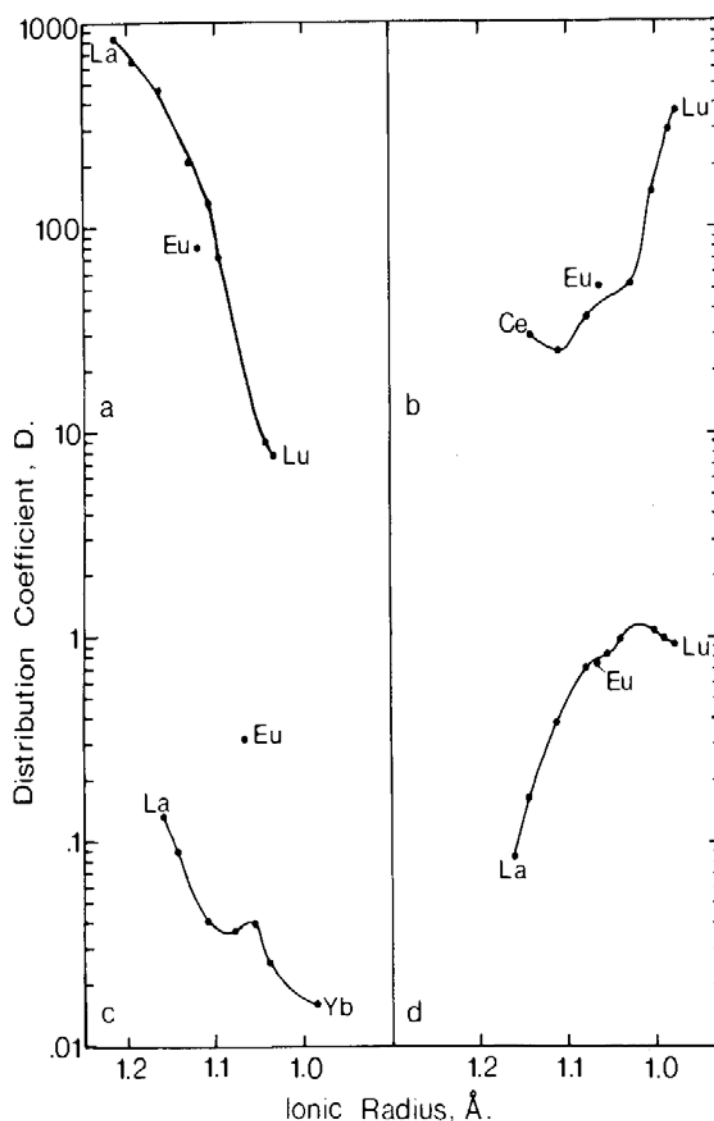
$D = \text{concentração da fase A} / \text{concentração da fase B}$

A constante D será independente da concentração de um dado elemento somente quando o espectro de concentração da lei de Henry for obedecido. Apesar destas limitações, o coeficiente de distribuição é amplamente adotado em discussões sobre o comportamento de partição dos ETR (ROBIE *et al.*, 1979). O valor de D depende da temperatura, pressão e da

\* Melt

composição das fases envolvidas. ONUMA *et al.*, (1968) e mais tarde JENSEN (1973) demonstraram a influência que o raio iônico e carga possuem na partição de um elemento em sistemas mineral/fundido, tendo por produto final um gráfico de log D por raio, onde íons com a mesma carga são observados definindo curvas suaves. Os ETR com propriedades químicas similares e sua continua mudança de raio iônico com a mudança de número atômico, são particularmente responsáveis por esta característica (Figura 3).

Figura 3 - Relação entre coeficiente de distribuição e raio iônica para ETR de minerais e seus fundidos correspondentes: (a) Allanita; (b) Zircão; (c) plagioclásio; (d) clinopiroxênio. As curvas foram confeccionadas sem considerar o ponto para Eu.



Fonte: Extraído de HENDERSON, 1984.

A saída de Eu da curva, como demonstrado graficamente nas letras a, b e c da figura 3 é o resultado da presença de  $\text{Eu}^{2+}$  bem como  $\text{Eu}^{3+}$ . Minerais de grande coordenação poliédrica para cátion, como a allanita, favorecem os ETRL, de maneira que, os de baixa coordenação, como o zircão, favorecem os ETRP, que são menores (HENDERSON, 1984). Minerais como apatita e esfeno, que possuem uma coordenação poliédrica intermediária, possuem um arranjo mais uniforme de valores para D (HENDERSON, 1984). Mesmo quando o cátion a ser substituído for o mesmo, o formato da curva de partição pode ser muito diferente dependendo dos minerais (HENDERSON, 1984).

## **5.6 Elementos Terras Raras e seu Comportamento no Sistema Rocha-Solo-Planta**

### ***5.6.1 A Escola Chinesa, como Herdeira da Escola Soviética***

Atribui-se muito dos conhecimentos atuais dos ETR e seu comportamento no sistema planta-solo-rocha à extinta escola da URSS (SAVOSTIN, 1934; SAVOSTIN *et.*; GOBELEV, 1935; SAVOSTIN *et* TERNER, 1937; DROBKOV, 1937). A alta troca de informações entre a extinta União Soviética e a República Popular da China durante a década de 1950, fez com que este último continuasse com os estudos biogeoquímicos com enfoque nos ETR. Esta ramificação aborda o complexo comportamento do sistema solo-planta (ou rocha, como neste trabalho), em questões de concentrações de ETR em plantas e qual o ambiente que torna tais eventos mais propícios de ocorrerem. Estes estudos foram levados a cabo pela escola chinesa devido à grande dependência da China de seu setor primário durante as décadas finais do século XX. Nas décadas de 70 e 80, quando estas pesquisas começaram a ganhar corpo, ainda não se entendiam quais as consequências de concentrações de ETR nas funções biológicas de plantações como arroz e trigo, da mesma maneira, não se conheciam quais os malefícios, se é que haviam, dos ETR no corpo humano. O motor primário foi saber se os elementos como Eu e Gd, que agora estavam sendo incorporados na indústria de herbicidas e pesticidas poderiam causar tantos danos à saúde, como os metais pesados mais comuns em contaminação, como por exemplo, o Pb.

### 5.6.2 Mecanismos de Fracionamento e Difusão de Elementos Terras Raras em Plantas

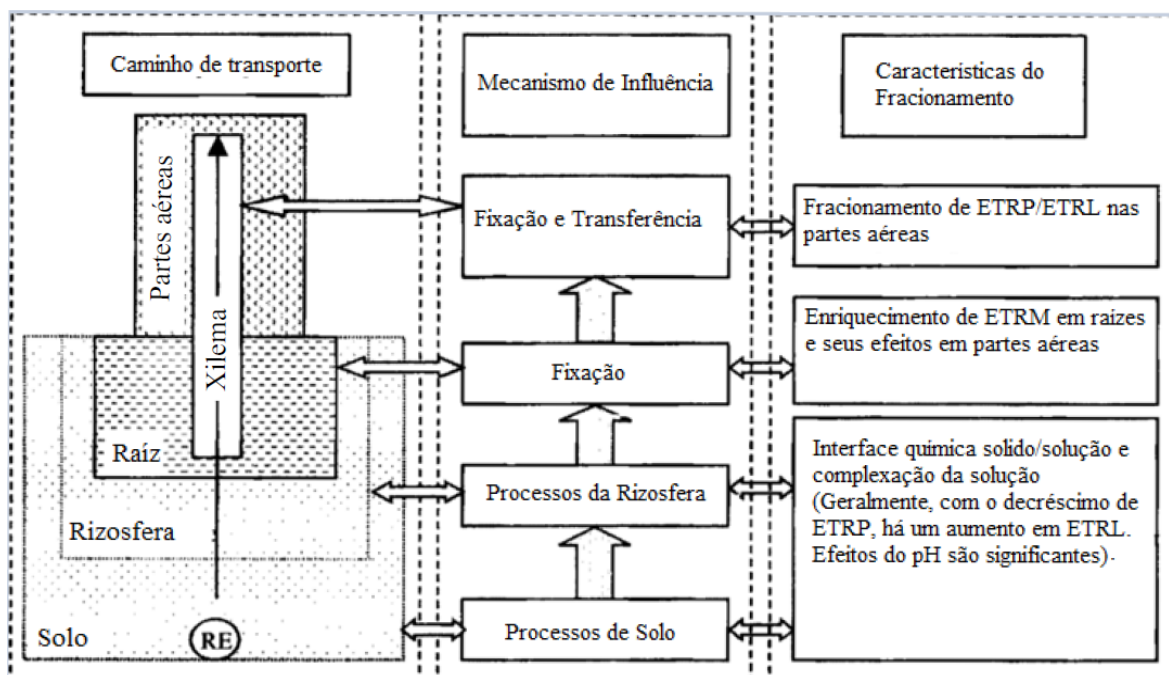
Embora a planta recolhida para este trabalho de conclusão tenha sido a *Baccharis trimera* (popularmente conhecida como Carqueja), há certos aspectos gerais na absorção de ETR por plantas, que obviamente são comuns à mesma, estes que serão considerados a seguir.

Em seu trabalho, ZHANG (1999) constatou que a biodisponibilidade de nutrientes e íons depende amplamente das características físico-químicas e biológicas do solo, especialmente em processos dinâmicos da rizosfera. Portanto, mudanças na rizosfera, representadas pelo crescimento de raízes, pode ser um importante fator no fracionamento de ETR. O sistema de raízes em alguns casos secreta algumas formas simples de ácidos orgânicos e aminoácidos (ZHANG, 1999). Estes ácidos promovem não apenas a desorção de Elementos Terras Raras, senão a sua difusão do sistema solo para raiz, em forma de complexos (ZHANG, 1999). Estes processos podem mudar a composição da matéria orgânica na rizosfera, deste modo influenciando a biodisponibilidade dos ETR. (ZHANG, 1999).

WYTTENBACH (1998) reforça que, os tipo e concentrações dos ligantes (ácidos citados) na rizosfera podem ser os principais responsáveis pelo padrão de distribuição das Terras Raras, bem como seu nível de fracionamento em diversas plantas. Foi notado que, a adição de ácido cítrico, húmico ou fúlvico causam um decréscimo nas concentrações das Terras Raras em plantas. Estudos de ZHANG (1999) revelam que o acúmulo destes minerais em plantas, possui uma forte correlação com concentrações destes íons livres em solução. Em certas espécies foi notado um enriquecimento em ETRP, creditado à afinidade destes com os ligantes que existem na rizosfera (ZHANG 1999). Além disso, o fracionamento dos ETR também pode ser influenciado pelo pH e Eh, bem como a luminescência solar. Íons inorgânicos como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SiO}_4^{2-}$  quando presentes em soluções na rizosfera podem causar um forte decréscimo nas concentrações de ETR em plantas, particularmente de ETRP nas folhas (ZHANG, 1999).

Os padrões de acumulação e fracionamento diferem muito sob diferentes pH. Isto pode estar relacionado a processos de complexação e precipitação de ligantes orgânicos endógenos nos vasos condutores do Xilema (Figura 4). Iluminação solar influencia o fracionamento entre ETRL e ETRP nas partes expostas (aéreas) das plantas, principalmente devido às mudanças nos mecanismos de transpiração (ZHANG, 1999).

Figura 4 - Diagrama esquemático, demonstrando de maneira simplificada os mecanismos de influência e suas características de fracionamento ao longo do sistema solo-planta. RE neste caso significa “ETR”.



Fonte: Retirado de ZHANG, 1999.

### 5.6.3 Absorção das Terras Raras pelo Sistema das Raízes

As Terras Raras ocorrem de maneira esparsa na forma de íons solúveis no sistema das raízes, e sua grande maioria existe como íons absorvidos nas paredes do apoplasto (nome dado ao conjunto dos compartimentos existentes exteriormente à membrana plasmática, onde ocorre difusão simples), devido à sua dificuldade de adentrar as células (LINNEN, 2014).

Experimentos de adsorção de raios-X provaram que os ETR presentes em raízes estão principalmente combinados com carboxilas nas paredes celulares (LINNEN, 2014). A segunda maneira de absorção dos referidos elementos é como precipitados nas lacunas entre as células. Sob condições de pH neutro, os processos de precipitações ocorrem de maneira facilitada entre os íons de ETR e fosfatos (LINNEN, 2014). Foi observado que a distribuição de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são consistentes com a presença de P em raízes de arroz e ervilha, após a exposição aos primeiros dois elementos referidos (LINNEN, 2014). A terceira maneira como os ETR podem estar presentes nas raízes envolve a sua adsorção nas membranas celulares (LINNEN, 2014). Mesmo sendo difícil para íons de ETR adentrarem as células de plantas, a membrana celular pode adsorvê-los, sendo necessário EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para dissociar a maioria dos ETR adsorvidos (LINNEN, 2014). Outras maneiras de absorção envolvem seleção

destes íons pelas raízes, uma vez que alguns possuem maior facilidade de assimilação que outros, dados as condições ideais de pH e Eh mencionadas anteriormente WYTTENBACH (1998).

DING (2006) investigou a absorção das Terras Raras em raízes de trigo e soja, usando um espectrômetro de adsorção de raios-X (XAS). Esta análise, demonstrou que o La é fortemente ligado às paredes celulares sob forte ambiente ácido (pH = 3), e normalmente se precipita junto ao fosfato quando pH = 5.

#### ***5.6.4 Transferência das Terras Raras para Zonas Aeradas***

Por zonas aeradas, entenda-se todo o corpo de uma planta acima do solo. Neste sistema, os ETR são transferidos em formas de solúveis. Como vimos anteriormente, as concentrações destes elementos nos sistema das raízes é principalmente controlada pela adsorção das paredes celulares e precipitações de fosfatos. Estes processos também determinam de maneira parcial o fracionamento dos ETR para as partes aeradas (Figura 4).

Neste sistema, a transferência de íons ocorre principalmente através dos vasos do xilema. O pH da seiva nestes vasos é de aproximadamente 6, e este possui uma grande quantidade de fosfatos, conferindo às células do xilema uma grande capacidade de troca catiônica. Estes fatores influenciam fortemente a capacidade de transporte de íons de metais pesados no xilema, sendo assim, necessária uma combinação de ligantes que possam transferir os ETR até as partes superiores. Há uma grande quantidade de ácidos orgânicos e aminoácidos nos vasos do xilema, e a complexação com íons metálicos torna-se a principal maneira de transporte dos mesmos no sistema.

As Terras Raras possuem uma forte polaridade, e são facilmente precipitadas com fosfatos. Portanto, é fácil que ocorre a sua transferência para as zonas aeradas em forma de compostos, portanto, o fracionamento de ETRP/ETRL pode ser causado pela complexação durante o seu processo de transferência ao longo do xilema. Este cenário favorece um enriquecimento de ETRP, devido à alta capacidade de ligação com os ligantes ácidos, quando comparado com os ETRL. Portanto, a composição dos ligantes nas espécies de plantas é de suma importância, quando o assunto se trata de razões de enriquecimento de uma classe das Terras Raras sobre a outra. ZHANG (1999) também sugere que, a concorrência da adsorção nas paredes celulares e precipitação química durante o transporte vertical dos ETR, indica um fracionamento das duas classes do referido grupo, tendo como principais fatores controladores a complexação dos ligantes orgânicos, precipitação química e adsorção das paredes celulares.



### 5.7 *Baccharis Trimer*a (Carqueja)

O gênero *Baccharis*, inserido na família *Asteraceae*, é representado por cerca de 500 espécies (BORELLA *et al.*, 2006). Uma das mais populares e mais estudada é *Baccharis trimera*, popularmente conhecida como Carqueja ou Carqueja Amarga, possui um grande na medicina tradicional e na produção de fitoterápicos (BORELLA *et al.*, 2006). LORENZI *et MATOS* (2002) descrevem as espécies do gênero *Baccharis* como possuidoras de um porte arbustivo, com altura entre 0,3 e 4,0 metros, arbusto bastante ramificado na base com caules e ramos verdes em expansões trialadas. Possuem inflorescências do tipo capítulo, dispostas lateralmente nos ramos, de cor esbranquiçada (Figura 5). Apresenta ampla dispersão nos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo e Rio Grande do Sul (VERDI *et al.*, 2005).

No campo da biogeoquímica, citam-se trabalhos pioneiros realizados por LIMA *et CUNHA* (1997), onde os autores realizaram uma caracterização elementar do substrato a partir de amostras da Carqueja, coletadas sobre diferentes tipos de litologias. Os mesmos concluem que, para o estudo em questão, independente do substrato rochoso, a Carqueja conseguiu representar os mesmos padrões anômalos de suas respectivas litologias. DUNN (2011) destaca que a Carqueja, devido a sua ampla ocorrência nos países da América do Sul e Central, é a mais estudada do ponto de vista químico, com vias de utilização como guia prospectivo.

Figura 5 - Planta carqueja. Carqueja tal qual é vista nos campos da região de Lavras do Sul.



Fonte: Autor.



## 5.8 Efeito Tétrade do Tipo M e W

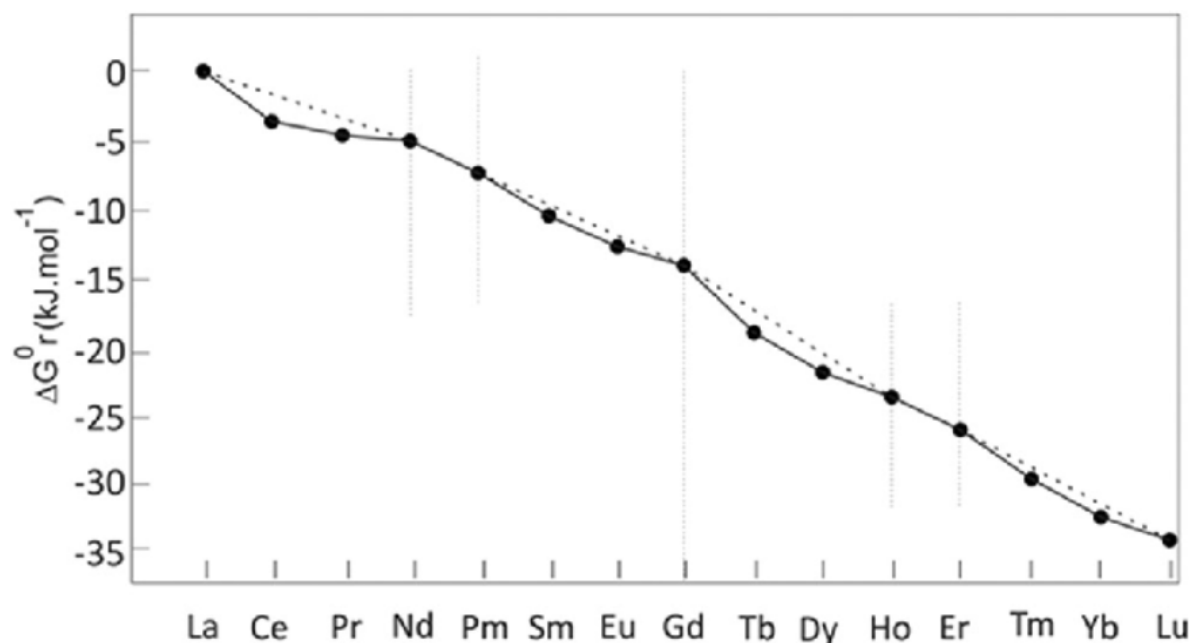
A Coerente e fraca, no entanto, sistêmica diferença no comportamento dos ETR causa o seu fracionamento em sistemas naturais (McLENNAN, 1994). Isto possível empregar os ETR como traçadores naturais no estudo de proveniência dos materiais e no processo de desenvolvimento dos mesmos (McLENNAN, 1994). Sendo assim, no ambiente supergênico, as Terras Raras podem migrar no perfil de alteração conforme a sua mobilidade e solubilidade (DUNN, 2011).

O efeito tétrade, conforme citado por SASTRI *et al.*, 2003, representa a facilidade que algumas Terras Raras têm em formar complexos, sendo sua configuração eletrônica mais instável associada a esta maior facilidade de criar tais padrões. Logo, os ETR com características mais instáveis relativos a seus vizinhos – Nd, Gd, Ho-Er e Lu – terão maior dificuldade de complexação. Portanto, um material lixiviado por fluidos capazes de formar complexos com esses elemento possuirá um padrão do tipo W, em que o Nd, Gd, Ho-Er estarão relativamente enriquecidos, pois os mesmos não sairão na fase fluída, gerando este enriquecimento. (SASTRI *et al.*, 2003). O padrão do tipo M ocorrerá naturalmente, como complemento do tipo W, pelo seu conseqüente empobrecimento dos elementos vizinhos aos citados anteriormente (SASTRI *et al.*, 2003)(Figura 6).

Nas rochas, padrões do tipo M são associados a sistemas magmáticos-hidrotermais com alta diferenciação, onde a atividade do flúor e outros voláteis como água (salina) supersaturados nas fases finais da diferenciação magmática, causam este tipo de comportamento. (SASTRI, 2003). Padrões do tipo W e, menos comum, do tipo M, são observados em plantas e interpretados como resultado da absorção de complexos na rizosfera, da absorção de íons livres pelo vegetal ou de variações composicionais do solo ou rocha, bem como variações de Ph (SASTRI *et al.*, 2003).

É digno de nota que, as configurações do tipo M ou W não são fáceis de identificar, e muitas vezes o efeito tétrade é representado apenas por anomalias no comportamento de um ou dois elementos, como Gd e Lu.

Figura 6 - Representação das energias livres de formação de complexos de terras raras, configurando forma semelhante à dos padrões com tétrades do tipo W.



Fonte: Extraído de Sastri, 2003.

## 6 CONTEXTO GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO

### 6.1 Geologia da Associação Shoshonítica Lavras do Sul

A região de estudo situa-se na porção centro-ocidental do Escudo Sul-Riograndense, nas proximidades do bloco Taquarembó, limítrofe à área cratônica, situado no domínio do Arco São Gabriel. (Figura 7), sendo o embasamento constituído por rochas do Complexo Cambaí, composto por metaultramafitos Cerro da Mantiqueira, gnaisses cálcio-alcinos, metagranitóides e por rochas metassedimentares da Sequência Marmeleiro. (NARDI *et al.*, 1985).

Este Complexo posiciona-se sobre os metamorfitos Arroio da Porteira, sendo estes cobertos por rochas arcoseana anquimetamórficas da Formação Maricá. Estratigraficamente, sobre estas últimas, ocorrem depósitos vulcânicos da Formação Hilário (rochas shoshoníticas) e Acampamento Velho (rochas alcalinas). Granitóides alcalinos e shoshoníticos não deformados representam os equivalentes intrusivos das referidas formações. E por fim, este conjunto de rochas é sobreposto por rochas sedimentares da Formação Santa Bárbara. (NARDI *et LIMA*, 1985).

ROBERTSON (1966) identificou o que viriam a ser as lavas da atual Formação Hilário. Ele caracteriza este litotipo como

*“Uma sequência espessa e bem distribuída de andesitos cobre a Formação Maricá em discordância angular. Consiste basicamente de brechas de tufos e derrames, mas também estão inclusos tufos líticos cristalinos, conglomerados vulcânogênicos, fluxos de lama, grauwacas, diques, e massas de rochas máficas intrusivas. Unidades de composição mais dacítica ocorrem próximo ao topo da sequência.”*

Isto resume o que o autor em sua época chamou de Andesito Hilário (ROBERTSON, 1966). RIBEIRO *et* FANTINEL (1978), estimulados por interpretações de natureza geotectônica, ascendem estes depósitos à condição de Formação Hilário. LIMA (1985) comprovou condições subáreas e afinidades shoshoníticas deste vulcanismo. As composições intermediárias de rochas vulcânicas intercaladas com rochas piroclásticas são as mais dominantes entre os derrames e ocorrem por toda a sequência da Formação Hilário (LIMA, 1985).

Na porção norte da área ocorrem os monzodioritos Arroio do Jacques e Monzonito Tapera, corpos estes contemporâneos aos vulcanitos da base (NARDI *et al.*, 1984) O Monzodiorito Arroio Jacques ocorre em forma alongada, com Direção NW-SE e extensão de aproximadamente 2,5 Km por 1 Km de largura, composto basicamente por quartzo monzodioritos, monzidioritos e subordinadamente ortopiroxênio dioritos, variando pontualmente para composições monzoníticas. O monzonito Tapera apresenta formato em “C”, com zonação normal, sendo caracterizado por leucodioritos e dioritos que gradam em direção sul para monzonitos e monzodioritos (LIMA, 1985).

De acordo com NARDI (1984), o Complexo Granítico de Lavras do Sul (CGL) é característico por seu núcleo monzogranítico com variações para o granodiorito, de afinidade shoshonítica, envolvidos por sienogranitos e pertita granitos posteriores, sendo estes de afinidade alcalina. Estas fácies são separadas por rochas graníticas de características transicionais, tanto no ponto de vista petrográfico, quando geoquímico. Enclaves máficos do núcleo granodiorítico sugerem a presença de magmas alcalinos concomitante com os granitos do núcleo. (NARDI *et* LIMA, 2000).

O CGL (sensu NARDI, 1984), foi reinterpretado por GASTAL *et al.*, (2006), como o Complexo Intrusivo Lavras do Sul (CILS), a partir de dados geocronológicos e reinterpretações de REMUS *et al.*, (2000), sugerindo correlação temporal entre o Monzonito Tapera, o Monzodiorito Arroio do Jacques e os granitos do núcleo (aproximadamente 600 Ma), ao passo que o pertita granito cristalizou em torno de 586 Ma. Tendo isto em vista, estas unidades

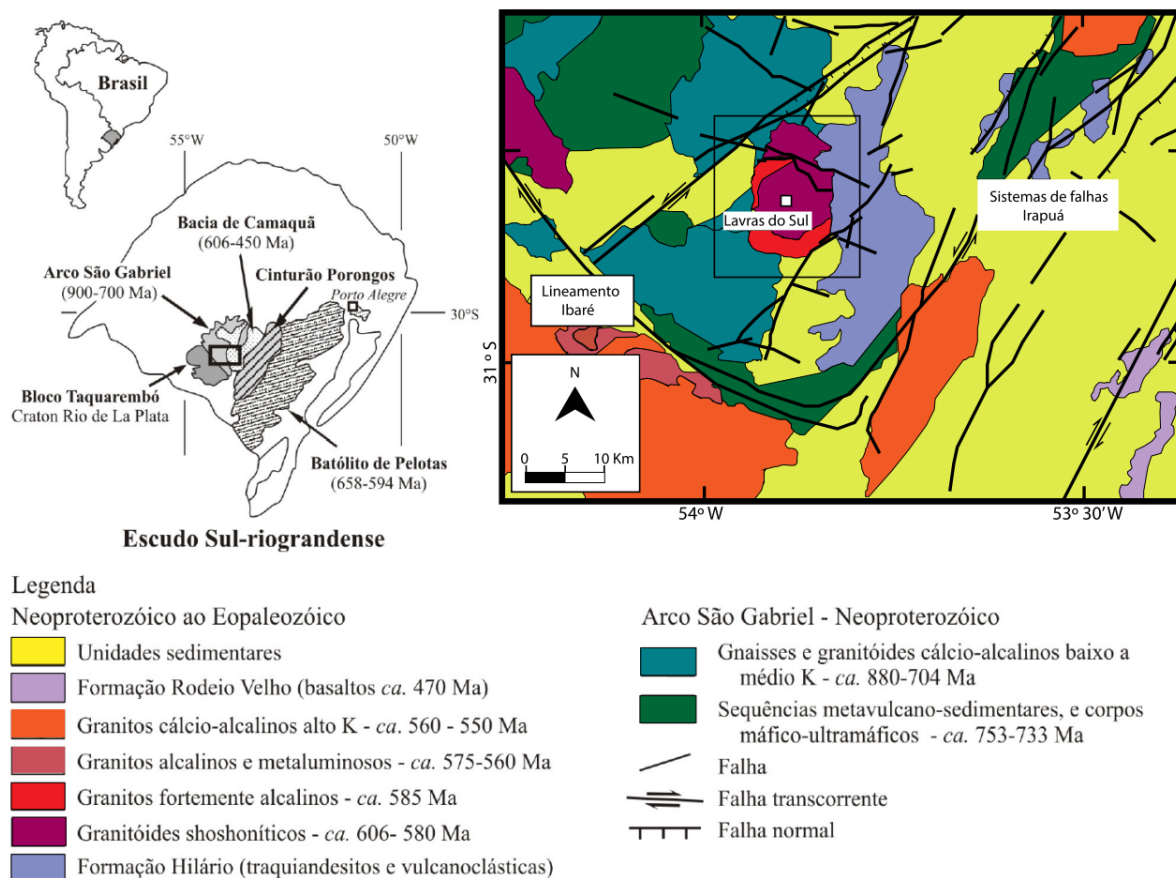
intrusivas foram reunidas por estes autores, como o Complexo Intrusivo Lavras do Sul, sendo esta denominação utilizada neste trabalho (GASTAL, 2006).

Os últimos eventos, relacionados ao magmatismo shoshonítico de Lavras do Sul, são representados por monzonitos e quartzo-monzonitos, na forma de intrusões tipo finger com direção NW-SE que cortam o Monzonito Tapera, o Monzodiorito Arroio do Jacques a borda NW do CGL e os shoshonitos (GASTAL *et al.*, 2006). Diques riolíticos de espessuras decamétricas e manifestações efusivas intermediárias ocorrem temporalmente vinculados aos monzonitos. (GASTAL *et al.*, 2006). A integração de dados geológicos, geofísicos e geocronológicos do CILS, permitiu sua caracterização como um sistema Vulcano-plutônico de subsidência, análogo a modelos clássicos, com vinculação com as rochas vulcânicas da Formação Hilário (GASTAL *et al.*, 2006).

Ressalta-se, que o CILS e suas extrusivas associadas, compõem a ASLS (Associação Shoshonítica Lavras do Sul), sendo este evento tipificado como um magmatismo pós-colisional (GASTAL *et al.*, 2006). LIZ (2008), através de sliding normalization, constatou que a ASLS representa de fato, uma típica associação shoshonítica de pós colisão, possuindo relações geoquímicas semelhantes com outras rochas de mesma afinidade geoquímica, como as Intrusivas pós-colisionais do norte da Europa Svecofennianas, com nenhuma influência das principais zonas de cisalhamento transcorrentes presentes no ESRG (LIZ, 2008).

Os estudados por LIZ (2008), sugeriram que os padrões geoquímicos da ASLS estão conectados com fontes mantélicas modificadas pelo metassomatismo relacionado à subducção pretérita, com pouca, ou nenhuma participação crustal, como já afirmados anteriormente por GASTAL *et al.*, 2006.

Figura 7 - Mapa representando a geologia regional.



Fonte: Extraído de Gastal *et al.*, 2006.

