

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**SÁVIO ROBERTO MARTINS**

**GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PERFIS DE SOLO DERIVADOS  
DE SIENITO SOB UM GRADIENTE CLIMÁTICO NO ESTADO DE PERNAMBUCO**

**RECIFE**

**2024**

**Sávio Roberto Martins**

Bacharel em Engenharia Agrônômica

**Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo derivados de sienito sob um gradiente climático no estado de Pernambuco**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre/Doutor em Ciência do Solo.

Orientador: Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos

Coorientador: Dra. Cybelle Souza de Oliveira

**Recife  
2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M386g

Martins, Savio

Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo derivados de sienito sob um gradiente climático no estado de Pernambuco / Savio Martins. - 2024.  
108 f. : il.

Orientador: Jean Cheyson Barros dos Santos.

Coorientadora: Cybelle Souza de Oliveira.

Inclui referências e apêndice(s).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2024.

1. Intemperismo. 2. Regolito. 3. Relação clima-solo. 4. Saprolitologia. I. Santos, Jean Cheyson Barros dos, orient. II. Oliveira, Cybelle Souza de, coorient. III. Título

CDD 631.4

---

SÁVIO ROBERTO MARTINS

**Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo derivados de sienito sob um gradiente climático no estado de Pernambuco**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2024

---

Prof. Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos  
Orientador  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Luiz Henrique Vieira Lima  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof. Dr. Fabricio de Araújo Pedron  
Universidade Federal de Santa Maria

*DEDICO*

*A minha mãe, aos meus irmãos, Joice, Juliana, Janaina, Junior, Mario e a minha namorada, Karen, obrigado por todo o amor de você*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha mãe, Lúcia Maria Roberto Martins, mulher guerreira e mãe maravilhosa, que sempre me apoiou em todos os momentos bons e ruins para hoje eu ter a oportunidade de concluir mais uma etapa da minha vida acadêmica. Você na minha vida é o meu pilar e a certeza que nunca estive sozinho nessa vida.

Aos meus irmãos, Joice, Juliana, Janaina, Júnior e Mário por sempre terem acreditado em mim e me derem seu suporte e carinho para nunca desistir e sempre correr atrás dos meus sonhos. Vocês na minha vida são os meus alicerces, minha segurança, meu conforto e a certeza que nunca estive sozinho nessa vida.

Os meus familiares que de alguma forma contribuíram para essa conquista, sempre acreditando e confiando em mim.

A minha namorada, Karen Castro, por ser meu porto seguro e sempre me passar confiança nos momentos difíceis. Agradeço por me apoiar nos dias de estresse e me aturar nos dias mais difíceis.

Ao Professor Dr. Jean Cheyson pela orientação, na realização deste trabalho, pela competência, pela paciência comigo em todas as horas e principalmente por ter me ajudado em todas as vezes que recorri.

A Dra. Cybelle Souza, por todo o auxílio durante todo o trabalho, essa ajuda foi fundamental para conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos João Paulo, Pedro Vilar, William, Ângela, Lázaro, Jesus, Karen e Nino, que dividiram momentos bons e ruins ao longo desse período, pelos conselhos, risadas, por tudo.

Expresso minha gratidão aos colegas da pós-graduação, em especial ao grupo de química e intemperismo, que compartilharam muitos desafios, sempre demonstrando um espírito colaborativo

A todos os professores que tive a satisfação de ser aluno: Brivaldo, Mário Lira, Jean, Giselle, Carol Biondi e Valdomiro.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco por ter dado todo o suporte para a conclusão de mais uma etapa da minha vida, a todos servidores e principalmente os funcionários terceirizados que compõem o quadro da UFRPE.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a minha vida pessoal e profissional.

*"A vida não é a que a gente viveu e sim a que a gente recorda, e como recorda para contá-la."*

Gabriel García Márquez

## **Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo derivados de sienito sob um gradiente climático no estado de Pernambuco**

### **RESUMO**

O entendimento completo da dinâmica do regolito e seus processos depende do estudo integrado do sistema solo-saprolito, que por sua vez é crucial para os elementos terras raras (ETR), que estão envolvidos em reações químicas vitais para a pedosfera. Os ETR compreendem um grupo de 17 elementos químicos, correspondendo a escândio (Sc), ítrio (Y) e os 15 elementos lantanídeos, do lantânio (La) ao lutécio (Lu). Esses elementos são divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRL: La-Sm) e elementos terras raras pesados (ETRP: Eu-Lu). No entanto, o conhecimento sobre a distribuição e o comportamento desses elementos no perfil de solo é limitado, especialmente em regiões tropicais, onde os processos de intemperismo e pedogênese são intensos e variáveis. Desta forma, um gradiente climático pode fornecer informações cruciais sobre a resposta desses elementos a variação climática e sua implicação para o solo e vegetação. Assim, estudos que associam clima e geoquímica de ETR são relevantes para a comunidade científica porque podem servir como indicadores de alterações geoquímicas importantes para o meio ambiente. Visando estudar a geoquímica de ETR no perfil de solo, foram coletadas amostras de 3 perfis de solo (P1 na base, P2 na posição intermediária e P3 no topo), distribuídos em diferentes altitudes e, conseqüentemente, sob um gradiente climático, desde um clima mais seco e quente na base até um clima mais úmido e frio no topo do Maciço de Triunfo. Estas amostras foram preparadas e submetidas a análises para determinação de: 1) argila total, 2) carbono orgânico (COT), 3) elementos maiores ( $Al_2O_3$ , BaO, CaO,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , MgO, MnO,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$  e  $TiO_2$ ), 4) elementos menores (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y), 5) Fe pedogenético (Fed) e 6) formas de ferro ligadas as fases de baixa cristalinidade (Feo). Foram realizados cálculos de índices químicos para medir a intensidade do intemperismo e calcular relações entre os ETR. Além disso, os ETR foram normalizados em relação à "upper continental crust" (UCC). Os conteúdos de argila total, COT e formas de ferro pedogenético foram correlacionados com os conteúdos de ETRL e ETRP nos perfis de solo correspondentes. A relação entre a variação climática e a geoquímica dos perfis foi evidente e influenciou os atributos mensurados nos perfis nas três posições: 1) os teores mais elevados de elementos maiores mais móveis como K foram determinados em P1, devido a menor precipitação pluviométrica nessa posição, 2) os índices de intemperismo indicam intemperismo mais intenso na posição com maior precipitação em P3, 3) a normalização dos ETR indicou o enriquecimento dos ETRL, depleção dos ETRP e anomalia positiva de Eu em P1 e P2, assim como uniformidade em P3, provavelmente devido à maior umidade no topo, 4) o gradiente climático afetou a distribuição das formas de ferro pedogenéticos nos perfis e Feo teve maior conteúdo em P1, sob clima semiárido, assim como Fed teve maior conteúdo em P3 sob clima úmido, 5) o teor de argila variou de P1 até P3, devido ao efeito do clima sobre o intemperismo, 6) a matéria orgânica foi incorporada de formas diferente, dependendo da posição do perfil no gradiente climático, com uma drástica diminuição em profundidade em P1 e moderada nos outros perfis, 7) os ETRL correlacionaram-se bem com o teor de argila, Feo e Fed e 8) os ETRP correlacionaram-se bem com o COT. Os dados apresentados indicam que o gradiente climático molda expressivamente a geoquímica dos perfis de solo derivados de sienito, sendo esse resultado importante para estudos que visam relacionar o clima à geoquímica de ETR em perfis de solo ao redor do mundo.

Palavras-chave: Intemperismo. Regolito. Relação clima-solo, Saprolitologia.



## **Rare earth element geochemistry in regolith derived from syenite under a climatic gradient in the state of Pernambuco**

### **ABSTRACT**

A comprehensive understanding of the dynamics of various elements and processes occurring in the soil profile is only achieved through the joint study of the soil-saprolite system. This is especially true for rare earth elements (REE), whose unique characteristics allow them to participate in chemical processes and reactions essential to the pedosphere. REE comprise a group of 17 chemical elements, corresponding to Sc, Y and the 15 lanthanide elements, from lanthanum to lutetium. These elements are commonly divided into two groups: light rare earth elements (LREE: La-Sm) and heavy rare earth elements (HREE: Eu-Lu). However, knowledge about the distribution and behavior of these elements in the soil profile is limited, especially in tropical regions, where weathering and pedogenesis processes are intense and variable. In this way, a climate gradient can provide crucial information about the response of these elements to climate variation and its implications for soil and vegetation. Thus, studies that associate climate and REE geochemistry are relevant to the scientific community because they can serve as indicators of important geochemical changes to the environment. Aiming to study the geochemistry of REE in the soil profile, samples were collected from 3 soil profiles (P1 at the base, P2 in the intermediate position and P3 at the top), distributed at different altitudes and, consequently, under a climatic gradient, from a climate drier and hotter at the base to a wetter and colder climate at the top of the Triumph Massif. These samples were prepared and subjected to analysis to determine the content of: 1) total clay, 2) organic carbon (TOC), 3) major elements ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BaO, CaO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MgO, MnO,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , K<sub>2</sub>O,  $\text{SiO}_2$ , Na<sub>2</sub>O e  $\text{TiO}_2$ ), 4) minor elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y), 5) pedogenetic Fe (Fed) and 6) forms of iron linked to low crystallinity phases (Feo). Chemical weathering measurement indices were calculated, relationships between REE were calculated, normalization of REE in relation to the “upper continental crust” (UCC) was performed and the content of total clay, TOC and pedogenetic iron forms were correlated with the contents of LREE and HREE in the respective soil profiles. The relationship between climatic variation and the geochemistry of the profiles was evident and influenced the attributes measured in the profiles in the three positions: 1) the highest levels of larger more mobile elements such as K were determined in P1, due to lower rainfall in this position, 2) the weathering indices indicate more intense weathering in the position with the highest precipitation in P3, 3) the normalization of the REE indicated the enrichment of the LREE, depletion of the HREE and positive Eu anomaly in P1 and P2, thus as uniformity in P3, probably due to greater humidity at the top, 4) the climatic gradient affected the distribution of pedogenic iron forms in the profiles and Feo had higher content in P1, under semi-arid climate, just as Fed had higher content in P3 under climate humid, 5) the clay content varied from P1 to P3, due to the effect of climate on weathering, 6) organic matter was incorporated in different ways, depending on the position of the profile in the climatic gradient, with a drastic decrease in depth in P1 and moderate in the other profiles, 7) LREE correlated well with clay content, Feo and Fed and 8) HREE correlated well with TOC. The data indicate that the climate gradient significantly shapes the geochemistry of syenite-derived soil profiles, making this an important result for studies that aim to relate climate to REE geochemistry in soil profiles around the world.

**Keywords:** Climate-soil relationship, Regolith, Saprolithology. Weathering.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Região de estudo no maciço de Triunfo no sertão do estado de Pernambuco.....	29
<b>Figura 2</b> - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 1 .....	38
<b>Figura 3</b> - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 2 .....	38
<b>Figura 4</b> - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 3 .....	39
<b>Figura 5</b> - Teores de elementos terras raras normalizados para o P1 .....	47
<b>Figura 6</b> - Teores de elementos terras raras normalizados para o P2 .....	47
<b>Figura 7</b> - Teores de elementos terras raras normalizados para o P3 .....	48
<b>Figura 8</b> - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 1.....	50
<b>Figura 9</b> - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 2.....	50
<b>Figura 10</b> - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 3.....	51
<b>Figura 11-</b> Correlação entre óxido de ferro de baixa cristalinidade e ETRL em P1, P2 e P3 .	52
<b>Figura 12</b> - Correlação entre óxido de ferro de baixa cristalinidade e os ETRP em P1, P2 e P3 .....	53
<b>Figura 13</b> - Correlação entre óxidos pedogênicos e ETRL P1, P2 e P3.....	54
<b>Figura 14</b> - Correlação entre óxidos de pedogênicos e ETRP em P1, P2 e P3 .....	55
<b>Figura 15</b> - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os ETRL em P1, P2 e P3 ..	56
<b>Figura 16</b> - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os ETRL em P1, P2 e P3 ..	56

