



Química mineral de carbonatos de elementos terras raras em nefelina sienitos e fonólitos agpaíticos do maciço de Cerro Boggiani, Província Alto Paraguay, Paraguai

Mineral chemistry of rare earth elements carbonates in agpaitic nepheline syenites and phonolites from the Cerro Boggiani massif, Alto Paraguay Province, Paraguay

G.E.R. Enrich¹, C.B. Gomes¹, E. Ruberti¹

¹ Instituto de Geociências/Universidade de São Paulo
e-mail: gastonenrich@usp.br

Resumo

Carbonatos de elementos terras raras são descritos pela primeira vez nas rochas vulcânicas/subvulcânicas de Cerro Boggiani na Província Alcalina Triássica do Alto Paraguay. Eles incluem *remondita-(Ce)* $[\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5]$, *ancylita-(Ce)* $[(\text{ETR})_x(\text{Ca}, \text{Sr})_{2-x}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{x+(2-x)}\text{H}_2\text{O}]$, *cordylita-(Ce)* $[(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}]$, *parisita-(Ce)* $[\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$, *parisita-(La)* $[\text{CaLa}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ e *bastnäsita-(Ce)* $[\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}]$. Estes minerais ocorrem junto com analcima, albita, fluorita, calcita, pirofanita, catapleita e zircão, compondo uma paragênese hidrotermal insipiente associada principalmente a nefelina sienitos e fonólitos agpaíticos. O hidrotermalismo foi provavelmente causado por fluidos carbonáticos ricos em ETR, Ca, Sr e Ba.

Palavras chave: química mineral, carbonato de elementos terras raras, hidrotermalismo, rochas alcalinas, Cerro Boggiani.

Abstract

Rare earth element carbonates are described for the first time in volcanic/subvolcanic rocks from the Cerro Boggiani, Triassic Alto Paraguay Alkaline Province. They include *remondite-(Ce)* $[\text{Na}_3(\text{Ce}, \text{Sr}, \text{Ca})_3(\text{CO}_3)_5]$, *ancylite-(Ce)* $[(\text{ETR})_x(\text{Ca}, \text{Sr})_{2-x}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{x+(2-x)}\text{H}_2\text{O}]$, *cordylite-(Ce)* $[(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}]$, *parisite-(Ce)* $[\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$, *parisite-(La)* $[\text{CaLa}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ and *bastnäsita-(Ce)* $[\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}]$. These minerals occur together with analcime, albite, fluorite, calcite, pyrophanite, catapleite and zircon, forming a incipient hydrothermal paragenesis mainly associated with agpaitic nepheline syenites and phonolites. The hydrothermalism is probably due to carbonated fluids enriched in rare earth elements, Ca, Sr and Ba.

Keywords: mineral chemistry, rare earth element carbonates, hydrothermalism, alkaline rocks, Cerro Boggiani.

Introdução

A Província Alcalina do Alto Paraguai compreende vários maciços do Triássico Superior (241 Ma; Comin-Chiaramonti et al., 2007), onde predominam sienitos, nefelina sienitos, nefelina-sodalita sienitos, fonólitos e traquitos (Gomes et al., 1996). Essa província desenvolveu-se sobre um rift continental alinhado na direção N-S, que se estende por cerca de 40 km, acompanhando o Arco do Rio Paraguai (Gomes et al., 1996; Comin-Chiaramonti et al., 2005).

A ocorrência de Cerro Boggiani (21°24'00"S e 57°56'50"W) situa-se na sua porção norte, em território paraguaio. Compõe-se predominantemente de nefelina sienitos, nefelina-sodalita sienitos e fonólitos, que se destacam pela composição química tipicamente agpaítica e relativa homogeneidade dos elementos maiores (Gomes et al., 1996; Comin-Chiaramonti et al., 2005). A mineralogia fundamental é representada por feldspato alcalino, nefelina, sodalita, egirina-augita ou egirina, anfibólio e biotita. Os principais minerais acessórios magmáticos são titanita, rosenbuschita/kochita, lâvenita/normandita, eudialita, apatita e pirocloro, sugerindo um magma rico em voláteis, principalmente em F e Cl.

