



MOBILIDADE DOS ETR DURANTE OS PROCESSOS DE AGRADAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE COURAÇA FERRUGINOSA NA BACIA DO RIO TAPAJÓS

S.M.B. de Oliveira & J.H. Larizzatti

Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo

Recebido em 11/02; aprovado para publicação em 10/03

ABSTRACT

The behavior of REE has been investigated in a lateritic mantle derived from granitic rocks belonging to the southern Amazon craton. The alteration profile consists, from bottom to top, of the following horizons: saprolite, mottled clay, ferruginous duricrust, red latosol and yellow latosol. The weathering evolution can be described as a two-stage process: ferruginization leading to the duricrust formation, and deferruginization leading to the transformation of the duricrust into latosols. During ferruginization there was a vertical redistribution of REE from the upper ferruginous duricrust to the underlying horizons. By contrast, during deferruginization REE were found to behave as less mobile elements, being relatively concentrated in latosols.

RESUMO

Foi estudado o comportamento dos ETR no manto laterítico derivado de rochas graníticas do sul do cráton amazônico. O perfil de alteração consiste, da base ao topo, dos seguintes horizontes: saprolito, argila mosqueada, couraça ferruginosa, latossolo vermelho e latossolo amarelo. A evolução intempérica da área estudada compreendeu, pelo menos, dois processos: ferruginização com formação de couraça ferruginosa e deferruginização com a transformação da couraça em latossolos. Durante a formação da couraça, houve fracionamento e perda de ETR que migraram e acumularam-se nas porções mais inferiores do perfil. Na deferruginização, ao contrário, os ETR permaneceram mais ou menos conservados, concentrando-se relativamente nos latossolos, devido à perda dos componentes ferruginosos.

INTRODUÇÃO

O comportamento dos ETR nos perfis de alteração meteórica vem sendo estudado há muitos anos (Burkov & Podporina, 1968; Steinberg & Courtois, 1976; Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Topp *et al.*, 1985; Schorin & Puchelt, 1987; Braun *et al.*, 1993; Boulangé & Colin, 1994; Marker & Oliveira, 1994; Weijden & Weijden, 1995; Zuoping & Chuanxian, 1996; Dequincey *et al.*, 2002). No entanto, ainda não se tem uma idéia clara dos padrões de mobilidade e fracionamento desses elementos, sobretudo em condições de intemperismo agressivo, sob climas quentes e úmidos. De modo geral, pode-se afirmar que, liberados dos minerais primários, os ETR passam para as soluções de alteração como íons trivalentes e serão lixiviados do perfil, ou precipitados, em função das condições de Eh e pH do meio e da atividade de alguns íons. Como essas são muito variáveis de horizonte para horizonte de um mesmo perfil e entre diferentes perfis, é difícil prever se haverá empobrecimento ou enriquecimento desses elementos. No caso de haver enriquecimento em um determinado horizonte, a imobilização dos ETR se dá, principalmente, através dos seguintes mecanismos: retenção em minerais primários resistentes, incorporação nas fases neoformadas, cristalinas ou amorfas, e adsorção às argilas e aos óxidos de ferro.

Alguns estudos de caso em perfis lateríticos (Formoso *et al.*, 1989) mostraram que os horizontes mais alterados do perfil encontram-se empobrecidos em relação à rocha fresca original, e que ocorre, também, fracionamento dos ETR em relação à rocha fresca. Esse fracionamento é devido à maior estabilidade em solução dos complexos carbonatados dos ETRP em relação aos ETRL, resultando num maior empobrecimento dos ETRP nos materiais alterados. Em outros casos estudados, no entanto, parece não haver fracionamento significativo durante o intemperismo (Lijun & Jinye, 1996; Morteani & Preinfalk, 1996; Oliveira & Imbernon, 1998). Por outro lado, é comum, em perfis lateríticos, a presença de anomalias positivas de Ce, que ocorrem, principalmente, nos níveis saprolíticos (Braun *et al.*, 1990). A origem dessas anomalias é explicada pelo fato de o Ce ser o único ETR que pode tornar-se tetravalente em meios fortemente oxidantes; nesse estado de oxidação, é menos solúvel que os demais ETR e concentra-se enquanto os outros são lixiviados em solução. Embora a tendência geral seja de

perda de ETR durante o intemperismo laterítico, quando existem barreiras geoquímicas representadas, por exemplo, pela neoformação de fosfatos, óxidos ou carbonatos, podem ocorrer concentrações significativas de ETR no perfil de alteração (Lottermoser, 1990; Walter *et al.*, 1995).

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para a compreensão do comportamento dos ETR em ambiente supergênico, através do estudo de sua distribuição num manto de alteração, produzido por uma história intempérica complexa. O perfil estudado deriva de rochas graníticas e inclui um horizonte de couraça ferruginosa sotoposto a horizontes de latossolo bem desenvolvidos. O estudo de sua gênese indica uma evolução polifásica que compreendeu uma etapa de tendência ferruginizante (sob condições climáticas pretéritas de clima tropical com estação seca bem definida), seguida por uma fase deferruginizante, correspondente ao clima atual, de umidade bem mais elevada durante todo o ano. Esse perfil é representativo do manto laterítico encontrado na bacia do rio Tapajós, na porção sul do cráton amazônico.

AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS

A área estudada é a Fazenda Pison (Fig. 1), situada à margem esquerda do rio Tapajós, no município de Maués, sudeste do estado do Amazonas, a cerca de 200 km a sudoeste da cidade de Itaituba (PA). O clima é quente e úmido, com precipitação anual próxima de 2500 mm e temperaturas entre 17°C e 38°C. A cobertura vegetal é de floresta tropical úmida.

A região pertence à Província Tapajós (Almeida *et al.*, 1981). Na área da Fazenda Pison, afloram rochas vulcânicas ácidas do Grupo Iriri e rochas intrusivas da Suíte Intrusiva Maloquina, ambas pertencentes ao Supergrupo Uatumã, de idade paleoproterozóica (CPRM, 1999). O relevo é suavemente ondulado, com altitudes entre 140 e 200 m.