<b>Figura 17</b> - Correlação do teor de ETRL com o teor total de argila nos perfis 1, 2 e 3 .....	57
<b>Figura 18</b> - Correlação do teor de ETRP com o teor total de argila nos perfis 1,2 e 3 .....	58
<b>Figura 19</b> - Correlação entre ETRL e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3.....	59
<b>Figura 20</b> - Correlação entre ETRP e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3.....	60
<b>Figura 21</b> - Análise discriminante aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo.....	62
<b>Figura 22</b> - Associação dos principais atributos em relação aos fatores significativos aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo .....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação e morfologia dos perfis estudados (Santos <i>et al.</i> , 2022).....	30
<b>Tabela 2</b> - Análises química e física nos perfis estudados Santos <i>et al.</i> (2022). .....	32
<b>Tabela 3</b> -Análises mineralógicas nos perfis estudados Santos <i>et al.</i> (2022). .....	34
<b>Tabela 4</b> - Teores dos elementos maiores dos perfis estudado .....	41
<b>Tabela 5</b> - Elementos terras raras identificados nos perfis estudados.....	44
<b>Tabela 6</b> - Valores médios das concentrações de $\Sigma$ ETRL, $\Sigma$ ETRP e $\Sigma$ ETRL/ $\Sigma$ ETRP (ppm ) .....	49

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Hipóteses.....	16
1.2 Objetivos.....	16
1.2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	16
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 Perfil de solo .....	17
2.2. Geoquímica de perfis de solo derivados de rochas ígneas .....	18
2.3 Caracterização dos elementos terras raras .....	21
2.4 Elementos terras raras em perfis de solo .....	23
2.5 Influência do clima sobre perfis de solo .....	25
3. METODOLOGIA.....	28
3.1 Localização dos pontos de estudo e amostragem .....	28
3.2 Classificação e descrição morfológica do solo e do saprolito .....	29
3.3 Análises macromorfológicas .....	31
3.4 Análises físicas e químicas .....	32
3.5 Análises mineralógicas .....	33
3.6 Análises geoquímicas .....	34
3.7 Análises estatísticas .....	35
4 RESULTADOS .....	37
4.1 Variação vertical das formas de Ferro pedogênicos .....	37
4.2 Geoquímica dos elementos maiores .....	39
4.3 Geoquímica dos ETR.....	43
4.4 Normalização dos ETR.....	46
4.5 Correlação entre formas de ferro pedogênicos e ETR.....	51

4.6 Correlação entre o conteúdo de argila e os ETR .....	57
4.7 Correlação entre matéria orgânica e ETR.....	58
4.8 PCA aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo .....	61
5 DISCUSSÃO .....	63
5.1 Impacto do intemperismo na geoquímica dos perfis de solo.....	63
5.2 Padrões de enriquecimento e depleção de ETR.....	69
5.3 Relação entre formas de ferro, ETR e o intemperismo .....	74
5.4 Influência da argila nos teores de ETR .....	78
5.5 Influência do carbono orgânico nos teores de ETR.....	81
6. CONCLUSÃO .....	85
7. REFERÊNCIAS .....	86
APÊNDICE A- Considerações sobre a classificação e descrição morfológica.....	104
APÊNDICE B- Considerações sobre a análise macromorfológica .....	107

## 1 INTRODUÇÃO

A compreensão abrangente da dinâmica dos elementos e processos que ocorrem durante o intemperismo é fundamental para avançar o conhecimento geoquímico em perfis de solo. Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de elementos químicos que têm aplicações estratégicas em diversas áreas, como energia, tecnologia, medicina e militar. No entanto, o conhecimento sobre a distribuição e o comportamento desses elementos no solo é limitado, especialmente em regiões tropicais, onde os processos de intemperismo e pedogênese são intensos e variáveis. Desta forma, associar o clima à geoquímica de ETR pode fornecer informações cruciais sobre como esses elementos respondem a variações ambientais. As condições climáticas refletem diretamente na mobilidade dos ETR no solo, contribuindo para a compreensão de processos geoquímicos e suas implicações ambientais. Assim, o estudo da relação clima-geoquímica de perfis de solo são importantes para a comunidade científica, onde os ETR podem servir como indicadores do efeito do clima sobre perfis de solo.

O perfil de solo é uma representação vertical bidimensional do regolito, composta por horizontes distintos, cada um caracterizando uma seção horizontal específicas da superfície do solo até o contato com a rocha, englobando todo o material intemperizado. O perfil de solo pode ter diferentes espessuras, desde alguns centímetros até dezenas de metros, sendo constituído principalmente pelo saprolito e pelo solo.

Existem várias definições para o solo, dependendo dos objetivos das diferentes áreas que o estudam. Na ciência do solo, ele é considerado um sistema trifásico, que pode se originar da ação do intemperismo sobre o material de origem, sob a influência da topografia, do relevo, do clima e do tempo, ou pode se formar de forma antropogênica, dando suporte a manutenção de atividade biológica e podendo estar submerso até 2 m de profundidade em uma coluna de água. Em adição, o saprolito é o produto não transportado da intemperização das rochas que preserva resquícios de sua estrutura, textura e volume. A ação incipiente do intemperismo sobre a rocha originária resulta na formação do saprolito na região mais profunda do perfil do solo.

O intemperismo é resultado da interação de diversos fatores que atuam de forma conjunta, com diferentes níveis de intensidade, tendo o clima um papel fundamental na sua intensidade, com cada perfil de solo apresentando características próprias das zonas climáticas onde se formam. O clima afeta os processos de formação dos solos por meio da temperatura e precipitação. Sendo assim, para avaliar a influência do clima na formação dos solos, uma forma eficaz é o estudo de “topoclimossequências”, que são séries de perfis que mudam de altitude e,

por consequência, de condições climáticas. A distribuição de certos elementos no perfil de solo é influenciada pelas condições climáticas do local, desta forma, um gradiente climático pode contribuir para a compreensão do efeito do intemperismo da rocha para a geoquímica de perfis de solo.

A geoquímica de perfis de solo é fundamental para compreender a abundância, distribuição e comportamento dos elementos na pedosfera, desempenhando um papel crucial na compreensão da dinâmica de elementos químicos no meio ambiente circundante. Para uma compreensão completa dos processos que ocorrem no perfil de solo, é necessário o conhecimento da sua rocha originária. As rochas ígneas, formadas pelo resfriamento do magma, sendo fonte de vários elementos que vão estar no solo e no saprolito. Entre esses elementos, no âmbito dos estudos geoquímicos, destacam-se os ETR que possuem características singulares e relevantes.

Os ETR compreendem um grupo de 17 elementos químicos, correspondendo ao escândio (Sc), ítrio (Y) e os 15 elementos lantanídeos (Lantânio ao Lutécio). Os ETR podem ser liberados ao solo pelo intemperismo de mais de 270 minerais. Nesse ambiente, eles interagem com os constituintes do perfil do solo, podendo competir por sítios de adsorção, serem adsorvidos na estrutura de óxidos ou podem ser translocados ao longo de perfis derivados de rochas ígneas.

Entre as rochas ígneas, o sienito se diferencia das outras por ter uma composição mais equilibrada, com mais elementos máficos e menos elementos félsicos do que a maior parte dos granitos. Seus principais constituintes são feldspatos, anfibólios, clinopiroxênios e biotita. Por isso, a alteração do sienito origina um tipo de solo que tem algumas propriedades distintas, como alta concentração de alumínio e moderada capacidade de troca catiônica. Os elementos que podem estar nesse solo são: alumínio, cálcio, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio e titânio, fósforo e silício. Os perfis de solo derivados de sienito têm grande relevância no estado de Pernambuco, principalmente no maciço de Triunfo.

A região é caracterizada por brejos de altitude, que são ilhas de floresta úmida em meio à região semiárida, tendo uma condição climática bastante atípica, favorecida pela ocorrência de chuvas orográficas. Essa área é um cenário natural ideal para estudos sobre a geoquímica de elementos terras raras que estão presentes em perfis de solo sob diferentes climas.



## **1.1 Hipóteses**

A distribuição de ETR e a sua relação com atributos químicos, físicos e mineralógicos de perfis de solos derivados de sienito distribuídos em uma topossequência no maciço de Triunfo é influenciada pela variação climática ocorrente com a elevação da altitude.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 *Objetivo geral***

Avaliar a influência do clima sobre a distribuição de ETR e a sua relação com atributos de perfis de solo derivados de sienito ao longo de uma topossequência e de um gradiente climático no maciço de Triunfo - PE.

### **1.2.2 *Objetivos Específicos***

1. Estudar a geoquímica associada aos ETR nesses perfis de solo incluindo possíveis anomalias e associações com o grau de intemperização.
2. Avaliar a distribuição de ETR ao longo dos perfis de solo e sua relação com o conteúdo de argila total, COT e formas de ferro pedogenéticos no solo e no saprolito.
3. Avaliar o uso da geoquímica dos perfis de solo como possíveis indicadores dos níveis de intemperismo em regolitos derivados de sienito.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Perfil de solo

O perfil de solo é uma seção vertical bidimensional do regolito constituída de camadas e/ou horizontes. Um horizonte constitui seções horizontais distintas do perfil de solo. O horizonte ocorre aproximadamente paralelo à superfície do solo e tem propriedades e características diferentes das seções horizontais adjacentes. O perfil de solo se estende desde a superfície do solo até a rocha que foi seu material de origem, ou podem ser alóctones, quando são transportados e depositados em locais diferentes de sua origem geológica (OLLIER, 1991). O perfil do solo pode variar desde pouco centímetros até atingir dezenas de metros de espessura e inclui todo o material intemperizado acima das rochas, possuindo dois componentes principais, o saprolito e o solo (BLUM *et al.*, 2017).

O solo possui diversas definições que variam de acordo com os propósitos das distintas áreas em que é objeto de estudo. Para a ciência do solo, ele é definido como um sistema trifásico, cuja formação pode resultar da ação do intemperismo sobre o material de origem, influenciado pela topografia e pelo tempo ou pode se formar de maneira antropogênica, quando as plantas se desenvolvem no ambiente (HARTEMINK, 2016). Em adição, o saprolito é definido por Buol (1994), como o material não transportado que não apresenta alteração significativa em seu volume em comparação com a rocha originária, embora possa sofrer alguma perda de massa.

O saprolito se desenvolve abaixo do solo como resultado do intemperismo inicial da rocha originária. As condições que favorecem a formação de perfis de solo são diversas, 1) incluindo um relevo que minimize a erosão e possibilite a lixiviação dos produtos da alteração química. 2) A passagem de longos períodos de estabilidade tectônica, pois a atividade tectônica e as mudanças climáticas podem provocar a erosão do regolito formado, incluindo os estratos saprolíticos. 3) À predominância, ao longo de extensos períodos geológicos, de um clima tropical úmido e temperado, com temperaturas elevadas e abundância de chuva (BUTT *et al.*, 1997).

O perfil do solo é uma base de suporte importante para a nutrição vegetal e a sua região mais profunda vem despertando a curiosidade da comunidade científica pela considerável influência sobre processos essenciais para os ecossistemas (GAILLARDET *et al.*, 2018). O saprolito nas regiões mais profundas do perfil do solo tem importância, na ecologia vegetal, recarga de água subterrânea, qualidade da água, controle de poluentes e contaminação da água percolada por meio da capacidade de troca de cátions e ânions, mineração artesanal ou de

pequena escala, disposição de resíduos vegetais e sumidouro de CO<sub>2</sub> (JUILLERET; DONDEYNE; HISSLER, 2018; LEWIS *et al.*, 2020, SANTOS *et al.*, 2022).

Apesar das vastas evidências sobre a relevância do saprolito para a pedologia, estudos sobre o tema são relativamente escassos se comparados com os existentes sobre solos e os sedimentos (SANTOS *et al.*, 2022). Entre os anos 1990-2020, apenas 1.491 artigos científicos foram publicados em todo o mundo com o termo “saprolito” ou palavras-chave relacionadas, sendo 40,37 % destes foram publicados nos últimos 7 anos do estudo, evidenciando uma tendência de aumento de trabalhos sobre o tema (SILVA *et al.*, 2022).

Salama *et al.* (2016), mostraram que o solo e o saprolito refletem as características geoquímicas do embasamento rochoso e podem ser usados para explorar os recursos minerais, em pesquisa no sul e sudeste da Austrália. Já, Zhang *et al.* (2021), estudaram o conjunto solo-saprolito como sumidouro de carbono silicatado (SCS). Esses pesquisadores realizaram modelagens do consumo de CO<sub>2</sub> pelo SCS em escala global de 1996 a 2017, chegando à conclusão de que Brasil, Colômbia e Índia foram os países líderes em absorção de CO<sub>2</sub> por meio do SCS. Finalmente, Santos *et al.* (2018; 2022; 2022), contribuíram com os seus resultados para o avanço dos estudos da totalidade do perfil do solo, integrando as propriedades do solo e do saprolito, desta forma, impulsionando o progresso nos estudos de saprolitologia e pedologia.

Além dos teores significativos de nutrientes no regolito, este material pode ser um valioso recurso na mineração, contendo altos teores de minérios e podendo ser uma fonte de elementos terras raras (ETR). Regolitos com reduzida taxa de intemperismo e poucos processos pedogenéticos favorecem a manutenção de ETR em sua composição (SILVA *et al.*, 2017), o que torna a geoquímica de perfis de solo uma fonte de importantes pesquisas para a compreensão desse agrupamento químico.