A atividade hidrotermal, mesmo com intensidade insipiente, contribuiu de forma significativa para a formação de vários minerais raros, em especial de ETR, com os principais deles incluindo analcima, albita, fluorita, calcita (às vezes, rica em Mn), além de pirofanita, catapleita, zircão e carbonatos de ETR diversos (Fig. 1).

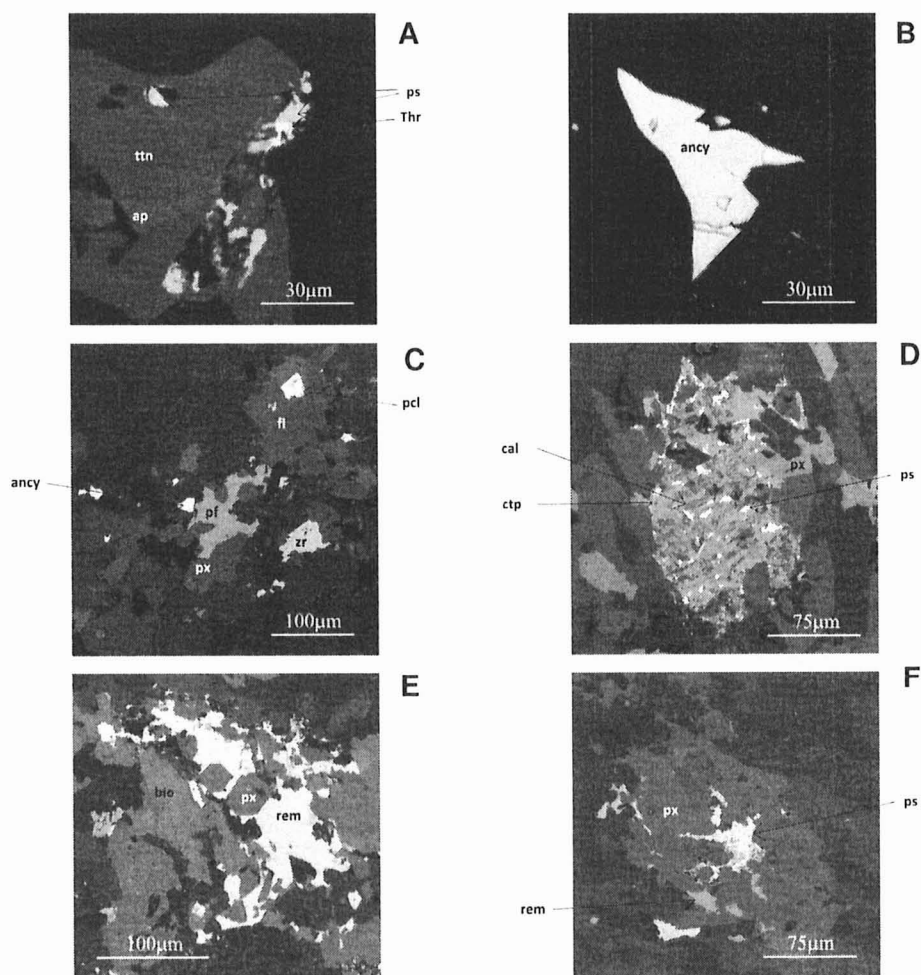


Figura 1. Imagens de elétrons retroespalhados das rochas alcalinas de Cerro Boggiani. (A) Agregado hidrotermal de parisita-(Ce) e torita junto à borda da titanita em nefelina sienito. (B) Grão intersticial de ancyline-(Ce) em nefelina sienito. (C) Agregado hidrotermal reunindo fluorita, pirocloro, clinopiroxênio, pirofanita, ancyline-(Ce) e zircão em nefelina sienito. (D) Agregado intersticial hidrotermal de calcita, catapleita e parisita-(Ce)/bastnaesita-(Ce) junto a clinopiroxênio intersticial em fonólito. (E) Remondita-(Ce) intersticial com inclusões euedrais de clinopiroxênio próximo a grão anedral de biotita em fonólito. (F) Grão de clinopiroxênio anedral com inclusões de remondita-(Ce) e parisita-(Ce) em fonólito. Abreviaturas: px, clinopiroxênio; pcl, pirocloro; pf, pirofanita; ps, parisita-(Ce); rem, remondita-(Ce); cal, calcita; ctp, catapleita; bio, biotita; ap, apatita; ttn, titanita; Thr, thorita; zr, zircão; ancy, ancyline-(Ce); fl, fluorita.