A rocha fresca, conhecida apenas através de furos de sondagem, é um granófiro fanerítico muito fino, que foi amostrado à profundidade de cerca de 90 m. O manto de alteração compreende, da base para o topo, os seguintes horizontes: saprolito de espessura maior que 10 m, argila mosqueada (0-2 m de espessura), couraça ferruginosa (0-1 m de espessura), latossolo vermelho (0-7 m de espessura) e latossolo amarelo (1-4 m de espessura). O horizonte de cou-

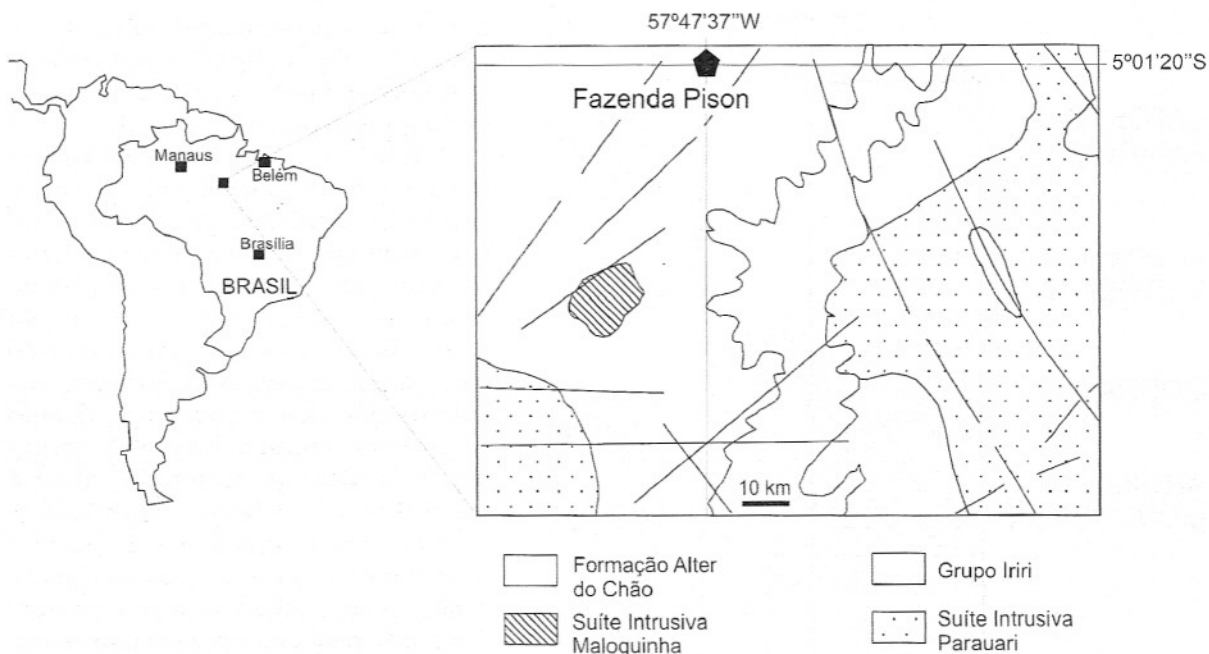


Figura 1 – Mapa geológico simplificado da área da Fazenda Pison (CPRM, 1999).

raça não é contínuo. Ocorre mais bem desenvolvido na meia encosta, adelgaçando-se lateralmente para dar lugar a um latossolo concrecionário que repousa diretamente sobre o saprolito. Para o presente trabalho, o regolito foi amostrado na parte central de uma trincheira vertical com aproximadamente 15 m de profundidade, onde a couraça apresenta seu desenvolvimento máximo. Foram retiradas amostras de 5 perfis verticais, resultando num total de 10 amostras de latossolo amarelo, 10 de latossolo vermelho, 8 de couraça, 9 de argila mosqueada e 3 de saprolito. As 2 amostras de rocha fresca são provenientes de furo de sondagem.

As amostras foram secas ao ar, britadas, quarteadas e moídas a < 80 #. A determinação dos ETR foi feita no Activation Laboratories, em Ancaster, Ontario, Canadá, por ativação neutrônica, precedida de digestão ácida. Os limites de detecção da técnica analítica são, em ppm: La (0,5), Ce (3), Nd (5), Sm (0,1), Eu (0,2), Tb (0,3), Yb (0,2).

O PERFIL DE ALTERAÇÃO

Da base para o topo, no perfil estudado (Fig. 2), as principais características estruturais e mineralógicas dos horizontes presentes são as seguintes:

A rocha fresca é um granófiro de granulação bem fina, composto, essencialmente, por felds-

pato alcalino, quartzo e biotita; são minerais acessórios, zircão, magnetita, rutilo e anatásio. Sericitização dos feldspatos e cloritização das micas são freqüentemente observadas.

O saprolito é um material vermelho claro, com estruturas originais da rocha bem conservadas, bastante coeso na base e progressivamente menos coeso em direção ao topo do horizonte. Ao microscópio, é possível identificar volumes de caolinita que ocupam os espaços previamente ocupados pelos feldspatos alcalinos, micas parcialmente transformadas em caolinita e grãos de quartzo inalterados, em suas posições originais. Percebem-se, ainda, pequenas manchas avermelhadas que correspondem aos minerais máficos da rocha, transformados em goethita.

A passagem do saprolito para o horizonte de argila mosqueada é marcada pelo progressivo desaparecimento das estruturas originais da rocha. Este horizonte consiste de um material composto por matriz esbranquiçada, essencialmente caolinítica, sobre a qual destacam-se domínios avermelhados (goethita e hematita), que vão se tornando mais abundantes e endurecidos em direção ao topo do horizonte, onde se constituem em nódulos. A couraça ferruginosa é formada por nódulos centimétricos de cor vermelha escura (hematita predominante), dispersos em uma matriz avermelhada (goethita, quartzo e caolinita). Alguns nódulos guardam restos da estrutura da rocha (litorelictos), en-

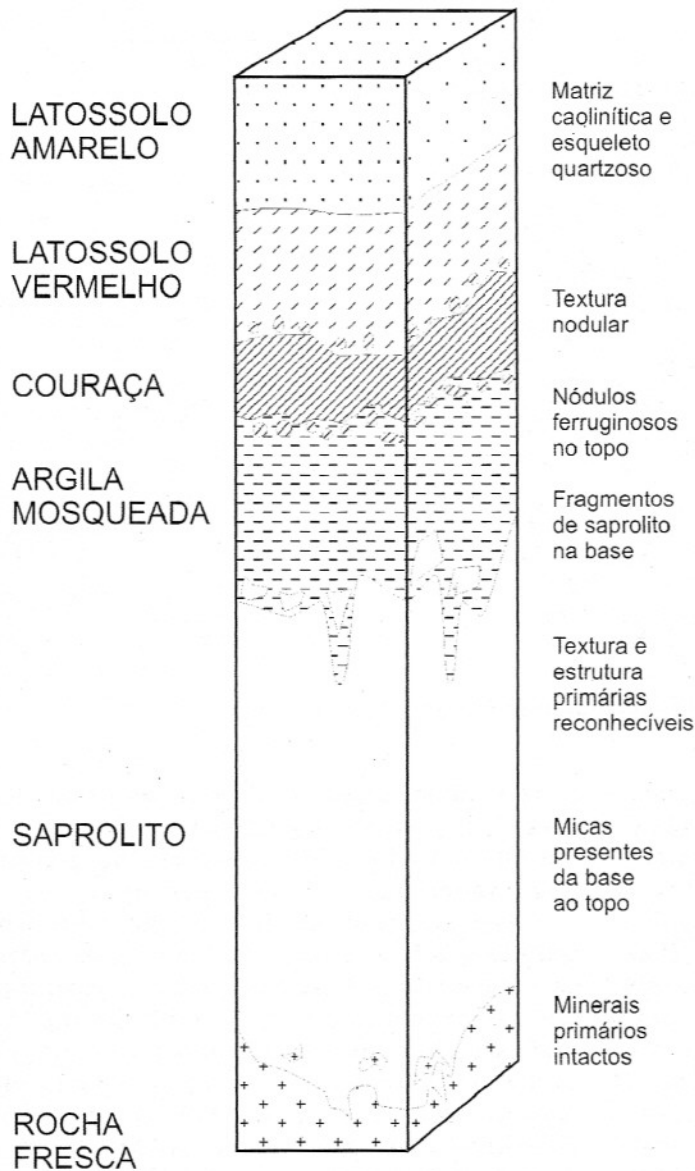


Figura 2 – Perfil de alteração típico da área da Fazenda Pison

quanto outros apresentam estruturas nitidamente pedológicas (pedorelictos).