## 6.2 Geologia do Local de Estudo

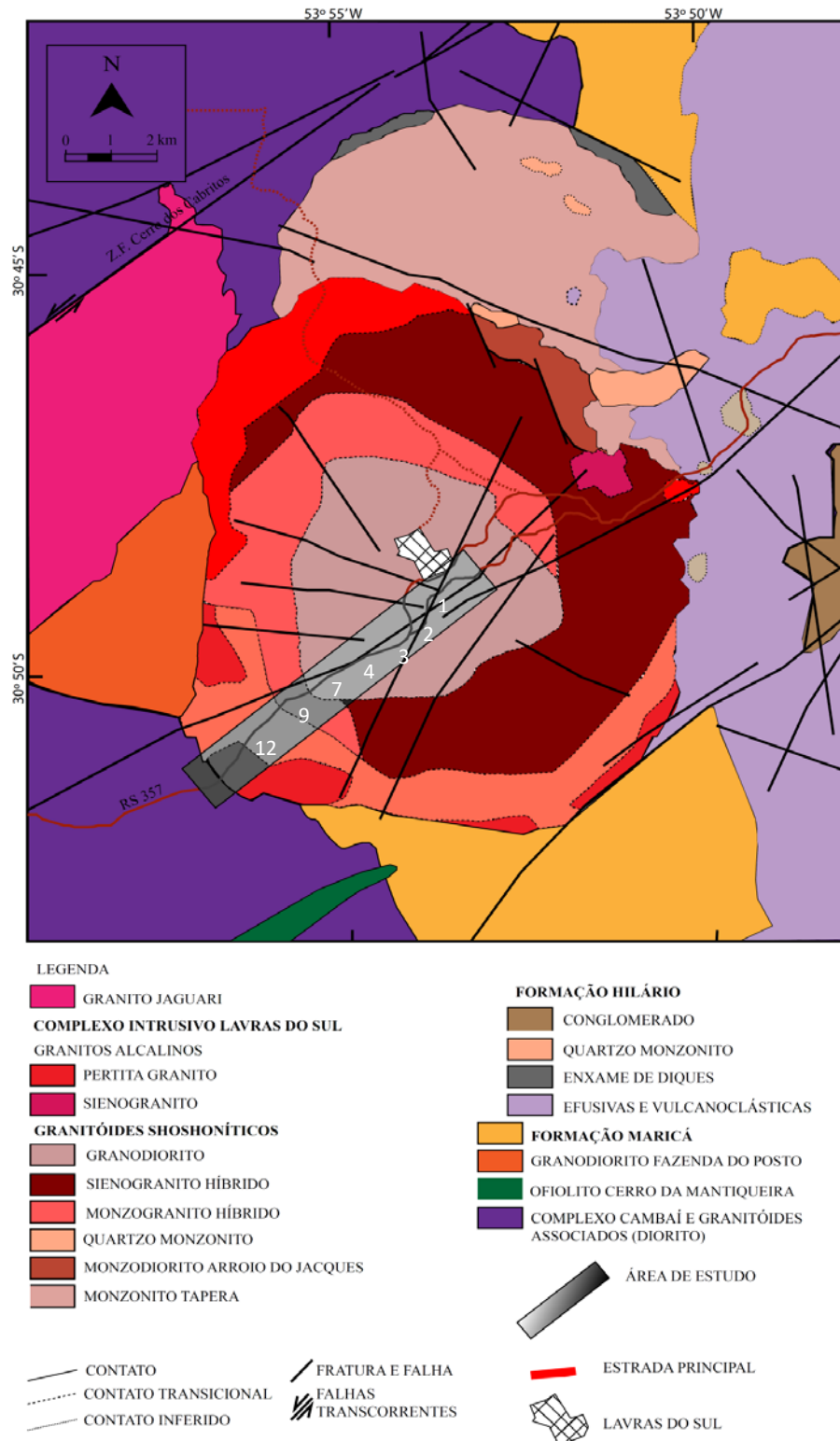
O perfil estudado compreende rochas classificadas por GASTAL *et al.*, 2006, no sentido NE-SW, como sendo Granodioritos seguidos por Monzogranitos (híbridos), em contato transicional com Sienogranito, e Pertita Granito na borda SW, sendo seu fim marcado pelas rochas metamórficas do complexo Cambaí (Figura 8).

Petrograficamente, o Granodiorito possui textura porfirítica, grossa a fina e apresenta contrastes texturais e feições de exsolução de voláteis (GASTAL *et al.*, 2006). O Monzogranito varia entre grãos grossos a finos, apresenta feições de dissolução/corrosão de plagioclásio e de hibridismo frequentes (GASTAL *et al.*, 2006).

Os Sienogranitos apresentam bimodalidade textural (grossa e média), feições de hibridismo restritas e reabsorção do plagioclásio pelo feldspato potássico (GASTAL *et al.*, 2006). O Pertita granito possui textura equigranular média ou grossa e em algumas porções,

grossa a fina. Nas séries equigranulares, possui agregados de feldspato potássico ou quartzo, transição *subsolvus* para *hipersolvus* e nas séries grossa a fina, ocorre reabsorção do plagioclásio pelo feldspato (GASTAL *et al.*, 2006).

Figura 8 - Mapa da geologia local, representando o CILS e litologias circundantes. A área de estudo, está inserida no retângulo saturado em cores negativas. Os números representam os pontos coletados.



Fonte: Adaptada de GASTAL (2006).

## 7 MATERIAIS, MÉTODOS E TEORIAS APLICADAS

Neste trabalho de conclusão as etapas de pesquisa foram divididas em 3 fases: A pré campo, fase de campo e a última consistindo em fase laboratorial.

### 7.1 Fase pré-campo

Esta etapa consistiu basicamente no levantamento bibliográfico abordando a área de interesse, sendo esta localizada à sudoeste da entrada da cidade de Lavras do Sul (Figura 1). Realizou-se então a revisão bibliográfica à cerca das características geológicas da região, bem como uma completa revisão da literatura a respeito do comportamento dos Elementos Terras Raras no sistema rocha-planta. E por fim, levantamento cartográfico utilizando as cartas topográficas do Exército Brasileiro, Folha SH-22-Y-A-IV-3.

### 7.2 Fase de Campo

A etapa de campo compreendeu 4 dias de trabalhos, realizados em um perfil de direção NE-SW, de aproximadamente 6 km sendo NE seu início e SW seu fim. O espaçamento médio entre as amostras não ultrapassou 250 metros, sendo a escala 1:25000 selecionada para representar um mapa geológico de detalhe. Este Mapa foi elaborado a partir da interpretação litológica de campo, sendo obedecidas as normativas sugeridas por ARAÚJO *et al* (1998), para confecção do mapa de resolução citada. Esta etapa ocorreu utilizando os materiais clássicos de campo, tais como bússola tipo Brunton, martelo geológico, marreta e GPS. Ao total foram obtidas 9 amostras dos diferentes tipos litológicos.

No mesmo local de coletas de amostras de rochas, foram coletadas amostras de plantas, denominadas como *Baccharis trimera* (Carqueja). Esta planta foi escolhida pela sua fácil obtenção e relativa abundância na região dos pampas, em especial para a região estudada. Outro motivo que suportou a escolha da mesma, foi a literatura existente sobre seus aspectos químicos e biológicos, com respeito a absorção de nutrientes a partir do substrato rochoso. A coleta de amostras deste material foi realizada em conjunto com doutorando da Universidade Federal de Santa Maria, que pertence ao mesmo projeto de pesquisas em ETR.



### 7.3 Fase Laboratorial

Nesta etapa explicaremos as diferentes metodologias aplicadas para cumprir os objetivos propostos.

#### 7.3.1 *Preparação e estudo de amostras*

Primeiramente foi realizado estudo macroscópico semi-quantitativo das 7 amostras coletadas e após o mesmo, foram feitas lâminas delgadas em laboratório particular. A partir das referidas lâminas, foi realizado uma análise petrográficas mais minuciosa com a finalidade de refinar os estudos laboratoriais previamente realizados.

A análise microscópica das lâminas advindas das 7 amostras recolhidas em campo executou-se no laboratório da UNIPAMPA – CAMPUS CAÇAPAVA DO SUL, utilizando-se dos microscópios ZEISS. A partir das descrições das amostras, foi confeccionado um mapa geológico da região, que se encontra no Apêndice D.

#### 7.3.2 *Estudos Lito e Bioquímicos*

Nos estudos litoquímicos foram realizadas as análises químicas de sete amostras. Estas amostras foram selecionadas após triagem inicial, onde as menos alteradas foram escolhidas para serem analisadas quimicamente. As análises feitas foram de rocha total, sendo assim, foram contemplados elementos maiores e traços com ICP-MS no laboratório *Actlabs Analytical Laboratories* em Vancouver, Canadá. No mesmo local, foram também preparadas as amostras de carqueja, para posterior uso com ICP-FUS-MS. Vale ressaltar, que ao todo foram feitas 14 análises químicas (7 de rochas e 7 de plantas) e que as amostras vegetais foram analisadas quimicamente pelos mesmos elementos que seus respectivos pares de rochas, mantendo a numeração correspondente ao ponto de coleta das mesmas, utilizando o prefixo “Planta” para diferenciar das amostras litológicas (P). Sendo assim, a lacuna gerada entre as amostras P7, P9 e P12 foi em decorrência do descarte de amostras de rochas que não estavam em boas condições para análise espectrométrica.

Os limites de detecção (em ppm), de acordo com o informativo do laboratório são: 0.002 para La, Pr e Nd; 0.01 para Ce; 0.001 para Sm, Eu; 0,01 para Gd e 0.001 para Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.



#### 7.4 Teorias Gerais da Espectrometria de Massa

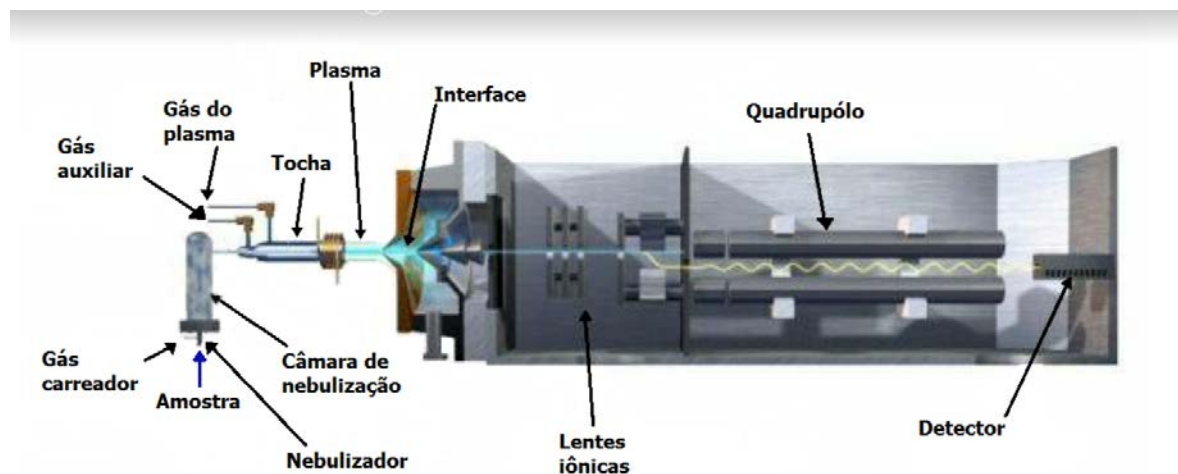
O espectrômetro de massas (MS) é um instrumento analítico, onde íons, produzidos a partir de elementos presentes em uma determinada amostra, são separados por campos elétricos ou magnéticos de acordo com a razão massa-carga ( $m/z$ ) destas espécies (MONTASER, 1998). O plasma indutivamente acoplado (ICP) é um dispositivo no qual ocorre a vaporização, atomização e ionização do aerossol da amostra, e o qual permite a análise de soluções aquosas, empregando-se nebulizadores convencionais (MONTASER, 1998).

A interface entre o ICP e o MS foi criada por HOUK *et al.*, 1980. Desta maneira, ao produzir grande quantidade de cátions monovalentes e pouca de íons de carga múltipla, foram atingidas formas de íons adequadas para a separação em espectros de massa, minimizando o sinal de fundo no detector de íons (HOUK *et al.*, 1980) (Figura 9).

A técnica de ICP-MS, designada para amostras inorgânicas, tem como principal vantagem a análise multielementar e isotópica sequencial rápida aliada à alta sensibilidade (MONTASER, 1998). Utiliza plasma de Argônio de alta energia como fonte de ionização (~1,5 KW) e um espectrômetro de massa de baixa ou alta resolução como detector, nos setores magnético, elétrico ou quadrupolo. Grande parte dos elementos da tabela periódica (90%) pode ser detectada por esta técnica, sendo seus níveis de detecção podendo variar entre 0,001 a 0,1  $\mu\text{g/L}$  (MONTASER, 1998).

O FUS-MS é basicamente a espectrometria de massa fusionada, ou neste caso, carbonizada, sendo utilizado para amostras orgânicas de tecidos (MONTASER, 1998).

Figura 9 - Imagem esquemática do funcionamento do ICP-MS.



Fonte: Extraído de [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12188/12188\\_5.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/12188/12188_5.PDF).

De posse dos dados geoquímicos, realizou-se a confecção dos *spiderplots* e diagramas de ETR, com a finalidade de visualizar os dados anômalos de interesse, seguindo as recomendações de McDONOUGH *et* SUN, (1995). Primeiramente, foram plotadas todas as amostras de rochas e plantas com a finalidade de analisar tendências gerais do perfil estudado. O mesmo passo foi feito com os ETR, seguindo as mesmas especificações do autor já mencionado. O programa utilizado para este estudo foi o ioGAS versão 6.3.1, utilizado em modo de avaliação (14 dias).

## 8 RESULTADOS

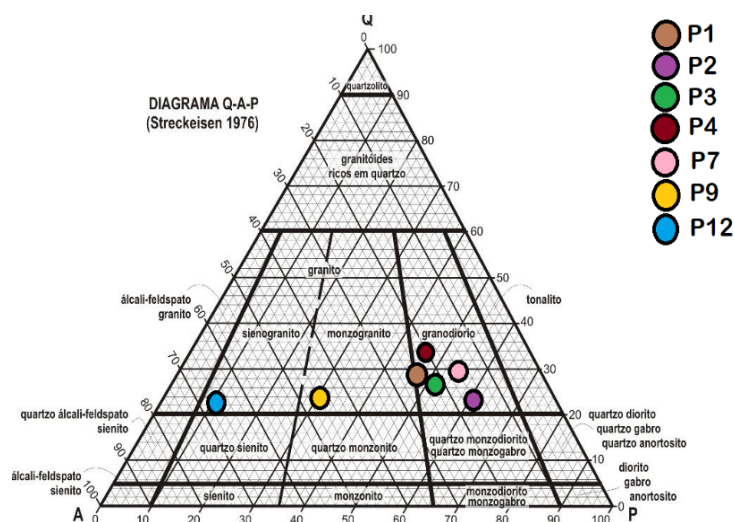
Com a finalidade de representar as afinidades das assinaturas químicas obtidas utilizou-se aranhogramas (*spidergrams*) como representantes gráficos para fins comparativos. Como normalizador, foi empregado a norma para Condritos de McDONOUGH *et* SUN, (1995). O propósito ao qual serviu esta análise foi demonstrar a assinatura de elementos traços, tornando possível a comparação visual de ambos os valores de rochas e plantas. A tabela de análises químicas encontra-se no Apêndice A.

### 8.1 Seções Delgadas

Através desta descrição realizada em laboratório, separou-se a área de estudo em 3 fácies, sendo elas a fácies Granodiorito, Monzogranito e Sienogranito. Por contagem de campo

visual, foi estabelecido a quantidade de Feldspato-K, plagioclásio e quartzo, para posterior classificação, utilizando o diagrama proposto STRECKEISEN (1976) (Figura 10).

Figura 10 – Diagrama classificatório para rochas ígneas de Streckeisen com as amostras de rochas plotadas.



Fonte: Extraído de Streckeisen, 1976.

## 8.2 Fácies Granodiorito

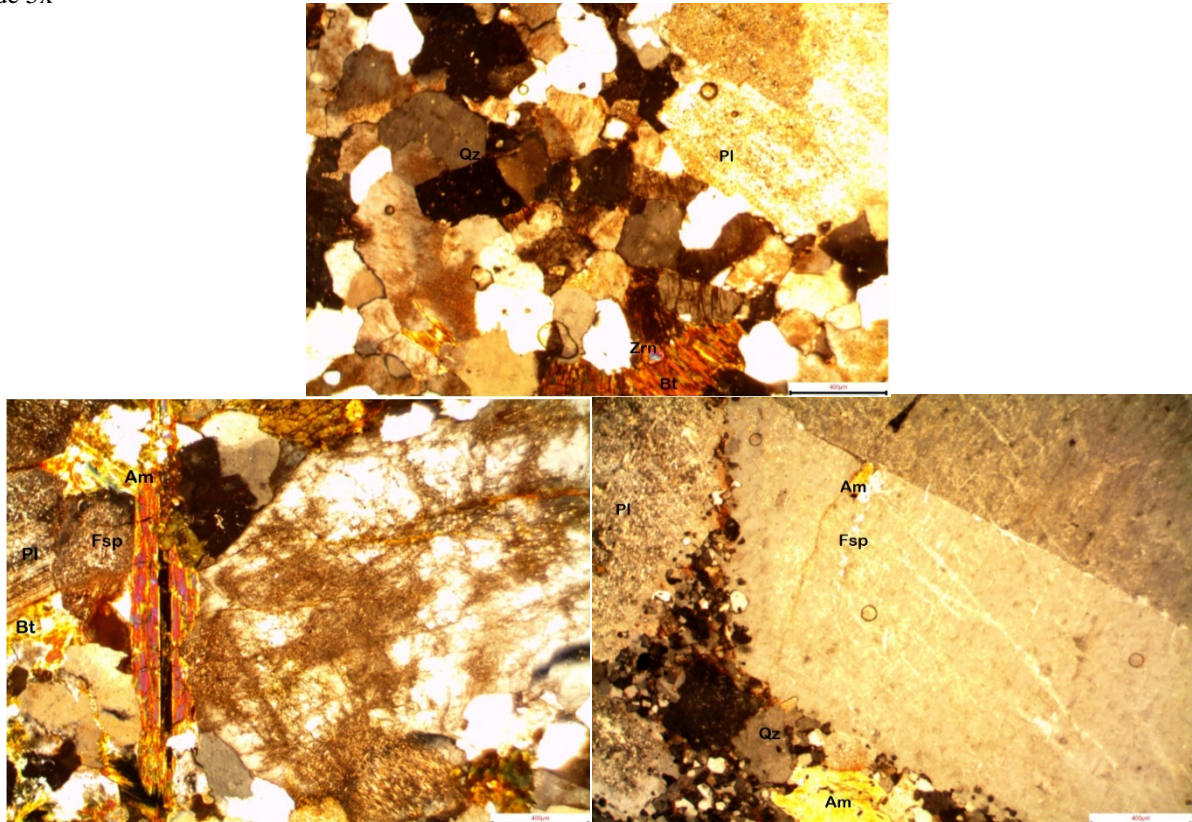
O primeiro corpo identificado no perfil foi o Granodiorito que perfaz o núcleo do Complexo Intrusivo Lavras do Sul. Em termos texturais o mesmo varia de porfirítico, grosso a fino e mineralogicamente composto predominantemente por cristais euédricos de plagioclásio (Variando entre 50 – 63%), marcado por zonação oscilatória e macla polissintética, seguido por feldspatos potássicos (15 – 22%), quartzo (22 – 36%) e como acessório biotita (1 – 3%), anfibólio (1 – 2%) e titanita (<1%) e zircão (<1%)(Figura 11). Em termos de área de ocorrência, este corpo é o maior, abrangendo uma zona de aproximadamente 70% da região de estudo, por conseguinte, grande parte das amostragens ocorreram sobre o mesmo.

### 8.2.1 Análise Litoquímica

O aranhograma para a fácies granodiorito é apresentada na figura 12. Como demonstrado, esta fácies possui um enriquecimento relativo em Cs, Ba, U, Sr (com exceção da amostra P7 que possui um empobrecimento do mesmo), Sm, Zr, Hf, Gd e Lu. É empobrecida

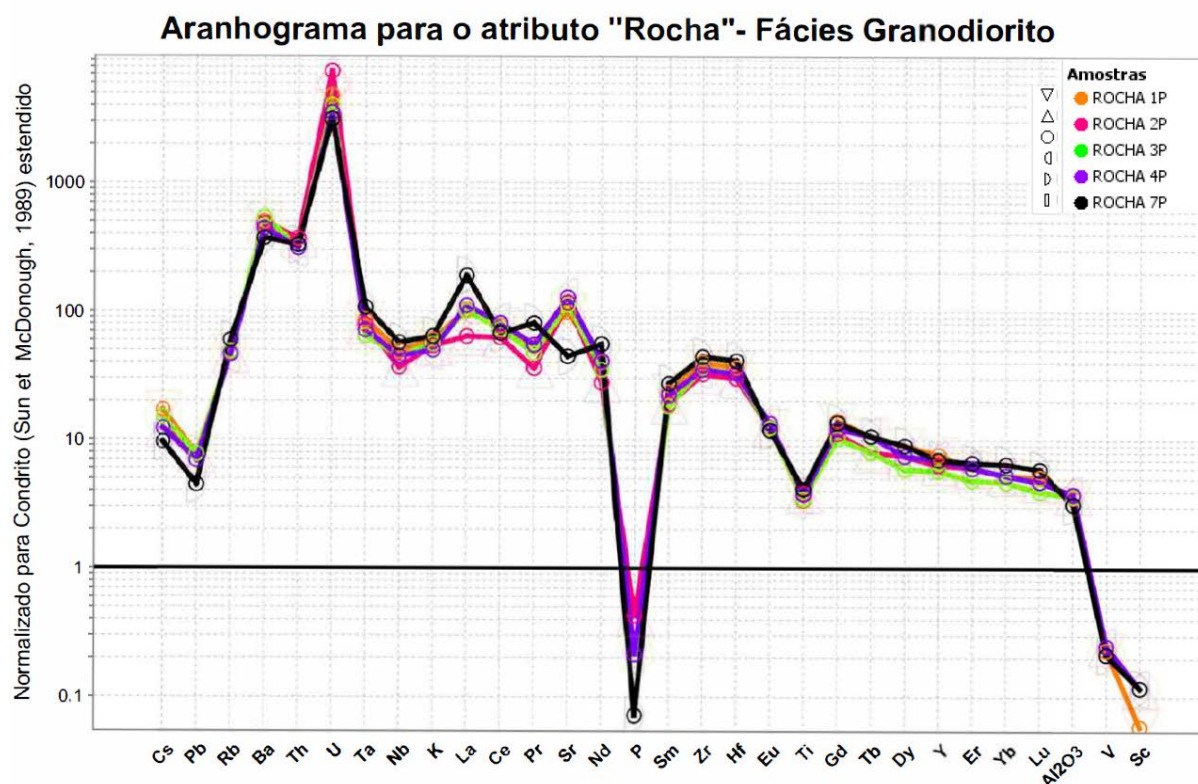
em Pb, Th, Ta, Nb, K, Pr (com exceção para amostra P7), P, e Ti. Os demais elementos não possuem anomalias relativas bem evidentes. Chama-se atenção para o pico de anomalia positiva em U, e negativa de P.

Figura 11 – Imagem de seção delgada para a fácies Granodiorítica. Nas Fotos A, B e C: Textura porfirítica, marcada por Cristais euédricos a subédricos de plagioclásios (Pl) e Feldspato (Fsp), e matriz fanerítica média a fina, composta por quartzo (Qz), Biotita (Bt), Zircão (Zrn) e anfibólio (hornblenda) (Am). Fotos com aumento de 5x



Fonte: Autor.

Figura 12 - Aranhograma para o atributo "rocha" da fácies granodiorito.

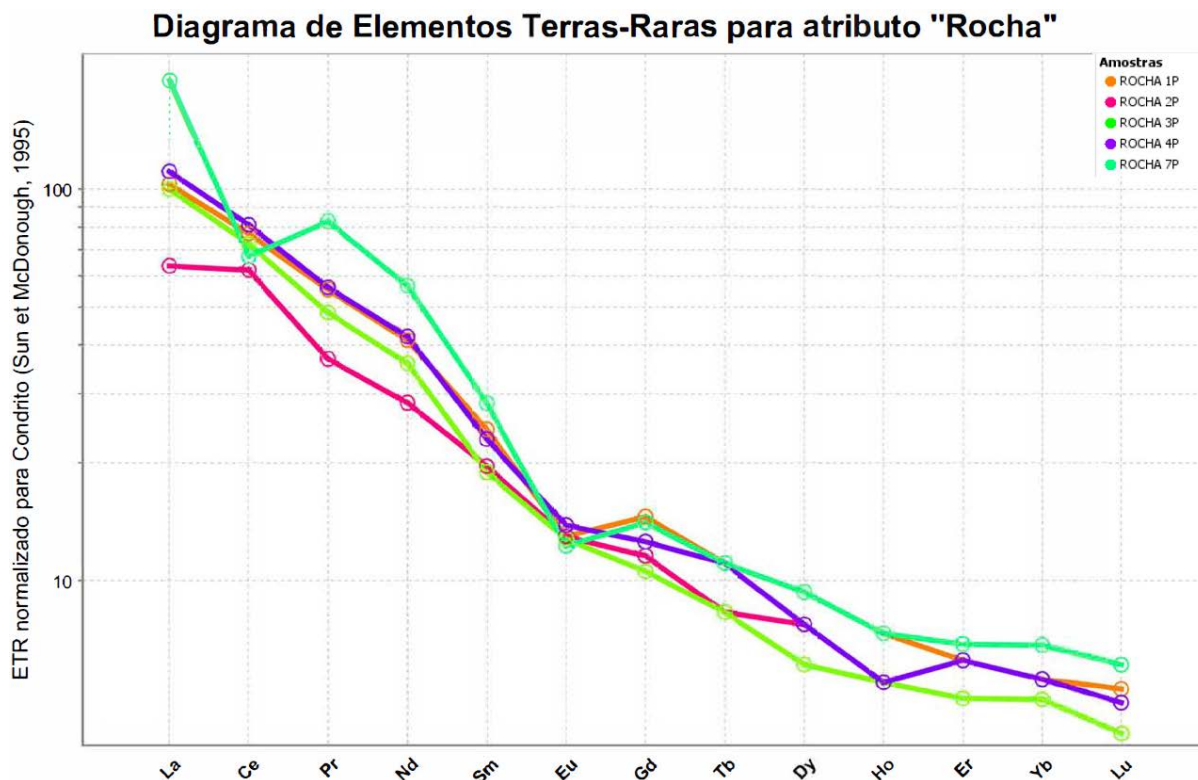


Fonte: Autor.

Os diagramas de ETR para as amostras de rocha são apresentadas abaixo (Figura 13). As amostras apresentam enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP. A maioria dos pontos coletados possuem assinaturas similares, com exceção para o ponto 2, que é o único que possui anomalia positiva bem definida para o Ce. A anomalia negativa de Eu marca a acentuada quebra no gráfico, criando o padrão *seagull*, comum em granitoides que passaram por processo de fracionamento do plagioclásio.



Figura 13 - Diagrama de ETR para atributo "Rocha" da fácies granodiorito.

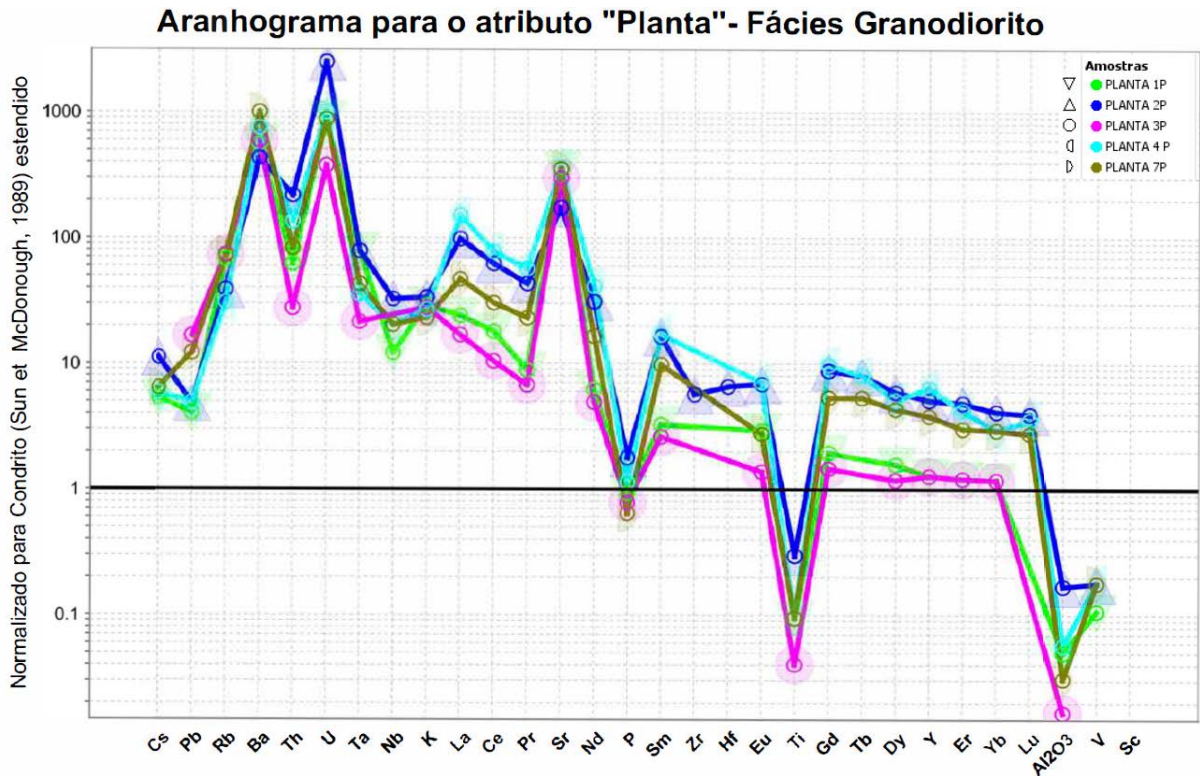


### 8.1.2 Análise Bioquímica

O Aranhograma para as amostras de plantas coletadas na referida fácies é apresentado na figura 14. De maneira geral, os mesmos padrões anômalos que ocorreram nas amostras rochosas, ocorreram para a planta, com exceção do Zr e Hf.