## **2.2. Geoquímica de perfis de solo derivados de rochas ígneas**

A geoquímica proporciona uma compreensão abrangente da abundância, distribuição e comportamento dos elementos químicos na maioria dos processos geológicos e pedológicos que moldaram nosso planeta. Esse conhecimento possibilita uma classificação e uma compreensão cada vez mais refinada da origem e dinâmica de sistemas e ciclos geológicos e pedológicos. O conhecimento desses ciclos oferece a oportunidade de compreender os fenômenos e otimizar a gestão dos recursos naturais do planeta. Enquanto a litogeoquímica se ocupa das rochas, a geoquímica de superfície estuda os solos. A análise da organização dos perfis do solo e da intemperização revela a trajetória da evolução e as relações genéticas e

históricas entre seus constituintes minerais, assim como os processos geoquímicos podem ser visualizados no desfecho (NAHON, 2003; KENTSA *et al.*, 2023).

As rochas ígneas constituem um dos três principais tipos de rochas, juntamente com as rochas sedimentares e metamórficas. Sua formação resulta da consolidação causada pelo resfriamento do magma totalmente ou parcialmente derretido. Essas rochas podem se formar abaixo da superfície como rochas intrusivas (plutônicas) ou próximas à superfície, sendo denominadas rochas extrusivas (vulcânicas) (PHILPOTTS *et al.*, 2019). As rochas ígneas e metamórficas compõem aproximadamente 90-95 % dos 16 quilômetros superiores (9,9 milhas) da crosta terrestre em termos de volume. Cerca de 15 % da superfície terrestre atual é formada por rochas ígneas. Vale notar que a maior parte da crosta oceânica da Terra é constituída por rochas ígneas (PROTHERO *et al.*, 1996).

A composição química de rochas ígneas oferece informações para processos cruciais em escala global, abrangendo desde os mecanismos e o momento da diferenciação planetária até a produção e destruição da litosfera, além das interações entre estilos magmáticos, composição e ambiente tectônico de placas (BATAILLE *et al.*, 2017). Nos EUA, Washington (1917) publicou o primeiro extenso compêndio de análises dos elementos principais de rochas ígneas ao redor do mundo. Ao utilizar 5.159 amostras, o compêndio evidenciou que a maioria das rochas ígneas consiste em misturas de apenas 10 elementos principais (O, Si, Al, Mg, Fe, Ca, Ti, Na, K, P), além de quantidades menores (geralmente <1%) de Mn e H<sub>2</sub>O. Quando elevadas à superfície terrestre, as rochas ígneas tornam-se instáveis; assim, o regolito é como uma fase de transição que se forma quando as rochas ígneas passam por alterações para alcançar estados químicos mais estáveis (BOHN *et al.*, 1985).

As composições químicas de rochas ígneas e dos respectivos perfis de solo geralmente são relatadas como porcentagem em peso (%) de cada elemento sob a forma de óxido. Desses elementos, os quatro principais propensos à intemperização (MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) desempenham um papel crucial na formulação primária de modelos para interpretar o processo de intemperização de rochas e a consequente formação de solos e saprolitos (Saputro *et al.*, 2022). Isso porque o conhecimento sobre material de origem fornece informações sobre os atributos físicos, químicos e mineralógicos do regolito.

Um estudo da análise da geoquímica de perfis de solo derivados de rochas ígneas, Silva *et al.* (2018), no nordeste do Brasil, mostraram que a integração de uma caracterização mineralógica, juntamente com suas análises químicas e físicas, pode ser uma abordagem importante para compreender o processo de intemperismo de granitos em um gradiente climático. Em estudo visando determinar ETR em solos derivados de diferentes materiais de

origem e em condições climáticas que variam de úmidas a semiáridas, além de avaliar a influência de elementos maiores e propriedades do solo na geoquímica de ETR, Silva *et al.* (2018), demonstraram que o material de origem foi o principal fator que mais afetou a geoquímica dos ETR. Independentemente das condições climáticas, os teores de ETR nos solos variaram de acordo com as diferentes unidades geológicas, diminuindo na seguinte ordem: rochas ígneas > calcárias > metamórficas > sedimentos clásticos. Por último, combinando a saprolitologia e a pedologia para investigar a intemperização de regolitos derivados de rochas cristalinas, Santos *et al.* (2022), usaram a geoquímica dos perfis para determinar a evolução do intemperismo, em perfis derivados de sienito ao longo de uma climosequência.

Ao longo dos anos, trabalhos realizados em diferentes regiões em todo o mundo relataram que os teores de ETR em rochas ígneas intemperizadas em concentrações de valor econômico, ou seja, enriquecimento de determinados ETR em uma rocha devido aos processos de intemperismo. Por exemplo, teores economicamente significativos de ETR em rochas intemperizadas foram relatados em Marrocos (BUCCIONE *et al.*, 2021) e nas Ilhas Canárias (MENÉNDEZ *et al.*, 2021). De aproximadamente 50 projetos avançados de exploração de ETR atualmente em andamento fora da China, 20 têm como alvo rochas ígneas ou seus produtos de intemperismo (CHAKHMOURADIAN *et al.*, 2012). Essas estatísticas evidenciam a relevância dos depósitos ígneos para a economia dos ETR. De fato, entre as décadas de 1960 e 1995, esses depósitos responderam por mais de 50% da produção global de ETR (CHAKHMOURADIAN *et al.*, 2012).

Entre as rochas ígneas, o sienito se destaca por sua composição intermediária, contendo maiores proporções de componentes máficos e menores quantidades de material félsico do que a maioria dos granitos. É composto principalmente por feldspatos (microclina, ortoclase e plagioclásio), anfibólios (geralmente hornblenda), clinopiroxênios (augita, egrina), e biotita. O sienito é uma rocha com altas proporções de elementos alcalinos (K, Na, Ca), e possui um caráter metaluminoso, e enriquecimento nos elementos K, Mg, Fe, Ti, Ba e ETR (CARVALHO *et al.*, 2010).

Diversos estudos avaliam a relação do sienito com teores de ETR, como Paye (2014), que comparou os teores e a distribuição dos ETR em solos derivados de diferentes tipos de rochas, como basalto, migmatito, rochas ultramáficas e carbonatito, e observaram que os solos derivados de sienito apresentam teores intermediários de ETR. Um estudo realizado por Lima *et al.* (2010), mostrou que os solos derivados de sienito apresentam um enriquecimento em ETRL em relação aos ETRP, e que as plantas que crescem nesses solos refletem o padrão da rocha. Em estudo realizado na China, Zhou *et al.* (2023), analisou os teores de ETR em sienitos

alcalinos e nefelina sienitos de diferentes regiões, e encontrou que os sienitos alcalinos apresentam maiores teores de ETRP do que os nefelina sienitos, e que os teores de ETR variam de acordo com a composição mineralógica e a origem tectônica das rochas.

### 2.3 Caracterização dos elementos terras raras

A união internacional de química pura e aplicada (IUPAC) definiu os elementos terras raras como um grupo de dezessete elementos metálicos quimicamente semelhantes, que compreendem os quinze elementos da série dos lantanídeos, lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), com o acréscimo de ítrio ( $^{39}\text{Y}$ ) e escândio ( $^{21}\text{Sc}$ ). Os dois últimos elementos são classificados como terras raras devido às suas propriedades físicas e químicas semelhantes aos lantanídeos e são comumente associados a esses elementos em muitos depósitos minerais. Quimicamente, o ítrio se assemelha mais aos metais lantanídeos do que o seu vizinho escândio na tabela periódica (JAIRETH *et al.*, 2014).

Embora o grupo seja chamado de “terras raras”, a abundância de muitos desses elementos não são raras em comparação com outros elementos. Por exemplo, o Ce, La, Y e Nd são mais abundantes em rochas ígneas na crosta terrestre em comparação com chumbo, cobalto, estanho, molibdênio, prata e tungstênio (HENDERSON, 1984). O cério é o mais abundante dos ETRs encontrados naturalmente (CHRISTIE *et al.*, 1998). Os Tm e Lu são considerados os ETRs menos abundantes na crosta terrestre, apresentando teores médios de 0,5 e 0,8 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. No entanto, esses valores indicam que Tm e Lu são mais abundantes na crosta terrestre em comparação com alguns elementos metálicos como prata (0,07 mg kg<sup>-1</sup>), bismuto (0,008 mg kg<sup>-1</sup>), cádmio (0,1 mg kg<sup>-1</sup>) e selênio (0,05 mg kg<sup>-1</sup>) (KABATA-PENDIAS, 2011). O Pm é singular por não gerar isótopos estáveis. Estima-se que sua ocorrência na crosta terrestre seja de aproximadamente 600 gramas. A ausência de isótopos estáveis implica que o Pm passa por processos de decaimento radioativo ao longo do tempo (MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2015).

Os elementos terras raras são frequentemente categorizados em dois subgrupos, como ETRL e ETRP. Os elementos do  $^{57}\text{La}$  ao  $^{62}\text{Sm}$  são considerados ETRL, enquanto os elementos do  $^{63}\text{Eu}$  ao  $^{71}\text{Lu}$ , incluindo o Y, são categorizados como ETRP (DUSHYANTHA *et al.*, 2020). Os ETRP são mais utilizados, devido ao crescente desenvolvimento de tecnologias de energia

limpa, embora apresentem uma ocorrência relativamente reduzida na crosta terrestre, e essa abundância diminui à medida que o número atômico aumenta (XIAO *et al.*, 2015).

Os ETR com números atômicos pares, como Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb, são mais prevalentes em comparação com os ETR que possuem números atômicos ímpares, tais como La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu. Isso está em conformidade com a regra de Oddo-Harkins, na qual o aumento da massa atômica está associado à diminuição nas concentrações de ETR (RAMOS *et al.*, 2016).

A semelhança nas propriedades químicas e físicas dos ETR, especialmente os lantanídeos, resulta diretamente da configuração eletrônica desses elementos, conforme discutido por Moeller (1975). No estado fundamental, os ETR compartilham a configuração eletrônica  $6s^2$ , com exceção de Sc e Y, e apresentam uma ocupação variável no nível 4f, exceto o La. No entanto, quando se trata dos íons trivalentes, essa semelhança desaparece, observando-se um preenchimento progressivo do subnível  $4f^n$  (onde n varia de 1 a 14), do La para Lu, conforme descrito por Martins e Isolani (2005). A maioria dos lantanídeos, com exceção de Yb e Lu, possui a camada 4f incompleta. Notavelmente, Sc e Y são exceções, não derivando sua configuração do gás nobre xenônio (Xe), ao contrário dos outros ETR, que seguem a configuração base do Xe, seguida pelo preenchimento sequencial da camada 4f.

A maior parte da produção global de ETR atualmente provém de quatro países: China, responsável por cerca de 60% da produção global, seguida pelos Estados Unidos, com quase 16%, e depois por Myanmar e Austrália, com aproximadamente 9% e 8%, respectivamente (ABAKA-WOOD *et al.*, 2022).

Nos dias atuais, a sociedade tem dependido significativamente de grandes quantidades de ETR devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, tais como alta estabilidade térmica, alta condutividade elétrica, forte magnetismo e alto brilho. Além disso, devido às suas propriedades ópticas, mais especificamente a fluorescência, eles podem emitir luz na faixa visível do espectro. Por esse motivo, as terras raras são utilizadas como fósforos de alta eficiência em lâmpadas fluorescentes compactas (CFLs) e lâmpadas de diodo emissor de luz (LEDs) (MACHACEK *et al.*, 2015).

As terras raras também são consideradas elementos estratégicos devido às suas avançadas aplicações militares. Ímãs permanentes, como samário-cobalto (SmCo) e neodímio-ferro-boro (NdFeB), são amplamente utilizados em muitas aplicações militares, tais como bombas inteligentes, munições de ataque direto conjunto, atuadores conjuntos para aeronaves e aeronaves não tripuladas (DUSHYANTHA *et al.*, 2020). Os ímãs de SmCo são capazes de manter uma alta força magnética mesmo em temperaturas elevadas. Já os ímãs de NdFeB

exibem a maior força magnética, são utilizados em pequenas quantidades para produzir ímãs mais leves em sistemas de armas militares (HUMPHRIES, 2010; GRASSO, 2013).

Os ETR são utilizados como traçadores em estudos geoquímicos, desempenhando um papel crucial na compreensão de processos pedogênicos, fertilizantes agrícolas (RAMOS *et al.*, 2016), processos hidrotermais e diagênese. Além disso, os ETR também são empregados na formação de diversos materiais (LAVEUF; CORNU, 2006). Essa versatilidade dos elementos de terras raras os torna valiosos para a investigação científica em várias áreas, contribuindo para o avanço do conhecimento em geologia, geoquímica e outras áreas relacionadas, como a ciência do solo.