Em direção ao topo do perfil, com o progressivo domínio da matriz sobre os nódulos e conseqüente desagregação do material, a couraça passa a latossolo, vermelho na base e amarelo no topo. Ambos os latossolos compõem-se de uma matriz caolinítica porosa que sustenta grãos de quartzo e nódulos e pisólitos ferruginosos. Essas unidades apresentam um aumento substancial de caolinita e quartzo em relação à couraça e, complementarmente, uma diminuição dos óxidos de ferro. Estes são predominantemente hematíticos no latossolo vermelho e

goethíticos no latossolo amarelo. A evolução mineralógica do saprolito ao latossolo amarelo (Larizzatti, 2002), está representada na Figura 3.

A Tabela 1 mostra os teores dos elementos maiores em cada um dos horizontes do perfil. Da rocha fresca à couraça, há progressiva acumulação do ferro, complementar à diminuição da sílica. Os teores de potássio decrescem abruptamente na passagem do saprolito para a argila mosqueada e atingem seus valores mínimos na couraça, enquanto os teores de alumínio não sofrem grandes variações. Os teores de cálcio e sódio são muito baixos já na rocha fresca e tendem praticamente a zero no saprolito e na zona mosqueada. O manganês está presente sempre em proporção muito pequena e parece apresentar um ligeiro aumento no saprolito, seguido de decréscimo em direção à couraça. Da couraça aos latossolos, os teores de ferro sofrem forte empobrecimento, com concomitante aumento nos teores de sílica e alumina. Os demais elementos encontram-se em quantidades ínfimas nos horizontes de latossolo (Larizzatti, 2002).

O estudo micromorfológico e geoquímico dos horizontes do perfil, assim como as relações observadas no campo, permitiram concluir que o sistema pedológico estudado, caracterizado pela presença de uma couraça ferruginosa, está em desequilíbrio com as condições climáticas atuais e encontra-se em vias de transformação para um sistema pedológico a latossolos. A couraça ferruginosa representa uma etapa pretérita do processo de alteração in-

tempérica, que se desenvolveu sob condições climáticas tropicais com estação seca bem marcada, nas quais, como resultado de pequenas variações de Eh, o ferro pôde migrar a curtas distâncias e se acumular, enquanto o quartzo e a caolinita foram parcialmente dissolvidos. Sob o clima atual, mais úmido, e recoberta pela floresta, a couraça tende a degradar-se através de processos de hidratação e lixiviação do ferro em ambiente ácido e redutor promovido pela respiração das raízes e mineralização da matéria orgânica do solo. Subsistem a esse processo a caolinita do plasma deferruginizado e o quartzo, resultando na formação de latossolos

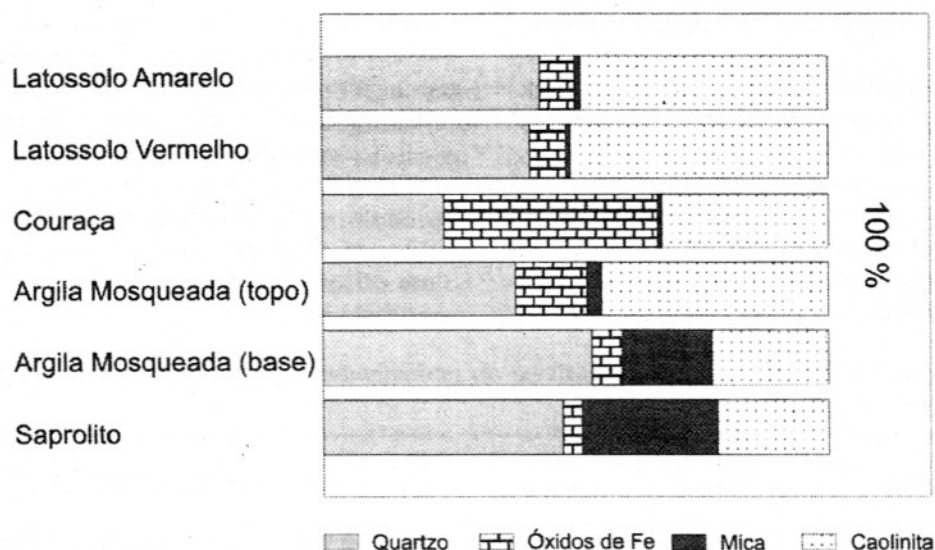


Figura 3 – Composição mineralógica dos horizontes do perfil

Tabela 1 – Composição química (elementos maiores) dos horizontes do perfil (% em peso)

| | | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | CaO | Na ₂ O | MnO |
|------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|------|
| Lat. Am. | média | 64.3 | 6.3 | 19.2 | 0.10 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| n=6 | max. | 65.2 | 6.4 | 19.4 | 0.12 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| | min. | 63.6 | 6.1 | 18.6 | 0.07 | 0.01 | 0.00 | 0.02 |
| Lat. Verm. | média | 62.8 | 6.8 | 20.1 | 0.22 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| n=6 | max. | 64.0 | 7.9 | 20.6 | 0.29 | 0.01 | 0.02 | 0.02 |
| | min. | 62.1 | 6.5 | 19.6 | 0.16 | 0.01 | 0.00 | 0.02 |
| Couraça | média | 35.7 | 38.9 | 14.2 | 0.09 | 0.01 | 0.00 | 0.01 |
| n=6 | max. | 44.8 | 58.4 | 17.2 | 0.13 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| | min. | 17.4 | 28.9 | 10.7 | 0.06 | 0.00 | 0.00 | 0.01 |
| Arg. Mosq. | média | 58.3 | 13.2 | 18.8 | 0.30 | 0.01 | 0.01 | 0.03 |
| n=5 | max. | 61.6 | 15.5 | 19.5 | 0.35 | 0.01 | 0.01 | 0.03 |
| | min. | 56.7 | 9.9 | 17.0 | 0.21 | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| Saprolito | média | 73.6 | 4.3 | 14.4 | 2.40 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| n=3 | max. | 78.9 | 5.3 | 15.9 | 2.70 | 0.04 | 0.04 | 0.05 |
| | min. | 71.7 | 3.8 | 11.5 | 1.80 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| Rocha Fr. | média | 76.1 | 5.8 | 11.3 | 2.30 | 0.05 | 0.20 | 0.03 |
| n=2 | max. | 76.6 | 7.7 | 13.0 | 2.30 | 0.04 | 0.20 | 0.03 |
| | min. | 75.5 | 3.8 | 9.5 | 2.20 | 0.03 | 0.19 | 0.03 |

de matriz areno-argilosa com grânulos e microgrânulos ferruginosos que representam os últimos vestígios da couraça (Larizzatti, 2002).