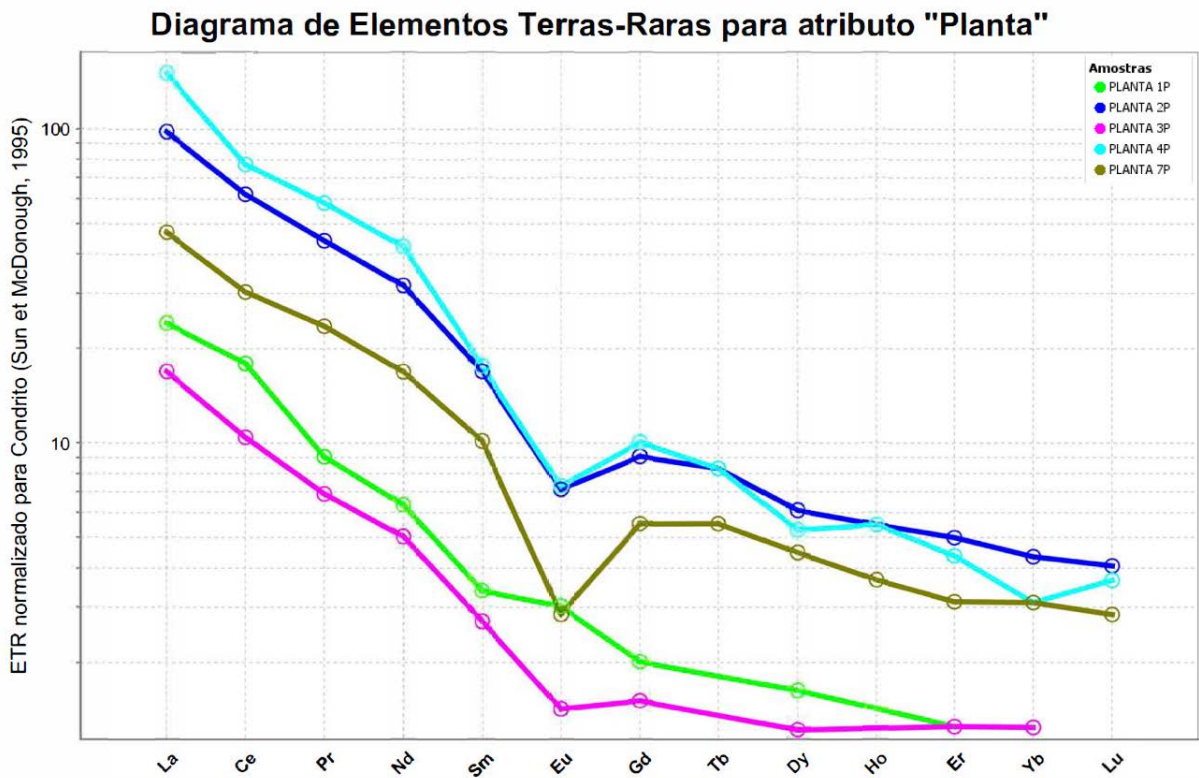
Da mesma forma, apresenta o mesmo padrão de enriquecimento de ETRL relativo aos ETRP encontrado em seus pares de rocha (Figura 15). Embora a amostra de planta do ponto 1 tenha apresentado uma sutil anomalia positiva de Eu, as demais amostras em muito espelharam o substrato rochoso. Cabe destaque para as amostras 2 e 4 de plantas, que se assemelharam inclusive em teores com suas respectivas amostras de rochas. Com exceção do espécime do ponto 1, todas as demais coletas apresentaram a mesma anomalia positiva para o Gd, muito consideradas por XU *et al.*, 2003 como possível indicador de fracionamento dos ETRP em plantas (Figura 15). Chama-se atenção para a amostra 2, que possui anomalia relativa positiva de Eu e negativa de Gd, demonstrando que, diferentemente das demais amostras, esta não fracionou as Terras Raras da mesma maneira que o seu conjunto.

Figura 14 - Aranhograma para o atributo "planta" da fácies granodiorito.



Fonte: Autor.

Figura 15 - Diagrama de ETR para atributo "Planta" da fácies granodiorito.

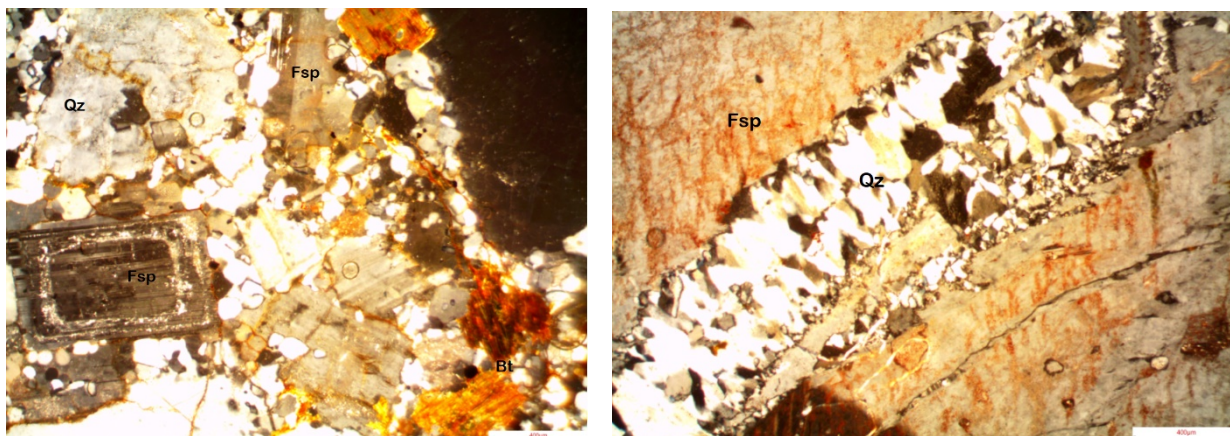


Fonte: Autor.

### 8.3 Fácies Monzogranito

A fácies Monzogranito correspondem a uma pequena fração do perfil, entre 15 a 20% da área estudada e estão imediatamente após a fácies granodiorítica, no sentido de NE para SW do perfil. As relações de campo estabelecem uma incipiente mudança textural de subfácies grossas a mais finas para direção SW, quando entra na fácies Sienogranito. Não há um limite claro entre este último e o monzogranito. Microscopicamente, possui textura porfírica, composto por cristais euédricos de plagioclásio (3%) feldspato (45%), apresentando dissolução do K-feldspato e consequente envoltória de plagioclásio. Matriz composta por quartzo (33%), biotita (1-3%). Possui óxido de ferro disseminado pela matriz (Figura 16).

Figura 16 - Imagem de seção delgada para a fácies Monzogranítica. A e B: Cristais euédricos de feldspato (Fsp), plagioclásio (Pl). Aumento de 5x.



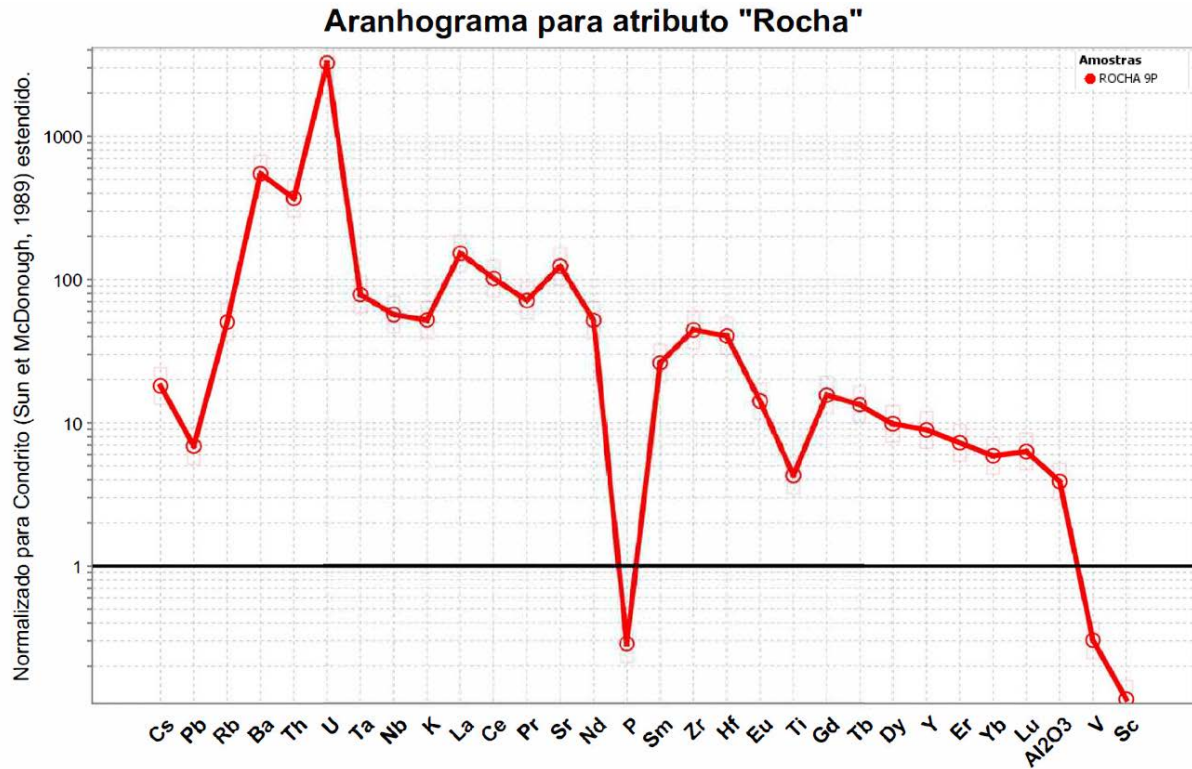
Fonte: Autor.

#### 8.3.1 Análise Litoquímica

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados respectivamente, o Aranhogramas e diagrama de ETR para as amostras de rocha. O aranhograma (Figura 17) apresenta anomalias positivas bem marcadas de Cs, Ba, U, Sr, Sm, Zr, Hf, Gd e leves anomalias positivas de Lu e Y. Possui fortes anomalias negativas de P e Ti.



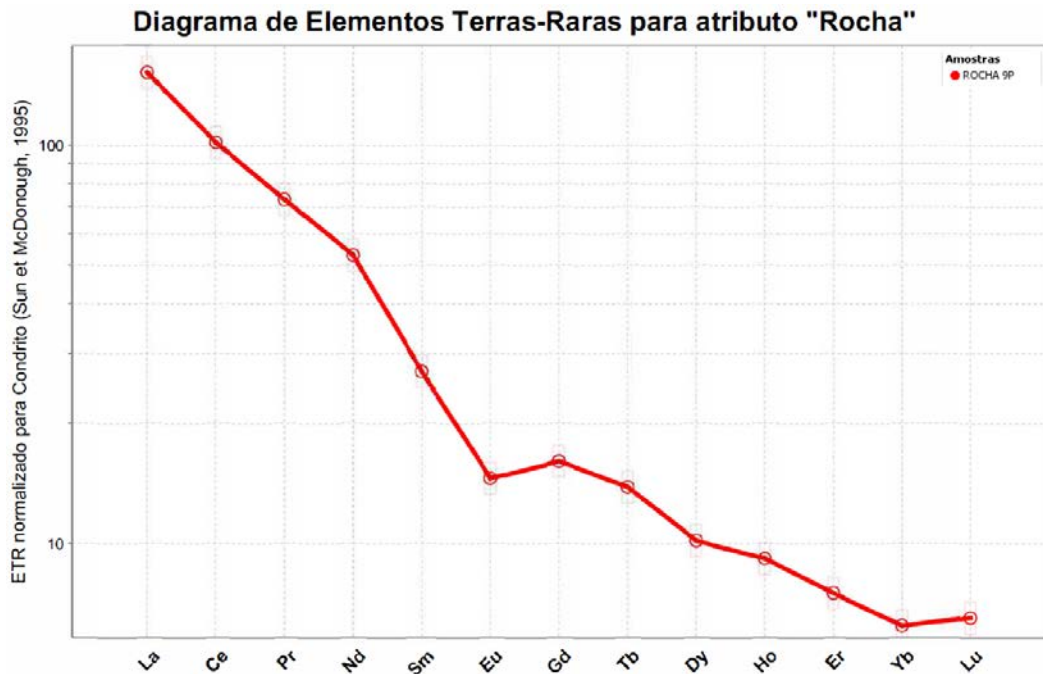
Figura 17 - Aranhograma para o atributo "Rocha" da fácies monzogranito.



Fonte: Autor.

Em termos gerais, há enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP (Figura 18). É digno de nota, a leve anomalia positiva de Nd, Gd, Ho. É difícil relacionar esta amostra com algum tipo de efeito tétrade, porém, devido a presença de veios na lâmina e suposta interação de um fluido posterior, estas anomalias de Gd e Ho podem ser explicadas em termos de enriquecimento relativo por processos fluidos tardios.

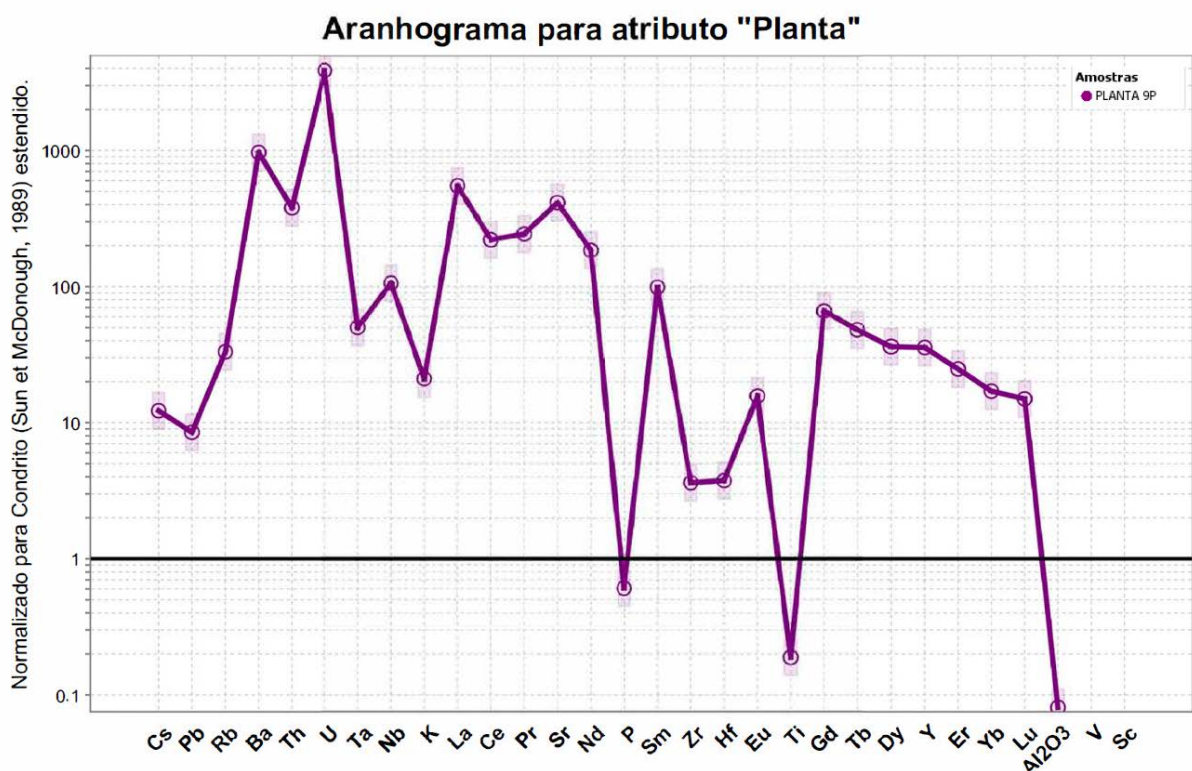
Figura 18 - Diagrama de ETR para atributo "Rocha" da fácies monzogranito.



### 8.3.2 Análise Bioquímica

Na Figura 19 é apresentado o Aranhograma para a carqueja. Nota-se forte anomalias positivas de U, Nb, La, Sm, Eu, e em menor grau de Cs, Y e Sr. Possui fortes anomalias negativas de Th, K, P e Ti, e de menor intensidade em La, Ce, Dy e Yb. Abaixo do nível de detecção estão os elementos Sc e V.

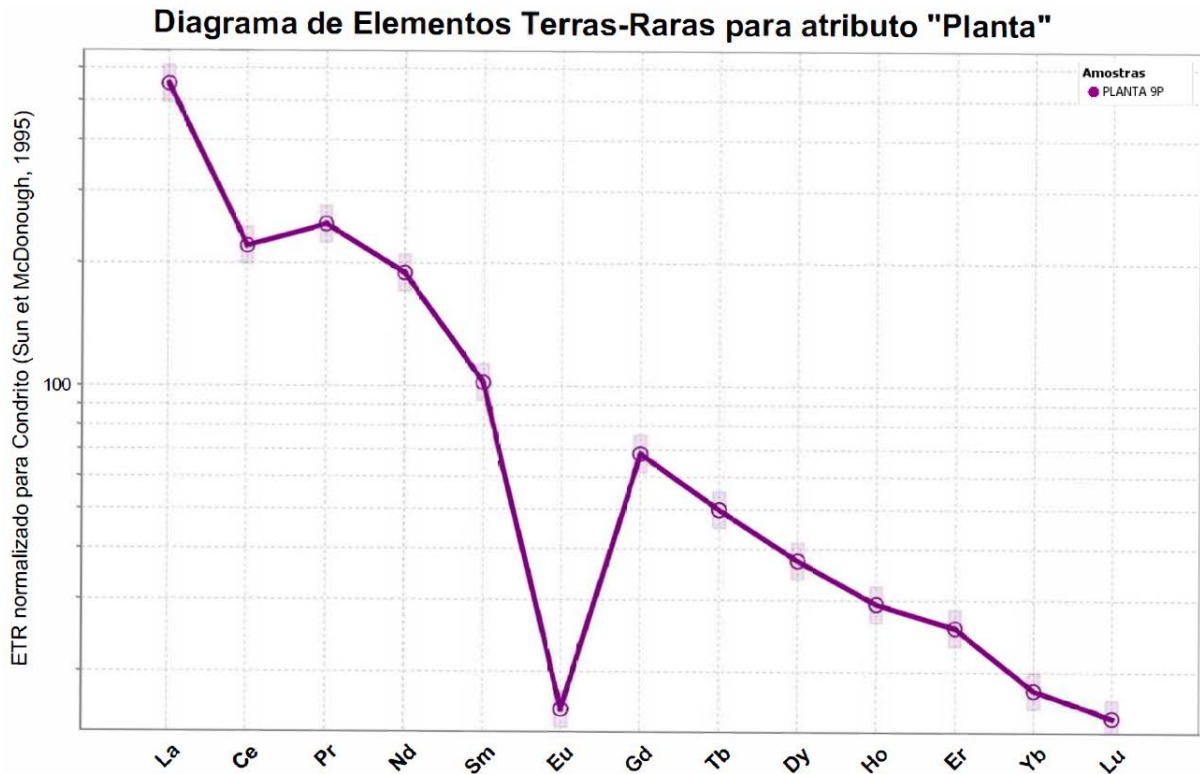
Figura 19 - Aranhograma para o atributo "Planta" da fácies monzogranito.



Fonte: Autor.

A Figura 20 demonstra um enriquecimento de ETRL comparados aos ETRP, com acentuada anomalia negativa de Eu. A única diferença comparada com seu respectivo par de rocha jaz na anomalia negativa de Ce, sendo o mesmo válido para o Er, denotando assim, um padrão tétrade do tipo W.

Figura 20 - Diagrama de ETR para atributo "Planta" da fácies monzogranito.

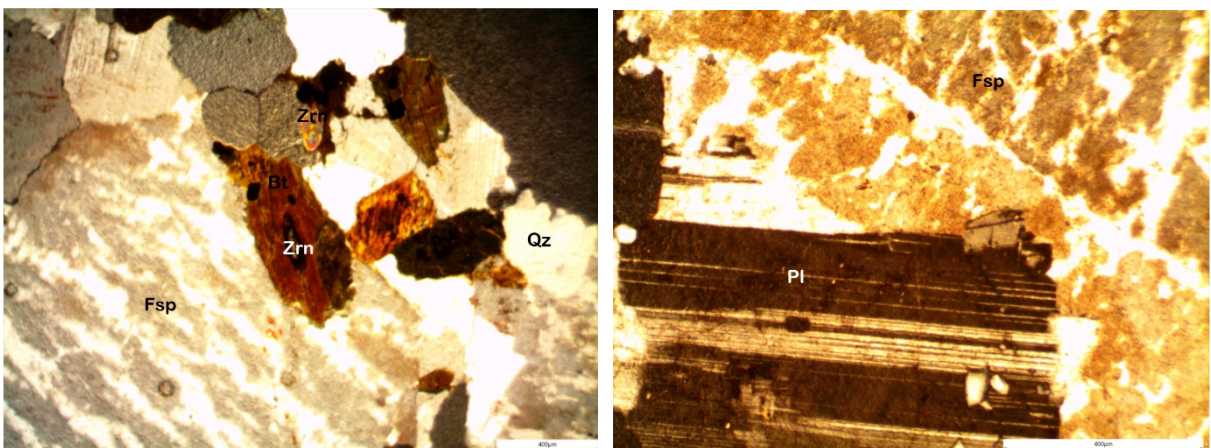


Fonte: Autor.

#### 8.4 Fácies Sienogranito

O Sienogranito situa-se na borda mais exterior do perfil realizado, em contato direto com o complexo metamórfico Cambaí na sua porção SW e com o Monzogranito na sua borda NE. Em termos de área, representa cerca de 10 a 15% da área de estudo. Em campo apresenta bimodalidade textural, variando entre textura grossa e fina (Figura 21). Microscopicamente, é característica por textura porfirítica, com cristais eudrais de plagioclásio (12%), quartzo (22%) e feldspato (64%), onde este último, começa a possuir intercrescimento de albita (peritita). Possui como acessórios anfibólios (<1%) e biotita (1-2%).

Figura 21 - Imagem de seção delgada para a fácies Sienogranítica. Figura A: Feldspato (Fsp) com feição peritítica (exsolução de albita). Zircão (Zrn) incluído em biotita. Aumento de 10x.

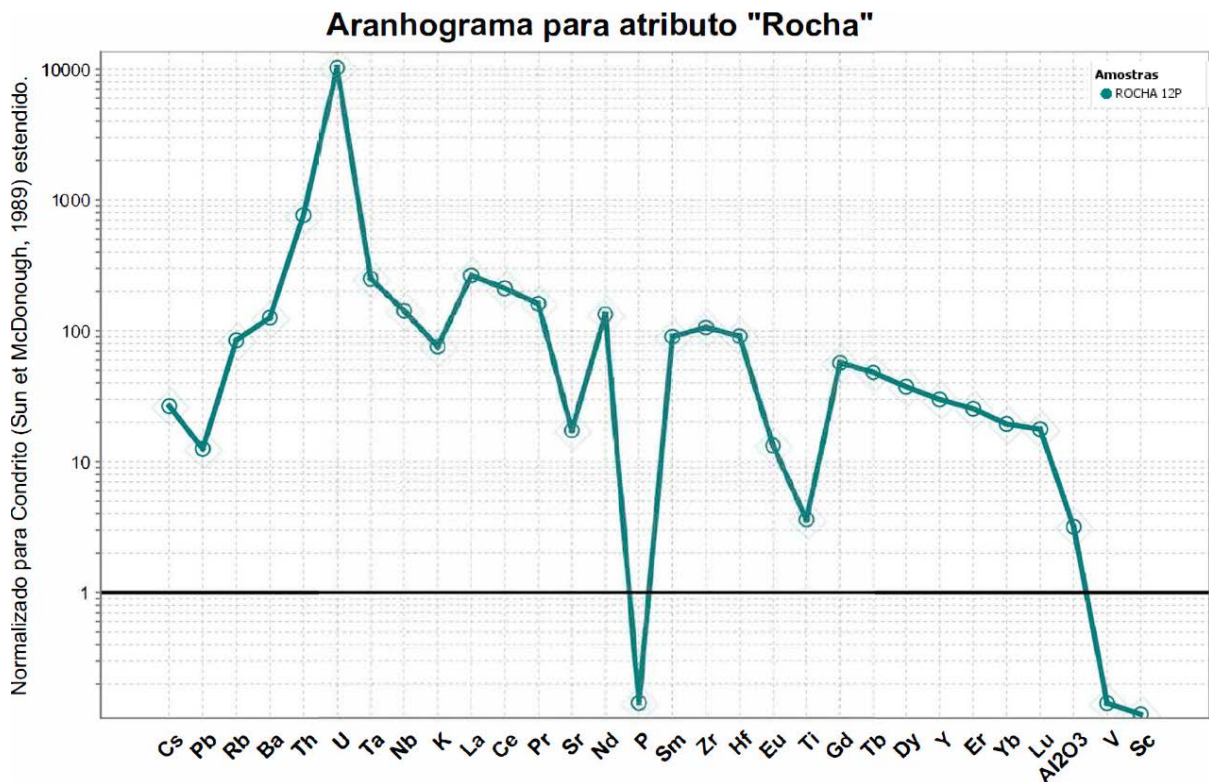




### 8.4.1 Análise Litoquímica

As Figuras 22 e 23 apresentam o Aranhograma e diagrama de ETR para as amostras de rocha respectivamente. Esta fácies apresenta os maiores níveis registrados para o elemento Tório e Urânio (22,2 e 8,2 ppm respectivamente) e o menor para o P. Possui também anomalias positivas bem marcadas de Rb, La, Nd, Zr e Gd. Possui a mesma anomalia negativa de P e Ti como nas outras fácies.

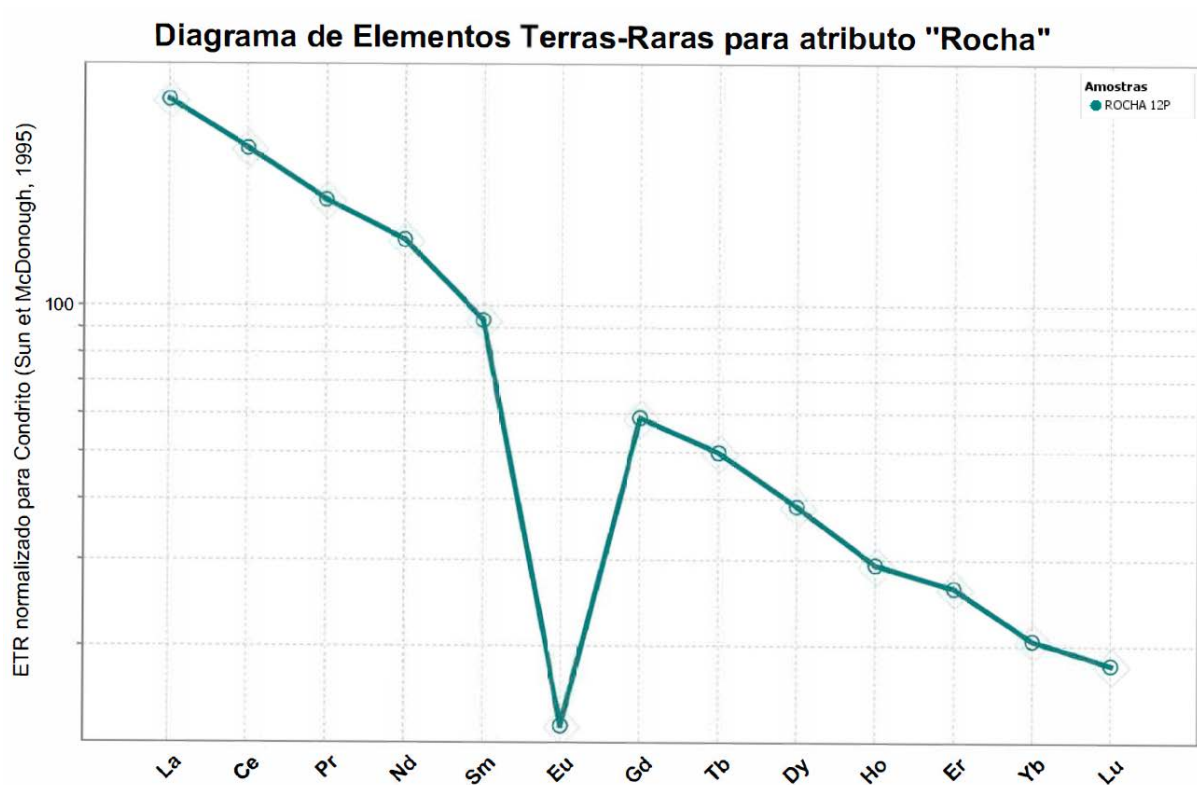
Figura 22 - Aranhograma para o atributo "Rocha" da fácies sienogranito.



Fonte: Autor.

O diagrama de ETR é demonstrado na Figura 23. Nela percebemos um enriquecimento relativo de ETRL e uma acentuada anomalia negativa de Eu, sendo esta anomalia a mais profunda de todas as fácies já apresentadas. Possui leves anomalias positivas de Nd, Tb e Er. Isto é condizente com o efeito tetrade do tipo W em fases graníticas mais evoluídas.

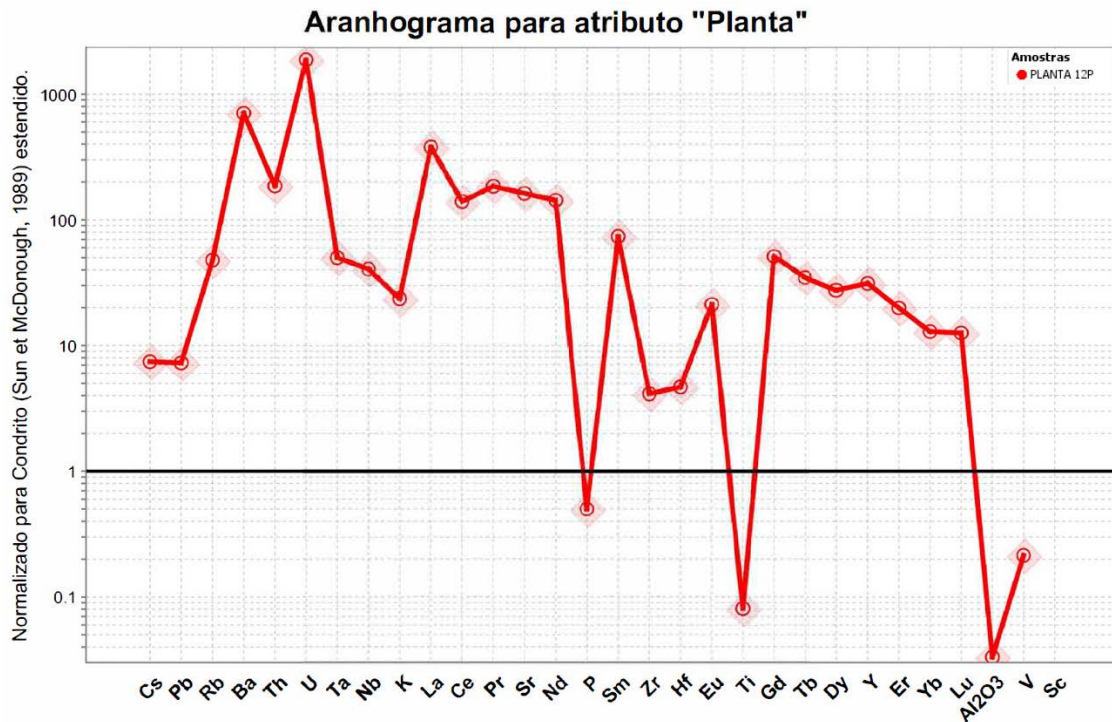
Figura 23 - Diagrama de ETR para atributo "Rocha" da fácies sienogranito.