Metodologia

As análises minerais por WDS (quantitativas) e as imagens de elétrons retroespalhados (BEI-COMPO, modo convencional) foram realizadas no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, empregando-se instrumental de fabricação Jeol JXA-8600 Superprobe. As condições analíticas adotadas foram 15 kV para o potencial de aceleração e 20 nA para a corrente do feixe eletrônico. As imagens BEI foram obtidas com diâmetro do feixe mínimo da ordem de 1 µm. Nas determinações por WDS, o diâmetro variou entre 20 e 15 µm.

Os carbonatos de elementos terras raras

Nas rochas carbonatíticas e nos produtos hidrotermais de rochas sieníticas e graníticas ricas em ETR é comum a presença de mais de uma espécie de carbonato de ETR (e.g. Gieré, 1996; Wall e Mariano, 1996; Zaitsev et al., 1998; Williams-Jones et al., 2000; Yang et al., 2000, 2003; Ruberti et al., 2008), com algumas ocorrências registrando inclusive mais de uma dezena de espécies distintas.

A razão dessa particularidade dos carbonatos de ETR reside em suas características cristaloquímicas. Primeiramente, o grupo aniônico $(\text{CO}_3)^{2-}$ não polimeriza, e a estrutura dos carbonatos tende a se apresentar como camadas, reunindo camadas de $(\text{CO}_3)^{2-}$ intercaladas por camadas de cátions grandes, principalmente de elementos alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras. Além disso, o grupo aniônico $(\text{CO}_3)^{2-}$ forma um poliedro trigonal, que pode estar disposto de várias maneiras ao longo das camadas, ou seja, de pé, deitado, inclinado, ou numa combinação de várias posições (Grice et al., 1994).

Carbonatos dos grupos bastnäsite-synchysita, burbankita, cordylita, ancylita e galgenbergita, cujas características cristaloquímicas são fornecidas abaixo, são encontrados em Cerro Boggiani como produtos da alteração hidrotermal de nefelina sienitos e fonólitos agpaíticos.

O grupo da bastnäsite-synchysita, i.e. fluorcarbonatos de ETR, é constituído principalmente por bastnäsite-(Ce) $[\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}]$, synchysita-(Ce) $[\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}]$, parisita-(Ce) $[\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2]$ e röntgenita-(Ce) $[\text{Ca}_2\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_5\text{F}_3]$. Sua estrutura consiste em camadas de $(\text{CeF})^{2+}$ e $(\text{Ca})^{2+}$ separadas por camadas de $(\text{CO}_3)^{2-}$ (Ni et al., 1993; Wang et al., 1994; Ni et al., 2000). Intercrescimentos sintaxiais entre os minerais do grupo são muito comuns e estão representados por compostos de camada mista com composições intermediárias.

O grupo da burbankita possui, em sua estrutura cristalina, 2 sítios catiônicos grandes. O sítio A, com coordenação [8], é ocupado por átomos de Na e Ca, enquanto o sítio B, com coordenação [10], é ocupado por Sr, Ca, Ba e/ou ETR (Grice et al., 1994). Os principais minerais que compõem o grupo são a burbankita *stricto sensu* $[(\text{Na,Ca})_3(\text{Sr,Ba,Ce})_3(\text{CO}_3)_5]$, a calcioburbankita $[(\text{Na,Ca})_3(\text{Ca,Ce,Sr,Ba})_3(\text{CO}_3)_5]$, a khanneshita $[(\text{Na,Ca})_3(\text{Ba,Ce,Sr,Ca})_3(\text{CO}_3)_5]$, a remondita-(Ce) $[\text{Na}_3(\text{Ce,Lr,Sr,Ca})_3(\text{CO}_3)_5]$ e a petersenita-(Ce) $[\text{Na}_4(\text{Ce,Lr})_2(\text{CO}_3)_5]$.