Processos de agradação e degradação de couraças ferruginosas com geração de solos ferralíticos nodulares foram muito bem estudados na África Central por vários autores, destacando-se Nahon (1986), Beauvais & Tardy (1991), Bilong *et al.* (1992) e Biton & Volkoff (1993). No sul do cráton amazônico, a algumas

centenas de quilômetros a leste da Fazenda Pison, um processo de transformação de couraça em latossolos, de características próximas ao estudado neste trabalho, foi registrado por Nahon *et al.* (1989). Esses autores consideram que a substituição de um sistema pedológico por outro resultou da alteração geoquímica, *in situ*, do substrato, como consequência de mudanças climáticas globais, especialmente a partir do final do Terciário.

DISTRIBUIÇÃO DOS ETR NO PERFIL

A Tabela 2 mostra os teores de ETR, a razão $(La/Yb)_N$ e as anomalias de Ce calculadas (Ce/Ce^*) nas amostras analisadas. Nota-se um aumento na somatória dos ETR (ΣETR) da rocha fresca para o saprolito e uma diminuição progressiva em direção à argila mosqueada e à couraça. O aumento da ΣETR no saprolito em relação à rocha fresca pode ser correlacionado

com o aumento dos teores de MnO e a queda nos teores de Na_2O e CaO. A queda dos teores da ΣETR nos horizontes de argila mosqueada e de couraça está de novo correlacionada à queda nos teores de MnO.

Da couraça para os horizontes de latossolo, a ΣETR volta a crescer, não atingindo, no entanto, os valores encontrados no saprolito da base do perfil. Da mesma forma comportam-se os teores de MnO.

Tabela 2 – Teores dos ETR (ppm) nos horizontes do perfil de alteração. $Ce/Ce^* = (3Ce/Ce_N)/(2La/La_N + Nd/Nd_N)$

| | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu | Ce/Ce* (La/Yb) _N | ETR | |
|------------|------|-----|----|------|-----|-----|-----|------|-----------------------------|-------|--------|
| Lat. Am. | | | | | | | | | | | |
| 1 | 48.6 | 88 | 27 | 7.6 | 1.4 | 0.6 | 2.8 | 0.49 | 0.91 | 11.73 | 176.49 |
| 2 | 48.6 | 90 | 32 | 7.7 | 1.5 | 0.8 | 3.0 | 0.50 | 0.91 | 10.95 | 184.10 |
| 3 | 51.5 | 92 | 40 | 8.2 | 1.7 | 0.9 | 3.6 | 0.55 | 0.86 | 9.67 | 198.45 |
| 4 | 52.2 | 92 | 41 | 8.0 | 1.8 | 0.9 | 3.6 | 0.55 | 0.84 | 9.80 | 200.05 |
| 5 | 51.3 | 91 | 41 | 7.8 | 1.6 | 0.8 | 3.6 | 0.53 | 0.85 | 9.63 | 197.63 |
| 6 | 53.2 | 97 | 42 | 8.2 | 1.8 | 0.8 | 3.6 | 0.53 | 0.87 | 9.99 | 207.13 |
| 7 | 46.9 | 86 | 35 | 7.4 | 1.6 | 0.9 | 3.1 | 0.47 | 0.88 | 10.22 | 181.37 |
| 8 | 54.5 | 98 | 43 | 8.4 | 1.8 | 0.9 | 3.6 | 0.53 | 0.86 | 10.23 | 210.73 |
| 9 | 54.5 | 99 | 43 | 8.1 | 1.6 | 0.5 | 3.8 | 0.57 | 0.87 | 9.69 | 210.82 |
| 10 | 56.7 | 100 | 48 | 8.2 | 1.9 | 0.9 | 4.0 | 0.60 | 0.83 | 9.58 | 220.30 |
| Lat. Ver. | | | | | | | | | | | |
| 1 | 55.3 | 100 | 37 | 8.4 | 1.6 | 0.7 | 3.0 | 0.52 | 0.89 | 12.46 | 206.52 |
| 2 | 56.4 | 110 | 32 | 8.8 | 1.5 | 0.9 | 3.0 | 0.49 | 0.98 | 12.70 | 213.09 |
| 3 | 57.4 | 100 | 48 | 8.8 | 1.8 | 0.9 | 3.6 | 0.55 | 0.82 | 10.77 | 221.05 |
| 4 | 57.5 | 100 | 39 | 8.6 | 1.9 | 0.9 | 3.8 | 0.56 | 0.85 | 10.23 | 212.26 |
| 5 | 54.5 | 97 | 41 | 8.2 | 1.8 | 1.0 | 3.7 | 0.54 | 0.86 | 9.95 | 207.74 |
| 6 | 59.7 | 110 | 46 | 8.9 | 1.9 | 1.2 | 4.2 | 0.63 | 0.88 | 9.61 | 232.53 |
| 7 | 57.1 | 100 | 46 | 8.7 | 1.8 | 0.9 | 3.7 | 0.57 | 0.83 | 10.43 | 218.77 |
| 8 | 56.0 | 100 | 44 | 8.4 | 1.6 | 1.0 | 3.7 | 0.55 | 0.85 | 10.23 | 215.25 |
| 9 | 54.4 | 100 | 42 | 8.1 | 1.8 | 0.9 | 3.9 | 0.58 | 0.88 | 9.43 | 211.68 |
| 10 | 54.4 | 100 | 44 | 8.2 | 1.9 | 1.0 | 4.0 | 0.60 | 0.87 | 9.19 | 214.10 |
| Couraça | | | | | | | | | | | |
| 1 | 44.6 | 79 | 30 | 7.7 | 1.7 | 0.8 | 2.3 | 0.38 | 0.87 | 13.10 | 166.48 |
| 2 | 29.5 | 48 | 23 | 4.4 | 1.0 | 0.5 | 2.1 | 0.33 | 0.78 | 9.49 | 108.58 |
| 3 | 29.1 | 49 | 21 | 4.8 | 1.1 | 0.5 | 2.0 | 0.30 | 0.82 | 9.83 | 107.55 |
| 4 | 19.5 | 35 | 19 | 4.1 | 1.0 | 0.5 | 2.2 | 0.33 | 0.83 | 5.99 | 81.38 |
| 5 | 21.3 | 35 | 12 | 2.9 | 0.6 | 0.5 | 1.7 | 0.26 | 0.83 | 8.47 | 74.01 |
| 6 | 26.8 | 48 | 21 | 4.5 | 1.0 | 0.6 | 1.5 | 0.25 | 0.86 | 12.07 | 103.65 |
| 7 | 43.5 | 80 | 35 | 6.7 | 1.7 | 0.7 | 3.0 | 0.45 | 0.88 | 9.80 | 171.05 |
| 8 | 30.2 | 51 | 22 | 4.4 | 1.1 | 0.7 | 2.5 | 0.38 | 0.82 | 8.16 | 112.28 |
| Arg. Mosq. | | | | | | | | | | | |
| 1 | 67.7 | 130 | 37 | 10.5 | 2.0 | 0.8 | 3.2 | 0.50 | 0.97 | 14.30 | 251.70 |
| 2 | 61.4 | 110 | 36 | 9.2 | 1.6 | 0.6 | 3.2 | 0.48 | 0.90 | 12.97 | 222.48 |
| 3 | 64.2 | 120 | 53 | 9.7 | 2.0 | 1.0 | 3.8 | 0.56 | 0.89 | 11.42 | 254.26 |