Fonte: Autor.

#### 8.4.2 Análise Bioquímica

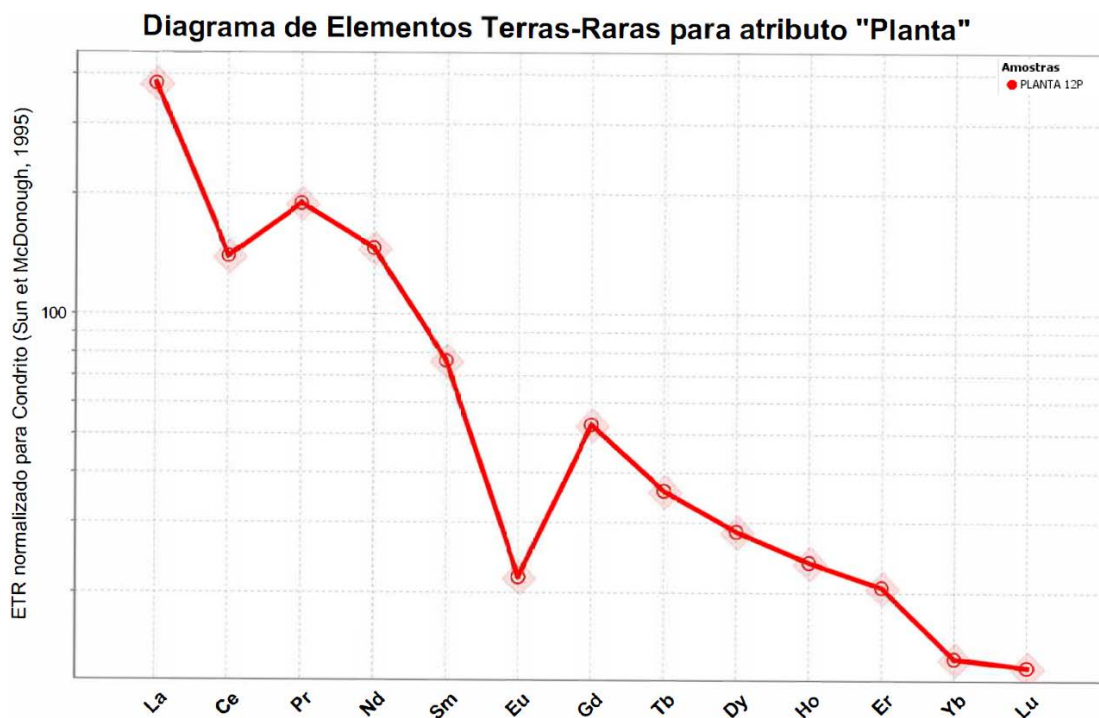
O Aranhograma e diagrama de Terras Raras para a carqueja são apresentados nas Figuras 24 e 25 respectivamente. Generalizando, notam-se os mesmos padrões anômalos já descritos anteriormente (Figura 23). Nota-se um enriquecimento de ETRL relativos aos ETRP, com a típica anomalia negativa de Eu, marcando padrão *seagull*. Possui também negativa de Ce, Yb e positiva de Pr, Gd e Er. (Figura 25).



Fonte: Autor.

As Terras Raras para o atributo planta, da referida fácies demonstra o típico padrão do tipo W. destaca-se que, na figura 23 já podemos notar a mesma coisa, porém de maneira mais discreta. De maneira geral, se a rocha possui um padrão do tipo W, é muito possível que a vegetação acima reproduza a mesma assinatura, porém de maneira mais acentuada devido aos processos intempéricos e biológicos já citados em capítulos anteriores (Figura 25).

Figura 25 - Diagrama de ETR para atributo "Planta" da fácies sienogranito.



Fonte: Autor.

## 9 DISCUSSÕES

Neste Capítulo apresentaremos as discussões sobre os resultados obtidos.

### 9.1 Geoquímica

#### 9.1.1 *Geoquímica dos Elementos Maiores*

Nos elementos maiores, foram utilizadas as concentrações absolutas de  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ . As figuras no APÊNDICE B demonstram uma correlação negativa entre o  $SiO_2$  e todos os demais elementos, com exceção do  $K_2O$ . Isto deve-se a processos de diferenciação que o substrato rochoso sofreu durante sua gênese, e não possui parâmetros anômalos de acordo com a literatura clássica, afinal, é de se esperar que nos estágios finais de um granitoide, o mesmo possua altos teores de álcalis e sílica, à medida que conteúdos magnesianos e férricos diminuem relativos às fases anteriores. Com isto notamos que, em termos evolutivos, embora o CILS tenha sofrido reativações de pulsos magmáticos através de sua história, não possui um padrão fora do comum, obedecendo de maneira geral a evolução de granitoides alcalinos.

Isto evidencia uma diferenciação de fases entre os plagioclásios e feldspatos potássicos, o que não é novidade neste trabalho, dado a vasta literatura que existe sobre as classificações ternários entre os mesmos. O que de fato vale ressaltar, é o reflexo nas plantas à cerca deste fenômeno, que não necessariamente reflete o mesmo padrão, visto que as necessidades biológicas não seguem as leis para a partição destes elementos no meio inorgânico.

Destacamos a fácies monzogranítica, cujas concentrações (Apêndice A) apresenta os maiores níveis (em porcentagem) para os teores de  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  e  $Na_2O$  do que qualquer outra amostra coletada (Apêndice A). Isto possivelmente reflete as maiores concentrações dos componentes formadores de minerais máficos, tais como  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  e  $MgO$  também apresentam suas maiores concentrações nesta zona. Os conteúdos de  $Fe$  e  $Mg$  podem ser explicados pelo aparecimento de máficos como a hornblenda, que pode ora gradar para termos mais férricos, ora mais magnesianos, dependendo do enriquecimento relativo, como frisados por GASTAL (2006).

### ***9.1.2 Geoquímica dos Elementos Terras Raras***

De maneira geral observamos um maior enriquecimento de ETR para a borda do CILS, acompanhando a diferenciação da litologia presente no local. Isto não é novidade, dada a vasta gama de literatura que relaciona diretamente altos conteúdos de Terras Raras em fases graníticas evoluídas. O que de fato chama a atenção é o enquadramento em anomalias do tipo M (McLENNAN, 1994) que de maneira geral, CILS se enquadra. Isto pode ser explicado como produto de uma mobilização preferencial de Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Tm e Yb com relação aos seus pares mais estáveis de Nd, Lu, Ho, Er e Gd durante a diferenciação magmática. Ressalta-se a ocorrência de leves anomalias positivas de Gd, que muitas vezes são associadas com indicativas do padrão tipo M em granitoides, devido a estabilidade das coroas eletrônicas, em grande parte de Gd e Lu. A falta de padrões W, como vistos nas amostras vegetais pode também ser decorrente da falta de mobilidade magmática das Terras Raras que possuem maior impedimento de formar complexos, como o Nd e Gd, pois como apontado por McLENNAN (1994), a compatibilidade maior dos referidos elementos com fases cristalinas provoca a sua dispersão entre os minerais acessórios e essenciais, diminuindo o efeito tetrade em W.

## **9.2 Bioquímica**

Já discutimos que as variações nas assinaturas químicas das amostras vegetais deste estudo são influenciadas por vários processos, sendo eles processos de concentrações e enriquecimento relativo de certos elementos (como os menos móveis) no solo, seu transporte pela raiz e conseqüente entrada no sistema vascular. Praticamente, todo o movimento dos elementos, desde as raízes até a parte aerada ocorre pelo xilema, carregado por fluxo de massa na corrente de transpiração, com conseqüente fluxo para o floema, para completar o ciclo de circulação. Nem todos os elementos fluem no xilema de maneira igual, com alguns sendo adsorvidos nas paredes celulares. Portanto, alguns elementos ficam nas partes em crescimentos das plantas mais rapidamente do que outros, desta maneira contribuindo para as flutuações em termos de concentrações.

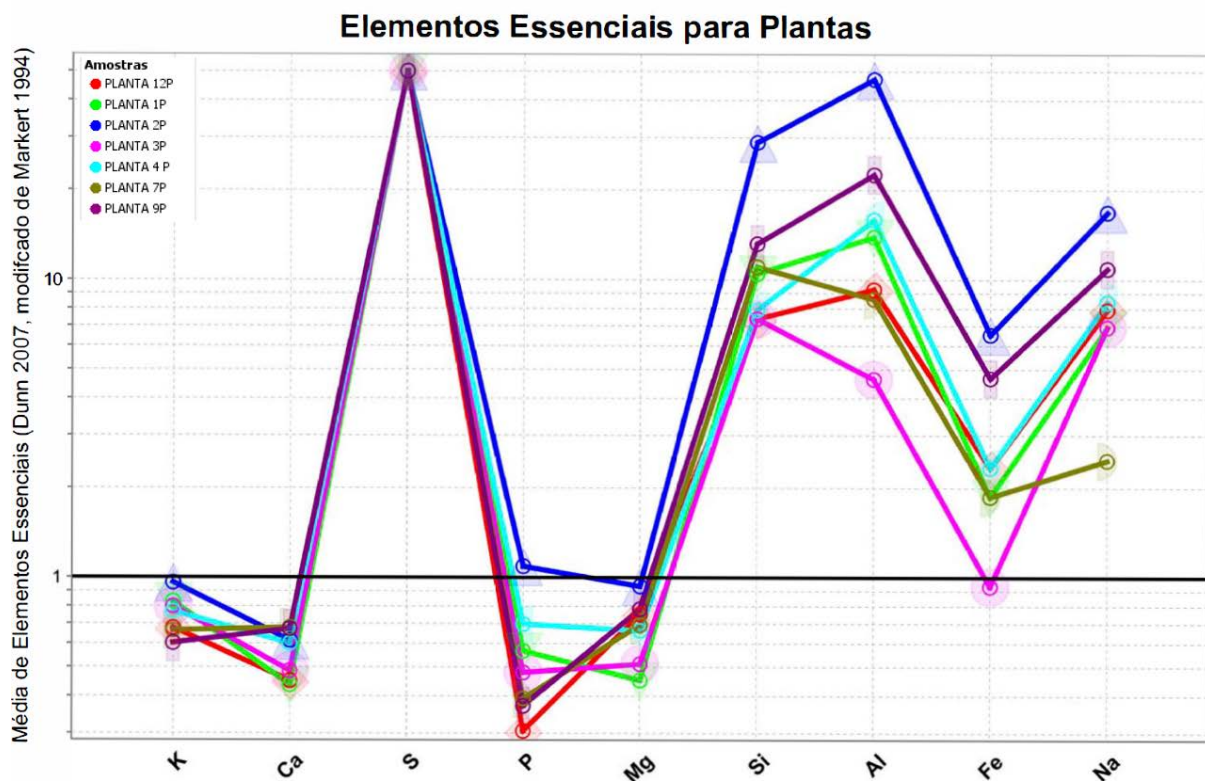
### ***9.2.1 Bioquímica dos Elementos Maiores***

Diferentemente da geoquímica, não podemos utilizar os mesmos padrões de correlações negativas/positivas em amostras de plantas e esperar que signifiquem alguma coisa.



No entanto, utilizando-se das observações de MERKERT (1994) podemos utilizar a correlação entre os elementos essenciais ao desenvolvimento da planta, como K, P, Ca, S, Mg, C, Na, etc (Sódio ainda é disputado na literatura, de acordo com DUNN, 2011) para observar se há algum tipo de deficiência e empecilho na retirada destes do solo. A figura 26 demonstra que, de modo geral, há concentrações elevadas de S, Al, e Si, possivelmente pela maior disponibilidade dos mesmos. Nota-se também, de acordo com as figuras do APÊNDICE C, que há uma correlação positiva entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As maiores concentrações de elementos na amostra de planta 2 chama a atenção, pois destaca-se das demais. É sugerido que, uma possível bioacumulação natural ocorreu nesta amostra. Nesta parte vale ressaltar que não foram considerados variáveis como idade, por isso, naturalmente, uma planta mais velha possuirá maiores quantidades absolutas de elementos do que um outra mais nova. Com isto, levanta-se a possibilidade de utilizar estes gráficos como ferramentas no auxílio de determinar o tempo de existência para a carqueja.

Figura 26 - Gráfico de elementos essenciais para plantas.



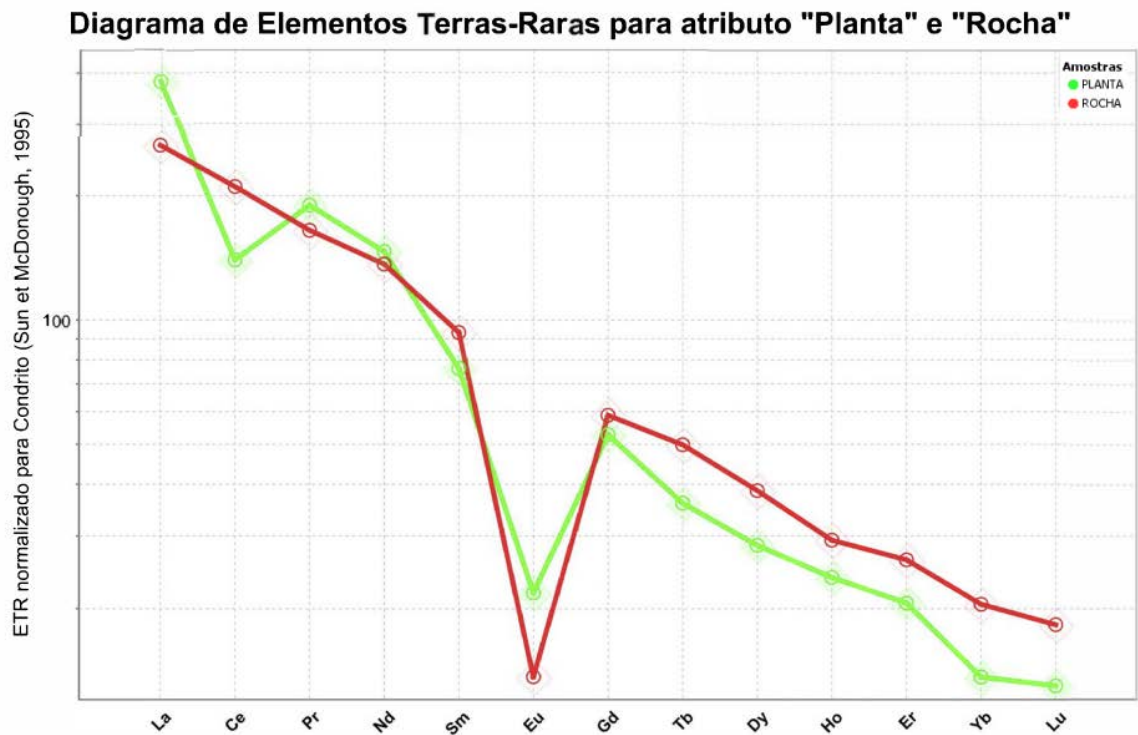
Fonte: Autor.

### ***9.2.2 Bioquímica dos Elementos Terras Raras***

As figuras 27, 28 e 29 demonstram que, além do maior enriquecimento relativo em ETRL em todas as amostras, possuímos efeito tétrade do tipo W, associadas a anomalias negativas de Ce e consequente enriquecimento de Nd, Gd, Ho e Er, sendo que estes últimos, muitas vezes possuem padrões mais sutis, como no caso da fácies granodiorito (Figura 28), ressalta-se porém, que muitas vezes isto de fato é marcado por anomalias positivas de Gd e Nd. A ocorrência deste padrão, é necessário que os ligantes orgânicos presentes no ambiente da rizosfera operem de modo a facilitar a capacidade de absorção da planta e consequente fracionamento durante todo o processo de transporte interno. Com isto em vista, levando em consideração que o efeito tétrade do tipo M ocorra em meio sólido e do tipo W em meio líquido, como já apontados por DUNN (2011), a presença de tétrades do tipo W nas amostras de vegetais coletadas sugere que as Terras Raras devem estar dissolvidas na forma de íons livres durante sua absorção pela planta (Figuras 27, 28 e 29).

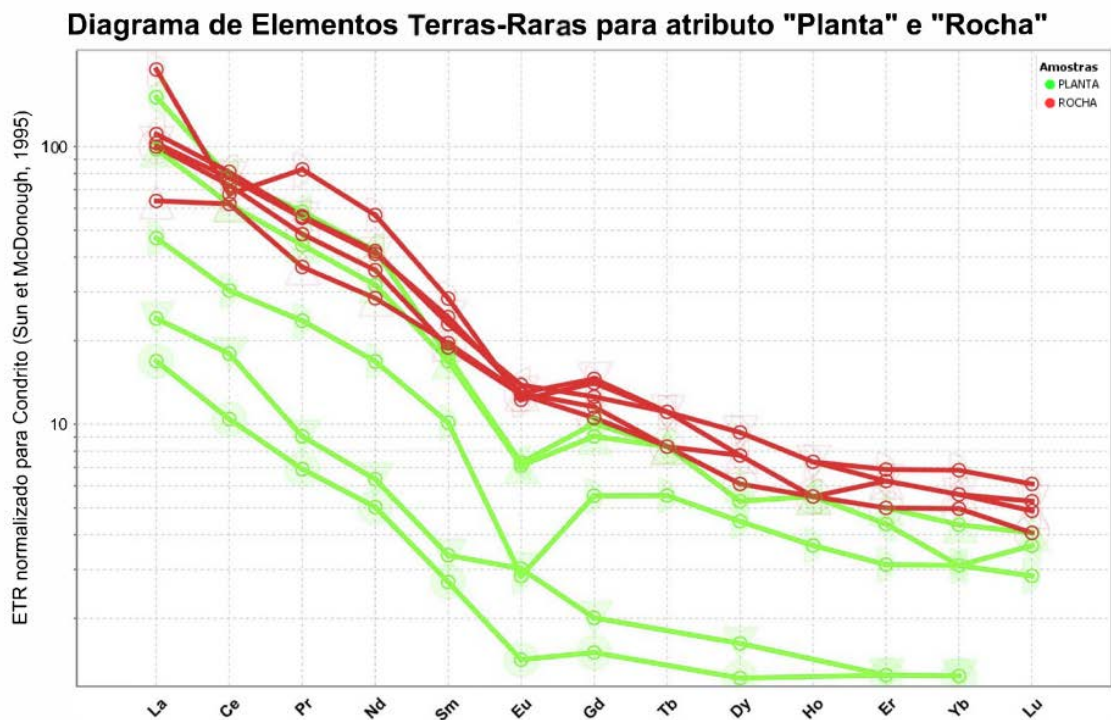
O fato de que ácido carbônico, fórmico e peróxido de hidrogênio estão envolvidos nos processos de complexação das Terras Raras e outros elementos, serve para ilustrar a complexidade dos processos que permitem a mobilização de qualquer elemento traço que possa ser levado para as partes aeradas das amostras vegetais em questão, via sistema de raízes. É enfatizado que peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante, sendo a base de vários métodos de lixiviação seletiva de elementos do solo. De fato, a planta conduz uma “lixiviação seletiva”. Desta maneira, ressalta-se a importância das concentrações residuais que possivelmente existem nos solos do CILS, refletindo assim em termos biológicos, nas anomalias positivas de Nd, Gd, Ho e Er, como destacado na fácies sienogranítica (Figura 27).

Figura 27 - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Sienogranito.



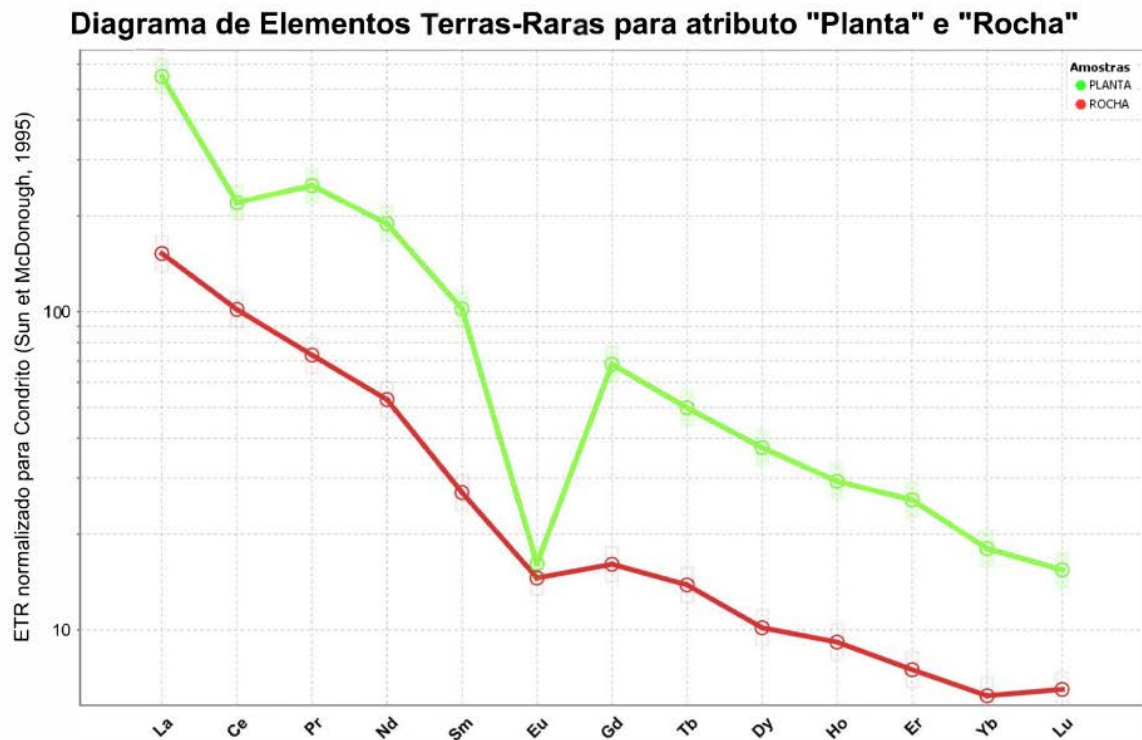
Fonte: Autor.

Figura 28 - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Granodiorito.



Fonte: Autor.

Figura 29 - Diagrama de Elementos Terras Raras para ambos os atributos, para Fácies Monzogranito.



Fonte: Autor.

### 9.3 Concentrações das Terras Raras e Padrões de Anomalias

As concentrações médias de ETR estão resumidas na tabela 1. Nota-se um similar padrão de distribuição nas amostras de planta e rocha. De maneira geral, todas as amostras apresentam um enriquecimento em ETRL. Em locais de coleta da fácies monzogranito e sienogranito, as amostras de carqueja apresentaram concentrações mais elevadas de ETRL com relação às suas respectivas amostras de rochas. Observa-se também, que as assinaturas anômalias possuem uma maior amplitude que as amostras rochosas, embora reflitam o mesmo padrão que ocorre em seus respectivos substratos.

As anomalias negativas de Ce encontrada na maioria das amostras vegetais provavelmente é reflexo da oxidação do  $Ce^{+3}$  que de acordo com SASTRI (2003) causa uma diminuição de sua mobilidade na rizosfera e conseqüente insolubilidade com relação a outros Terras Raras. O contra íon no entanto permanece uma incógnita e merece maior atenção em estudos posteriores.

O Európio possui um comportamento anômalo negativo nas amostras de rocha, porém o mesmo não é verdadeiro para a carqueja. Isto também se deve a oxidação (mudança do  $\text{Eu}^{+3}$  para o  $\text{Eu}^{+2}$ ) nos sistemas rocha-solo e planta

Estas características ilustram que as amostras de Carqueja nestas áreas afetadas pelas fácies distais SW do CILS possuem uma maior capacidade de fracionamento de ETR, fato este decorrente dos processos de migração e transporte no sistema rocha-solo-planta, ou seja, o acúmulo principalmente de ETRL, que apresentam mobilidade ligeiramente maior, está ocorrendo de maneira muito mais eficiente do que o acúmulo de ETRP. Também, podemos apontar que as diferenças entre as concentrações ocorram devido à erosão, lixiviação, disponibilidade pretérita, bem como fatores biológicos como propriedades quelantes ou processo de complexação, que influenciam diretamente a solubilidade destes elementos tanto no solo quanto rocha (Apêndice D). XU *et al.*, 2003 também aponta que há vários grupos de carboxilatos nos tecidos vegetais que facilmente se ligam aos ETRL, em contraste aos ETRP, tornando desta maneira sua absorção mais fácil, fato este, que pode ser aplicado a nossa realidade.

Esta reprodutibilidade com que a carqueja traduz em termos de teores absolutos, concentrações que em muito se assemelham com suas respectivas amostras de rochas podem ser explicadas pela geologia de afinidade shoshonítica, que, como descrito por NARDI et LIMA (1998) produzem solos de pouca diferenciação comparados com o substrato rochoso, sendo assim, possível que a carqueja se aproveite deste fator, como demonstrado no Apêndice D, onde há maiores concentrações absolutas de Terras Raras à medida que deslocamo-nos para sudoeste.

Desta maneira, constata-se que, algumas das altas razões de  $\sum\text{ETRL}/\sum\text{ETRP}$  nas plantas em contraste com suas referidas amostras de rochas podem também ser decorrentes das atividades inerentes à ação dos ligantes na rizosfera, além de qualquer assinatura herdada do substrato. Portanto, anomalias positivas de Er e Gd, que não são comuns de ocorrer em plantas (McLENNAN, 1994) podem ser frutos da complexação dos referidos elementos durante os processos de intemperismo (enriquecimento) e absorção das soluções pela planta, desta maneira criando o efeito tétrade observado, conforme discutido anteriormente.

Localmente, o poder físico de ancoragem destas plantas pode ser observado em cortes de beira de estrada, propagando suas raízes nas fraturas das rochas. Desta maneira, podemos considerar a carqueja como um eficiente integrador da química de uma grande porção de volume de solo, água subterrânea e substrato rochoso, sendo, portanto, uma grande representante da assinatura geoquímica do substrato conforme demonstrado nas figuras

apresentadas no Capítulo Resultados (Figuras 9 a 23), levando em consideração todo o processo por trás deste fenômeno e suas consequências para nossas leituras.

Tabela 1 – Resumo das concentrações médias de ETR.

	ROCHA 1P	ROCHA 2P	ROCHA 3P	ROCHA 4P	ROCHA 7P	ROCHA 9P	ROCHA 12P	PLANTA 1P	PLANTA 2P	PLANTA 3P	PLANTA 4 P	PLANTA 7P	PLANTA 9P	PLANTA 12P
La	24.4	15.1	23.7	26.3	44.9	36.1	62.8	5.7	23.2	4	35.7	11.1	130	89.9
Ce	47.2	38.1	44.5	49.7	41.3	62.3	129	11	38.1	6.4	47.4	18.6	135	85.7
Pr	5.14	3.42	4.49	5.21	7.68	6.78	15.3	0.84	4.1	0.64	5.41	2.19	23.1	17.6
Nd	18.8	13	16.4	19.2	25.9	24.2	62.4	2.9	14.5	2.3	19.3	7.7	86.4	66.9
Sm	3.6	2.9	2.8	3.4	4.2	4	13.8	0.5	2.5	0.4	2.6	1.5	15.1	11.3
Eu	0.73	0.73	0.72	0.78	0.69	0.82	0.77	0.17	0.4	0.08	0.41	0.16	0.91	1.23
Gd	2.9	2.3	2.1	2.5	2.8	3.2	11.7	0.4	1.8	0.3	2	1.1	13.6	10.5
Tb	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	1.8	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	1.8	1.3
Dy	2.3	1.9	1.5	1.9	2.3	2.5	9.5	0.4	1.5	0.3	1.3	1.1	9.2	7
Ho	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	1.6	0.01	0.3	0.1	0.3	0.2	1.6	1.3
Er	1	1	0.8	1	1.1	1.2	4.2	0.2	0.8	0.2	0.7	0.5	4.1	3.3
Tm	0.15	0.13	0.11	0.13	0.16	0.15	0.56	0.05	0.11	0.02	0.09	0.08	0.48	0.4
Yb	0.9	0.9	0.8	0.9	1.1	1	3.3	0.2	0.7	0.2	0.5	0.5	2.9	2.2
Lu	0.13	0.12	0.1	0.12	0.15	0.16	0.45	0.01	0.1	0.01	0.09	0.07	0.38	0.32
Y	12	10	9	11	11	14	47	2	8	2	10	6	56	49
Cs	3.2	2.3	2.8	2.3	1.8	3.4	5	1	2.1	0.5	1.1	1.2	2.3	1.4
Ta	1.2	1.1	0.9	1	1.5	1.1	3.5	1.1	1.1	0.3	0.5	0.6	0.7	0.7
Hf	3.9	3.2	3.5	3.5	4.4	4.3	9.7	0.2	0.7	0.2	0.2	0.2	0.4	0.5
Sn	1	1	1	1	2	1	2	2	2	3	1	3	2	4
Sb	0.5	0.6	0.6	0.5	1.4	0.6	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
∑ETRL	99.87	73.25	92.61	104.59	124.67	134.2	284.07	21.11	82.8	13.82	110.82	41.25	390.51	272.63
∑ETRP	8.18	6.95	6.01	7.25	8.41	9.21	33.11	1.37	5.61	1.23	5.28	3.75	34.06	26.32
∑ETRL/ETF	12.2090465	10.53956835	15.4093178	14.4262069	14.82401902	14.57111835	8.57958321	15.40875912	14.75935829	11.23577236	20.98863636	11	11.46535526	10.35828267



#### **9.4 Capacidade da *Baccharis Trimeris* de Representar o Substrato e Rastrear Mineralizações**

Nesta altura, tornou-se claro que, embora haja pequenas diferenças em termos de concentrações de elementos traços, as mesmas são causadas pelos complexos processos atuantes na rizosfera. De maneira generalista, a Carqueja reflete o substrato ao qual repousa, independentemente do tipo de litologia dentro da área estudada. A mesma responderá de acordo com os níveis absolutos de elementos presentes em seu entorno, dado as condições certas para que seus processos naturais ocorram. Sendo assim, podemos atribuir as diferentes concentrações entre rocha e planta como um reflexo dos ligantes orgânicos atuantes na rizosfera. Também podemos afirmar que, conhecendo os devidos processos que acumulam mais ou menos elementos, podemos “normalizar” a carqueja para o CILS de maneira que, como já sabemos quais elementos estão na forma de íons livres (ou em complexos compostos com outros ácidos) podemos prever com certa acurácia a maneira que o mesmo existe na rocha, mesmo se não obtivermos uma amostra da mesma. Veremos agora alguns exemplos ao redor do mundo que estão utilizando plantas na vanguarda do desenvolvimento econômico.