A cordylita-(Ce) é um fluorcarbonato de Ba, ETR, Na e Ca, cuja estrutura em folhas é dada pela alternância de camadas de $[\text{Ba}] [\text{CO}_3] [\text{Ce,CO}_3] [\text{Na,F}] [\text{Ce,CO}_3] [\text{CO}_3] [\text{Ba}]$ empilhadas ao longo de [001] (Giester et al., 1998). A fórmula ideal é representada por $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{x/2})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$, onde $0 < x < 1$, o que corresponde a uma solução sólida entre os membros ideais $\text{NaBaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$ e $(\text{Ca}_{0,5}\square_{0,5})\text{BaCe}_2(\text{CO}_3)_4\text{F}$.

A fórmula e estrutura da ancylita, um carbonato hidratado de Sr e ETR, foi definida por Dal Negro (1975), como $(\text{ETR})_x(\text{Ca,Sr})_{2-x}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_{x+2(2-x)}\text{H}_2\text{O}$, com uma substituição cátion-ânion de $\text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{ETR}^{3+} + \text{OH}^-$. Ainda segundo esse autor, a estrutura da ancylita pode ser idealmente derivada da estrutura dos carbonatos ortorrômbicos, como a ankerita, pela introdução de um grupo hidroxila disposta no plano de simetria e ligada aos cátions pesados. Quimicamente, o mineral forma ainda solução sólida completa com a cacio-ancylita-(Ce) (Pekov et al., 1997), como resultado da substituição $\text{Ca} = \text{Sr}$.

Por fim, a galgenbergita-(Ce) é um mineral de fórmula $\text{Ca}(\text{Ce,Lr})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ descrito apenas por Hollerer (1998) em xistos da Áustria, sem maiores informações sobre a sua cristaloquímica.

Química dos carbonatos de Cerro Boggiani

As composições das espécies minerais do grupo da bastnäsite-synchysita são intermediárias entre bastnäsite-(Ce) e parisita-(Ce), representando intercrescimentos sintaxiais. Além disso, em um dique foi detectada a presença da variedade parisita-(La). As proporções catiônicas,

calculadas na base de 6 cátions conforme Ruberti et al. (2008), de Ca (0,38 a 1,2 a.f.u.) e ETR (3,3 a 5,2 a.f.u.) distanciam-se da mistura ideal entre os membros finais puros bastnäsita e synchysita, principalmente em razão da entrada de outros cátions. Estes incluem Y (até 0,25 a.f.u.) e Th (até 0,21 a.f.u.), que substituem os ETR, além de Na (até 0,39 a.f.u.), Fe (até 0,67 a.f.u.) e Sr (até 0,09 a.f.u.), que substituem o Ca. Nota-se também que o conteúdo de F (2,7 a 5,4 a.f.u.) mantém a proporção de 1:1 com os ETR, como esperado de sua estequiometria.

O grupo da burbankita é representado pela espécie remondita-(Ce), uma vez que o Na (2,3 a 3,1 a.f.u.) é o cátion dominante no sítio A e os ETR (1,1 a 1,8 a.f.u.) são os predominantes no sítio B, com relação à fórmula estrutural calculada para 5 (CO₃). Completam o sítio B Ca (0,42 a 0,95 a.f.u.) e Sr (0,19 a 0,99 a.f.u.), que mostram ampla substituição com os ETR.

As análises obtidas para a cordylita-(Ce) apresentam fórmula estrutural na base de 6 ETR+Ba+Sr em perfeita harmonia com a fórmula ideal sugerida por Giester et al. (1998). Os ETR+Y perfazem aproximadamente 4,0 a.f.u., completando seu sítio. O Ba ocupa entre 1,75 e 1,82 a.f.u. e, quando somado ao Sr (0,15 a 0,23 a.f.u.), completa as duas posições. O Ca (0,42 a 0,59 a.f.u.) e o Na (1,45 a 1,54 a.f.u.) completam as posições catiônicas restantes. Por fim, o F (1,7 a 2,2 a.f.u.) e o C calculado (7,8 a 8,2 a.f.u.) estão presentes numa proporção próxima à da fórmula estrutural.