Tabela 2 – (continuação)

| | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu | Ce/Ce* (La/Yb) _N | ETRL | |
|------------|------|------|----|-----|-----|-----|-----|------|-----------------------------|-------|--------|
| Arg. Mosq. | | | | | | | | | | | |
| 4 | 61.1 | 110 | 48 | 9.6 | 2.1 | 1.2 | 3.7 | 0.55 | 0.86 | 11.16 | 236.25 |
| 5 | 57.2 | 110 | 43 | 8.3 | 1.8 | 0.9 | 3.6 | 0.56 | 0.93 | 10.74 | 225.36 |
| 6 | 62.8 | 110 | 47 | 9.4 | 2.1 | 1.3 | 3.6 | 0.54 | 0.84 | 11.79 | 236.74 |
| 7 | 53.9 | 100 | 45 | 8.5 | 1.9 | 1.1 | 3.7 | 0.55 | 0.88 | 9.84 | 214.65 |
| 8 | 59.9 | 110 | 43 | 8.5 | 1.7 | 0.5 | 3.5 | 0.53 | 0.89 | 11.56 | 227.38 |
| 9 | 51.1 | 93 | 37 | 8.0 | 1.7 | 0.8 | 3.4 | 0.56 | 0.88 | 10.16 | 195.56 |
| Saprolito | | | | | | | | | | | |
| 1 | 80.1 | 170 | 44 | 8.4 | 1.7 | 1.2 | 5.5 | 0.81 | 1.07 | 9.84 | 311.71 |
| 2 | 88.8 | 157 | 41 | 7.9 | 1.6 | 1.1 | 7.4 | 1.18 | 0.91 | 8.11 | 305.98 |
| 3 | 60.2 | 120 | 35 | 7.2 | 1.7 | 1.5 | 9.7 | 1.50 | 1.00 | 4.19 | 236.80 |
| Rocha Fr. | | | | | | | | | | | |
| 1 | 29.8 | 56 | 25 | 3.5 | 0.6 | 0.5 | 3.4 | 0.5 | 0.89 | 5.93 | 119.30 |
| 2 | 47.6 | 81 | 33 | 5.2 | 1.0 | 0.5 | 3.7 | 0.6 | 0.83 | 8.70 | 173.10 |
| Média RF | | | | | | | | | | | |
| | 38.7 | 68.5 | 29 | 4.4 | 0.8 | 0.5 | 3.6 | 0.5 | 0.86 | 7.32 | 146.20 |

A razão $(La/Yb)_N$, assim como Ce/Ce^* , foram calculados normalizados em relação ao condrito (Taylor & McLennan, 1985). Os resultados indicam, para o granófiro fresco, moderado fracionamento, com enriquecimento relativo dos ETRL ($(La/Yb)_N$ médio = 7,32) e uma discreta anomalia negativa de Ce (0,83 a 0,89). Na passagem da rocha fresca ao saprolito ($(La/Yb)_N$ médio = 7,38), o grau de fracionamento se mantém. Em direção à argila mosqueada

($(La/Yb)_N$ médio = 11,55), o fracionamento com relativo enriquecimento de ETRL aumenta. Da argila mosqueada à couraça a razão $(La/Yb)_N$ cai ($(La/Yb)_N$ média = 9,61), e volta a subir no latossolo vermelho ($(La/Yb)_N$ médio = 10,5) e no latossolo amarelo ($(La/Yb)_N$ médio = 10,2). Os valores de Ce/Ce^* são próximos de 1, no saprolito, e pouco inferiores a 1, nos demais horizontes. Cabe assinalar que são, em média, menores na couraça.

Tabela 3 – Teores dos ETR normalizados em relação ao condrito na rocha fresca e em relação à rocha fresca nos demais horizontes

| | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Lat. Am. | | | | | | | | |
| 1 | 1.26 | 1.28 | 0.93 | 1.73 | 1.75 | 1.20 | 0.78 | 0.98 |
| 2 | 1.26 | 1.31 | 1.10 | 1.75 | 1.88 | 1.60 | 0.83 | 1.00 |
| 3 | 1.33 | 1.34 | 1.38 | 1.86 | 2.13 | 1.80 | 1.00 | 1.10 |
| 4 | 1.35 | 1.34 | 1.41 | 1.82 | 2.25 | 1.80 | 1.00 | 1.10 |
| 5 | 1.33 | 1.33 | 1.41 | 1.77 | 2.00 | 1.60 | 1.00 | 1.06 |
| 6 | 1.37 | 1.42 | 1.45 | 1.86 | 2.25 | 1.60 | 1.00 | 1.06 |
| 7 | 1.21 | 1.26 | 1.21 | 1.68 | 2.00 | 1.80 | 0.86 | 0.94 |
| 8 | 1.41 | 1.43 | 1.48 | 1.91 | 2.25 | 1.80 | 1.00 | 1.06 |
| 9 | 1.41 | 1.45 | 1.48 | 1.84 | 2.00 | 1.00 | 1.06 | 1.14 |
| 10 | 1.47 | 1.46 | 1.66 | 1.86 | 2.38 | 1.80 | 1.11 | 1.20 |
| Lat.Ver. | | | | | | | | |
| 1 | 1.43 | 1.46 | 1.28 | 1.91 | 2.00 | 1.40 | 0.83 | 1.04 |
| 2 | 1.46 | 1.61 | 1.10 | 2.00 | 1.88 | 1.80 | 0.83 | 0.98 |
| 3 | 1.48 | 1.46 | 1.66 | 2.00 | 2.25 | 1.80 | 1.00 | 1.10 |