#### **2.4 Elementos terras raras em perfis de solo**

Os ETR são encontrados naturalmente em perfis de solo em quantidades variáveis, dependendo do material de origem, da região de ocorrência e das propriedades do solo, como grau de intemperismo, mineralogia da argila, pH e teor de matéria orgânica (MIHAJLOVIC *et al.*, 2019). A concentração média de terras raras no solo é de 165 mg/kg<sup>-1</sup>, apresentando uma variação de 16 a 700 mg/kg<sup>-1</sup> de ETR, sendo o material de origem a sua principal fonte no solo, e perfis de solo derivados de rochas ígneas ácidas e básicas apresentam enriquecimento em ETR, com valores entre 174 e 219 mg/kg<sup>-1</sup>, respectivamente (LAVEUF; CORNU, 2009).

Os ETR são abundantes na crosta terrestre, geralmente mineralizados com bastnasita, monazita, florencita, xenótimo e argilas de adsorção iônica (ABAKA-WOOD *et al.*, 2022). A estrutura química da monazita e xenotima (principais fosfatos portadores de ETR) mostra que a monazita incorpora preferencialmente ETR do lantânio ao gadolínio, enquanto a xenotima tende a incorporar ETR do térbio ao lutécio (NI *et al.*, 1995). Depósitos de adsorção iônica localizados nos regolitos, formados pela intemperização subtropical de rochas ígneas, são a principal fonte mundial de ETRP (BORST *et al.*, 2020), sendo os óxidos sua principal origem. Já os ETRL, tem principalmente sua origem ligada em fosfatos e carbonatos.

A matéria orgânica influencia positivamente a concentração de ETR (ZHOU *et al.*, 2020), pois a natureza química de alguns grupos funcionais da MOS permite que eles complexem com íons de ETR (WU *et al.*, 2001). Adicionalmente, a MOS demonstra maior afinidade com ETR pesados em detrimento dos leves, Santos *et al.* (2019) observaram uma marcada afinidade da matéria orgânica pelos ETRP, o que resultou em um aumento significativo, duplicando a concentração desses elementos, bem como no valor do indicador de fracionamento de ETR (razão La/Yb). Desta forma, solos com uma elevada relação



ETRL/ETRP podem surgir devido à absorção preferencial de ETRP pela matéria orgânica. (ZHANG *et al.*, 2021).

As argilas possuem a capacidade de adsorver cátions,(LAVEUF; CORNU, 2009), isso implica que sua capacidade de regular o fracionamento dos ETR, assim como a criação ou alteração de anomalias, conferindo aos ETR utilidade como indicadores em processos nos quais as argilas têm uma função central (BORST *et al.*, 2020; ANDRADE *et al.*, 2022). Os ETR Leves têm uma afinidade notável por partículas de argila iluviais, resultantes da co-deposição, migradas juntamente com os ETRL no subsolo, estando estas sujeitas a intensa iluviação (MIHAJLOVIC *et al.*, 2019, SANTOS *et al.*, 2019; ANDRADE *et al.*, 2022).

Nos óxido, os ETR não substituem o ferro e o manganês na estrutura mineral, ao invés disso, eles são comumente adsorvidos, sendo essa adsorção frequentemente influenciada ponto de carga zero (PCZ) do mineral. Os óxidos de manganês exibem uma maior capacidade de adsorção com uma cinética mais rápida em comparação com os óxidos de ferro (LAVEUF; CORNU, 2009). Conseqüentemente, os elementos terras raras são mais abundantes nos óxidos amorfos do que nos minerais cristalinos (LAVEUF; CORNU, 2009). Desta forma, por volta de 27 % dos ETR no solo estão associados a minerais amorfos e cristalinos, enquanto 8 % estão adsorvidos. Além disso, já foram identificadas correlações significativas entre os teores de ETR, ferro (Fe), alumínio (Al) e manganês (Mn) no solo, evidenciando que os ETR eram controlados principalmente por oxihidróxidos de Fe, Al e Mn (CHANG *et al.*, 2016).

Os ETRP são mais facilmente complexados e lixiviados do que os ETRL. Os ETRL têm menor mobilidade no perfil do solo, são mais solúveis e são comumente encontrados como espécies livres, podendo ser lixiviados em solos com pH mais ácido. Esse fenômeno ocorre principalmente em solos onde o grau de intemperização é maior e há predominância de intemperismo químico (MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

Durante a intemperização, os ETR são fracionados e redistribuídos no saprolito. Os fosfatos de terras raras formados no processo são fortemente enriquecidos em ETRL. Altas concentrações de Ce foram encontradas durante a intemperização do sienito, este elemento foi depositado como cerianita (CeO<sub>2</sub>), devido a mudanças no pH e potencial de oxirredução, enquanto outras terras raras leves migraram para a base do perfil durante a intemperização (BRAUN *et al.*, 1990).

Estudos avaliando o intemperismo de rochas ígneas, mostram que durante o processo de intemperização, minerais acessórios comuns que contêm terras raras, como allanita e apatita são destruídos nas primeiras etapas da intemperização, resultando na liberação da maioria das

terras raras. A liberação das terras raras a partir dos minerais depende da metamictização deles, que, por sua vez, depende de seus teores de urânio e tório e sua idade (BRAUN *et al.*, 1990).

Na agricultura, ETR têm sido usados em fertilizantes em formas solúveis e em baixas concentrações na China desde 1972 (BAISHENG, 1985; DUSHYANTHA *et al.*, 2020). As culturas absorvem íons de ETR solúveis, assim como outros cátions, e os acumulam nos tecidos das plantas. Essa acumulação de terras raras causa efeitos agronômicos positivos, como melhorias na qualidade e no rendimento de diversos tipos de culturas (BUCKINGHAM *et al.*, 1999; PANG *et al.*, 2002). Embora os elementos terras raras aplicados possam entrar no corpo humano, acredita-se que a concentração de ETR seja baixa (ou seja, de 12 a 120 mg por dia) e, portanto, ainda não foram relatados efeitos adversos (BAISHENG, 1985; RAMOS *et al.*, 2016).

Apesar de sua relevância, o comportamento dos ETR no regolito, sua principal fonte, permanece pouco compreendido e estudos sobre o comportamento dos ETR em diferentes ambientes pedológicos são necessários para quantificar as diferentes interações geoquímicas dos ETR (LAVEUF *et al.*, 2012). A intemperização mineral é a principal fonte de ETR no solo. Assim, uma caracterização detalhada de todos os minerais contendo ETR é crucial para compreender a geoquímica dos ETR nos solos (LAVEUF; CORNU, 2009). Desta forma, é essencial entender os fatores que controlam o intemperismo, entre eles o clima, um fator que influencia a intemperização mineral e, conseqüentemente, a liberação e a mobilização dos ETR no solo.

## **2.5 Influência do clima sobre perfis de solo**

O processo evolutivo do solo reflete a influência combinada de vários fatores de formação, agindo de maneira colaborativa, com diferentes graus de predominância, o clima, o material de origem, o relevo, os organismos e o tempo determinam as distintas características pedológicas dos solos (WANG *et al.*, 2017). O clima desempenha um papel predominante na formação do regolito, e esses perfis exibem características distintivas das zonas climáticas em que se desenvolvem (CERTINI; SCALENGHE, 2023).

O clima, por meio da temperatura e umidade, regula as reações biogeoquímicas no solo e, desta forma, sua taxa de pedogênese (HOPMANS; HORTON, 2022). A presença de umidade é crucial para desencadear as principais reações químicas de intemperismo. Para desempenhar um papel efetivo na formação do solo, a água precisa penetrar no regolito. Na medida que a água penetra mais profundamente, aumenta a extensão do intemperismo e do desenvolvimento do perfil de solo em profundidade (DUPRÉ *et al.*, 2023).

A influência da temperatura no processo de intemperismo é o aspecto climático mais previsível mediante metodologias científicas. As taxas de grande parte das reações químicas, como a hidrólise de rochas ígneas, aumentam de maneira exponencial de acordo com a elevação da temperatura, conforme estudo por Gislason *et al.* (2009), observou-se um incremento no intemperismo, variando de 6 % a 16 % para cada grau adicional de temperatura ao longo dos 44 anos do estudo. Esse aumento apresentou uma correlação positiva com os fluxos de intemperismo químico, os quais registraram um acréscimo de 4 % a 14 % para cada grau de elevação na temperatura.

A elevação na precipitação impulsiona a entrada de água no perfil de solo e o umedecimento das superfícies minerais, promovendo o aumento do processo de intemperismo. Adicionalmente, o aumento do fluxo de água intensifica as taxas pelas quais reagentes, como o CO<sub>2</sub> dissolvido e ácidos orgânicos, são transportados pelo sistema. Desta forma, quando o acréscimo na precipitação resulta em uma maior taxa de infiltração, as concentrações de solutos nas águas porosas no perfil de solo são diluídas, reduzindo assim a saturação termodinâmica (OLIVA *et al.*, 2003; WHITE; BUSS, 2014).

Assim, o clima desempenha um papel fundamental na formação de perfis de solo, mas, por sua vez, o regolito tem impacto no clima. As atuais mudanças climáticas estão diretamente ligadas aos solos, especialmente devido às quantidades desproporcionais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e outros gases de efeito estufa que podem ser liberadas excessivamente devido a alterações no uso da terra ou manejo inadequado (JANZEN, 2004). Por outro lado, foi comprovado que um manejo cuidadoso do solo é uma das soluções para capturar carbono (C) e, potencialmente, mitigar a mudança climática (BOSSIO *et al.*, 2020).

A discussão sobre a relevância do clima em relação a outros fatores de formação, especialmente topografia e tempo, permanece como tema de estudos. Exemplos de resultados discrepantes ao comparar as taxas de intemperismo em bacias de pequena escala são apresentados em Egli *et al.* (2004) Derry (2009), e Gislason *et al.* (2009), destacando o clima como fator preponderante, enquanto Chen, *et al.* (2021) concluíram que topografia e erosão física desempenharam papéis dominantes.

Uma forma eficaz de analisar o impacto do clima na formação dos perfis de solo durante o intemperismo, é o estudo de climosequências, que são conjuntos de perfis que variam em altitude e, conseqüentemente, em condições climáticas. Esses solos têm origens geológicas parecidas e se desenvolveram em ambientes topográficos diferentes (EGLI *et al.*, 2004). Cada perfil em uma climosequência representa um estágio diferente do intemperismo ao longo da

altitude, possibilitando a avaliação de fatores essenciais na zona de transição e nas taxas de intemperismo em escalas de tempo históricas e atuais.

Vários estudos ao longo de gradientes climáticos têm aprimorado nossa compreensão do controle climático na formação de perfis de solos. Em trabalho buscando avaliar a geoquímicas de ETR no solos e analisar as relações entre os ETR e fatores climáticos, Cao *et al.* 2022, destacaram a importância de fatores climático para as propriedades do solo, como os teores de carbono orgânico e argila no ciclo de elementos, trazendo implicações para o desenvolvimento sustentável e serviços ecossistêmicos. Em pesquisa para quantificar a pedogênese de perfis de solo ao longo de uma climosequência nas Montanhas Ta-pa, oeste da China, Hu *et al.* 2021, indicou que, sob condições climáticas de montanha subtropical, a illita foi transformada em illita-esmectita, e para vermiculita, com aumento das condições climáticas. Assim, as condições climáticas foram os principais fatores de controle que determinaram o intemperismo de minerais argilosos neste estudo.