As ancylitas-(Ce), segundo a fórmula estrutural calculada para 2 cátions (Dal Negro et al., 1975), possuem ETR entre 1,07 e 1,31 a.f.u. Além disso, o Sr (0,46 a 0,58 a.f.u.) predomina sobre o Ca (0,15 a 0,34 a.f.u.), caracterizando a variedade ancylita ao invés de calcio-ancylita. Os grupos aniônicos OH⁻ e CO₃²⁻ são completados por uma pequena quantidade de F⁻ (0,11 a 0,23 a.f.u.), cujo conteúdo é similar ao descrito por Zaitsev *et al.* (1998) nas ancylitas-(Ce) de Khibina.

A variedade galgenbertita-(La) mostra boa coerência com a fórmula estrutural calculada na base de 8 (CO₃), com os ETR próximos a 3,9 a.f.u. e o Ca entre 1,6 e 2,0 a.f.u. Substituindo o Ca e os ETR aparecem o Sr (0,2 a 0,7 a.f.u.), o Na (0,08 a 0,38 a.f.u.) e o Fe (0,06 a 0,17 a.f.u.). Um teor médio de 0,6 a.f.u. de F também foi constatado e deve substituir a H₂O.

Considerações finais

O alto conteúdo de voláteis e elementos “tradicionalmente” incompatíveis é típico de magmas agpaíticos (e.g. Sørensen, 1997), o que favorece a atividade hidrotermal subsequente à sua cristalização. O maciço alcalino de Cerro Boggiani não foge a essa regra, com a sua mineralogia acessória primária apresentando evidências de re-equilíbrio ou de substituição por diversos minerais hidrotermais, ainda que insipiente.

A assembléia hidrotermal rica em carbonatos de Ca, ETR, Sr, Na e Ba, como calcita, remondita-(Ce), ancylita-(Ce), cordylita-(Ce), parisita-(Ce), parisita-(La) e bastnäsita-(Ce), sugere um fluido hidrotermal de características carbonáticas, similarmente ao descrito nos carbonatitos associados às rochas agpaíticas de Khibina (Zaitsev et al., 1998). Além disso, cabe também destacar o papel desempenhado pelo flúor, um agente complexante de ETR em ambientes hidrotermais (Haas et al., 1995), na formação dos minerais hidrotermais de Cerro Boggiani.

Referências

- Comin-Chiaramonti, P., Gomes, C.B., Censi, P., Gasparon, M., Velázquez, V.F., 2005. Alkaline complexes from the Alto Paraguay Province at the border of Brazil (Mato Grosso do Sul State and Paraguay). In: Comin-Chiaramonti, P. e Gomes, C.B. (Eds.), Mesozoic to Cenozoic alkaline magmatism in the Brazilian Platform. Edusp/Fapesp, São Paulo, pp. 71-148.
- Comin-Chiaramonti, P., Marzoli, A., Gomes, C.B., Milan, A., Riccomini, C., Velázquez, V.F., Mantovani, M.M.S., Renne, P., Tassinari, C.C.G., Vasconcelos, P.M., 2007. The origin of post-Paleozoic magmatism in Eastern Paraguay. In: Foulger, G.R. e Jurdy, D.M. (Eds.), Plates, plumes, and planetary processes Geological Society of America, Special Paper 430, pp. 603-633.
- Dal Negro, A., Rossi, G., Tazzoli, V., 1975. The crystal structure of ancylite, (RE)_x(Ca,Sr)_{2-x}(CO₃)₂(OH)_x(2-x)H₂O. Am. Mineral. 60, 280-284.
- Gieré, R. 1996. Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. In: Jones, A.P., Wall, F., Williams C.T. (Eds.), Rare Earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. The Mineralogical Society Series 7. Chapman & Hall, London, pp. 105-150.
- Giester, G., Ni, Y., Jarosch, D., Hughes, J.M., Rønso, J., Yang, Z., Zemmann, J., 1998. Cordylite-(Ce): a crystal chemical investigation of material from four localities, including type material. Am. Mineral. 83, 178-184.