Tabela 3 – (continuação)

| | La | Ce | Nd | Sm | Eu | Tb | Yb | Lu |
|-------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| Lat.Ver. | | | | | | | | |
| 4 | 1.49 | 1.46 | 1.34 | 1.95 | 2.38 | 1.80 | 1.06 | 1.12 |
| 5 | 1.41 | 1.42 | 1.41 | 1.86 | 2.25 | 2.00 | 1.03 | 1.08 |
| 6 | 1.54 | 1.61 | 1.59 | 2.02 | 2.38 | 2.40 | 1.17 | 1.26 |
| 7 | 1.48 | 1.46 | 1.59 | 1.98 | 2.25 | 1.80 | 1.03 | 1.14 |
| 8 | 1.45 | 1.46 | 1.52 | 1.91 | 2.00 | 2.00 | 1.03 | 1.10 |
| 9 | 1.41 | 1.46 | 1.45 | 1.84 | 2.25 | 1.80 | 1.08 | 1.16 |
| 10 | 1.41 | 1.46 | 1.52 | 1.86 | 2.38 | 2.00 | 1.11 | 1.20 |
| Couraça | | | | | | | | |
| 1 | 1.15 | 1.15 | 1.03 | 1.75 | 2.13 | 1.60 | 0.64 | 0.76 |
| 2 | 0.76 | 0.70 | 0.79 | 1.00 | 1.25 | 1.00 | 0.58 | 0.66 |
| 3 | 0.75 | 0.72 | 0.72 | 1.09 | 1.38 | 1.00 | 0.56 | 0.60 |
| 4 | 0.50 | 0.51 | 0.66 | 0.93 | 1.25 | 1.00 | 0.61 | 0.66 |
| 5 | 0.55 | 0.51 | 0.41 | 0.66 | 0.75 | 1.00 | 0.47 | 0.52 |
| 6 | 0.69 | 0.70 | 0.72 | 1.02 | 1.25 | 1.20 | 0.42 | 0.50 |
| 7 | 1.12 | 1.17 | 1.21 | 1.52 | 2.13 | 1.40 | 0.83 | 0.90 |
| 8 | 0.78 | 0.74 | 0.76 | 1.00 | 1.38 | 1.40 | 0.69 | 0.76 |
| Arg. Mosq. | | | | | | | | |
| 1 | 1.75 | 1.90 | 1.28 | 2.39 | 2.50 | 1.60 | 0.89 | 1.00 |
| 2 | 1.59 | 1.61 | 1.24 | 2.09 | 2.00 | 1.20 | 0.89 | 0.96 |
| 3 | 1.66 | 1.75 | 1.83 | 2.20 | 2.50 | 2.00 | 1.06 | 1.12 |
| 4 | 1.58 | 1.61 | 1.66 | 2.18 | 2.63 | 2.40 | 1.03 | 1.10 |
| 5 | 1.48 | 1.61 | 1.48 | 1.89 | 2.25 | 1.80 | 1.00 | 1.12 |
| 6 | 1.62 | 1.61 | 1.62 | 2.14 | 2.63 | 2.60 | 1.00 | 1.08 |
| 7 | 1.39 | 1.46 | 1.55 | 1.93 | 2.38 | 2.20 | 1.03 | 1.10 |
| 8 | 1.55 | 1.61 | 1.48 | 1.93 | 2.13 | 1.00 | 0.97 | 1.06 |
| 9 | 1.32 | 1.36 | 1.28 | 1.82 | 2.13 | 1.60 | 0.94 | 1.12 |
| Saprolito | | | | | | | | |
| 1 | 2.07 | 2.48 | 1.52 | 1.91 | 2.13 | 2.40 | 1.53 | 1.62 |
| 2 | 2.29 | 2.29 | 1.41 | 1.80 | 2.00 | 2.20 | 2.06 | 2.36 |
| 3 | 1.56 | 1.75 | 1.21 | 1.64 | 2.13 | 3.00 | 2.69 | 3.00 |
| Média RF | | | | | | | | |
| | 105.45 | 71.58 | 40.79 | 19.05 | 9.20 | 8.62 | 14.50 | 13.12 |

Os teores dos ETR na rocha fresca, normalizados em relação ao condrito, e nos demais horizontes do perfil, normalizados em relação à rocha fresca, são mostrados na Tabela 3 e na Figura 4. Na rocha fresca, o padrão assemelha-se aos comumente encontrados em rochas graníticas, com mais intenso fracionamento dos ETRL, cujos teores normalizados decrescem com o número atômico de valores 106 para o La a 19,5 para o Sm. Os ETRP apresentam fracionamento mais moderado, com teores normalizados entre 9 e 15.

No saprolito, nota-se um modesto enriquecimento em todos os ETR em relação à rocha fresca, com pouco fracionamento. Apenas o Nd apresenta enriquecimento um pouco menor (~1,5) em relação aos demais elementos e os ETRP, um pouco maior (~2). Considerando a referência à rocha fresca, há uma discreta, porém discernível, anomalia positiva de Ce (Fig. 4). Do saprolito à argila mosqueada, muda o padrão de fracionamento: os teores normalizados dos ETR mais leves (La e Ce), assim como dos mais pesados (Yb e Lu), sofrem queda, sen-