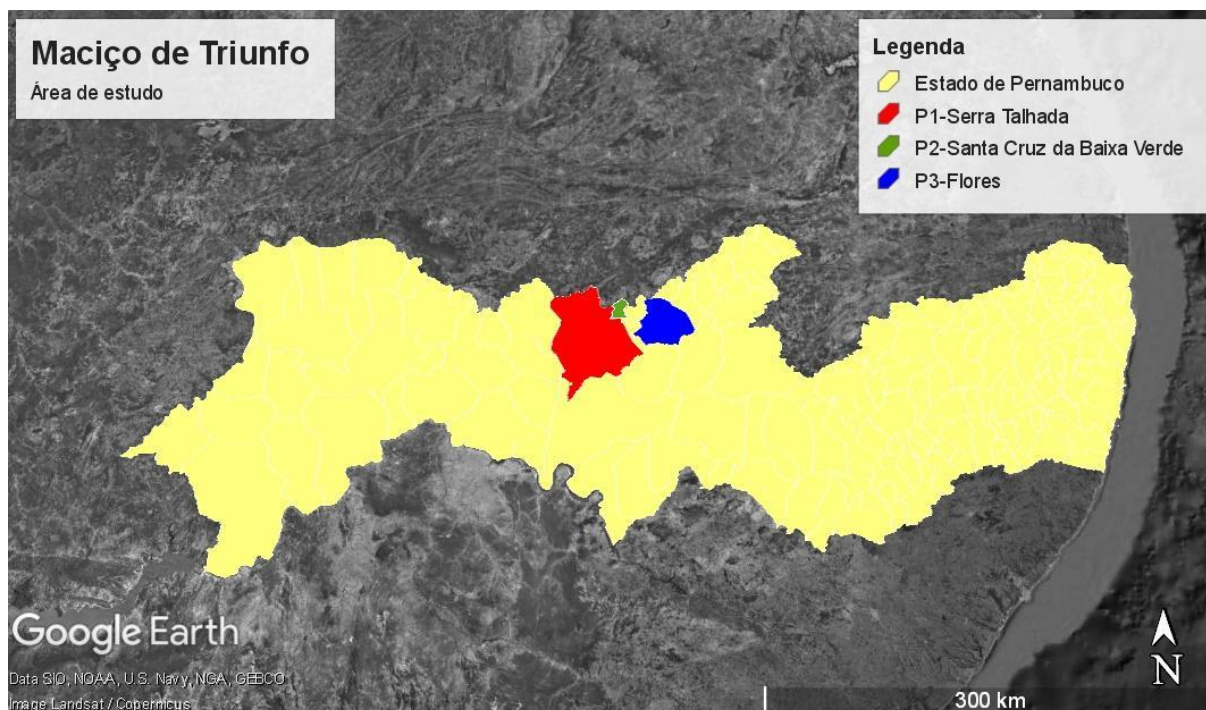
### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Localização dos pontos de estudo e amostragem

O maciço de Triunfo é uma formação geológica que se eleva sobre o sertão de Pernambuco, na região do Vale do Pajeú. Ele faz parte do domínio da Serra da Borborema, que se estende por vários estados do Nordeste. A região tem uma altitude média de 1000 metros acima do nível do mar, o que confere à região um clima mais ameno e úmido do que o restante do sertão. É formado por rochas ígneas, principalmente sienito (SANTOS *et al.*, 2022). O maciço de Triunfo também apresenta uma variação climática significativa, que influencia na formação e na evolução dos solos. Na área mais elevada, onde se localiza a cidade de Triunfo, o clima é mais úmido e ameno, favorecido pela ocorrência de chuvas orográficas. Nessa área, a vegetação predominante é a mata atlântica, que contribui para a conservação dos solos. Nas áreas mais baixas do maciço, onde se localizam as cidades de Serra Talhada e Santa Cruz da Baixa Verde, o clima é mais seco e quente, típico do sertão. Nessa área, a vegetação predominante é a caatinga, que apresenta menor cobertura vegetal e maior susceptibilidade à erosão (SOUZA *et al.*, 2010). Portanto, o maciço de Triunfo é uma ilha de umidade tanto do ponto de vista climático quanto do ponto de vista ecológico.

Os perfis de solo estudados estão distribuídos em diferentes altitudes e consequentemente, diferentes climas no Maciço de Triunfo (Figura 1), localizado no estado de Pernambuco. O perfil de solo 1 está localizado no município de Serra Talhada, na base do maciço. O ponto de amostragem fica a uma altitude de 412m (inclinação de 9 % e exposição sul-norte), sob o clima semiárido (Bsh) com uma precipitação média de 639 mm por ano e uma temperatura média de 31°C. O perfil de solo 2 está localizado no município de Santa Cruz da Baixa Verde, em uma posição intermediária do maciço. O ponto de amostragem está a uma altitude de 786 m (inclinação de 10% e exposição sul-norte), sob um clima intermediário, com uma precipitação média de 853 mm por ano e uma temperatura média de 28 °C. O perfil de solo 3 está localizado próximo ao topo do maciço, entre os municípios de Triunfo e Flores. O ponto de amostragem está a uma altitude de 1112 m (inclinação de 9 % e exposição sul-norte) e sob o clima úmido (Am), com uma temperatura média de 26 °C e uma precipitação média de 1202 mm por ano (KOPPEN, 1931; SILVA *et al.*, 2011; VAUCHEZ *et al.*, 1995).

**Figura 1-** Região de estudo no maciço de Triunfo no sertão do estado de Pernambuco.



### 3.2 Classificação e descrição morfológica do solo e do saprolito

A etapa de classificação e descrição morfológica dos perfis de solo foi realizada em estudo prévio por Santos *et al.* (2022). Os perfis de solo foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS *et al.*, 2018), e os horizontes de saprolito tiveram uma classificação especial de acordo com os Subsolum Reference Groups (SRG) (JUILLERET *et al.*, 2016). Os horizontes do solo foram representados da seguinte forma: a) P1A para o perfil de solo 1, b) P2A e P2Bi para o perfil de solo 2 e c) P3A, P3Bt e P3BC para o perfil de solo 3. Além disso, as camadas de saprolito serão representadas da seguinte forma: a) P1Cr1, P1Cr2 e P1Cr3 para o perfil de solo 1, b) P2Cr1 e P2Cr2 para o perfil de solo 2 e c) P3Cr1 e P3Cr2 para o perfil de solo 3. A classificação, conforme publicado por Santos *et al.* (2022), está expressa na tabela 1.

**Tabela 1-** Classificação e morfologia dos perfis estudados (SANTOS *et al.*, 2022).

Hor.	Prof. (cm)	Descrição morfológica
P1 – Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário <sup>(1)</sup> sobre Haplic Saprock (Fractic, Isolithic, Stromic) [Plutonic] <sup>(2)</sup>		
A	0 – 26	Vermelho-amarelado (5YR 4/6, úmido); franco-argiloso arenoso; pequenos blocos fracos subangulares; muito friável, não-plástico e levemente pegajoso; limite gradual e plano.
Cr1	26– 57	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); fanerítica; granular; fortemente alterada; limite difuso e plano.
Cr2	57 – 100	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); fanerítica; granular; moderadamente alterada; limite difuso e plano.
Cr3	110 – 200+	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); fanerítica; granular; fracamente alterada.
P2 – Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico <sup>(1)</sup> sobre Haplic Saprolite (Continuic, Isolithic, Stromic) [Plutonic] <sup>(2)</sup>		
A	0 – 20	Vermelho escuro (2.5YR 3/6, úmido); franco argiloso; blocos pequenos subangulares moderados; muito friável, levemente plástico e levemente pegajoso; limite difuso e plano.
Bi	20 – 86	Bruno-avermelhado-escuro (2.5YR 3/4, úmido); franco argiloso; blocos pequenos e médios subangulares fortes; firme; levemente plástico e levemente pegajoso; limite abrupto e ondulado.
Cr1	86-145	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); fanerítica; granular; moderadamente alterada; limite nítido e ondulado.
Cr2	145-200+	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); fanerítica; granular; fracamente alterada.

**Tabela 1-** Classificação e morfologia dos perfis estudados (SANTOS *et al.*, 2022).

Hor.	Prof. (cm)	Descrição morfológica
Perfil 3 – Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abruptico cambissólico <sup>(1)</sup> sobre Regolithic Saprolite (Clayic, Continuic, Isolitic, Rootic) [Plutonic]. <sup>(2)</sup>		
A	0 – 15	Vermelho-amarelo (5YR 4/4, úmido); franco arenoso; fraco granular pequeno e subangular blocos; friável, levemente plástico e levemente pegajoso; limite gradual e plano.
Bt	15 – 37	Vermelho-amarelo (5YR 4/6, úmido); franco argiloso arenoso; fraco blocos pequenos subangulares; friável e firme, levemente plástico e levemente pegajoso; limite gradual e plano.
BC	37 – 115	Bruno forte (7.5YR 5/8, úmido); franco argiloso arenoso; fraco blocos pequenos subangulares; friável e firme, levemente plástico e levemente pegajoso; limite claro e plano.
Cr1	115 – 165	Bruno forte (7.5YR 5/8, úmido); fanerítica; granular; fortemente alterada; limite gradual e plano.
Cr2	165– 200+	Bruno forte (7.5YR 5/8, úmido); fanerítica; granular; fracamente alterada.

Hor. – Horizonte; Prof. – Profundidade; <sup>(1)</sup> EMBRAPA (2018); <sup>(2)</sup> Juilleret (2016).

### 3.3 Análises macromorfológicas

A etapa de análise macromorfológica dos perfis de solo foi realizada em estudo prévio por Santos *et al.* (2022). Em cada perfil de solo, as zonas foram distinguidas com diferentes graus de intemperismo e classificadas de acordo com Irfan e Dearman (1978) e Borrelli *et al.* (2014) da seguinte forma:

a) Grau VI (Solo residual) - As zonas intemperizadas mudaram completamente de cor em comparação com a rocha fresca, a textura original da rocha fresca está completamente destruída e grandes pedaços são facilmente quebrados com pressão dos dedos.

b) Grau V (Completamente intemperizado) - As zonas intemperizadas mudaram completamente de cor em comparação com a rocha fresca, a textura original da rocha fresca está presente em forma de relictos e grandes pedaços são facilmente quebrados à mão.

c) Grau IV (Altamente intemperizado) - As zonas intemperizadas mudaram completamente de cor em comparação com a rocha fresca e produzem um som abafado intermediário quando atingidas por um martelo.



d) Grau III (Moderadamente intemperizado) - As zonas intemperizadas apresentam mudanças generalizadas na cor em comparação com a rocha fresca. Grandes pedaços mal se quebram da rocha quando atingidos por um martelo.

e) Grau II (Levemente intemperizado) - As zonas intemperizadas têm apenas uma cor diferente da rocha fresca perto das discontinuidades e produzem um som metálico quando atingidas por um martelo.

f) Grau I (Rocha fresca) - A textura e composição da rocha permanecem inalteradas em relação ao estado original.

### 3.4 Análises físicas e químicas

A etapa de análises físicas e químicas dos perfis de solo foi realizada em estudo prévio por Santos *et al.* (2022) e estão expressos na tabela 2.

**Tabela 2** - Análises química e física nos perfis estudados Santos *et al.* (2022).

Horizonte	Argila	COT
	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>
P1 – Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário sobre Haplic Saprock		
P1A	141	12.7
P1Cr1	160	4.3
P1Cr2	140	2.1
P1Cr3	129	1.0
P2 – Cambissolo Háptico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saprolite		
P2A	280	11.4
P2Bi	350	7.7
P2Cr1	343	2.3
P2Cr2	378	1.3
P3 – Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abrupto cambissólico, sobre Regolithic Saprolite		
P3A	161	12.4
P3Bt	310	7.3
P3BC	180	3.7
P3Cr1	229	2.6
P3Cr2	453	2.1

COT= carbono orgânico total

As análises físicas e químicas foram realizadas de acordo com os métodos da Soil Survey Staff (2009), argila total, a) O método da pipeta consiste em dispersar o solo com hexametáfosfato de sódio, formar uma suspensão de solo em água, coletar amostras da suspensão em diferentes tempos de sedimentação com uma pipeta, secar e pesar as amostras, e calcular a concentração de argila dispersa em água e argila total.

b) o teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado de acordo com Yoemans e Bremner (1988): 5,0 mL de solução de  $K_2Cr_2O_7$   $0,162 \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL de  $H_2SO_4$  foram adicionados às amostras (0,5 g). As amostras foram pré-aquecidas a  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos. Posteriormente, foram adicionados 10 mL de  $H_3PO_4$  concentrado, 0,3 mL de NaF e solução indicadora. O COT foi determinado por titulação com  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) (limite de detecção  $0,4377 \text{ g kg}^{-1}$ ). O mesmo procedimento foi repetido para amostras em branco (as amostras em branco estavam sempre abaixo do limite de detecção). Os atributos físicos e químicos dos saprolitos foram analisados em amostras deformadas de cada horizonte do perfil e expressos em terra fina (frações  $<2 \text{ mm}$ ).

### 3.5 Análises mineralógicas

A etapa de análise mineralógica dos perfis de solo foi realizada em estudo prévio por Santos *et al.* (2022). Os óxidos de ferro pedogênicos (Fed) foram quantificados utilizando o método de ditionito de sódio-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra e Jackson, 1958), e formas de Ferro pobremente cristalizadas (Feo) foram extraídos por meio da dissolução de oxalato de amônio no escuro (McKeague e Day, 1966). A quantificação do teor de ferro nos extratos foi realizada utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (Varian, Modelo AA240FS), com um limite de detecção de  $0,001 \text{ g kg}^{-1}$ . O mesmo procedimento foi repetido para as amostras em branco. Os resultados estão expressos na tabela 3, conforme publicado por Santos *et al.* (2022).