##### ***9.4.1 Indicadores de possíveis mineralizações***

Uma vez que a carqueja habilmente indica padrões do efeito tétrade em W, significa que, ela possui um grande potencial para ser usada como indicador de sistemas mineralizadores, como os do tipo hidrotermais. Estes sistemas, de acordo com McLENNAN (1994), possuem a mesma assinatura em W devido ao enriquecimento e mobilização causadas pelo fluido salino que prontamente liga-se aos elementos Nd, Gd, Er e Ho, gerando seu posterior enriquecimento em qualquer precipitado. Desta maneira, uma campanha geoquímica em uma região de conhecido halo de alteração poderia perder muitas informações se não fosse levada em consideração a prospecção biogeoquímica. Isto deve-se ao fato que, por vezes, mesmo ocorrendo um enriquecimento dos ditos elementos, a sua concentração pode estar disperso de maneira a mascarar sua existência. Como vimos, estes elementos podem formar complexos com os ligantes orgânicos na rizosfera e serem prontamente absorvidos pela planta. Esta capacidade também gera um fator de maior propensão aos mesmos de serem lixiviados pela água circulante no sistema para posterior absorção pelas plantas, gerando anomalias muito mais evidentes e nítidas.



Sendo assim, uma campanha de prospecção geoquímica que leve em consideração apenas alguns horizontes de solo está propensa a ter altos níveis de erros analíticos. O mesmo não seria visto na Carqueja, uma vez que seu sistema de raízes pode representar vários metros cúbicos de solo, em uma área muito maior do que uma pontual coleta de solo. Portanto, raízes podem extrair metais diretamente de águas subterrâneas e solo, acumulando em seu tecido, onde pouco, ou nenhum conteúdo metalífero consegue ser adsorvido no solo.

#### **9.4.2 Cobre e Ouro**

A literatura existente classifica o molibdênio como um elemento muito útil como indicador biogeoquímico de mineralizações, como os depósitos do tipo pórfiro cupríferos. Os dados analíticos deste trabalho são precisos para tal, e como o Mo possui alta mobilidade no sistema rocha-solo-plantas, o mesmo pode ser prontamente absorvido pela carqueja. No entanto, por causa de sua alta mobilidade, um cuidado deve ser tomado ao avaliar o ambiente de coleta, para que não haja algum mascaramento antropogênico nas amostras.

Em nossas amostras (Apêndice A) notamos que na fácies granodiorito não há detecção para o Mo. Isto, no entanto, não significa que ele não exista no resto do sistema central do CILS, como demonstrado pela amostra de planta 2P. Em termos práticos, isto significa que perderíamos uma anomalia rastreadora muito importante, caso somente tomássemos em conta amostras de rochas para esta região. Levando em consideração que a amostra 2 de planta possui uma idade superior as demais, como referido anteriormente, a mesma pode estar representando uma anomalia histórica da região, cujas gerações mais recentes ainda não assimilaram. Não podemos deixar de pensar quantos depósitos estamos perdendo na região de Caçapava do Sul ao apenas ater-se ao *old school* da geologia econômica, embora esta seja a base para tudo. A complexidade geológica de nossa pequena janela do embasamento não nos dá ao luxo de pensarmos em termos de depósitos convencionais, senão em não-convencionais. Portanto, raízes podem extrair metais diretamente de águas subterrâneas e acumular em seu tecido, onde pouco, ou nenhum conteúdo metalífero consegue ser adsorvido no solo. Já há relatos na história recente da exploração mineral, que uma grande mineralização de urânio no Canadá que seria perdida (*world-class Athabasca U deposits*) onde a partir de amostras vegetais, torna-se claro a existência de mineralização do mesmo.

Ressalta-se porém, que certos elementos naturalmente irão acumular-se em plantas, não significando um enriquecimento do mesmo no solo, senão um processo comum de

bioacumulação. No entanto, níveis muito anômalos, principalmente para os elementos traços em plantas muito acima do *background* devem ser analisados mais de perto.

Como prospectora biogeoquímica, a *Baccharis trimera* apresentou-se como muito satisfatória, demonstrando a sua consistência em todas as faixas estudadas, caracterizando-se como proeminente candidata a futuros projetos de prospecção mineral, como uma auxiliar às ferramentas geoquímicas e geofísicas.

## 10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho concluiu-se que:

A repetitividade dos padrões de assinaturas anômalas em rochas e sua consequente reprodutibilidade nas amostras vegetais como o efeito tétrade, que nada mais é que uma assinatura genética do sistema magmático do tipo M para as rochas do CILS, e W para as amostras de Carqueja, podemos afirmar que as amostras vegetais, em termos gerais, refletem seu respectivo substrato rochoso.

Ao refletir o substrato, a *Baccharis trimera* tornou exequível caracterizar eventos de fracionamento de ETR que ocorreram na região, tornando possível uma caracterização química do CILS com referência a processos magmáticos, hidrotermais e supergênicos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARÈDE, Francis. **Geochemistry: an introduction**. Cambridge University Press, 2009.
- ARAÚJO, Jaime Franklin Vidal et al. **Manual técnico de geologia**. Rio de Janeiro: IBGE, 1998.
- BECKER H., HORAN M. F., WALKER R. J., GAO S., LORAND J. P., RUDNICK R. L. (2006) **Highly siderophile element composition of the Earth's primitive upper mantle: constraints from new data on peridotite massifs and xenoliths**. *Geochim Cosmochim Acta* 70: 4528-4550 doi: 10.1016/j.gca.2006.06.004
- BOYNTON W. V. (1984) **Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies**. In: Henderson P (eds) *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp 63-114
- BROOKS, R. R. **Biological Methods of Prospecting for Minerals**. New York: Wiley & Sons, 1983. 322 p.
- ČERNÝ P., ERCIT T. S. (2005). **The classification of granitic pegmatites revisited**. *The Canadian Mineralogist* 43: 2005–2026.
- CHAKHMOURADIAN, Anton R.; WALL, Frances. **Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more)**. *Elements*, v. 8, n. 5, p. 333-340, 2012
- DALOU, Célia et al. **Trace element partitioning between carbonatitic melts and mantle transition zone minerals: Implications for the source of carbonatites**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, n. 1, p. 239-255, 2009.
- DING S. M., LIANG T., YAN J. C., ZHANG Z. L., HUANG Z. C., XIE Y. N. **Fractionations of rare earth elements (REEs) in plants and their conceptive model**. *Sci. in China (Series C)*, 2006, 36(4): 312.
- DUNN, C. E., (2011). **Biogeochemistry in mineral exploration (Vol. 9)**. Elsevier.
- DROBKOV, A.A. **Influence of radioactive elements (Ra) and rare earths (RE) on crop yield and multiplication of Kokh-Saghys**. *Dokl. AN SSSR (em Russo)* 1941, 32 (9), 666–667.
- DROBKOV, A. A. **Influence of rare earths on the growth of plants**. *Dokl. AN SSSR (em Russo)* 1937, 17 (5), 261–263.
- DROBKOV, A. A. **Influence of rare earths: cerium, lanthanum and samarium on the growth of peas**. *Dokl. AN SSSR (em Russo)* 1941, 32 (9), 668–669.

GASTAL, M. C. et al. **Reinterpretação Do Complexo Intrusivo Lavras Do Sul, Rs, De Acordo Com Os Sistemas Vulcano-Plutônicos De Subsidência.** Revista Brasileira de Geologia Maria do Carmo Gastal et al, v. 36, n. 01, p. 99-113, 2006.

Geochim Cosmochim Acta 60: 3353-3357 doi: 10.1016/0016-7037(96)00186-X

HARKINS, William D. **The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms.** Journal of the American Chemical Society, v. 39, n. 5, p. 856-879, 1917.

HAXEL, G. B. **Rare earth elements: critical resources for high technology.** 2002.

HOUK, R S. **Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements.** Analytical Chemistry, v. 52, n. 14, p. 2283-2289, 1980.

JENSEN, B. B. **Patterns of trace element partitioning.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 37, n. 10, p. 2227-2242, 1973.

JOCHUM K P. **Rhodium and other platinum-group elements in carbonaceous chondrites,** 1996.

KOGAN, B.I.; SKRIPKA, I.P. **Rare-earth elements as trace fertilizers.** USSR Redk. Elem. (em Russo) 1973, 9, 8-36

LIMA, E. F.; NARDI, L. V. S. **Geologia, petrografia e petroquímica das rochas vulcânicas e tufáceas da região de Volta Grande, Lavras do Sul, RS.** Acta Geologica Leopoldensia, v. 20, p. 15-62, 1985.

LINNEN, R. L. et al. **13.21-Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits.** 2014.

LONDON, D. **Pegmatites:** The Canadian Mineralogist Special Publication 10. Mineralogical Association of Canada, Quebec, Canada, 2008.

McLENNAN, S. M. (1994). **Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9), 2025-2033.

MANGE, M. A.; WRIGHT, D. T. (Ed.). **Heavy minerals in use**. Elsevier, 2007.

MARTIN, R. F.; DE VITO, C. **The patterns of enrichment in felsic pegmatites ultimately depend on tectonic setting**. *The Canadian Mineralogist*, v. 43, n. 6, p. 2027-2048, 2005.

MATSUI, Y., ONUMA, N., NAGASAWA, H., HIGUCHI, H., & BANNO, S. (1977). **Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma**: *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et Cristallographie*, v. 100.

McDONOUGH W., SUN S. S. (1995). **The composition of the Earth**. *Chem Geol* 120: 223-253 doi: 10.1016/0009-2541(94)00140-4.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. John Wiley & Sons, 1998.

MONTEL, J. **A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas**. *Chemical Geology*, v. 110, n. 1-3, p. 127-146, 1993

NAKAMURA, N. (1974) **Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites**. *Geochim Cosmochim Acta* 38: 757-775 doi: 10.1016/0016-7037(74)90149-5.

NARDI, L. V. S.; LIMA, E. F. **O magmatismo shoshonítico e alcalino da Bacia do Camaquã-RS**. *Geologia do Rio Grande do Sul*, 2000.

NARDI, L. V. S.; LIMA, E. F. de. **A associação shoshonítica de Lavras do Sul, RS**. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 15, n. 2, p. 139-146, 1985.

ODDO, G. **Die molekularstruktur der Radioaktiven atome**. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 87, n. 1, p. 253-268, 1914.

PEARCE J A (1983) **Role of sub-continental lithosphere in magma genesis at active continental margins**. *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*. Shiva, Nantwich, pp 230-249

PEARCE J. A. (1996) **A user's guide to basalt discrimination diagrams**. In: Wyman D A (eds) *Trace Element Geochemistry of Volcanic Rocks: Applications for Massive Sulphide Exploration*. Geological Association of Canada, Short Course Notes 12, pp 79-113

PEARCE J. A., HARRIS N. W., TINDLE A. G. (1984) **Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks.** *J Petrology* 25: 956-983 doi:10.1093/petrology/25.4.956

PROWATKE, S.; KLEMME, S. **Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, n. 3, p. 695-709, 2005.

RAMBO, B. **A fisionomia do Rio Grande do Sul: ensaio de monografia natural.** Livraria Selbach, 1956.

REMUS, M. V. D. et al. **Distal magmatic-hydrothermal origin for the Camaquã Cu (Au-Ag) and Santa Maria Pb, Zn (Cu-Ag) deposits, southern Brazil.** *Gondwana Research*, v. 3, n. 2, p. 155-174, 2000.

RIBEIRO, M.; FANTINEL, L. M. **Associações petrotectônicas do Escudo Sul-Riograndense: I** Tabulação e distribuição das associações petrotectônicas do Escudo do Rio Grande do Sul. *Iheringia, Série Geológica*, v. 5, n. 1, 1978.

ROBERTSON, J. F. **Revision of Stratigraphy and nomenclature of rock units in Caçapava-Lavras Region.** *Notas e estudos*, v. 1, n. 2, p. 41-54, 1966.

ROBIE, R.A., HEMINGWAY, B.S. and FISHER, J.R., 1978 (reprinted with corrections in 1979). **Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperatures.** *Bull, U.S. Geol. Surv.*, 1452: 456 pp.

SASTRI, V. R., PERUMAREDDI, J. R., RAO, V. R., RAYUDU, G. V. S., & BÜNZLI, J. C. (2003). **Modern aspects of rare earths and their complexes.** Elsevier.

SAVOSTIN, P.V. **The physiological action of rock phosphate (apatit) on plants.** *Tr. Tomskogo Gos. Un-ta (em Russo)* 1934, 86, 30–63.

SAVOSTIN, P.V.; GOBELEV, D.P. **Over the utilization of phosphoric acid from apatites by plants.** *Tr. Tomskogo Biol. In-ta (em Russo)* 1935, 1, 1–3.

SAVOSTIN, P.V.; TERNER, I.M. **Catalytic action of several components of rock phosphate (apatit) on plants.** *Tr. Biol. Nauch.-Issl. In-t. Serya Biologicheskaya. Isd. Tomskogo Un-ta. (em Russo)* 1937, 3, 69–84.

SHANNON, R.D. **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.** Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, v. 32, n. 5, p. 751-767, 1976.

SUN S S, BAILEY D K, TARNEY J, DUNHAM K (1980) **Lead isotopic study of young volcanic rocks from mid-ocean ridges, ocean islands and island arcs.** Philos Trans R Soc London A297: 409-445 doi:10.1098/rsta.1980.022410.1029/95RG00262

SUN S S, McDONOUGH W F (1989) **Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes.** In: Saunders A D, NorryM(eds) Magmatism in Ocean Basins. Geological Society of London Special Publications 42, pp 313-345.

SVERJENSKY, D. A. **Europium redox equilibria in aqueous solution.** Earth and Planetary Science Letters, v. 67, n. 1, p. 70-78, 1984.

TAYLOR S R, McLENNAN S M (1985). **The Continental Crust: Its Composition and Evolution.** Blackwell, Oxford, pp 1-312

TAYLOR S R, McLENNAN S M (1995) **The geochemical evolution of the continental crust.** Reviews in Geophysics 33: 241-265 doi: 10.1029/95RG00262

TYLER, G. **Rare earth elements in soil and plant systems-A review.** Plant and soil, v. 267, n. 1-2, p. 191-206, 2004.

VAN LICHTERVELDE, M.; HOLTZ, F.; HANCHAR, J. M. **Solubility of manganotantalite, zircon and hafnon in highly fluxed peralkaline to peraluminous pegmatitic melts.** Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 160, n. 1, p. 17-32, 2010.

XU, X., ZHU, W., WANG, Z., & 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.

WATSON, E. B.. **Zircon saturation in felsic liquids: experimental results and applications to trace element geochemistry.** Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 70, n. 4, p. 407-419, 1979.



WOOD, S. A. **The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1.** Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, v. 82, p. 159-186, 1990.

WYTENBACH A, FURRER V, SCHLEPPI P, TOBLER L. **Rare earth elements in soil and in soil-grown plants.** *Plant Soil.*, 1998, 199: 267.

YANG L H, WANG X R, SUN H, ZHANG H. **The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem.** *Chemosphere*, 1999, 38(12): 2825

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.

## APÊNDICE

## APÊNDICE A - Resultado das análises geoquímicas.

	GRANODIORITO					MONOGRANITO	SIENOGANITO
	ROCHA 1P	ROCHA 2P	ROCHA 3P	ROCHA 4P	ROCHA 7P	ROCHA 9P	ROCHA 12P
Easting	223034	222854	222565	221948	220741	219999	218891
Northing	6586876	6586768	6586306	6585729	6585233	6584653	6583694
Elevation	303	312	328	340	350	329	347
Intrusion	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS
SiO <sub>2</sub>	70,96	69,84	70,58	69,22	74,41	69,63	71,95
TiO <sub>2</sub>	0,251	0,285	0,259	0,278	0,308	0,318	0,268
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,09	15,96	15,38	15,84	13,25	16,32	13,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27	2,21	2,16	2,5	1,79	2,64	2,54
MnO	0,032	0,031	0,03	0,033	0,011	0,037	0,028
MgO	0,52	0,57	0,45	0,55	0,06	0,61	0,19
CaO	1,25	1,79	1,76	2,18	0,19	2,21	0,68
Na <sub>2</sub> O	4,51	4,4	4,28	4,65	3,69	4,69	4,27
K <sub>2</sub> O	3,94	3,52	3,66	3,26	4,18	3,42	4,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,12	0,06	0,06	0,02	0,08	0,04
As	5	5	5	5	5	5	5
In	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mo	2	2	2	2	2	2	3
W	1	1	9	1	3	1	2
Tl	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,8
Pb	19	19	19	17	11	17	31
Bi	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Th	10,6	10,7	9,1	9	9,5	10,7	22,2
U	3,8	5,9	3,2	2,8	2,5	2,6	8,2
Ag	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1
Au	2	2	2	2	8	2	2
Be	3	3	3	3	2	4	5
Ba	1200	1150	1290	1060	892	1320	304
Rb	110	107	113	107	138	117	196
Sr	714	849	817	932	324	900	126
V	13	14	12	14	12	17	8
Zr	155	126	141	137	172	172	410
Sc	1	2	2	2	2	2	2
Nb	12	9	11	11	14	14	35
Ni	20	20	20	20	20	20	20
Co	3	3	3	3	1	4	2
Cu	10	10	20	10	10	10	10
Zn	40	40	40	40	30	40	100
Ge	1	1	1	1	1	1	2

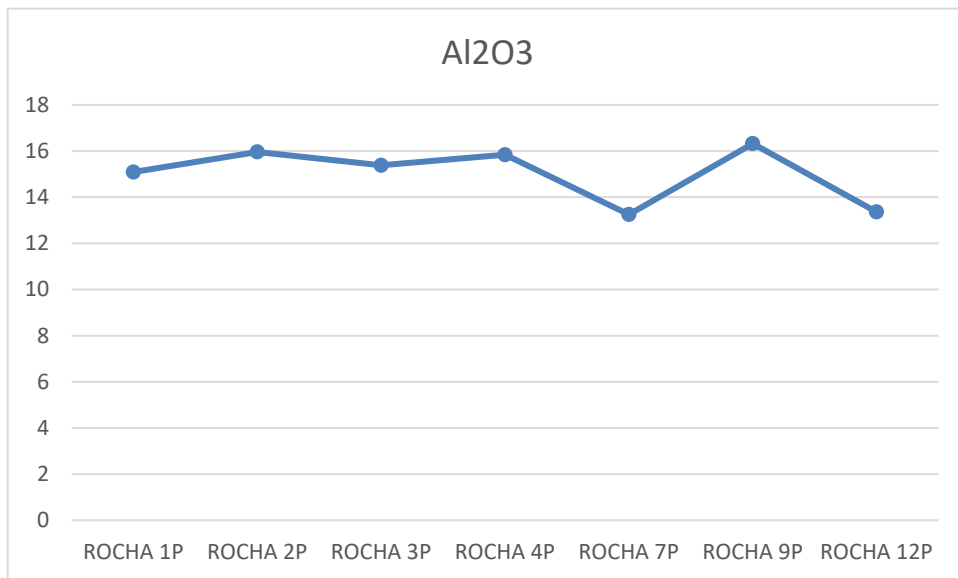
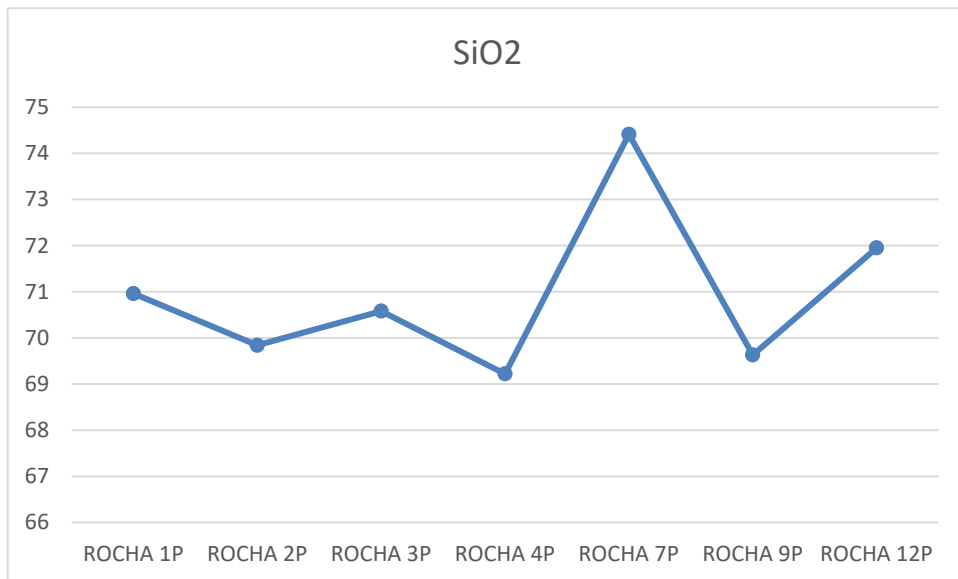
Cr	30	20	40	20	40	30	30
Ga	19	20	20	20	19	21	31
La	24,4	15,1	23,7	26,3	44,9	36,1	62,8
Ce	47,2	38,1	44,5	49,7	41,3	62,3	129
Pr	5,14	3,42	4,49	5,21	7,68	6,78	15,3
Nd	18,8	13	16,4	19,2	25,9	24,2	62,4
Sm	3,6	2,9	2,8	3,4	4,2	4	13,8
Eu	0,73	0,73	0,72	0,78	0,69	0,82	0,77
Gd	2,9	2,3	2,1	2,5	2,8	3,2	11,7
Tb	0,4	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	1,8
Dy	2,3	1,9	1,5	1,9	2,3	2,5	9,5
Ho	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	1,6
Er	1	1	0,8	1	1,1	1,2	4,2
Tm	0,15	0,13	0,11	0,13	0,16	0,15	0,56
Yb	0,9	0,9	0,8	0,9	1,1	1	3,3
Lu	0,13	0,12	0,1	0,12	0,15	0,16	0,45
Y	12	10	9	11	11	14	47
Cs	3,2	2,3	2,8	2,3	1,8	3,4	5
Ta	1,2	1,1	0,9	1	1,5	1,1	3,5
Hf	3,9	3,2	3,5	3,5	4,4	4,3	9,7
Sn	1	1	1	1	2	1	2
Sb	0,5	0,6	0,6	0,5	1,4	0,6	0,7
	<b>GRANODIORITO</b>					<b>MONOGRANITO</b>	<b>SIENOGANITO</b>
	<b>PLANTA 1P</b>	<b>PLANTA 2P</b>	<b>PLANTA 3P</b>	<b>PLANTA 4 P</b>	<b>PLANTA 7P</b>	<b>PLANTA 9P</b>	<b>PLANTA 12P</b>
Easting	223034	222854	222565	221948	220741	219999	218891
Northing	6586876	6586768	6586306	6585729	6585233	6584653	6583694
Elevation	303	312	328	340	350	329	347
Intrusion	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS	CILS
SiO2	2,24	6,17	1,58	1,69	2,36	2,82	1,58
TiO2	0,007	0,022	0,003	0,007	0,007	0,014	0,006
Al2O3	0,21	0,71	0,07	0,24	0,13	0,34	0,14
Fe2O3	0,04	0,14	0,02	0,05	0,04	0,1	0,05
MnO	0,027	0,025	0,03	0,05	0,05	0,041	0,07
MgO	0,15	0,31	0,17	0,22	0,23	0,26	0,25
CaO	0,61	0,86	0,68	0,84	0,95	0,94	0,63
Na2O	0,14	0,34	0,14	0,17	0,05	0,22	0,16
K2O	1,9	2,2	1,83	1,76	1,52	1,38	1,55
P2O5	0,26	0,5	0,22	0,32	0,18	0,17	0,14
As	5	5	5	5	5	5	5
In	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mo	2	6	2	2	2	2	2
W	2	4	17	145	1	1	9
Tl	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Pb	10	12	41	12	30	21	18
Bi	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Th	1,8	6,3	0,8	3,9	2,4	11	5,4

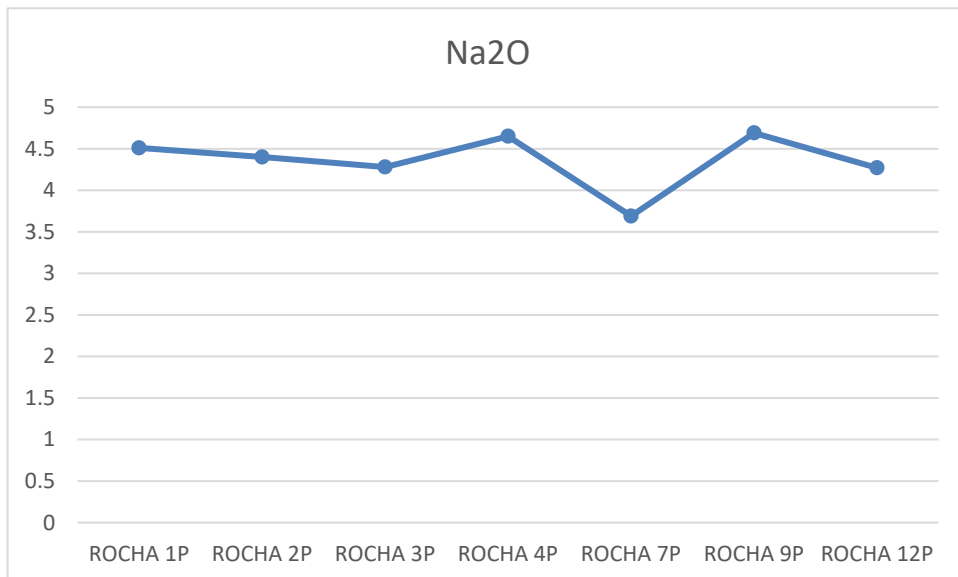
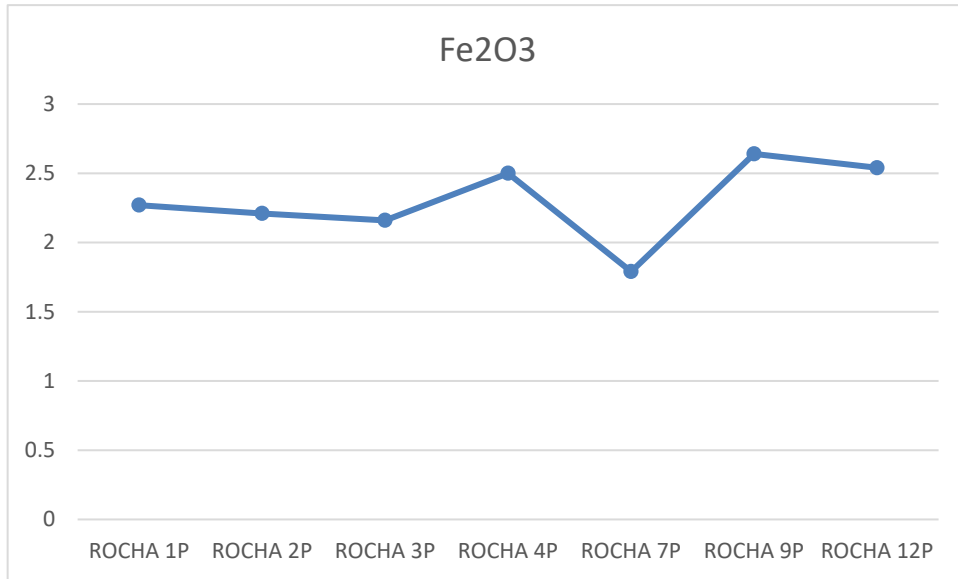
U	0,7	2	0,3	0,8	0,7	3,1	1,5
Ag	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Be	1	1	1	1	1	1	1
Ba	1350	1040	1430	1810	2410	2330	1700
Rb	157	90	171	71	167	77	111
Sr	2550	1260	2170	2610	2570	3010	1180
V	6	10	5	10	10	5	12
Zr	5	22	5	5	5	14	16
Sc	1	1	1	1	1	1	1
Nb	3	8	1	5	5	26	10
Ni	30	20	20	20	20	20	20
Co	1	3	1	4	1	5	4
Cu	140	80	250	110	210	130	300
Zn	340	420	490	450	840	520	970
Ge	1	1	1	1	1	1	1
Cr	70	30	40	40	20	20	20
Ga	4	9	2	6	4	11	6
La	5,7	23,2	4	35,7	11,1	130	89,9
Ce	11	38,1	6,4	47,4	18,6	135	85,7
Pr	0,84	4,1	0,64	5,41	2,19	23,1	17,6
Nd	2,9	14,5	2,3	19,3	7,7	86,4	66,9
Sm	0,5	2,5	0,4	2,6	1,5	15,1	11,3
Eu	0,17	0,4	0,08	0,41	0,16	0,91	1,23
Gd	0,4	1,8	0,3	2	1,1	13,6	10,5
Tb	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	1,8	1,3
Dy	0,4	1,5	0,3	1,3	1,1	9,2	7
Ho	0,01	0,3	0,1	0,3	0,2	1,6	1,3
Er	0,2	0,8	0,2	0,7	0,5	4,1	3,3
Tm	0,05	0,11	0,02	0,09	0,08	0,48	0,4
Yb	0,2	0,7	0,2	0,5	0,5	2,9	2,2
Lu	0,01	0,1	0,01	0,09	0,07	0,38	0,32
Y	2	8	2	10	6	56	49
Cs	1	2,1	0,5	1,1	1,2	2,3	1,4
Ta	1,1	1,1	0,3	0,5	0,6	0,7	0,7
Hf	0,2	0,7	0,2	0,2	0,2	0,4	0,5
Sn	2	2	3	1	3	2	4
Sb	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6