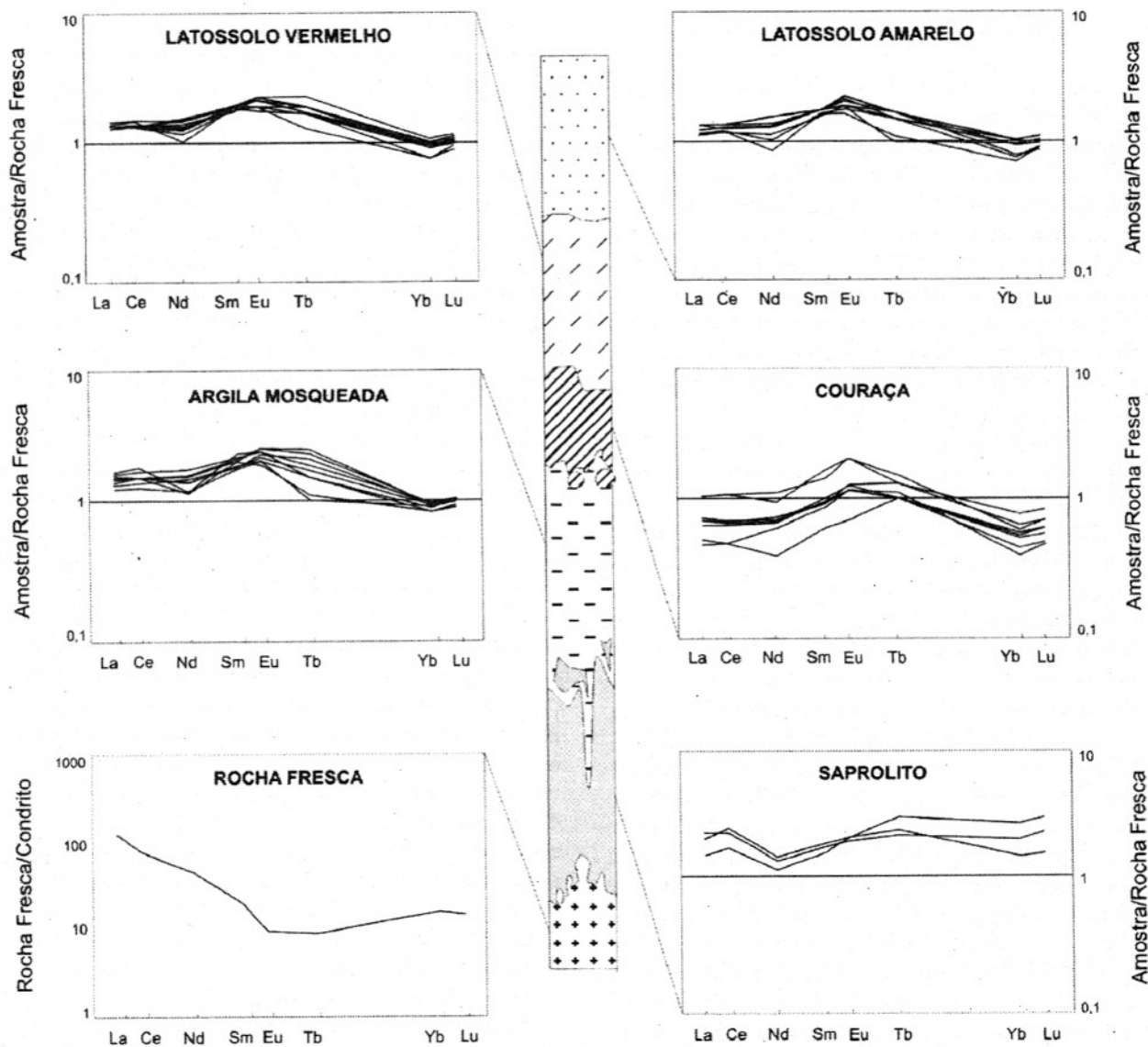


Figura 4 – Padrão de distribuição dos ETR em cada horizonte do perfil de alteração

do que, para os pesados, a queda é mais acentuada. O Nd permanece inalterado e os ETR de peso intermediário (Sm, Eu e Tb) apresentam ligeiro enriquecimento (Tabela 3).

Na couraça, há queda generalizada dos teores dos ETR normalizados pela rocha fresca em relação à argila mosqueada. No entanto, o traçado geral das curvas é bem semelhante àquele do horizonte imediatamente abaixo, como se as curvas tivessem se deslocado paralelamente a si mesmas (Fig. 4). Isso quer dizer que houve perdas na passagem argila mosqueada/couraça, mas não fracionamento significativo. Por outro lado, é na couraça que se encontram os menores teores normalizados

com relação à rocha fresca para todos os ETR. Com exceção do Sm, Eu e Tb, os demais ETR apresentam teores normalizados quase sempre abaixo de 1,0; os ETRP apresentam valores normalizados mínimos.

Nos latossolos vermelho e amarelo, os padrões são semelhantes aos encontrados na couraça, porém um pouco mais homogêneos e horizontalizados, com valores para todos os ETR próximos ou pouco superiores a 1,0. De forma atenuada, ainda se percebe comportamento diferencial dos ETR mais leves em relação aos ETR mais pesados e os valores normalizados um pouco mais elevados para os ETR de número atômico intermediário.

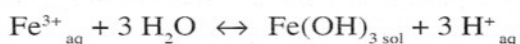
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que, nos níveis inferiores do perfil de alteração (saprolito), enquanto há perda acentuada de Ca e Na, há acumulação dos ETR com relação à rocha fresca. Ocorre também fracionamento, que se traduz, principalmente, por uma ligeira acumulação relativa de ETRP em relação aos ETRL e por atenuada anomalia positiva de Ce. Processos semelhantes de acumulação de ETR na base de perfis de alteração são descritos, por exemplo, por Gouveia *et al.* (1993) no intemperismo de granitos em Portugal.

Os padrões apresentados para os ETR do saprolito até o horizonte encouraçado indicam que o processo de ferruginização foi acompanhado por uma perda moderada dos ETR, com uma certa diferenciação: perda menor, conservação ou ganho moderado para os de peso intermediário, perda pouco maior para os mais leves e maior ainda para os de peso mais alto. Esse novo padrão de fracionamento aparece na zona de transição e permanece inalterado na couraça.

O empobrecimento generalizado em ETRL e ETRP, acompanhado de um certo enriquecimento nas terras raras de peso intermediário, verificados na couraça da Fazenda Pison, contrasta com o comportamento dos ETR nos níveis encouraçados de perfis lateríticos descritos, por exemplo, por Boeglin & Mazaltarin (1989), sobre rochas graníticas no Burkina Fasso e, por Braun *et al.* (1993), em sienitos da República dos Camarões. No primeiro caso, há diminuição nos teores de La, da rocha fresca à couraça, mas aumento nos teores de Ce e Yb; Eu e Lu mantêm-se nos mesmos níveis. Na couraça derivada dos sienitos, o total de ETR é aproximadamente o mesmo da rocha fresca, mas La e Ce aumentam e Nd e demais ETR diminuem.

Uma hipótese explicativa para o padrão de distribuição dos ETR da rocha fresca à couraça deve levar em conta que, na formação da couraça, está em jogo um sistema de óxi-redução, representado pelas seguintes reações:



Com o aumento da acidez do meio, causada pela hidrólise do Fe^{3+} , os ETR podem ser solubilizados e lixiviados da couraça. Por migração vertical, precipitam ou são adsorvidos nos horizontes inferiores do perfil laterítico, onde o

pH é mais alcalino. Os óxidos de manganês, que se apresentam também enriquecidos no saprolito, podem ter funcionado como armadilhas para os ETR, retendo-os por mecanismos de sorção. O processo de solubilização não é, entretanto, homogêneo em relação a todos os ETR; ao contrário, causa fracionamento, com perda mais acentuada dos ETRL e ETRP, e menos acentuada dos ETR de número atômico intermediário. A possível migração vertical dos ETR da couraça ao saprolito poderia explicar o enriquecimento em ETR do saprolito com relação à rocha fresca. E explicaria também o ganho relativamente maior nos ETR pesados – Tb, Yb e Lu – no saprolito, pois são esses elementos os que sofrem as maiores perdas na couraça. Por outro lado, o aumento no teor dos ETR no saprolito em relação à rocha fresca pode ter também uma parcela devida ao enriquecimento relativo, proveniente da perda de outros componentes mais solúveis da rocha.