**Tabela 3** -Análises mineralógicas nos perfis estudados Santos *et al.* (2022).

Horizonte	Feo	Fed
	g kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>
P1 – Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário sobre Haplic Saprock		
P1A	8.3	14.7
P1Cr1	7.4	12.7
P1Cr2	3.1	4.8
P1Cr3	1.8	3.2
P2 – Cambissolo Háptico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saproliite		
P2A	6.2	10.2
P2Bi	8.6	14.7
P2Cr1	7.2	14.7
P2Cr2	9.8	20.7
P3 – Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abruptico cambissólico, sobre Regolithic Saproliite		
P3A	7.6	12.0
P3Bt	4.1	7.9
P3BC	3.5	7.1
P3Cr1	2.2	3.6
P3Cr2	7.0	14.4

Feo = formas de ferro ligadas a fases de baixa cristalinidade; Fed = óxidos de ferro pedogênicos.

### 3.6 Análises geoquímicas

A composição química total do solo e saprolite foram analisadas utilizando amostras maceradas para passar por uma peneira de 0,075 mm (malha 200), fundidas em metaborato de lítio a 1000 °C e dissolvidas em ácido nítrico a 4% e ácido clorídrico a 2%. As concentrações de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram determinadas no extrato por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Amostras em branco foram medidas periodicamente a cada três amostras.

Foram calculados o índice químico de alteração (CIA), segundo a metodologia de Nesbitt e Young (1982), em que:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O)] \times 100 \quad (1)$$

O índice de alteração máfico (MIA), conforme Babechuk, Widdowson e Kamber (2014), em que:

$$MIA = 100 \times [(Al_2O_3 + Fe_2O_3(T)) / (Al_2O_3 + Fe_2O_3(T) + MgO + CaO + Na_2O + K_2O)] \quad (2)$$

E o índice de alteração dos plagioclásios (PIA) (FEDO; NESBITT; YOUNG, 1995)

$$PIA = 100 \times [(Al_2O_3 - K_2O) / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O - K_2O)] \quad (3)$$

Os elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y (Berger *et al.*, 2014; Hissler *et al.*, 2015; Vermeire *et al.*, 2016) foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) utilizando um instrumento Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EUA). As amostras para XRF (elementos principais) e ICP-MS (REEs) foram peneiradas com o mesmo procedimento e nas mesmas amostras. As amostras de solo e saprolito foram secas ao ar e moídas para passar por uma peneira de 0,075 mm (200 mesh) em uma caixa de fluxo laminar após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para remover material orgânico (OM). Nesta análise, 0,1 g de amostra moída foi fundida com borato de lítio antes da dissolução ácida usando uma mistura de HNO<sub>3</sub> (50%), HF (concentrado), HCl (50%) e HClO<sub>4</sub> (concentrado) de qualidade Pro Analyti (Merck, Alemanha) e de acordo com o método de Olive *et al.* (2001).

Todas as análises foram realizadas em triplicata e deixadas durante a noite em uma placa quente a 120 °C, e a precisão estava dentro de 5% dos valores medidos. Análises repetidas de padrões de referência geológica BCR-1 e GSP-1 foram usadas para avaliar a qualidade dos dados. Esses dois padrões foram preparados usando protocolos de digestão e diluição semelhantes, e os padrões mostraram que a precisão é de aproximadamente 5% (limite de detecção <0,01 µg/L). Além disso, os reagentes utilizados durante o processo foram verificados e as contaminações introduzidas pelo método foram mitigadas pelo uso de amostras em branco (amostras em branco e padrões foram medidos periodicamente a cada três amostras). Os resultados foram expressos em ppm e posteriormente normalizados em relação à composição da UCC(Upper Continental Crust).

### 3.7 Análises estatísticas

Foram realizadas análises de correlação entre: a) a concentração de ETRL e ETRP (em ppm) e a quantidade de argila (em ppm); b) a concentração de ETRL e ETRP (em ppm) e os níveis de óxido de ferro mal cristalizados (Feo) (em ppm); c) a concentração de ETRL e ETRP (em ppm) e os níveis de óxido de ferro bem cristalizados (Fed-Feo) (em ppm); d) a concentração de ETRL e ETRP (em ppm) e os níveis de óxido de ferro pedogenéticos (Fed) (em ppm) e a

concentração média de ETRL e ETRP (em ppm) e o carbono orgânico total (COT) (em ppm) nos horizontes. Utilizou-se a regressão linear para calcular o coeficiente de correlação de Pearson (R) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), com o objetivo de avaliar a adequação dos modelos em explicar os dados observados. As análises estatísticas foram efetuadas com o auxílio do software SAS (Statistical Analysis System) versão 8.2 e um macro específico do Microsoft Excel® (Microsoft Corporation).

Os dados geoquímicos referentes aos teores dos elementos maiores ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e dos elementos menores (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) de todos os horizontes do solo e do saprolito dos três perfis de solo foram utilizadas na análise estatística multivariada pelo software estatístico PAST (PAST Paleontological Statistics 3.0, Oyvind Hammer, Oslo, Noruega). A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para determinar as associações entre os horizontes do solo ou saprolito e seus atributos geoquímicos, assim como quais atributos geoquímicos melhor explicam a variabilidade desses horizontes. Apenas fatores com autovalores  $> 1$  foram selecionados. A análise de agrupamento foi desenvolvida a partir da distância euclidiana e a análise discriminante com 95% de precisão foi utilizada para melhor compreender o uso da combinação de atributos químicos para distinguir ou agrupar os horizontes dos três perfis de solo.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Variação vertical das formas de Ferro pedogênicos

Baseado nos resultados publicados na forma de tabela por (SANTOS *et al.*, 2022), descrição gráfica da variação vertical dos teores de ferro pedogenético e a sua implicação para a geoquímica dos perfis foram aqui descritas de forma inédita. Para isso, os níveis de ferro no solo foram analisados, diferenciando o elemento em duas categorias: ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato, representando as formas de ferro nos óxidos pedogênicos (Fed), e ferro extraído por oxalato ácido de amônia, correspondente às formas de óxido de ferro de baixa cristalinidade (Feo). Além disso, foram estabelecidas as relações entre essas formas por meio da razão Feo/Fed. Os resultados são apresentados nas Figuras 2, 3 e 4.

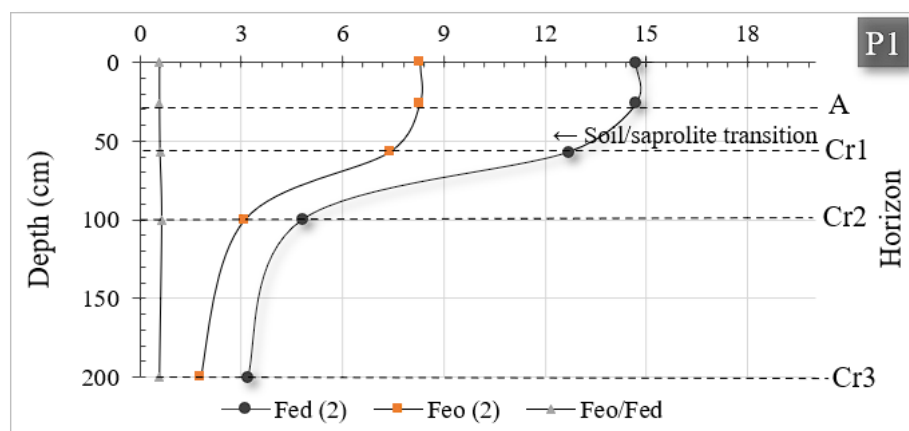
Os valores de Feo oscilaram nos perfis, com P1 apresentando valores decrescentes, de A ao Cr3. Em P2, o maior valor encontrado foi em Bi, após isso, seguiu-se a tendência de decréscimo. Já P3, seguiu a tendência de decréscimo, mas com pequeno aumento no saprolito. O maior valor encontrado foi em P2Cr2, com  $9.8 \text{ g kg}^{-1}$  e o menor em P1Cr3 com  $1.8 \text{ g kg}^{-1}$ . Em relação a Fed, os resultados foram semelhantes aos de Feo, com P1 apresentando valores decrescentes, P3 mostrando resultados semelhantes a P1, com exceção no aumento no saprolito e P2 tendo seu maior valor no Cr2. O maior valor encontrado foi em P2Cr2, com  $20,47 \text{ g kg}^{-1}$  e o menor em P1Cr3, com  $3,2 \text{ g kg}^{-1}$ .

Comparando os horizontes dos perfis, os horizontes A revelam variações notáveis nos teores de óxidos de ferro (Fed) e formas de ferro (Feo) entre os perfis de solo. O P1, apresentou um teor mais elevado de Fed ( $14.7 \text{ g kg}^{-1}$ ) em comparação com Feo ( $8.3 \text{ g kg}^{-1}$ ). No P2, os valores intermediários de Feo ( $6.2 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Fed ( $10.2 \text{ g kg}^{-1}$ ), indicam uma mescla de processos de translocação. Por fim, no P3, os teores moderados de Feo ( $7.6 \text{ g kg}^{-1}$ ) e Fed ( $12.0 \text{ g kg}^{-1}$ ).

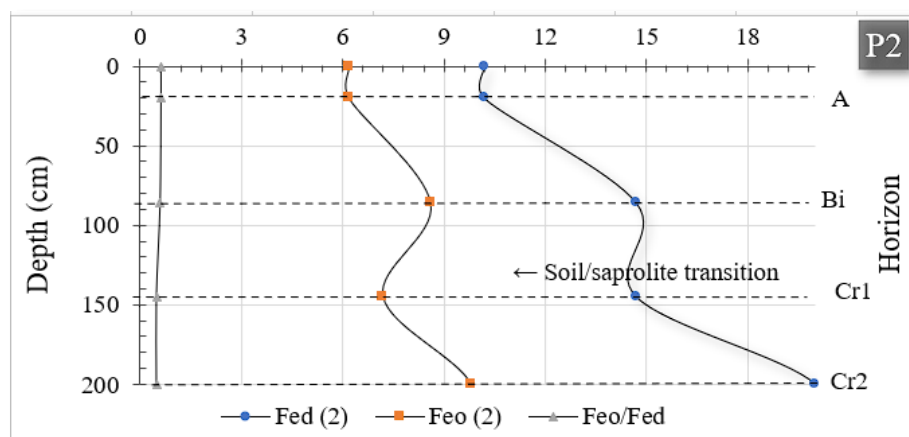
Em relação aos horizontes B, O P2 apresenta um horizonte Bi, que tem os maiores teores de Fed e Feo, com médias de  $14,7$  e  $8,6 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente. O P3 apresenta dois horizontes B, um horizonte Bt, que tem os menores teores de Fed e Feo, com médias de  $7,9$  e  $4,1 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente, e um horizonte BC, que tem teores intermediários de Fed e Feo, com médias de  $7,1$  e  $3,5 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente. Esses horizontes indicam a presença de iluviação de argila e de transição para o horizonte Cr, com menor grau de desenvolvimento e de alteração A relação Feo/Fed varia entre  $0,42$  e  $0,59$  no perfil 2, e entre  $0,30$  e  $0,53$  no perfil 3, indicando que há uma predominância de óxidos de ferro cristalinos sobre os amorfos.

Em relação aos horizontes saprolíticos (Cr1, Cr2 e Cr3), o P1, apresenta os menores teores de Fed e Feo, com médias de 6,9 e 3,8 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O P2, apresenta teores intermediários de Fed e Feo, com médias de 17,7 e 8,5 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O P3, apresenta os maiores teores de Fed e Feo, com médias de 18,0 e 9,1 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. A relação Feo/Fed varia entre 0,47 e 0,56 no perfil 1, entre 0,42 e 0,59 no perfil 2, e entre 0,30 e 0,53 no perfil 3, indicando que há uma predominância de óxidos de ferro cristalinos sobre os amorfos em todos os perfis.

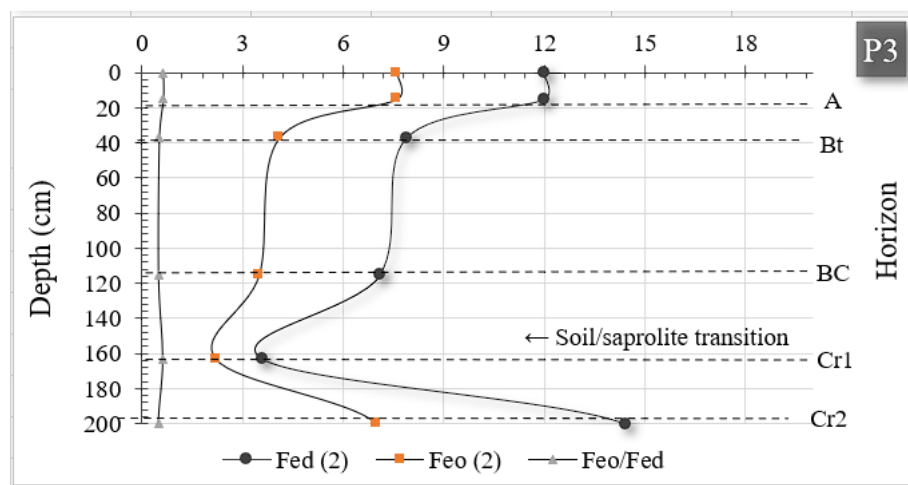
**Figura 2** - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 1.