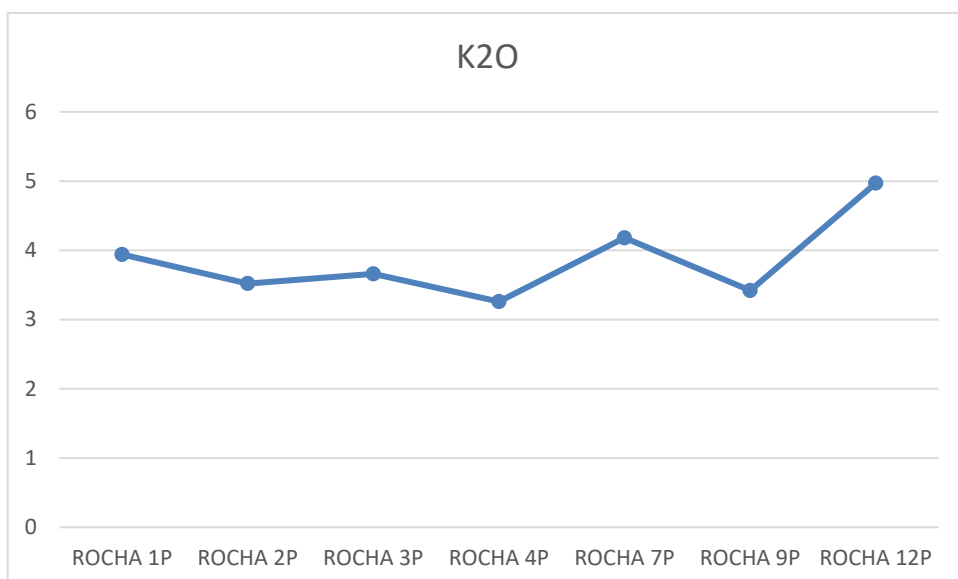
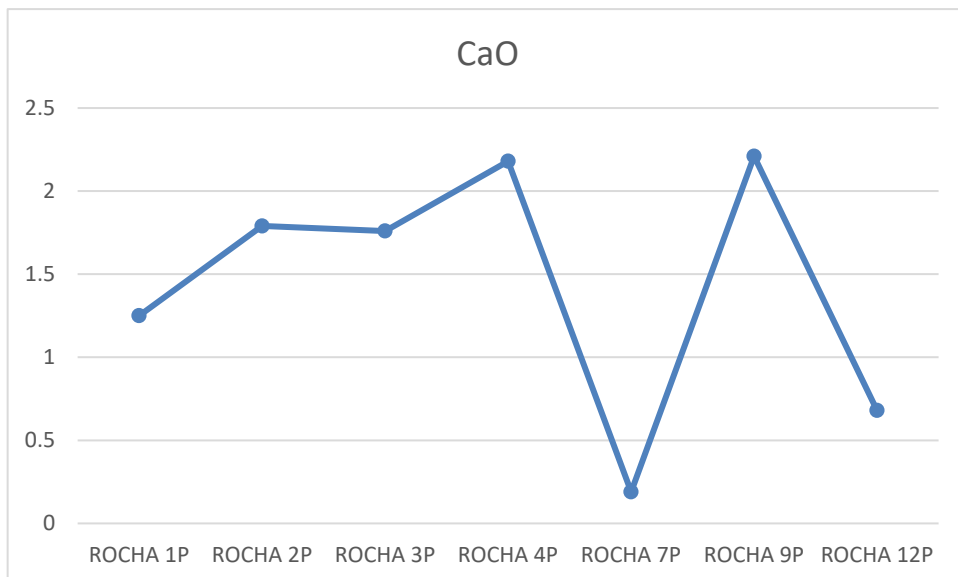
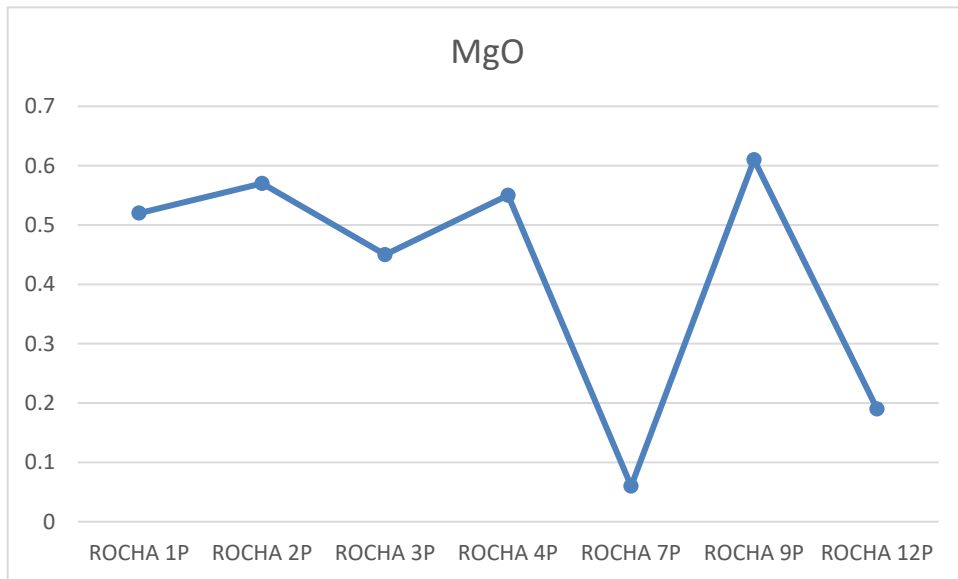
\* Legenda:

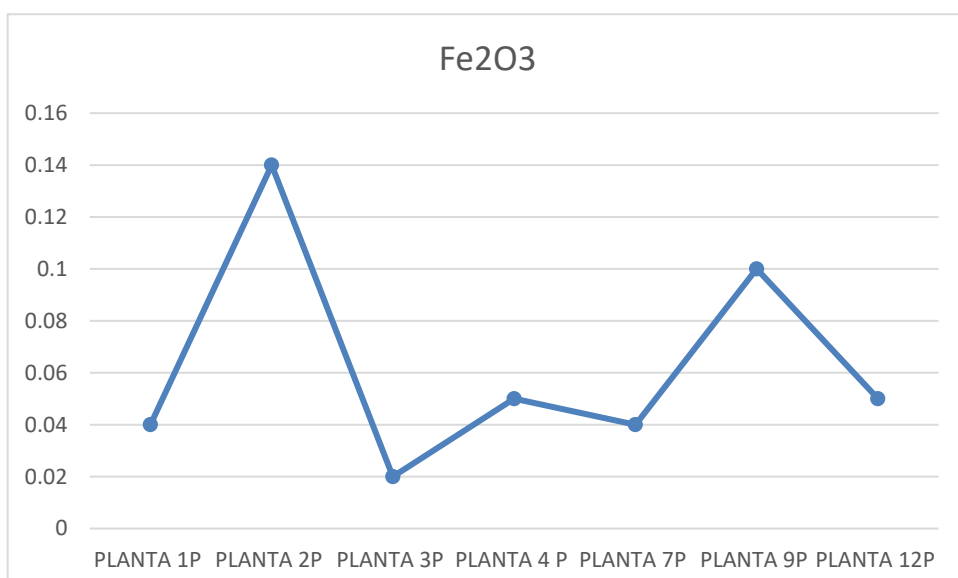
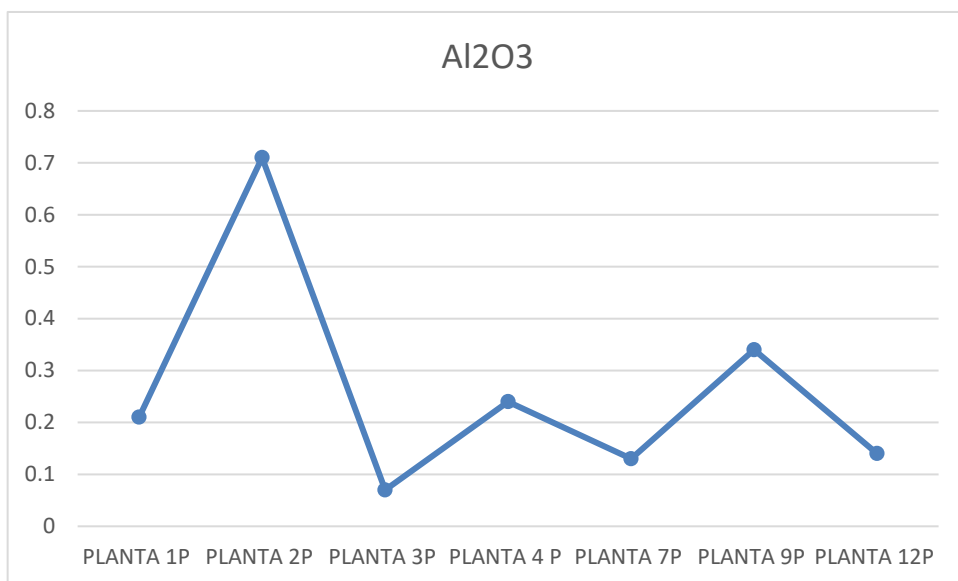
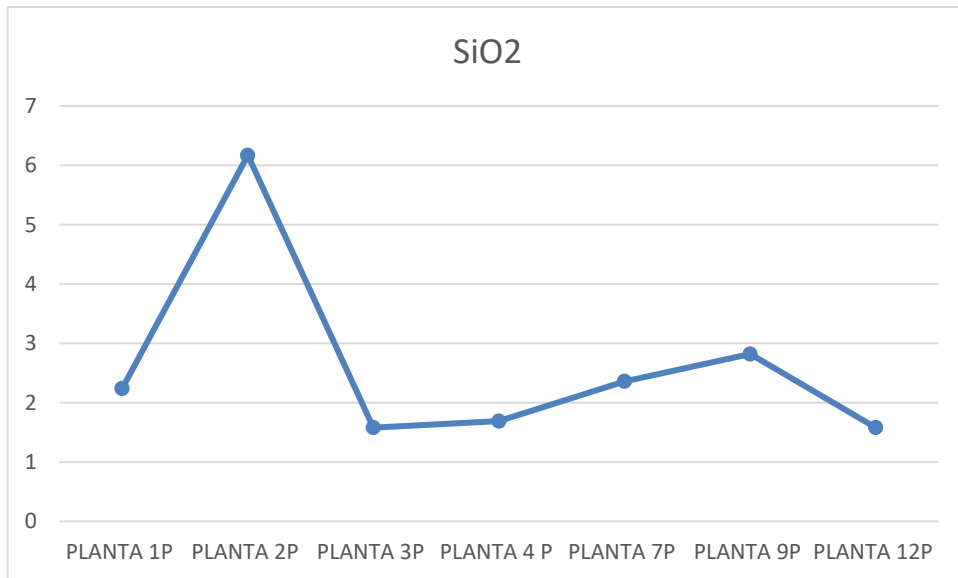
	ppb
	ppm
	%

**APÊNDICE B** – Gráficos de correlação geoquímica dos elementos maiores.  
Teores estão em porcentagem

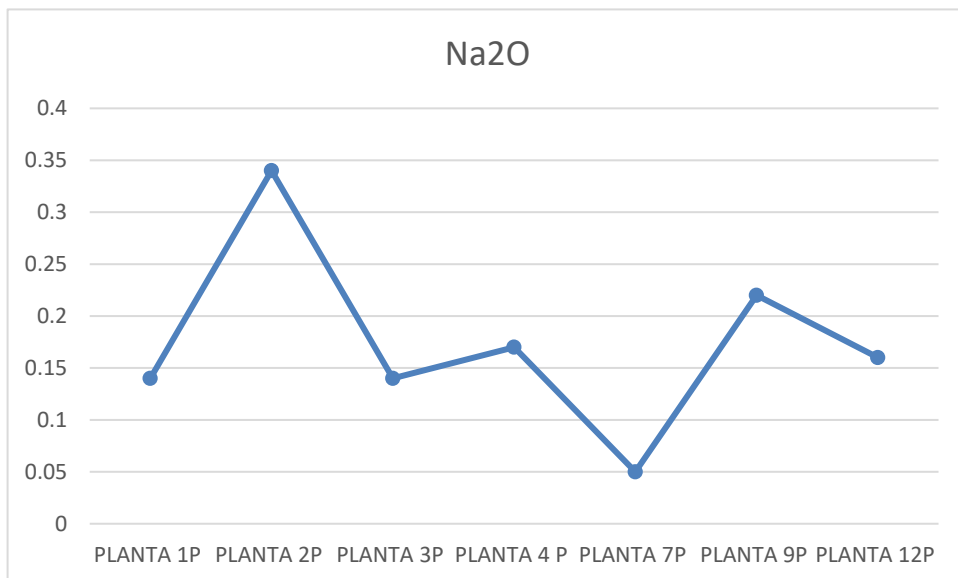
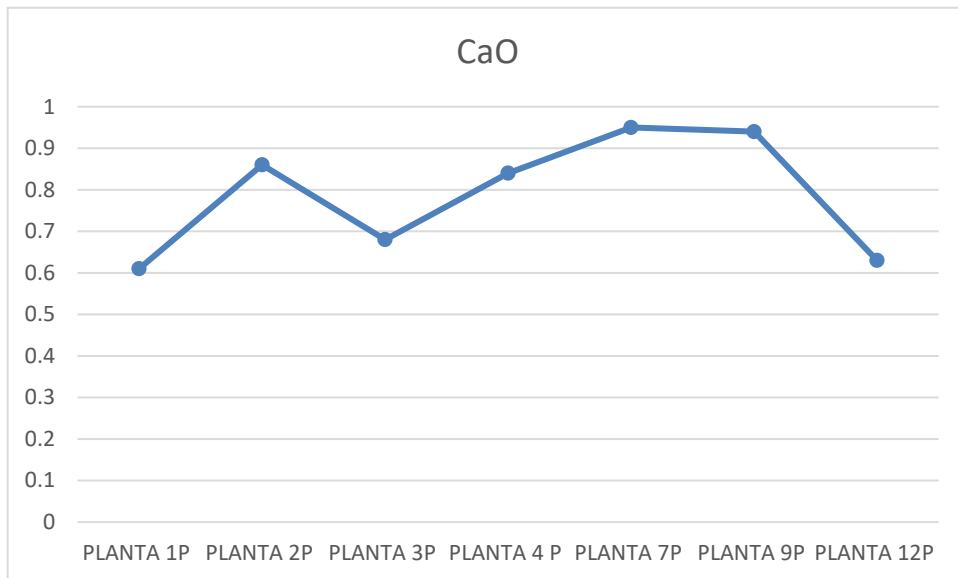
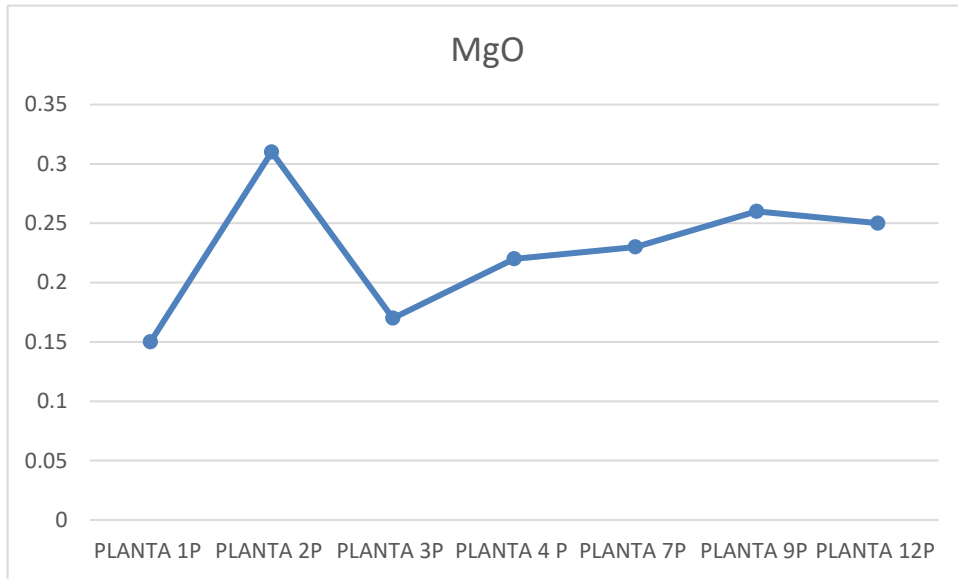


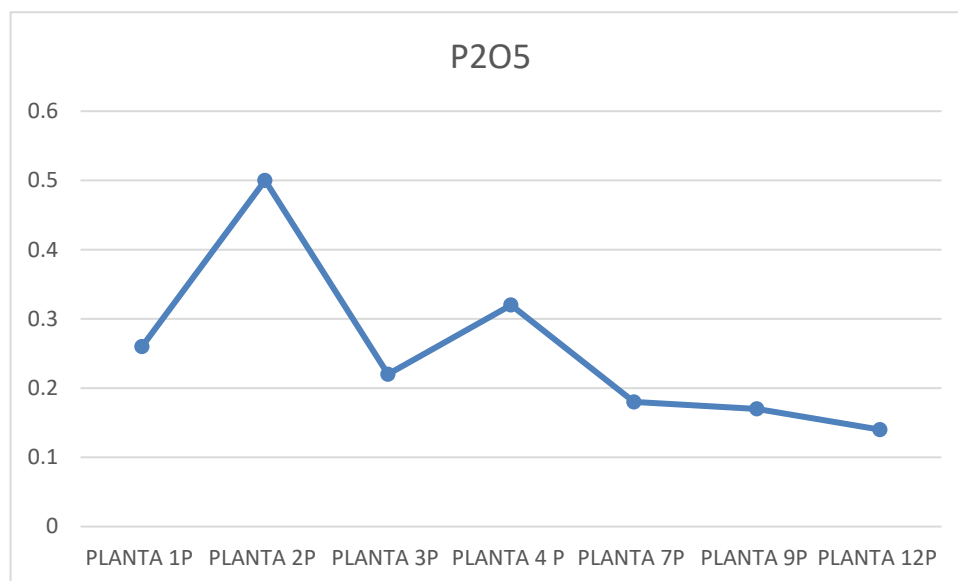
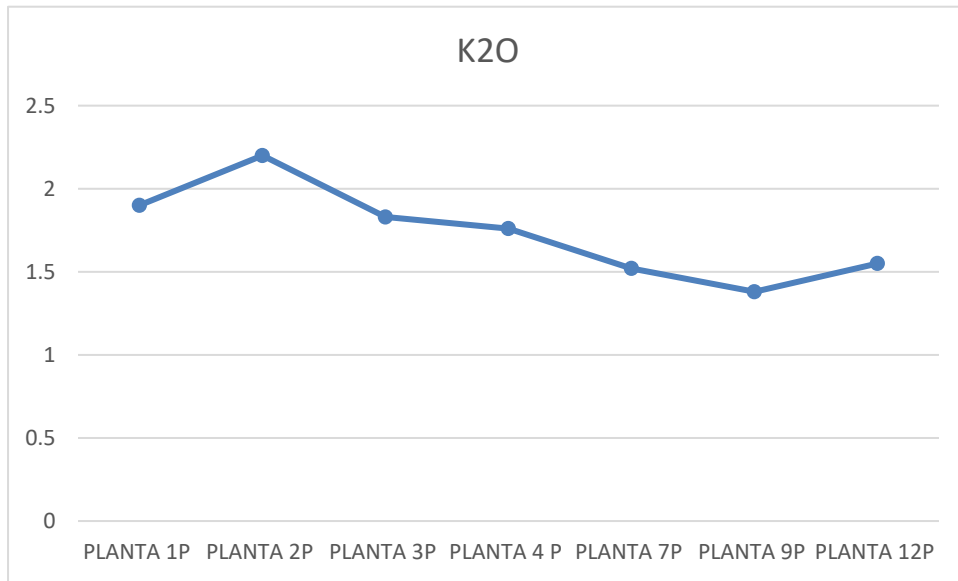




**APÊNDICE C - Gráficos de correlação bioquímica dos elementos maiores.**

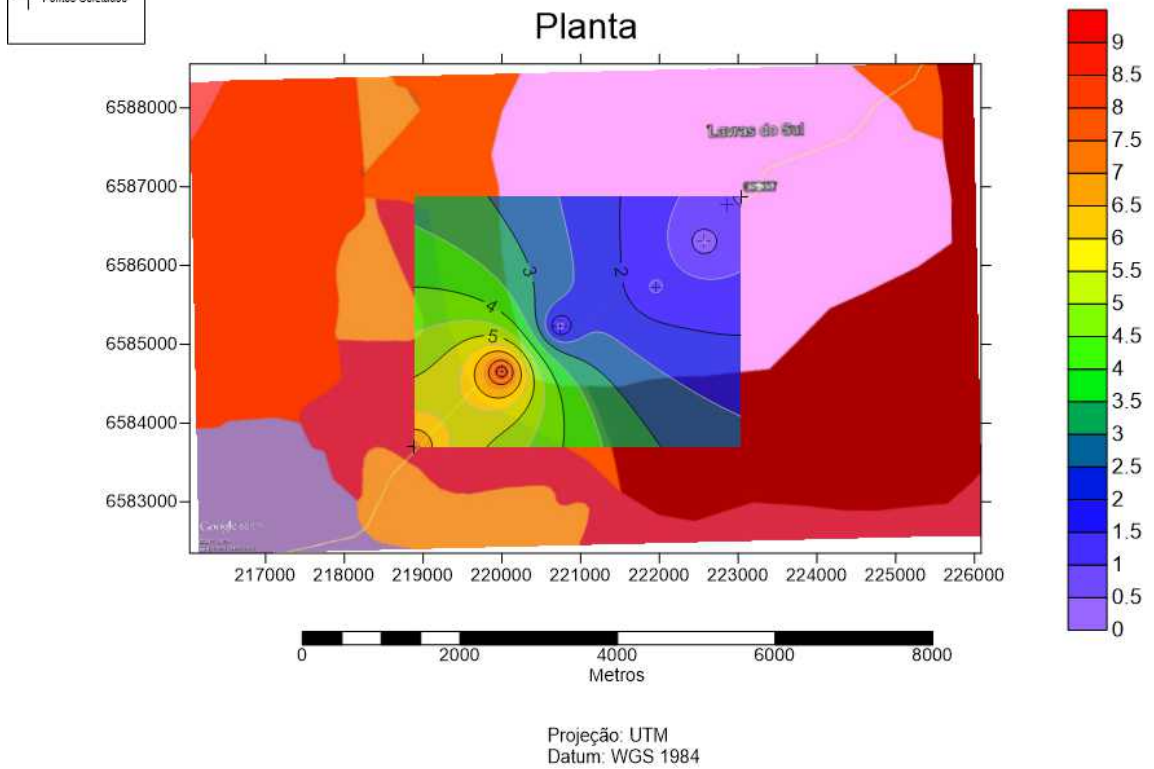
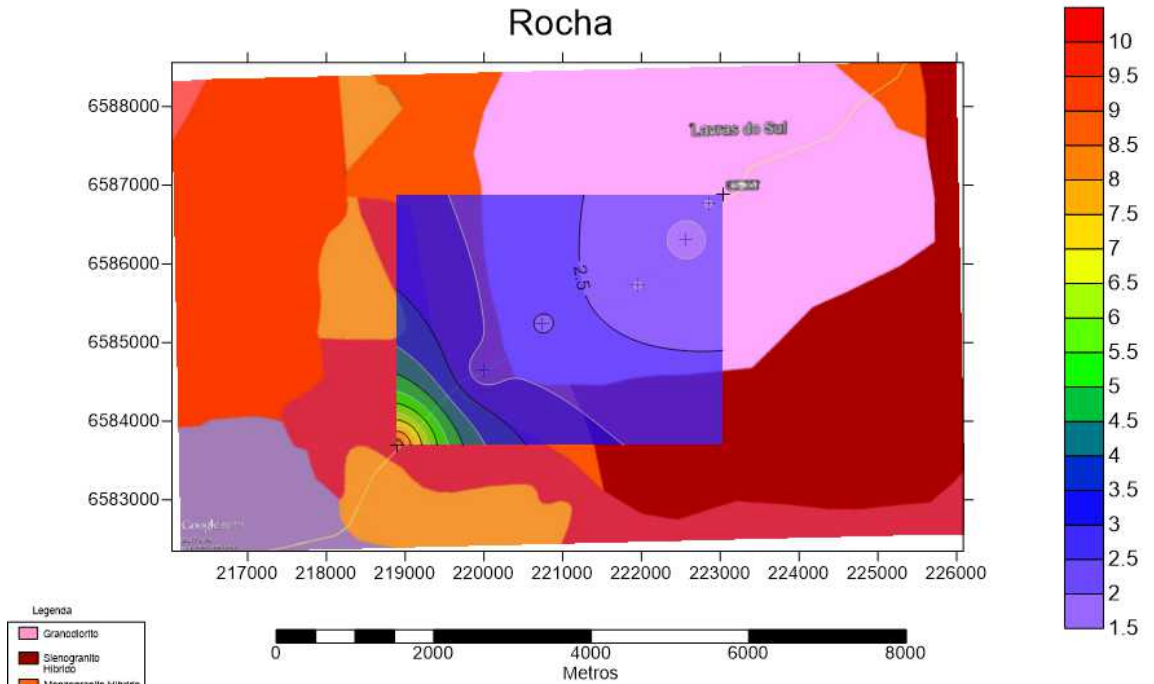






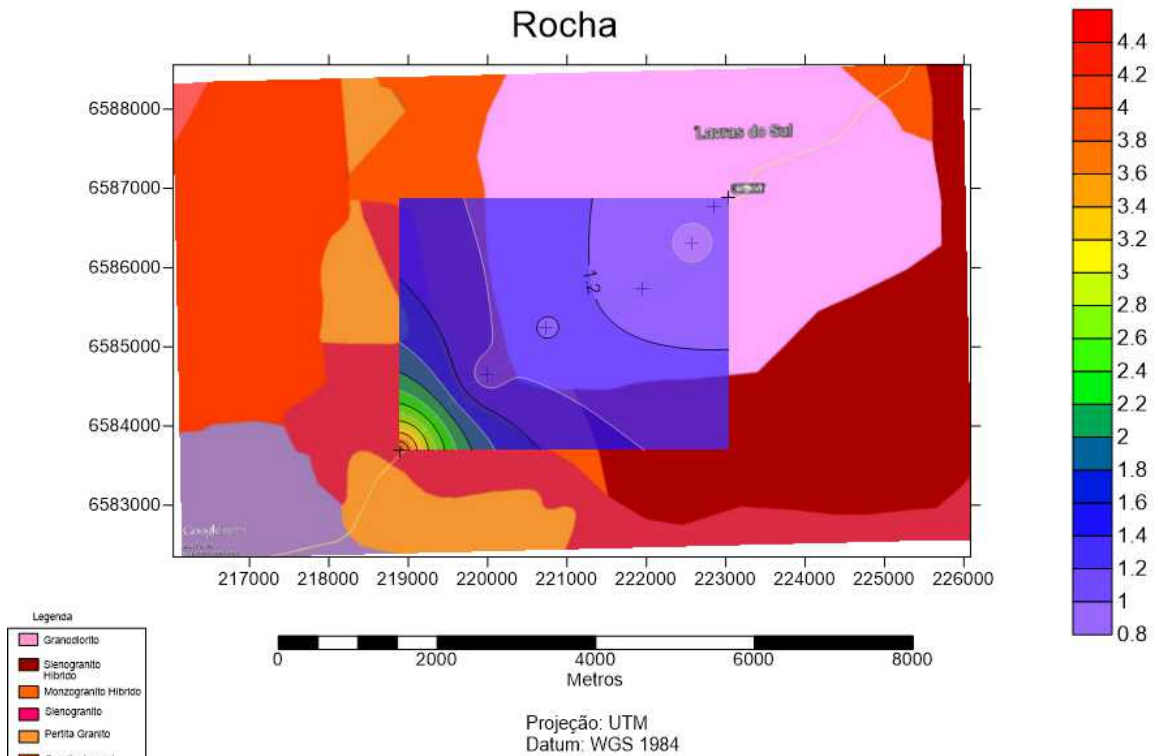
APÊNDICE D - Mapas de isotores sobrepostos à área de estudo. Teores estão em ppm

# Elemento: Dy

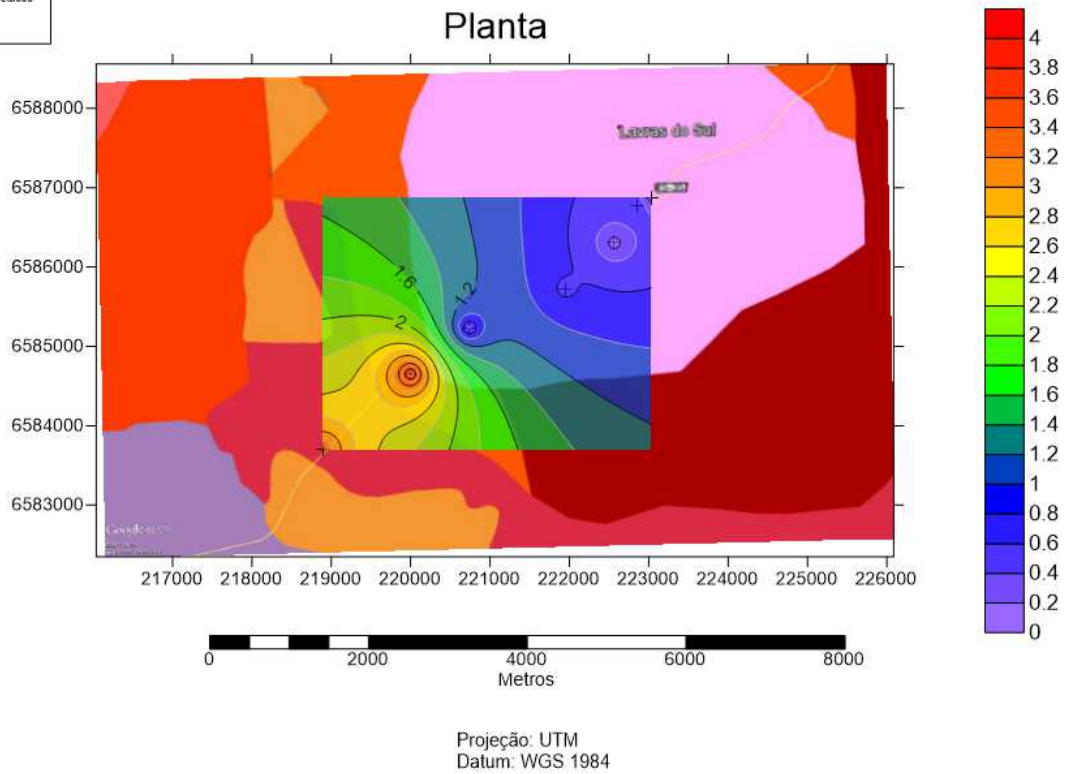


# Elemento: Er

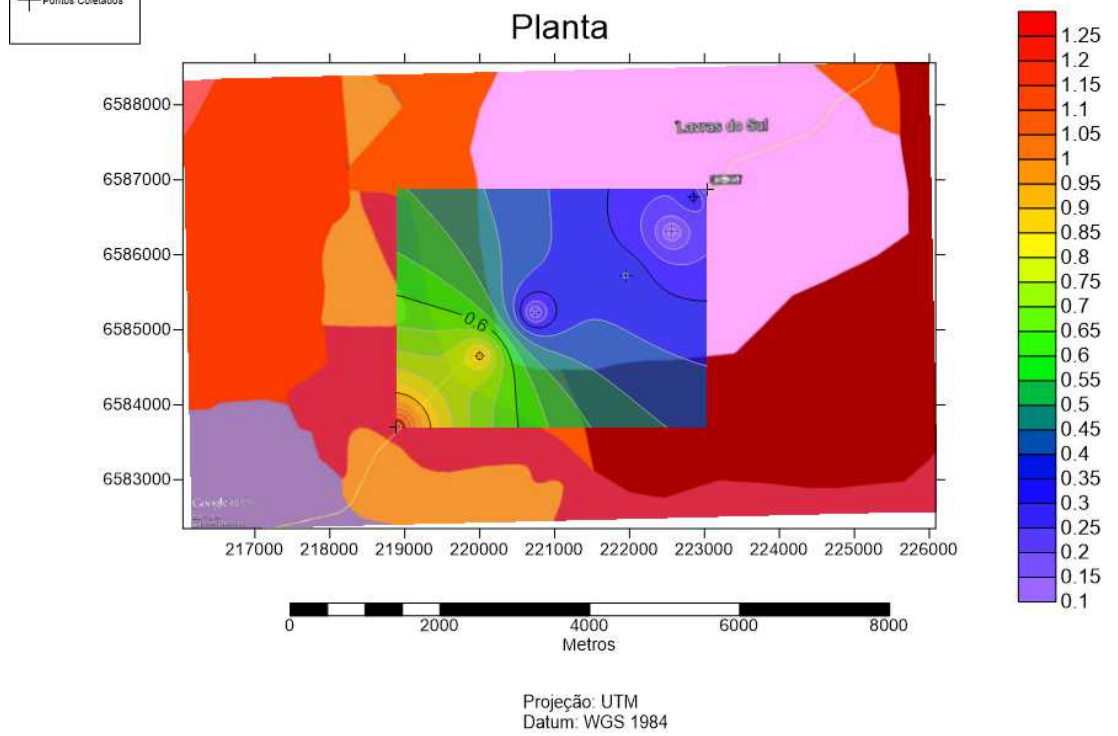
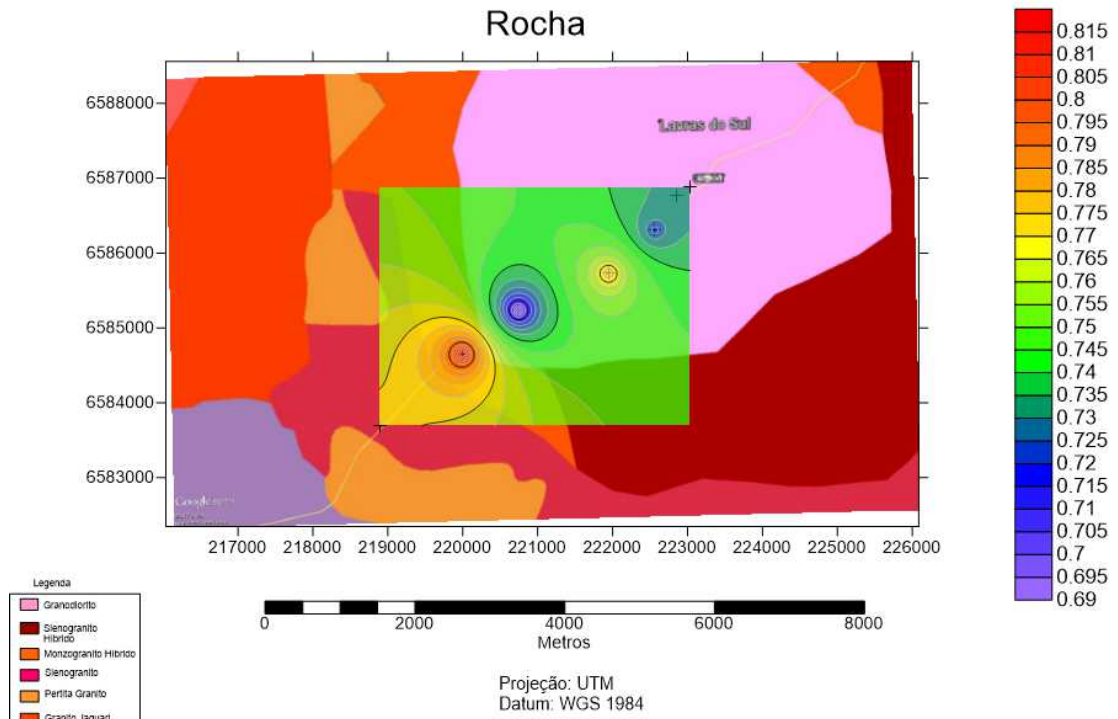
## Rocha