No processo de degradação da couraça em latossolos, os óxidos de ferro entram em solução, o que leva a uma concentração relativa da caolinita e do quartzo nos latossolos, que é acompanhada por concentração dos ETR, cujo padrão de distribuição mantém-se praticamente idêntico àquele encontrado na couraça. A manutenção desse padrão aponta para ausência de fracionamento dos ETR durante a deferruginização, o que pode indicar que os ETR que restaram na couraça situavam-se em fase residual, como minerais resistentes à alteração (zircão?), os quais se concentraram relativamente nos latossolos, junto com o quartzo e a caolinita.

Em síntese, os processos antagônicos de agradação e degradação da couraça ferruginosa refletiram-se também de forma antagônica no comportamento dos ETR. Durante a ferruginização, houve perda de ETR na couraça, correlativa a ganho de ETR no saprolito e esse processo se deu com fracionamento dos ETR. Durante a deferruginização, ao contrário, os ETR permaneceram mais ou menos conservados, concentrando-se relativamente nos latossolos, pela perda dos componentes ferruginosos da couraça.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que contou com o apoio da FAPESP (Proc. 1999/1537-9). Os autores agradecem os comentários construtivos de dois revisores anônimos, cujas sugestões aprimoraram a versão final deste artigo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, F.F.M DE; HASUI, Y.; NEVES, B.B. DE B.; FUCK, R.A.A. (1981) Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Sci. Rev.*, **17**:1-29.
- BEAUVAIS, A. & TARDY, Y. (1991) Formation et dégradation des cuirasses ferrugineuses sous climat tropical humide, à la lisière de la forêt équatoriale. *C. R. Ac. Sci. Paris*, **309**, série II:553-560.
- BILONG, P.; BELINGA, S.E.; VOLKOFF, B. (1992) Séquence d'évolution des paysages cuirassés et des sols ferrallitiques en zones forestières tropicales d'Afrique Centrale. *C. R. Ac. Sci. Paris*, **314**, série II:109-115.
- BITON, D. & VOLKOFF, B. (1993) Altération déferruginisante des cuirasses massives et formation des horizons gravillonaires ferrugineux dans les sols de l'Afrique Centrale humide. *C. R. Ac. Sc. Paris*, **316**, série II:1447-1454.
- BOEGLIN, J.-L. & MAZALTARIN, D. (1989) Géochimie, degrés d'évolution et lithodépendance des cuirasses ferrugineuses de la région de Gauoa au Burkina Fasso. *Sci. Géol. Bull.*, **42**:27-44.
- BOULANGÉ, B. & COLIN, F. (1994) Rare earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passa Quatro, Minas Gerais, Brazil. *Appl. Geoch.*, **9**:701-711.
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; MULLER, J.-P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**:781-795.
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; HERBILLON, A.; ROSIN, C. (1993) Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**:4419-4434.
- BURKOV, V.V. & PODPORINA, Y.K. (1968) Rare earths in granitoid residuum. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **177**:214-216.
- CPRM (1999) Geologia, petrografia, litogeoquímica preliminar e mineralizações. Projeto Especial Província Mineral do Tapajós. Folha Vila Mamãe Ana (SB.21-V-D). Relatório de progresso, CPRM, Manaus, ilustrado, inédito, 70p.
- DEQUINCEY, O.; CHABAUX, F.; CLAUER, N.; SIGMARSSON, O.; LIEWIG, N.; LEPRUN, J.-C. (2002) Chemical mobilization in laterites: Evidence from trace elements and ²³⁸U-²³⁴U-²³⁴Th disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66** (7):1197-1210.
- DUDDY, I.R. (1980) Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.*, **30**:363-381.
- FORMOSO, M.L.L.; MELFI, A.J.; KRONBERG, B.I. (1989) Comportamento dos ETR no intemperismo tropical. *In*: M.L.L.FORMOSO, L.V.S. NARDI, L.A. HARTMAN (Eds.) *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM/DNPM/SBGq., p.109-120
- GOUVEIA, M.A.; PRUDÊNCIO, M.I.; FIGUEIREDO, M.O.; PEREIRA, L.C.J.; WAERENBORGH, J.C.; MORGADO, I.; PENA, T.; LOPES, A. (1993) Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Évora, Portugal. *Chem. Geol.*, **107**:293-296.
- LARIZZATTI, J.H. (2002) Ouro e elementos indicadores no regolito do Garimpo Fazenda Pison. Processos de dispersão e implicação para a prospecção. Tese de doutoramento. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 204p.
- LIJUN, Z. & JINYE, L. (1996) The geochemical features and evolution of laterite in the karst areas of Guizhou Province. *Chin. J. Geoch.*, **15**:353-363.
- LOTTERMOSER, B.G. (1990) Rare earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, **24**:151-167.
- MARKER, A. & OLIVEIRA, J.J. (1994) Climatic and morphological control of rare earth element distribution in weathering mantles on alkaline rocks. *Catena*, **21**:179-193.
- MORTEANI, G. & PREINFALK, C. (1996) REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil). *In*: A.P. JONES, F. WALL, C.T. WILLIMAS (Eds.) *Rare earth minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. Chapman and Hall., p.227-255.
- NAHON, D. (1986) Evolution of iron crust in tropical landscape. *In*: S.M.COLMAN & D.P. DETHIER (Eds.) *Rates of chemical weathering of rocks and minerals*. Academic Press, London, p.169-191.

- NAHON, D.; MELFI, A.J.; CONTE, C.N. (1989) Présence d'un vieux système de cuirasses ferrugineuses latéritiques en Amazonie du Sud. Sa transformation *in situ* en latosols sous la forêt équatoriale actuelle. C.R. Ac. Sci. Paris, **308**, série II:755-760.
- NESBITT, H.W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, **279**:206-210.
- OLIVEIRA, S.M.B. DE & IMBERNON, R.A.L. (1998) Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. J. South Am. Earth Sci. **11**(4):379-388.
- SCHORIN, H. & PUCHELT, H. (1987) Geochemistry of a ferruginous bauxite profile from southeast Venezuela. Chem. Geol., **64**:127-142.
- STEINBERG, M. & COURTOIS, C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. Bull. Soc. Géol. France, **7**(XVIII/1):13-20.
- TAYLOR, S.R. & MCLENNAN, S.M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. Oxford Blackwell Scientific Publ., 312p.
- TOPP, S.E.; SALBU, B.; ROALDSET, E.; JORGENSEN, P. (1985) Vertical distribution of trace elements in lateritic soil (Suriname). Chem. Geol., **47**:159-174.
- WALTER, A.V.; NAHON, D.; FLICOTEAUX, R.; GIRARD, J.P.; MELFI, A.J. (1995) Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. Earth Plan. Sci. Rev., **136**:591-602.
- WEIJDEN, C.H. VAN DER & WEIJDEN, R.D. VAN DER (1995) Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. Chem. Geol., **125**:149-167.
- ZUOPING, Z. & CHUANXIAN, L. (1996) The behaviour of rare earth elements (REE) during weathering of granites in Southern Guangxi, China. Chin. J. Geoch., **15**:344-352.