**Figura 3** - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 2.



**Figura 4** - Representação da variação vertical de Fed e Feo no perfil 3.



#### 4.2 Geoquímica dos elementos maiores

A análise dos teores dos elementos maiores nos perfis de solo, conforme apresentado na Tabela 4, proporciona uma compreensão detalhada da composição química ao longo maciço. Focando na presença de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), observam-se variações consideráveis.

A distribuição dos teores dos óxidos seguiu a ordem  $\text{SiO}_2$  (65,75 %) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,27 %) >  $\text{K}_2\text{O}$  (8,28 %) >  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,20 %) >  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,77 %) >  $\text{TiO}_2$  (0,69 %) >  $\text{CaO}$  (0,60 %) >  $\text{MgO}$  (0,34 %) >  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,10 %).

No P1, o horizonte A destaca-se por teores de  $\text{SiO}_2$  (59,80 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,30 %), enquanto o horizonte Cr1 exibe uma ligeira diminuição desses componentes e um aumento nos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5,26 %) e  $\text{K}_2\text{O}$  (12,15 %). O horizonte Cr2 apresenta valores semelhantes, enquanto o Cr3 revela um aumento em  $\text{SiO}_2$  (61,20%) e uma diminuição em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,20 %). Em P2, o horizonte A apresentou uma maior perda de  $\text{SiO}_2$  (54,20 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20,20 %). O horizonte Cr1 destaca-se por teores elevados de  $\text{SiO}_2$  (76,12 %) e  $\text{CaO}$  (2,65). Já o Cr2 revela uma composição com teores mais equilibrados. No P3 o horizonte A exibe os maiores teores de  $\text{SiO}_2$  (72,40 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,25 %), enquanto Bt e BC apresentam aumento nos teores dos outros óxidos. Os horizontes Cr1 e Cr2 mostram variações, com Cr2 revelando maior presença de óxidos de ferro e potássio.

Entre os elementos maiores, o silício (Si) é o predominante em todos os perfis, ele variou entre 50,60-76,12 %. Seu horizonte a apresentar maiores porcentagem foi o localizado na parte



intermediária, P2, com 76,12% no horizonte saprolítico Cr1. O P3 foi o perfil que apresentou maior média de silício em horizontes, com 66,92 %, com seu o horizonte A destacando-se com um teor de SiO<sub>2</sub> de 72,40 %, indicando uma presença dominante de sílica na camada superficial. Os horizontes Bt, BC, Cr1 e Cr2 mostram variações nos teores de SiO<sub>2</sub>, evidenciando a complexidade na distribuição desse componente ao longo do perfil.

O segundo elemento com teores mais elevados foi o Al, com seus valores nos perfis ficando entre 13,25-21,30 %. Seu horizonte a apresentar maior porcentagem foi P2, com 21,3%. P1 e P2 tiveram médias bem similares de Al, com 18,66 e 18,11 %, respectivamente, com P1 tendo média ligeiramente superior. O teor de alumínio variou pouco nos diferentes horizontes P1, de 18,20 % a 19,40 %.

**Tabela 4 - Teores dos elementos maiores dos perfis estudado.**

Horizonte	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CIA	MIA	PIA
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
P1 Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário sobre Haplic Saprock													
A	59,80	18,30	4,62	0,15	0,09	0,45	11,50	0,01	0,95	0,24	60,20	65,28	91,89
Cr1	57,90	19,40	5,26	0,07	0,07	0,29	12,15	0,01	1,04	0,29	60,80	66,22	95,27
Cr2	57,60	18,75	4,17	0,08	0,07	0,35	12,25	0,01	0,86	0,18	59,66	64,26	93,80
Cr3	61,20	18,20	3,22	0,08	0,09	0,42	12,20	0,01	0,86	0,19	58,90	62,61	92,31
P2 Cambissolo Háptico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saprolite													
A	54,20	20,20	7,05	0,17	0,14	0,33	8,93	0,01	0,74	0,27	68,17	74,01	95,75
Bi	50,60	21,30	7,23	0,13	0,12	0,35	9,30	0,01	0,74	0,20	68,53	74,24	96,15
Cr1	76,12	14,19	3,23	2,65	0,84	2,35	3,20	0,01	0,39	0,07	63,36	65,84	68,71
Cr2	61,60	16,78	5,63	3,63	1,94	2,92	2,43	0,01	0,58	0,12	65,14	67,25	68,67
P3 Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abrupto cambissólico, sobre Regolithic Saprolite													
A	72,40	13,25	3,12	0,11	0,11	0,36	6,72	0,01	0,43	0,01	64,82	69,16	93,29
Bt	67,60	15,85	5,23	0,10	0,18	0,83	5,69	0,01	0,45	0,09	70,54	75,61	91,61
BC	66,90	16,65	4,40	0,06	0,15	0,29	6,04	0,01	0,55	0,08	72,27	76,30	96,81
Cr1	65,80	16,70	4,76	0,06	0,15	0,31	6,35	0,01	0,50	0,09	71,31	75,75	96,55
Cr2	61,90	16,90	7,05	0,11	0,21	0,33	5,81	0,01	0,52	0,07	73,00	78,76	96,18

CIA - índice alteração química; MIA - índice de alteração máfica; PIA - índice de alteração dos plagioclásios.

Seguindo a ordem de abundância destes elementos, K é o terceiro elemento mais encontrado em P1, P2 e P3, ficando entre 2,43-12,25%. P1 foi o perfil que teve uma presença mais significativa de K em relação aos outros elementos maiores, com uma média de 12,02% desse elemento em relação aos elementos maiores.

Em P1, P2 e P3, os elementos Fe, Na, Ti, Ca e magnésio (Mg), são os mais abundantes depois do Si, Al, e Fe, e sua maior concentração é observada no saprolito, com exceção de alguns elementos encontrados em Bi do perfil 2.

Os perfis de P1, P2 e P3 revelam variações nos teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, CaO e MgO. No P1, o horizonte A destaca-se com 4,32% de Fe e 0,38% de Na, enquanto o P2 mostra um aumento nos teores de Fe (5,79%) no mesmo horizonte, mantendo valores estáveis para Na, Ti, Ca e Mg. Já no P3, o horizonte A exibe 3,12% de Fe e 0,36% de Na. Os horizontes Bt e BC evidenciam aumentos nos teores de Fe, alcançando 5,23% e 4,40%, respectivamente, além de variações em Mg.

Em relação à CIA, em P1, o horizonte A exibe um CIA de 60,20 %, indicando uma cristalinidade moderada. Os horizontes Cr1, Cr2 e Cr3 mantêm valores próximos, resultando em uma média geral de 59,89 %. Em P2, o horizonte A mostra um aumento no CIA para 68,17 %, indicando uma cristalinidade mais pronunciada. O horizonte Bi mantém um valor elevado de 68,53 %, enquanto os horizontes Cr1 e Cr2 apresentam uma média de 66,30 %. Já P3, o horizonte A possui um CIA de 64,82 %, refletindo uma cristalinidade moderada. Os horizontes Bt e BC exibem um aumento nos valores, atingindo 70,54 % e 72,27 %, respectivamente. Os horizontes Cr1 e Cr2 possuem uma média de 70,39 %.

Analisando os dados, podemos observar que o perfil P3 apresentou o maior valor médio de MIA (75,11 %), seguido pelo perfil P2 (70,33 %) e pelo perfil P1 (64,59 %). Dentro de cada perfil, também podemos notar algumas variações do MIA nos horizontes. No perfil P1, o horizonte Cr1 teve o maior valor de MIA (66,22 %), enquanto o horizonte Cr3 teve o menor (62,61 %). No perfil P2, os horizontes A e Bi tiveram valores similares de MIA (74,01 % e 74,24 %, respectivamente), enquanto os horizontes Cr1 e Cr2 tiveram valores menores (65,84 % e 67,25 %, respectivamente). No perfil P3, o horizonte Cr2 teve o maior valor de MIA (78,76 %), enquanto o horizonte A teve o menor (69,16 %).

Em relação a PIA, o perfil P3 apresentou o maior valor médio de PIA (94,89 %), seguido pelo perfil P1 (93,32 %) e pelo perfil P2 (82,32 %). No perfil P1, o horizonte Cr1 destacou-se com o maior valor de PIA (95,27 %), enquanto o horizonte A registrou o menor (91,89 %). Já no perfil P2, os horizontes A e Bi apresentaram valores semelhantes de PIA (95,75 % e 96,15 %, respectivamente), ao passo que os horizontes Cr1 e Cr2 exibiram valores consideravelmente

inferiores (68,71 % e 68,67 %, respectivamente). No perfil P3, os horizontes BC, Cr1 e Cr2 revelaram valores elevados de PIA (96,81 %, 96,55% e 96,18 %, respectivamente), contrastando com o horizonte Bt, que registrou o menor índice (91,61 %). Essas variações nos índices de cristalinidade refletem a diversidade mineralógica nos perfis de solo, fornecendo informações cruciais sobre sua formação e características.

### **4.3 Geoquímica dos ETR**

Foram identificados nos três regolitos estudados 16 dos 17 elementos classificados como terras raras (tabela 5). Os ETR leves (ETRL) encontrados foram La, Ce, Pr, Nd e Sm, enquanto os pesados (ETRP) foram Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, além de Sc e Y.

A distribuição de ETR somando os 3 perfis apresentaram a seguinte ordem: Ce> La> Nd> Y>Pr>Sc > Sm> Gd> Dy> Er> Yb >Eu>Tb>Ho> Tm>Lu no regolito. Foram encontrados valores de ETRL maiores do que os de ETRP nos três perfis.

O Ce foi o elemento mais abundante entre os ETR encontrados nos perfis, representando 37.31% (1361,44 ppm), já o encontrado em menor quantidade foi o Lu, com 0.10% (3,64 ppm).

**Tabela 5** - Elementos terras raras identificados nos perfis estudados

Hor.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
P1 Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário sobre Haplic Saprock																
A	33,40	75,90	9,20	36,90	6,84	1,53	4,97	0,62	2,94	0,43	1,07	0,16	0,93	0,14	12,00	10,80
Cr1	44,70	108,50	14,50	57,70	10,95	2,52	7,47	0,89	4,08	0,60	1,33	0,18	1,01	0,17	19,00	13,40
Cr2	35,40	93,30	12,00	48,50	9,27	2,11	6,32	0,73	3,59	0,51	1,10	0,15	0,91	0,11	14,00	11,70
Cr3	32,00	81,10	10,25	42,10	7,68	1,62	5,27	0,65	3,03	0,45	1,13	0,14	0,65	0,11	12,00	10,50
P2 Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saprolite																
A	58,20	123,00	13,90	54,50	10,30	2,47	7,84	1,04	5,18	0,89	2,17	0,30	1,77	0,25	15,00	21,60
Bi	61,70	126,50	13,95	54,70	10,85	2,44	8,49	1,15	5,70	1,00	2,42	0,32	2,05	0,24	16,00	26,40
Cr1	71,39	88,99	12,87	46,97	7,02	1,71	5,27	0,65	3,61	0,58	1,72	0,22	1,54	0,22	6,60	19,69
Cr2	75,90	175,45	16,72	64,46	10,81	2,29	7,38	0,98	4,91	0,88	2,57	0,34	2,21	0,32	11,00	24,09
P3 Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abrupto cambissólico, sobre Regolithic Saprolite																
A	39,90	77,80	8,99	33,90	6,18	1,20	5,59	0,87	4,97	0,93	2,93	0,41	2,31	0,37	6,00	26,20
Bt	53,90	87,90	12,45	45,60	7,86	1,42	6,40	0,98	5,33	1,00	2,61	0,41	2,45	0,38	8,00	27,50
BC	61,70	123,00	14,10	52,60	10,00	1,59	8,60	1,37	7,29	1,40	4,23	0,68	3,42	0,52	10,00	40,00
Cr1	52,70	81,30	11,50	41,50	7,83	1,43	6,82	0,99	5,41	1,09	3,18	0,45	3,04	0,43	9,00	32,00
Cr2	63,10	119,00	13,15	45,70	8,53	1,39	7,13	1,02	5,95	1,03	2,95	0,42	2,69	0,38	11,00	29,10

Em P1, a concentração de Ce varia de 75,90 ppm no horizonte A para 108,50 ppm no horizonte Cr1, um aumento de 43%. O horizonte A, a concentração de cério é de 75,90 ppm no P1, 123,00 ppm no perfil P2 e 77,90 ppm no perfil P3, uma diferença de 59%. Em relação a sua distribuição, constata-se que o cério apresenta uma distribuição heterogênea entre os perfis de solo. Por exemplo, o perfil P2 é o que apresenta as maiores concentrações de Ce em todos os horizontes, com uma média de 128,49 ppm, seguido pelo perfil P3, com uma média de 97,80 ppm, e pelo perfil P1, com uma média de 89,70 ppm.