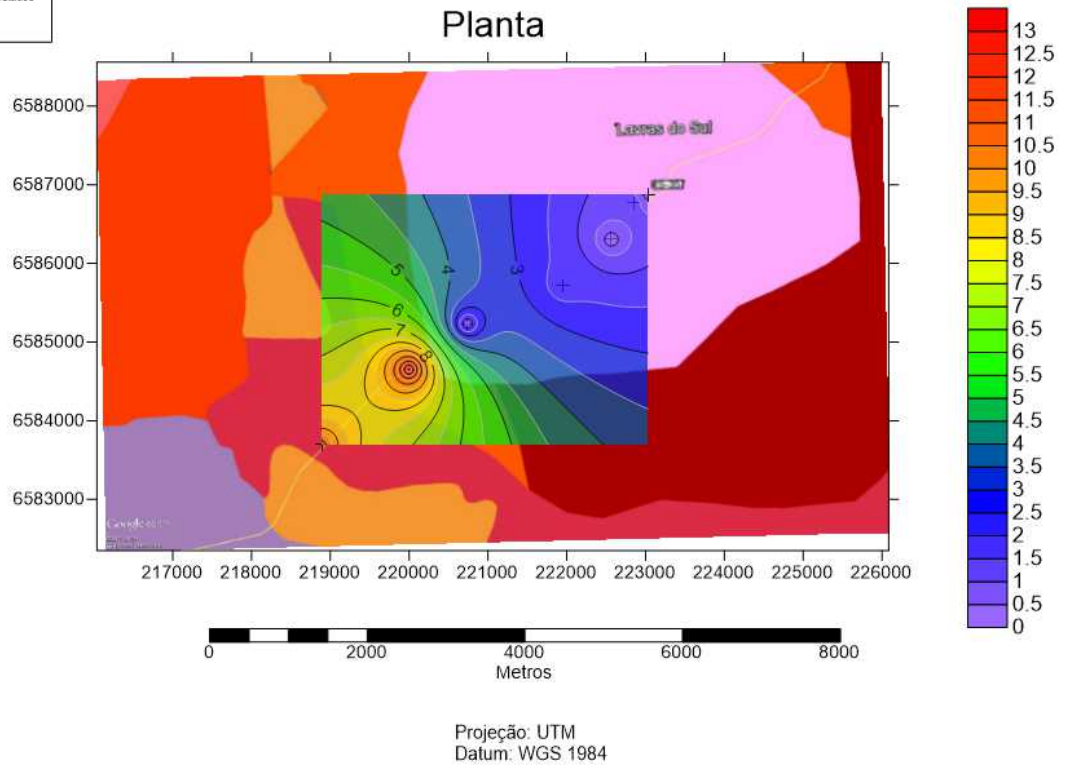
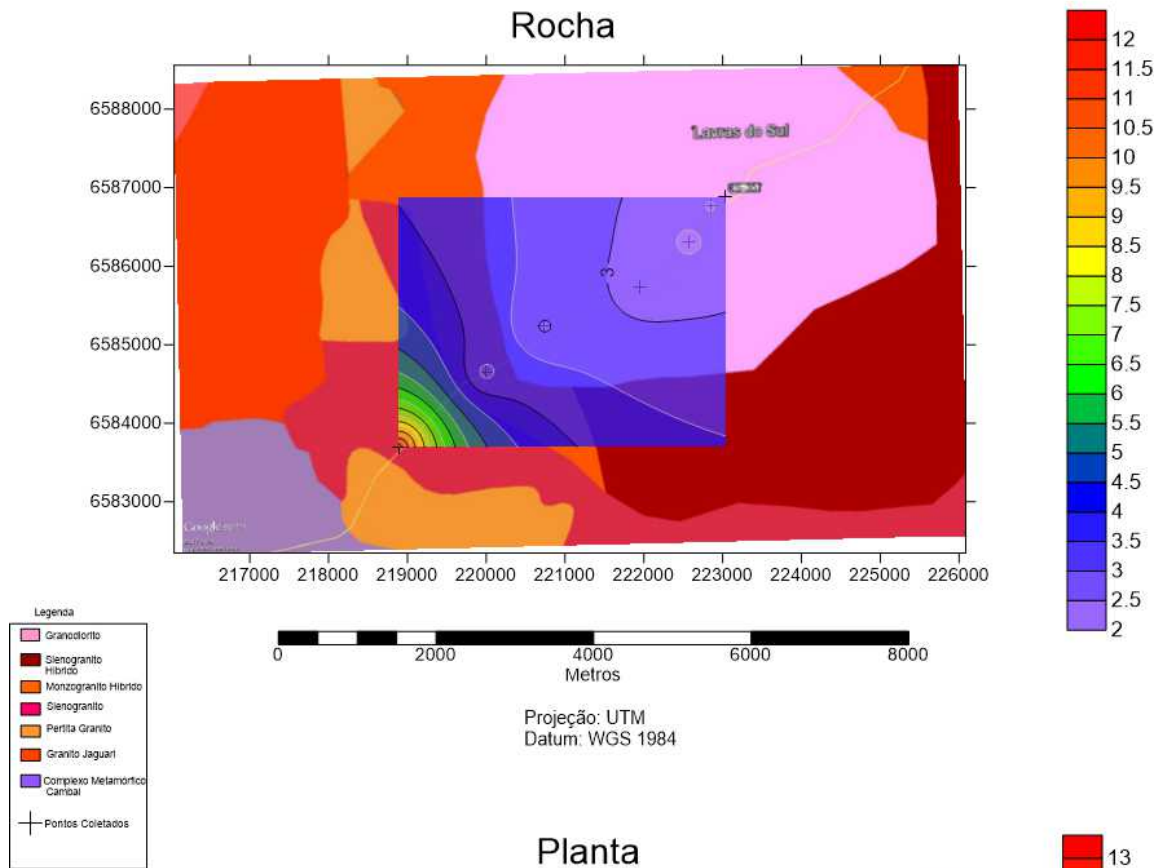
## Planta



# Elemento: Eu



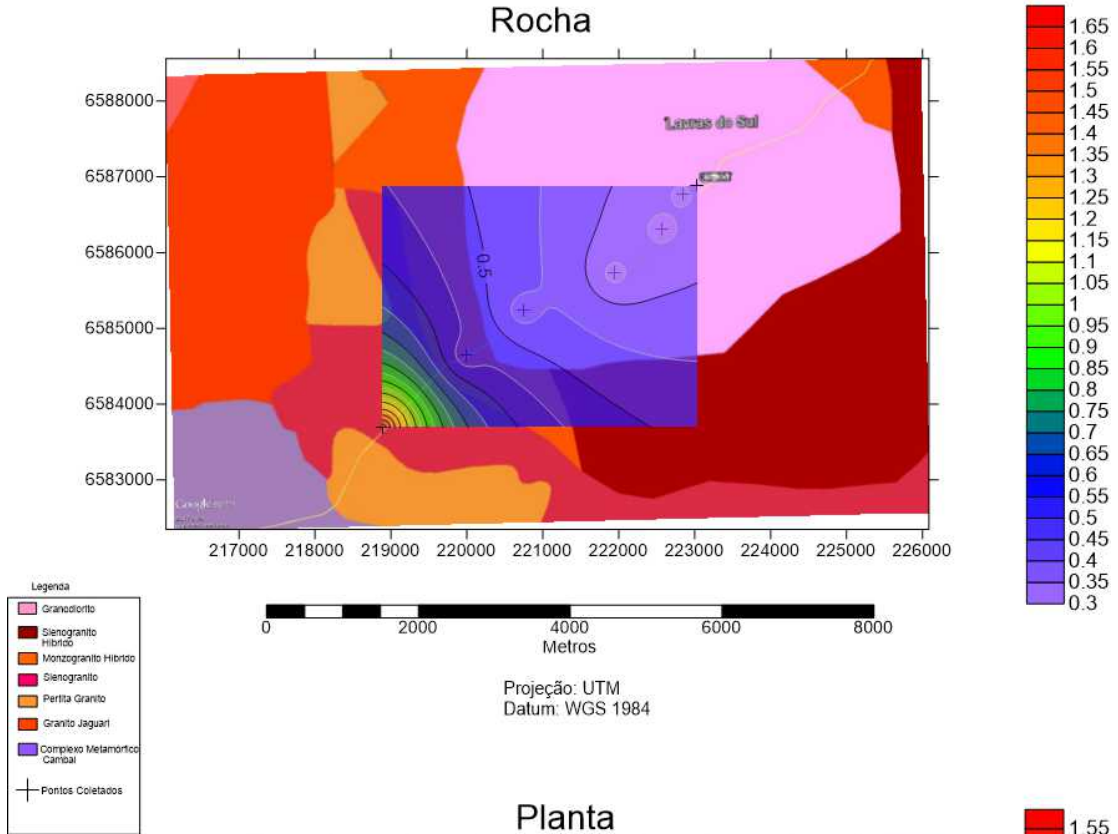
# Elemento: Gd



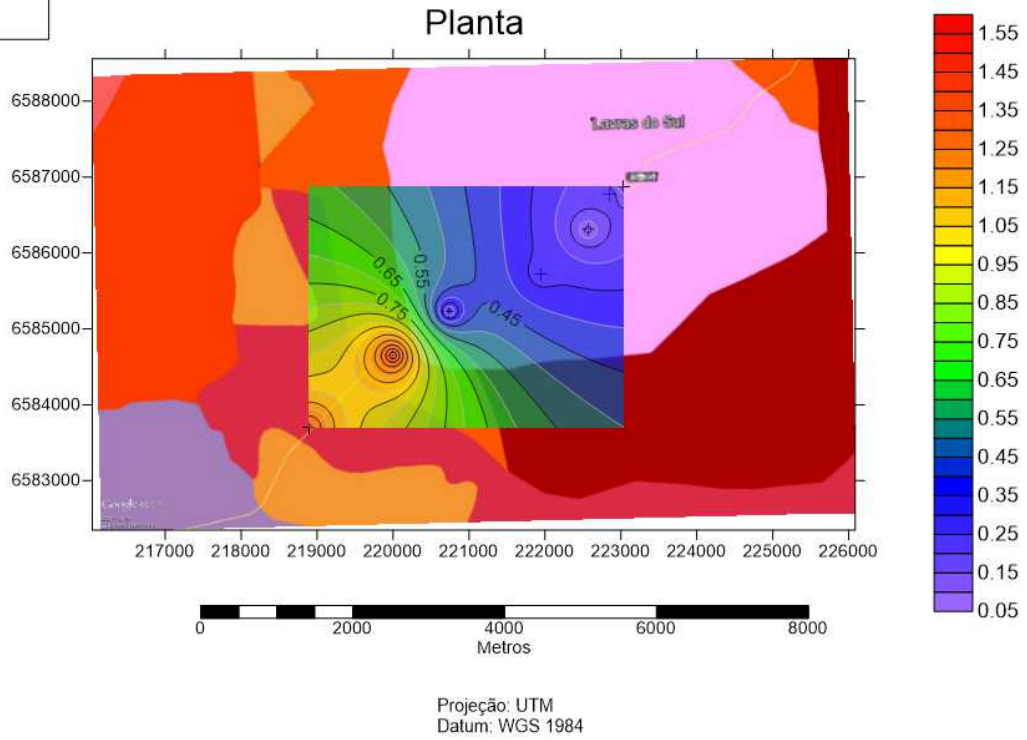


# Elemento: Ho

## Rocha



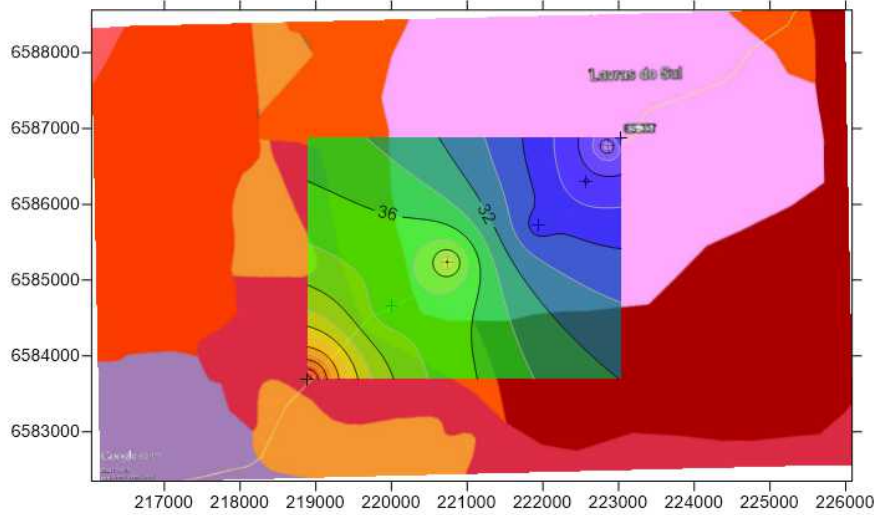
## Planta



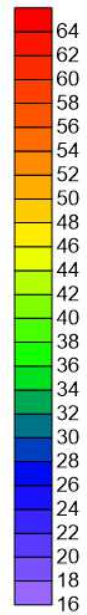


# Elemento: La

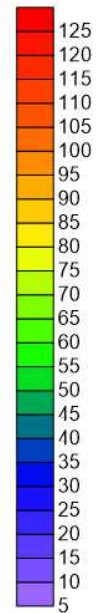
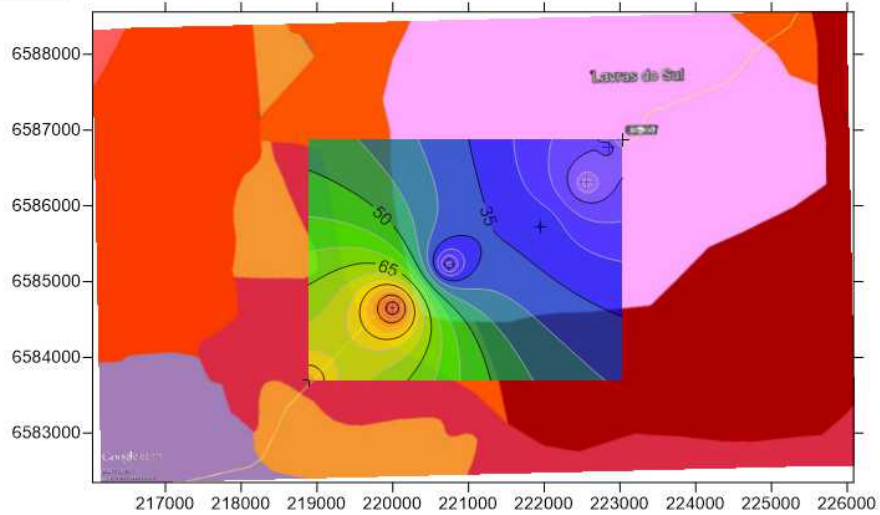
## Rocha



- Legenda
- Granodiorito
  - Sienogranito Híbrido
  - Monzogranito Híbrido
  - Sienogranito
  - Perilita Granito
  - Granito Jaguarí
  - Complexo Metamórfico Cambaí

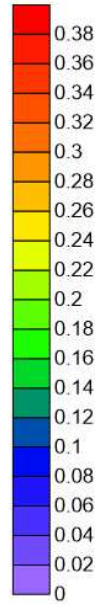
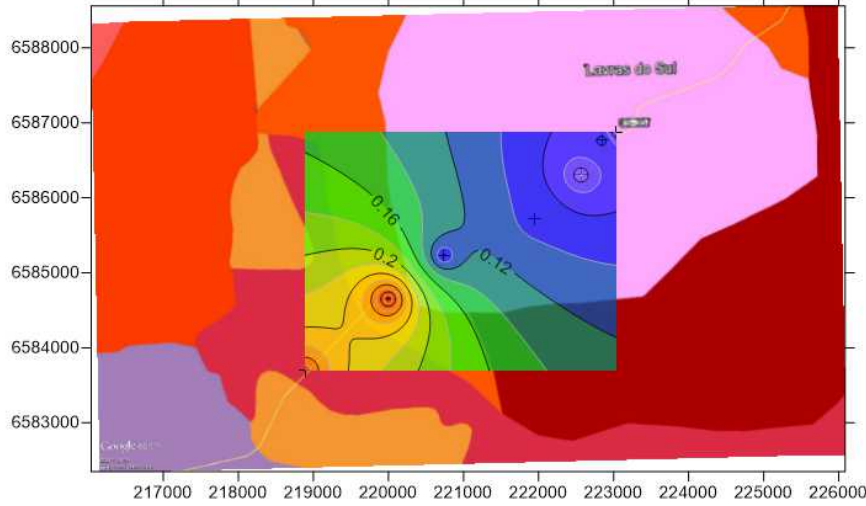
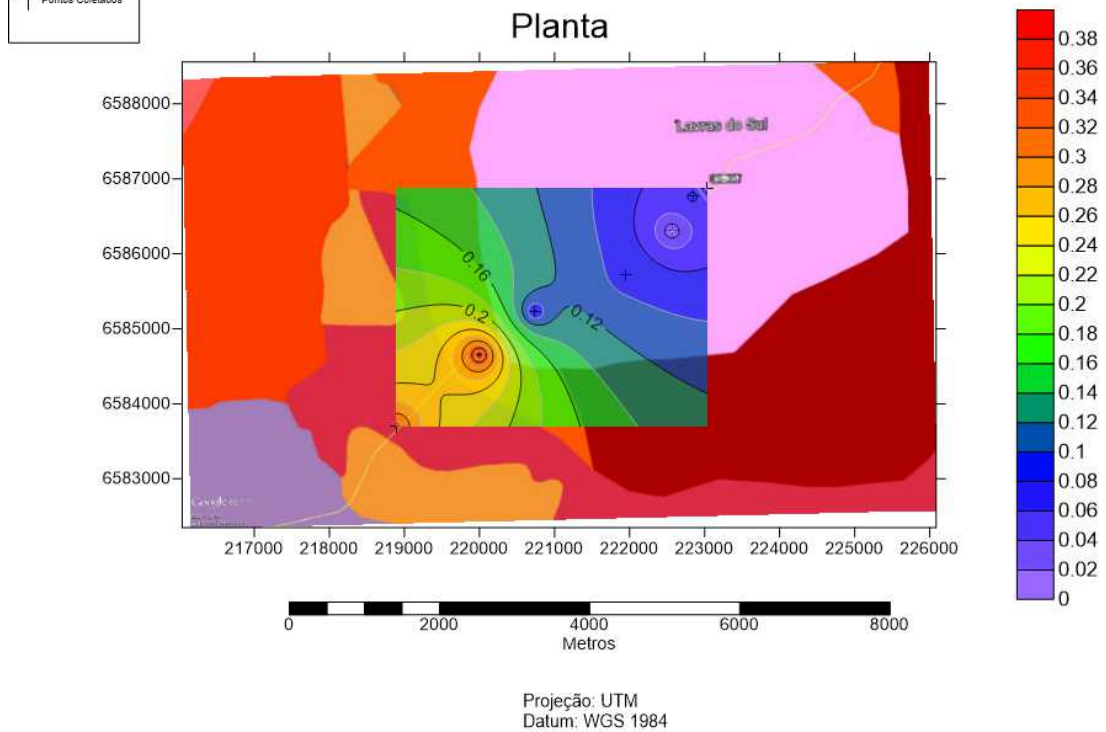
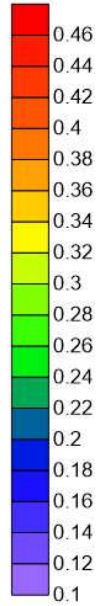
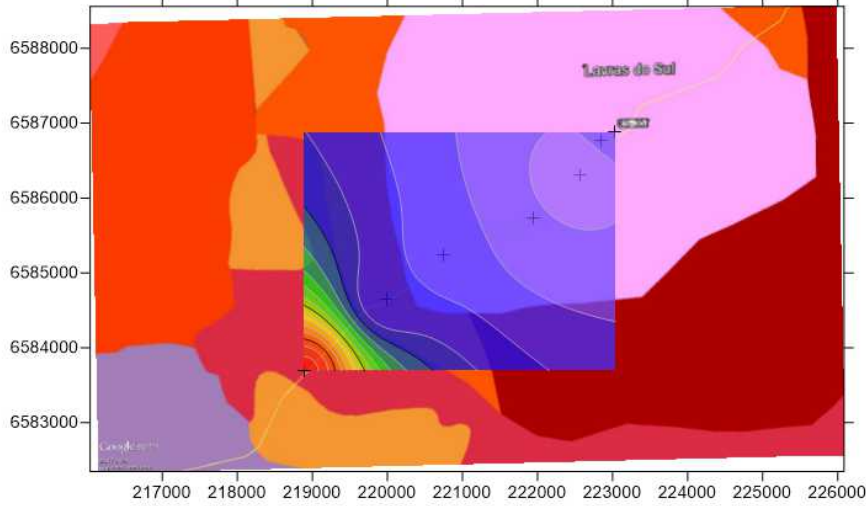
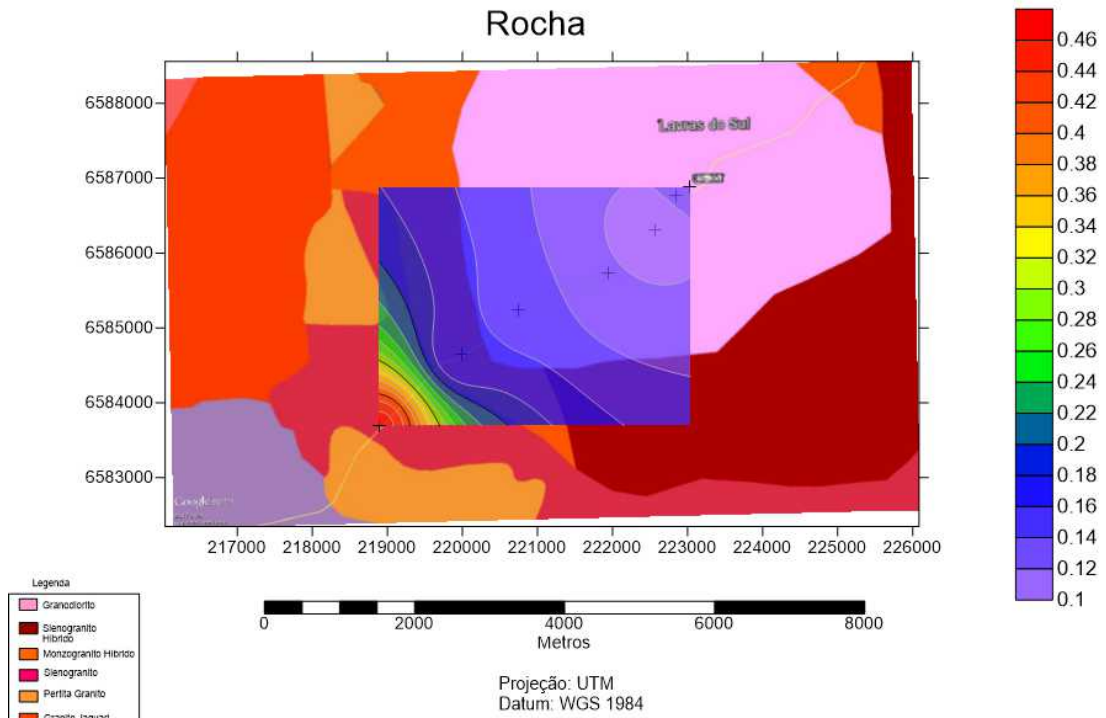


## Planta

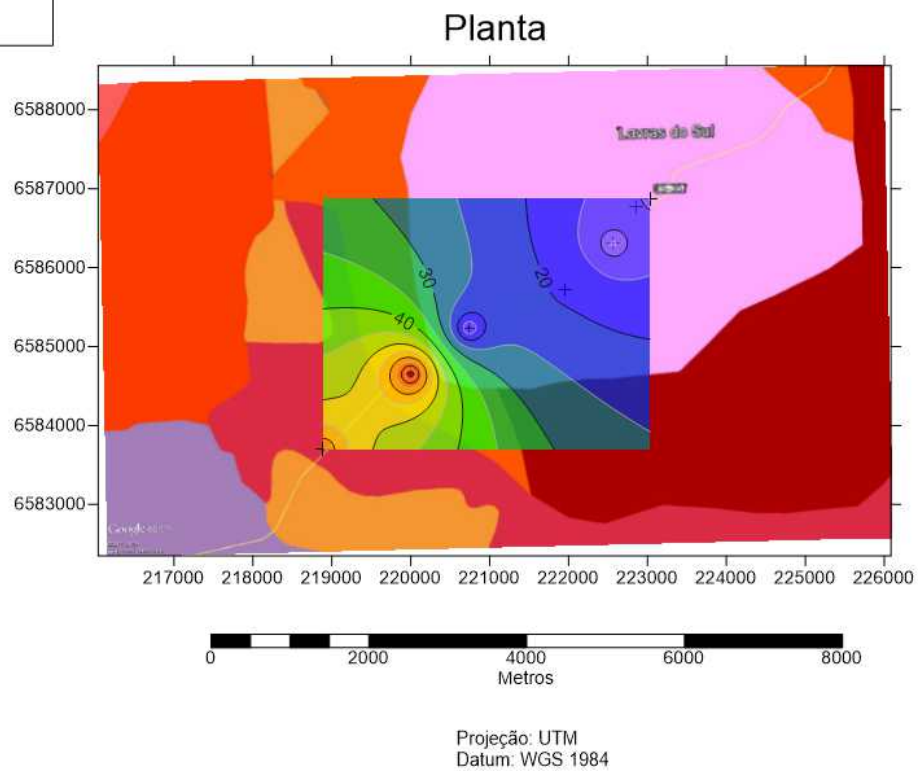
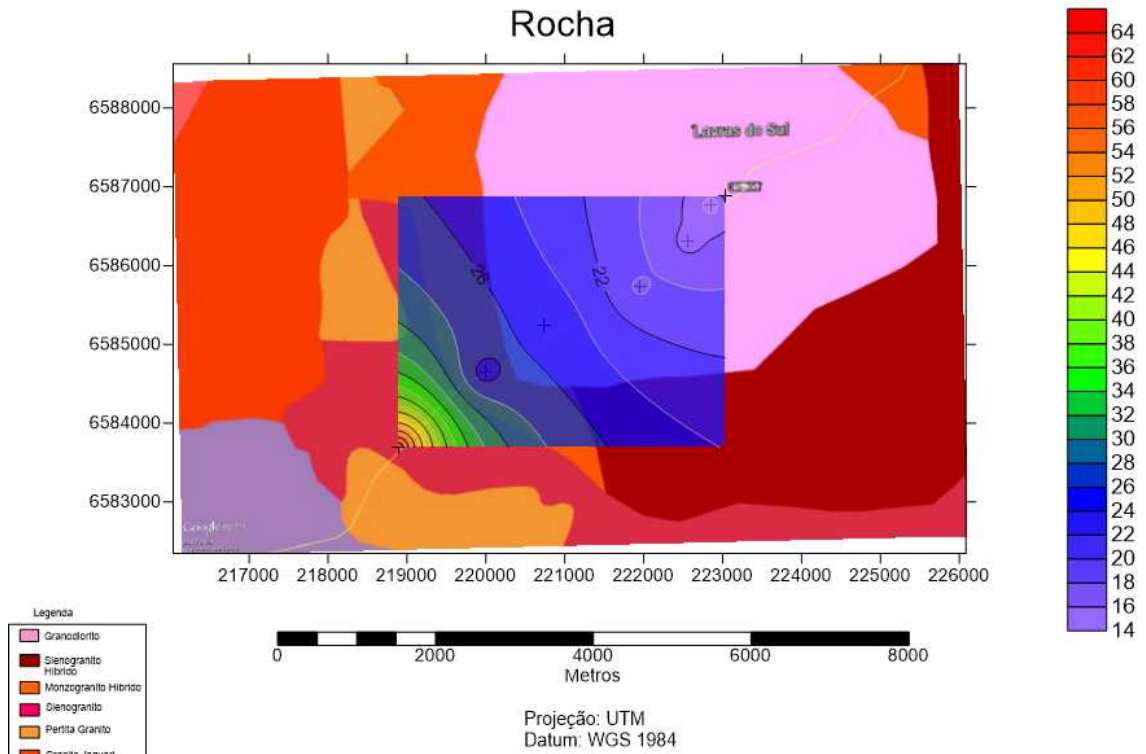