- Gomes, C.B., Laurenzi, M.A., Censi, P., De Min, A., Velázquez, V.F., Comin-Chiaramonti, P., 1996. Alkaline magmatism from Northern Paraguay (Alto Paraguay): a Permo-Triassic province. In: Comin-Chiaramonti, P. e Gomes, C.B. (Eds.), Alkaline magmatism in central-eastern Paraguay. Relationships with coeval magmatism in Brazil. Edusp-Fapesp, pp. 223-230.
- Grice, J.D., Velthuisen, J.V., Gault, R.A., 1994. Petersenite-(Ce), a new mineral from Mont Saint-Hilaire, and its structural relationship to other REE carbonates. *Can. Mineral.* 32, 405-414.
- Haas, J.R., Shock, E.L., Sassani, D.C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal system: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 4329-4350.
- Hollerer, C.E., 1998. $\text{Ca}(\text{REE})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ein neues Mineral aus der Steiermark, Österreich. *Mitteilungen der Österreichische Mineralogischen Gesellschaft* 143, 200-201.
- Ni, Y., Hughes, J.M., Mariano A.N., 1993. The atomic arrangement of bastnaesite-(Ce), $\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$ and structural elements in synchysite-(Ce), röntgenite-(Ce) and parisite-(Ce). *Am. Mineral.* 78, 415-418.
- Ni, Y., Post, J.E., Hughes, J.M., 2000. The crystal structure of parisite-(Ce), $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$. *Am. Mineral.* 85, 251-258.
- Pekov, I.V., Petersen, O.V., Voloshin A.V., 1997. Calcio-ancylite-(Ce) from Ilimaussaq and Narssarsuk, Greenland, Kola peninsula and Polar Urals, Russia; ancylite-(Ce)-calcioancylite-(Ce) an isomorphous series. *N. Jb. Miner. Abhandlungen* 171, 309-322.
- Ruberti, E., Enrich, G.E.R., Gomes, C.B., Comin-Chiaramonti, P., 2008. Hydrothermal REE fluorocarbonate mineralization at Barra do Itapirapuã, a multiple stockwork carbonatite, Southern Brazil. *Can. Mineral.* 46, 1361-1374.
- Sørensen, H., 1997. The agpaitic rocks, an overview. *Mineral. Mag.* 61, 485-498.
- Wall, F., Mariano, N., 1996. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde carbonatite, Malawi. In: Jones, A.P., Wall, F., Williams C.T. (Eds.), Rare Earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. The Mineralogical Society Series 7. Chapman & Hall, London, pp. 193-225.
- Wang, L., Ni, Y., Hughes, J.M., Bayliss, P., Drexler, J.W., 1994. The atomic arrangement of synchysite-(Ce), $\text{CeCa}(\text{CO}_3)_2$. *Can. Mineral.* 32, 865-871.
- Williams-Jones, A.E., Samson, I.M., Olivo, G.R., 2000. The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico. *Econ. Geol.* 95, 327-342.
- Yang, X.M., Yang, X.Y., Zhang, P.S., Le Bas, M.J., 2000. Ba-REE fluorocarbonate minerals from a carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, North China. *Mineral. Petrol.* 70, 221-234.
- Yang, X.M., Yang, X.Y., Zheng, Y.F., Le Bas, M.J., 2003. A rare earth element-rich carbonatite dyke at Bayan Obo, Inner Mongolia, North China. *Mineral. Petrol.* 78, 93-110.
- Zaitsev, A.N., Wall, F., Le Bas, M.J., 1998. REE-Sr-Ba minerals from the Khibina carbonatites, Kola Peninsula, Russia: their mineralogy, paragenesis and evolution. *Mineral. Mag.* 62, 225-250.