Projeção: UTM  
Datum: WGS 1984

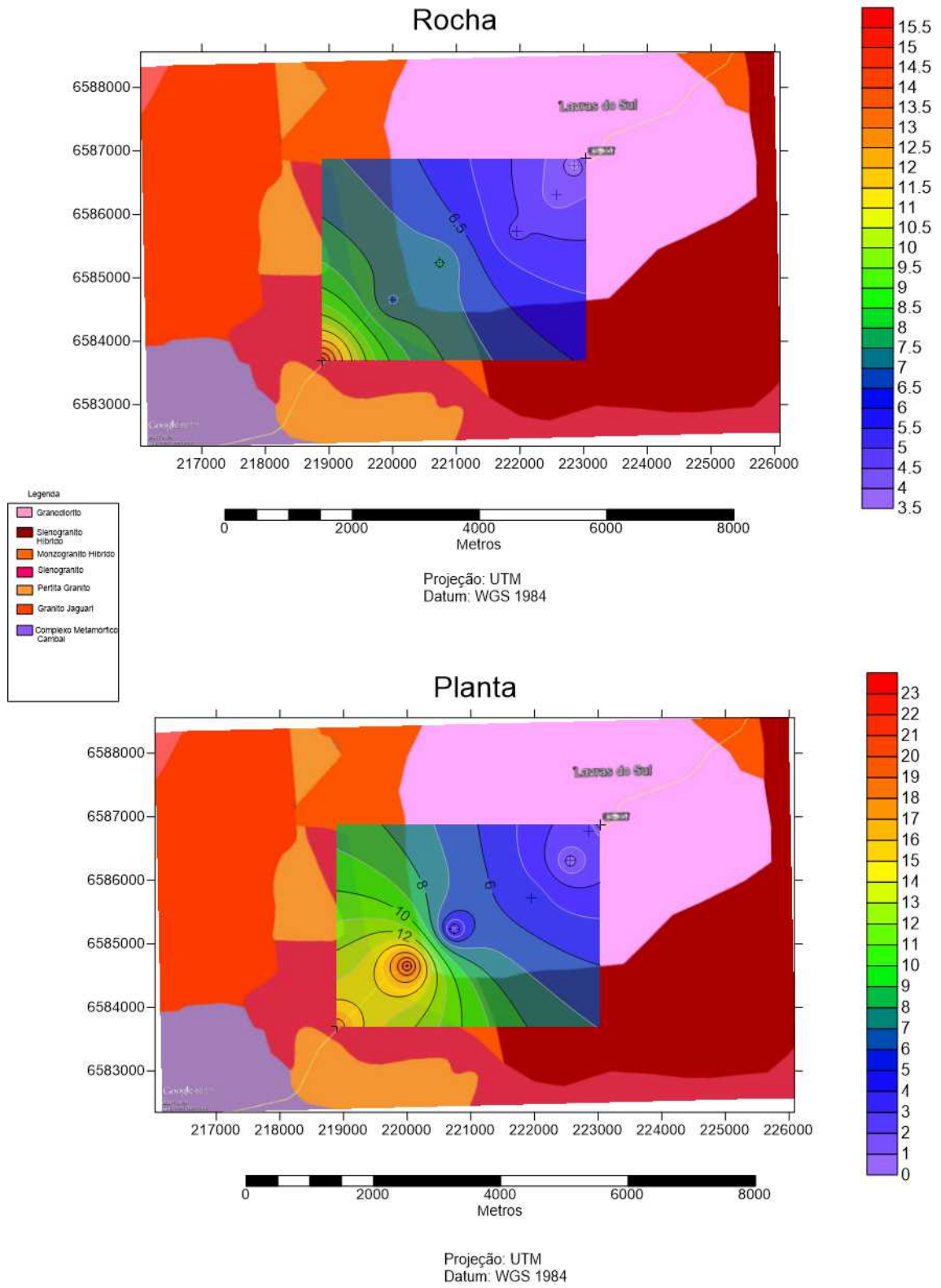
# Elemento: Lu



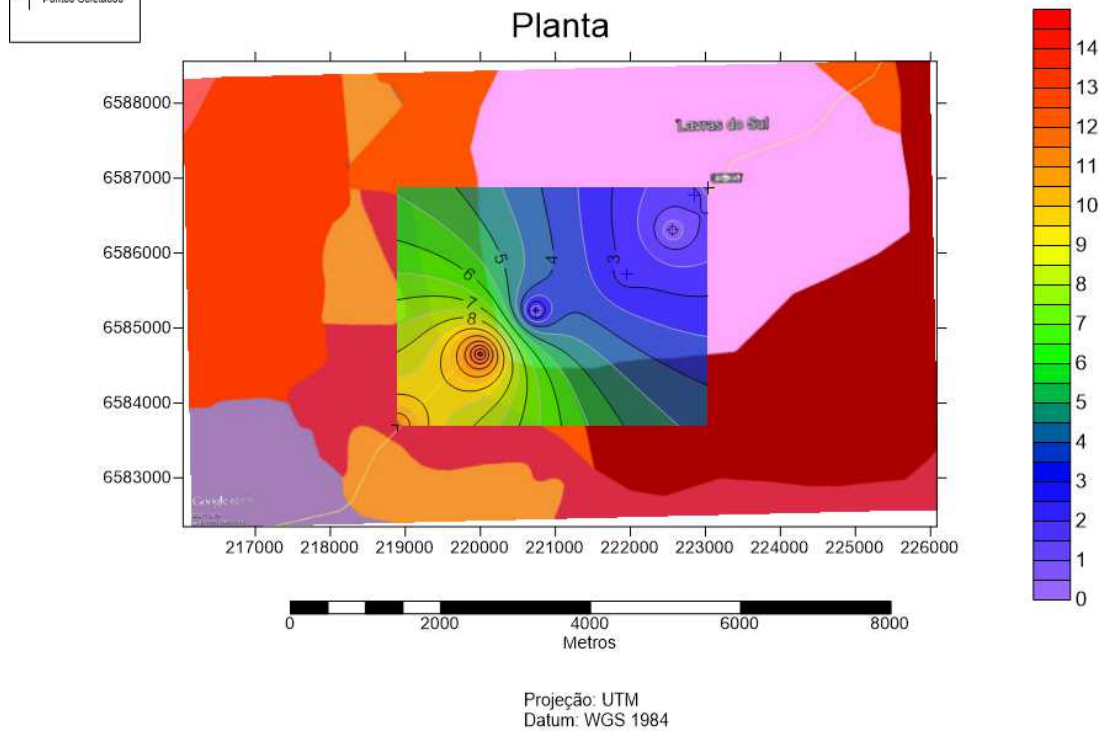
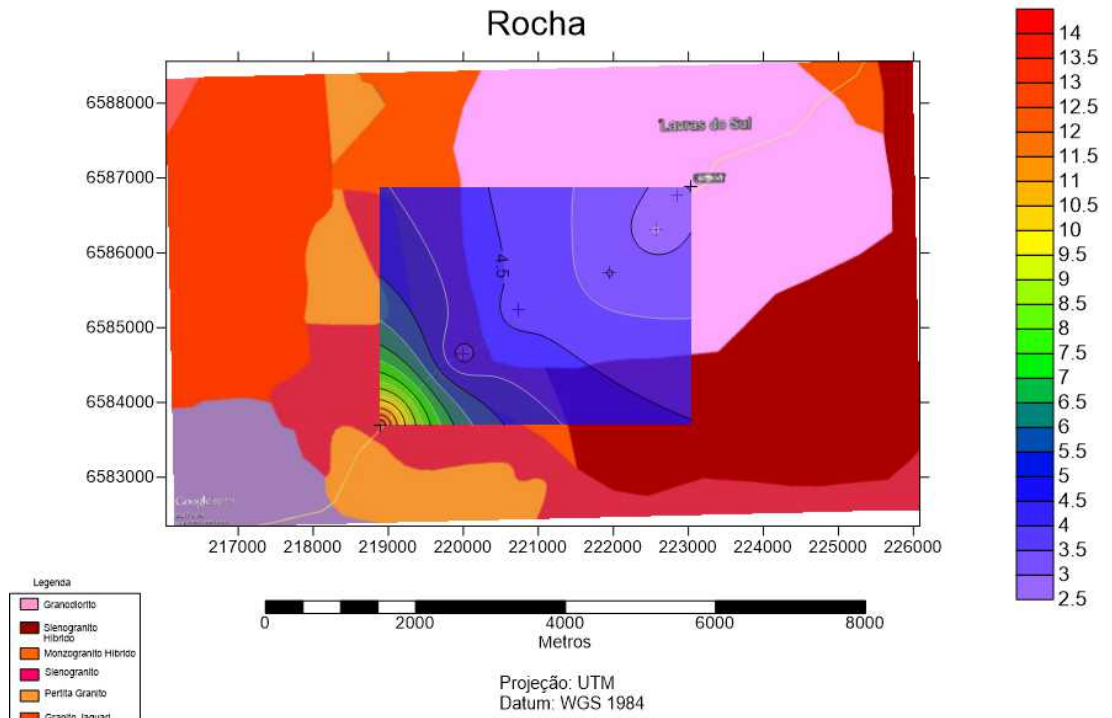
# Elemento: Nd



# Elemento: Pr

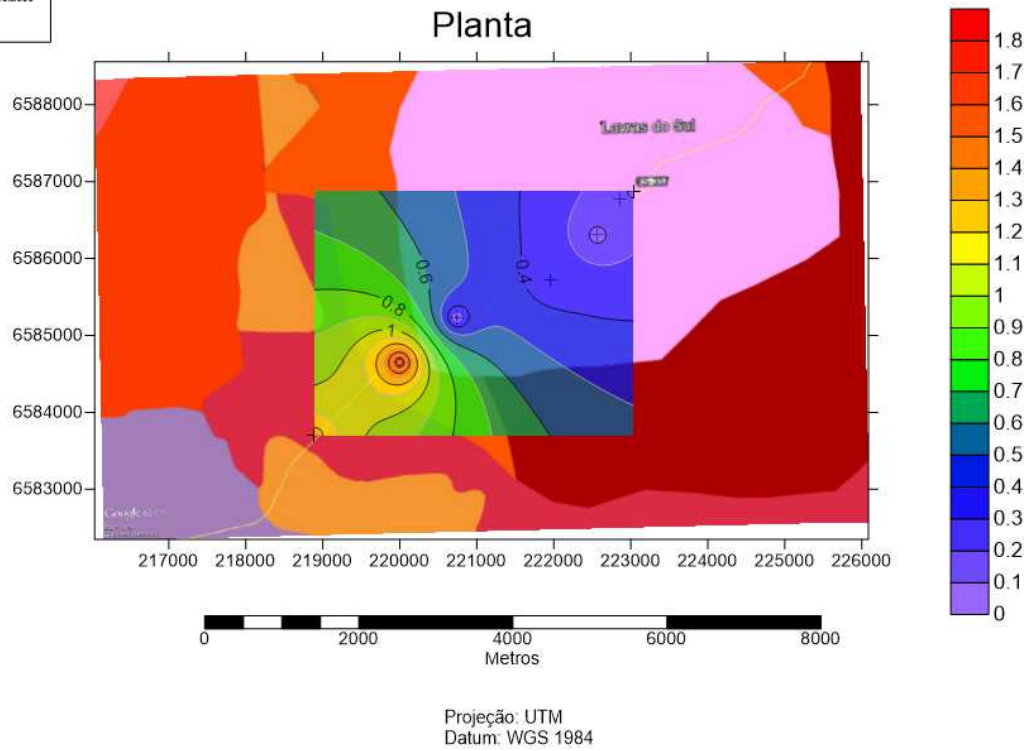
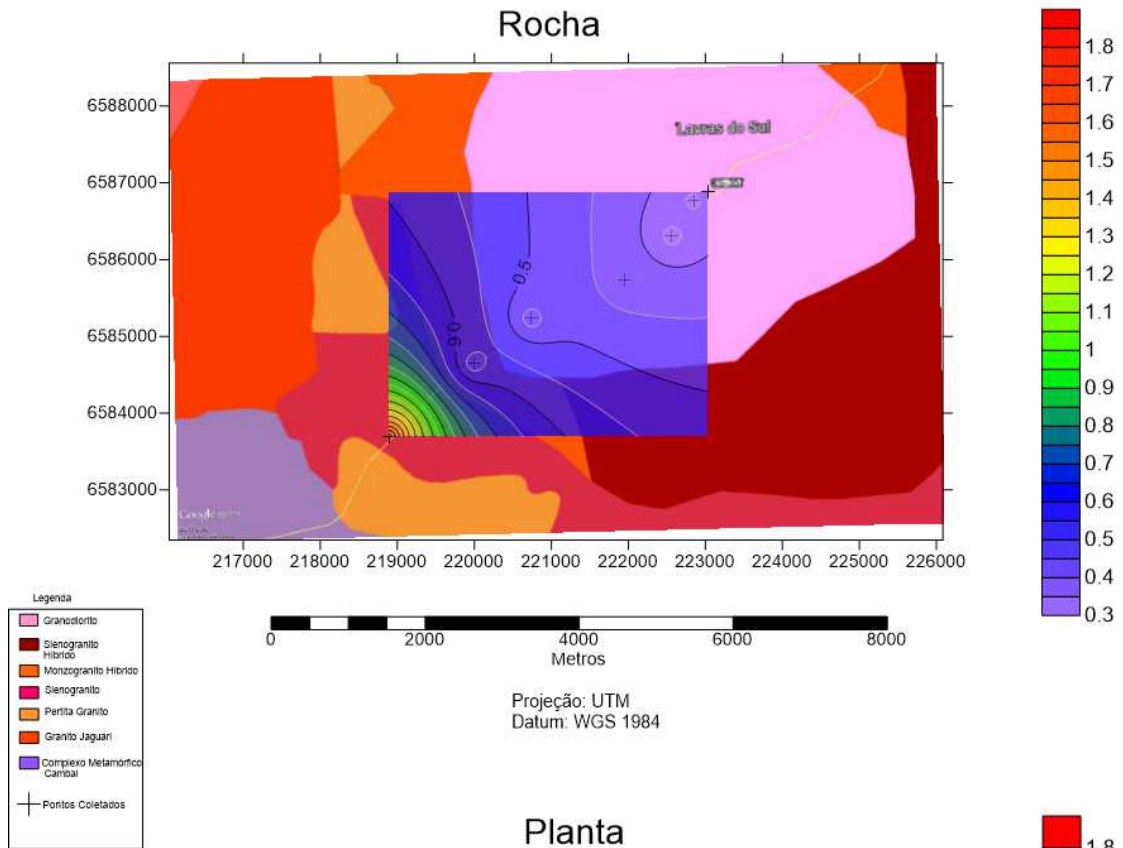


# Elemento: Sm

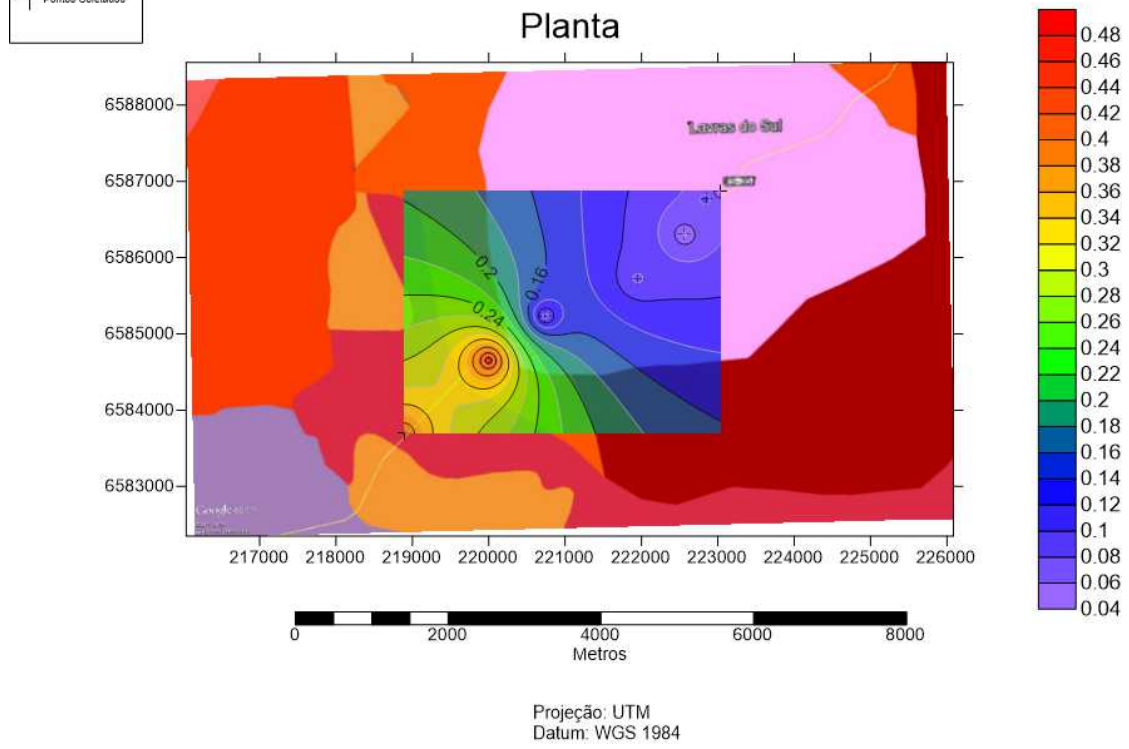
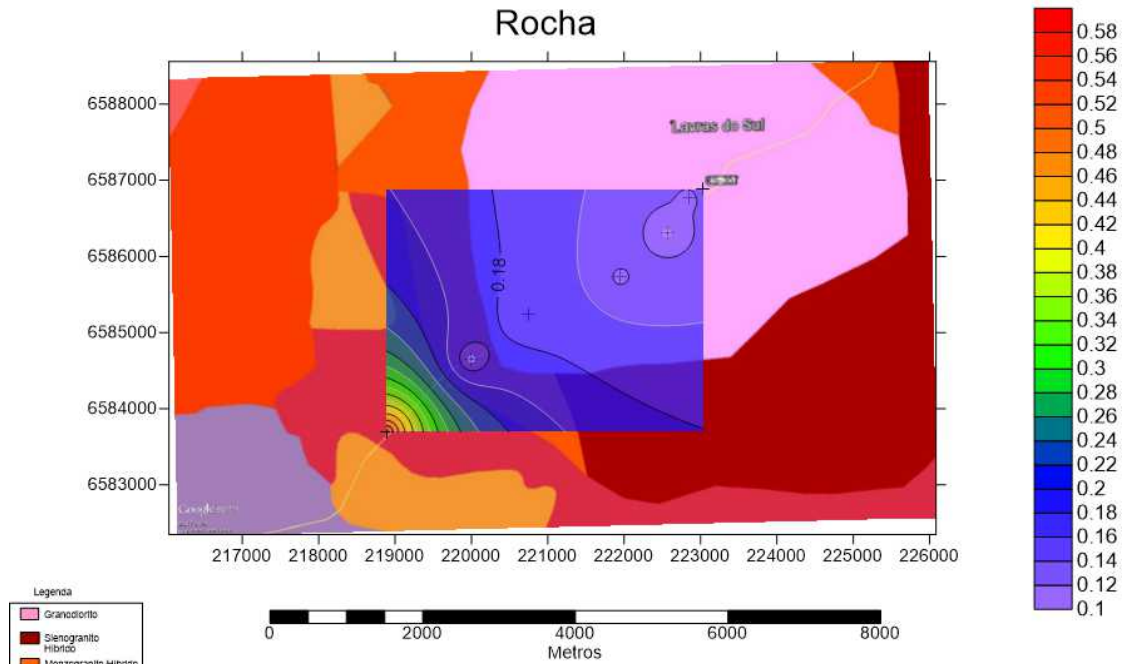




# Elemento: Tb

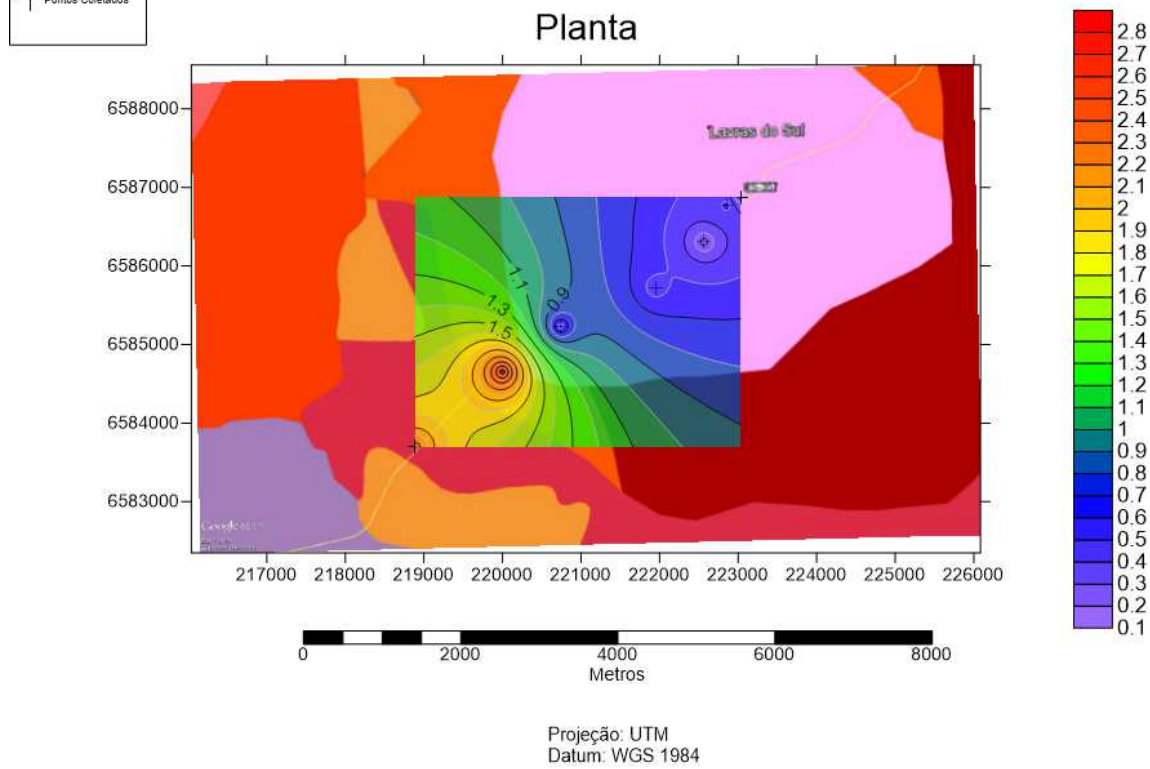
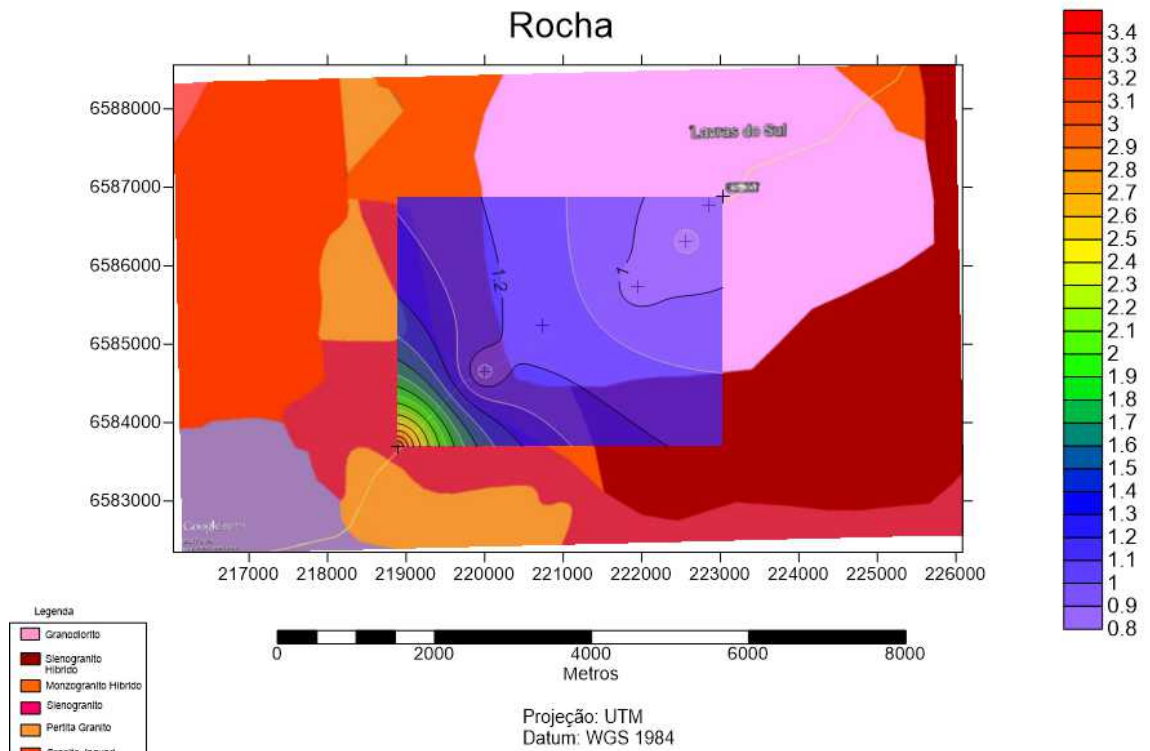


# Elemento: Tm



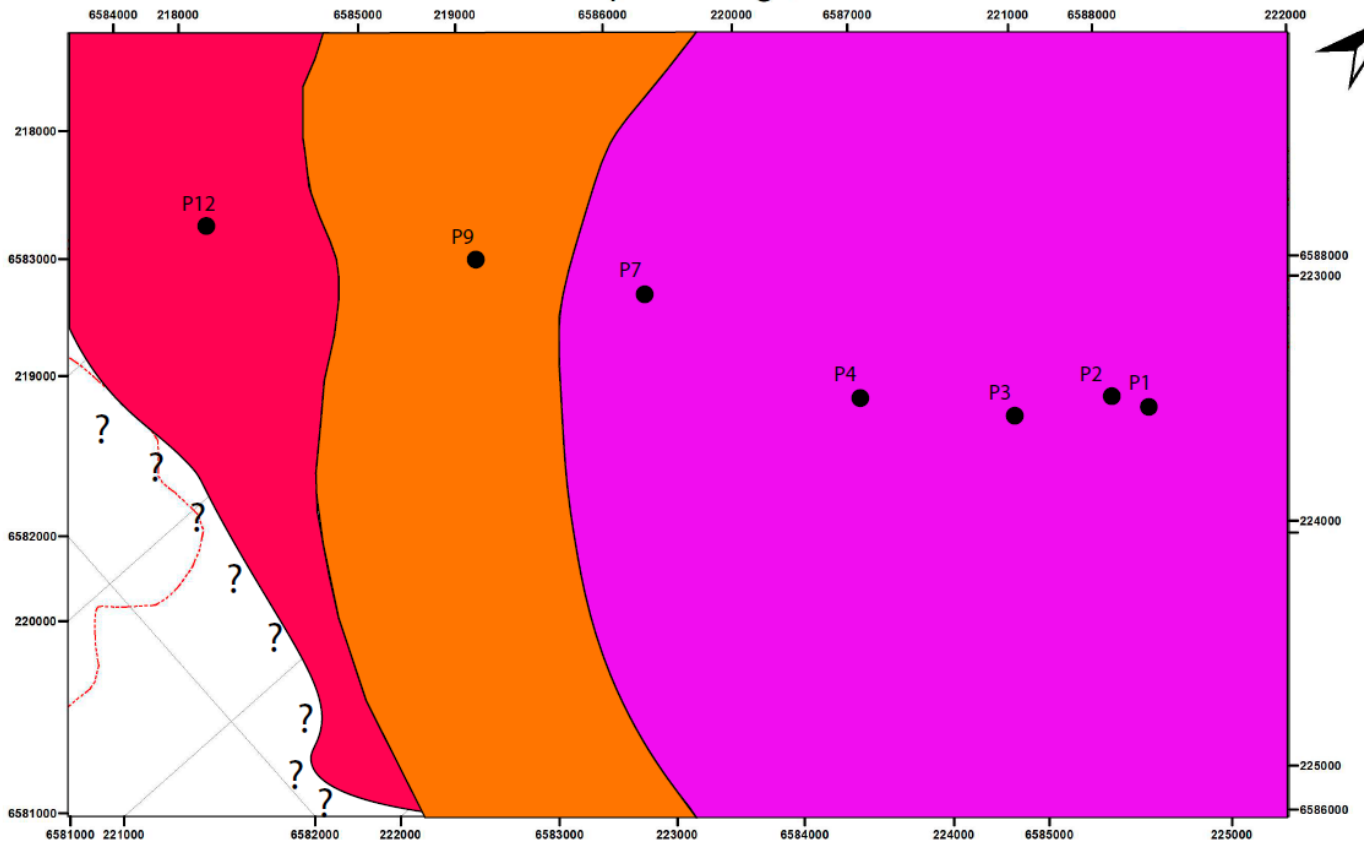


# Elemento: Yb



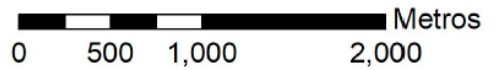
APÊNDICE E- Mapas geológico confeccionado a partir das amostras colhidas na área de estudo.

Mapa Geológico



LEGENDA

- SIENOGRANITO
- GRANODIORITO
- MONZOGRANITO
- PONTOS COLETADOS



Sistema de Coordenadas: WGS 1984 Zonas 22S e 21S  
Escala: 1:25.000