Já o La, segundo ETR em abundância na climosequência, no P1, a sua concentração varia de 33,40 ppm no horizonte A para 32,00 ppm no horizonte Cr3. Verifica-se que as concentrações de La também aumentam em relação a posição do perfil na climosequência. Como por exemplo o horizonte A, onde a concentração atinge 33,40 ppm em P1, 58,20 ppm em P2 e 39,90 ppm em P3. Essa variação representa uma diferença de 75% entre os perfis. O perfil P2 é o que apresenta as maiores concentrações de La em todos os horizontes, com uma média de 66,80 ppm, seguido pelo perfil P3, com uma média de 54,20 ppm, e pelo perfil P1, com uma média de 36,38 ppm.

Já o Gd em clima semiárido (P1), observa-se que sua concentração varia entre 36,90 ppm e 57,70 ppm, com maiores valores nas camadas mais profundas do solo (Cr1, Cr2, Cr3). Já no clima intermediário P2, o neodímio mantém os valores entre 54,50 ppm e 64,46 ppm. No ambiente com clima úmido (P3), a concentração de Nd continua significativa, variando de 33,90 ppm a 52,60 ppm nas diferentes camadas do regolito (A, Bt, BC, Cr1, Cr2). Nota-se uma tendência de aumento nos valores à medida que se aprofunda no solo, indicando uma possível correlação entre a presença de neodímio e a composição do solo.

Entre os ETRP, o Gadolínio (Gd) é o mais abundante nos regolitos, com uma concentração média de 6,72 ppm. O Gd é mais concentrado nas regiões mais úmidas (P3 e P2), com uma média de 7,08 ppm, do que nas mais secas (P1), com uma média de 6,01 ppm. Dentro de cada perfil, o gadolínio tende a aumentar com a profundidade, sendo o valor mais alto de 8,60 ppm no horizonte BC do perfil P3, e o valor mais baixo de 4,97 ppm no horizonte A do perfil P1.

Os resultados mostraram que os teores médios de Y e Sc nos perfis variaram de 10,80 a 6,80 ppm e de 40,00 a 19,00 ppm, respectivamente. No horizonte A dos perfis P1, P2 e P3, o Sc apresenta concentrações de 12,00 ppm, 15,00 ppm e 6,00 ppm, respectivamente. Já o Y nos mesmos horizontes exibe valores de 10,80 ppm, 21,60 ppm e 26,20 ppm. Esses dados indicam uma variação significativa, com o perfil P2 destacando-se pela maior concentração de ambos os elementos. Ao observar os horizontes mais profundos, como Cr1, Cr2 e Cr3, os valores de

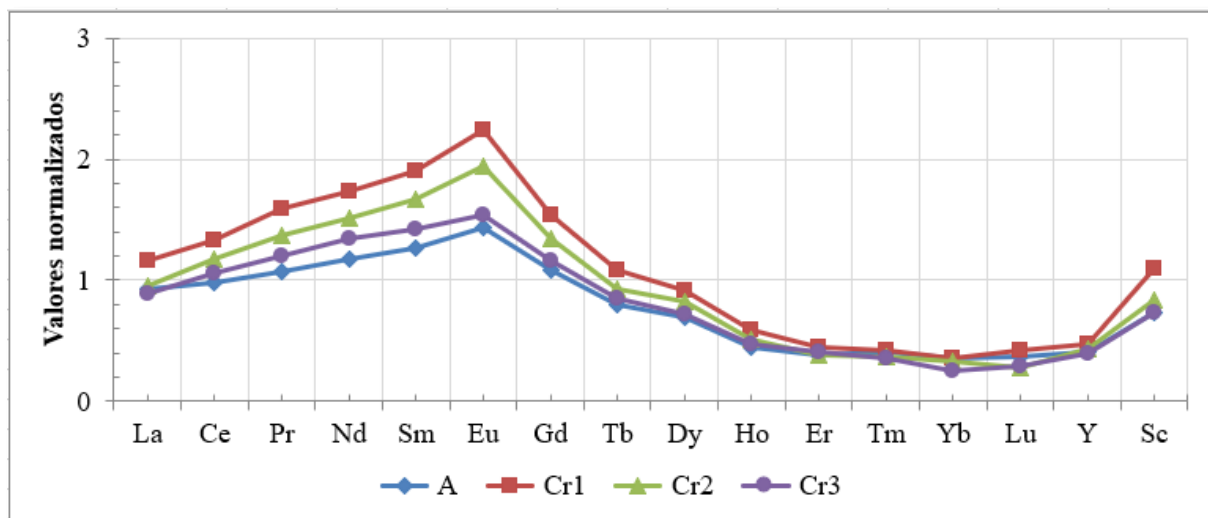
Y e Sc continuam a variar. No perfil P1, por exemplo, o Sc aumenta de 19,00 ppm em Cr1 para 14,00 ppm em Cr2 e, em seguida, diminui para 12,00 ppm em Cr3. O Y, por sua vez, apresenta uma tendência de diminuição de 13,40 ppm em Cr1 para 11,70 ppm em Cr2 e, posteriormente, para 10,50 ppm em Cr3.

#### **4.4 Normalização dos ETR**

Os teores de ETR normalizados em P1 (Figura 5), mostram que o Cr1 possui os maiores valores para todos os elementos, indicando que é o horizonte com maiores teores em elementos terras raras. O horizonte A possui os menores valores para a maioria dos elementos, exceto o La, Tm, Yb, Lu e Y, indicando que é o horizonte mais pobre em ETR. Em Cr2 e Cr3 exibem variações nos níveis de terras raras, com Cr3, em particular, mostrando uma tendência de diminuição em comparação com Cr2. Os ETRL, como o Ce, Pr e o Nd, tendem a ter valores mais altos do que os elementos mais pesados, como o Ho e Er refletindo a sua distribuição natural na crosta terrestre, sendo os leves mais abundantes e os pesados mais escassos.

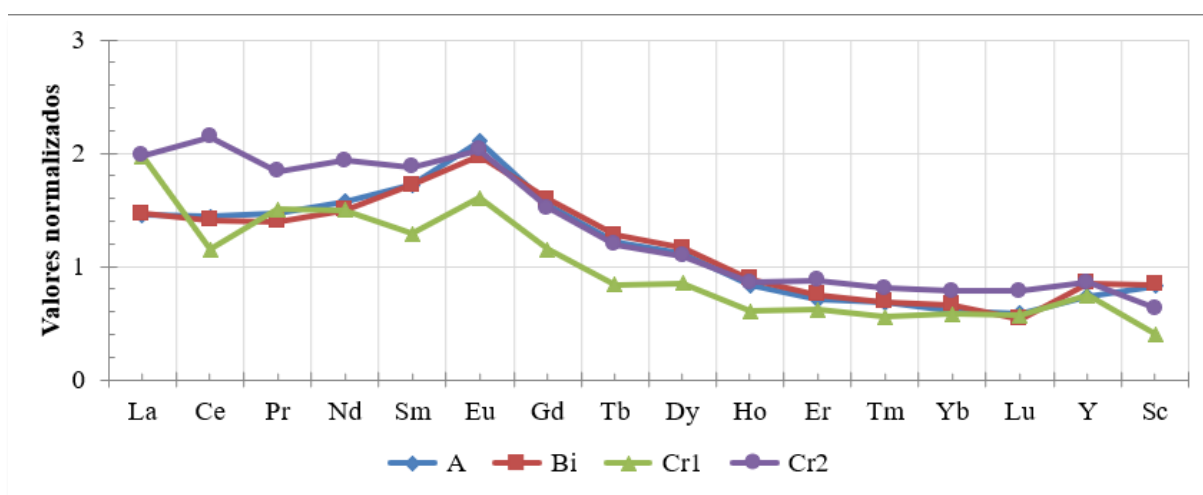
Em relação ao enriquecimento de ETR, em P1, os elementos que tiveram enriquecimento foram o Pr, Nd, Sm e o Eu, com valores normalizados acima de 1. Os demais elementos tiveram depleção, com valores normalizados abaixo de 1, sendo que os mais depletados foram o Ho, Er, Yb e o Lu, com valores normalizados inferiores a 0,5. Em Cr1 todos os ETR leves tiveram enriquecimento, sendo que os mais enriquecidos foram o Pr, Nd, Sm e Eu, com valores normalizados superiores a 1,5. No horizonte Cr2, os valores dos ETR leves continuam acima de 1, indicando um enriquecimento persistente desses elementos. Entretanto, é importante notar que, em comparação com Cr1, alguns elementos apresentam uma diminuição relativa em Cr2. O horizonte Cr3 mostra uma tendência semelhante, com vários elementos mantendo valores superiores a 1, indicando enriquecimento contínuo. Contudo, alguns elementos, como Y e Sc, mostram valores inferiores a 1, com depleção nesse horizonte.

**Figura 5** - Teores de elementos terras raras normalizados para o P1.



O perfil 2 (Figura 6), no horizonte A, observamos que alguns elementos de terras raras, como Ho, Er e Tm, apresentam valores inferiores a 1, indicando depleção, enquanto os demais apresentam enriquecimento. No horizonte Bi, segue a tendência do A, em relação a depleção e enriquecimento. Este achado acrescenta uma nuance à interpretação geral, indicando que, embora haja um enriquecimento contínuo na maioria dos elementos, alguns elementos específicos podem experimentar depleção nesses horizontes.

**Figura 6** - Teores de elementos terras raras normalizados para o P2.



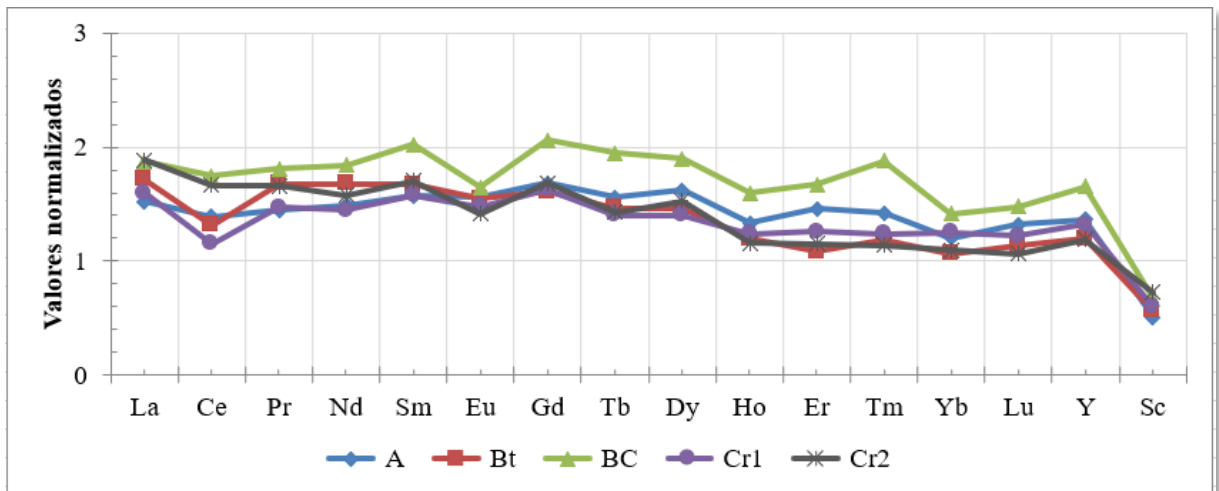
Ainda em P2, no horizonte Cr1, há uma variedade de comportamentos nos valores de terras raras. Alguns elementos, como La, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, mantêm valores acima de 1, indicando seu enriquecimento. Em, o Cr1 os menores valores para o Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e o Sc, indicando que é o horizonte com menos desses elementos. O horizonte Cr2



mostra uma continuação das tendências observadas em Cr1, com a maioria dos elementos mantendo valores acima de 1, indicando um enriquecimento geral. Cr2 possui o maior valor para o Ce, indicando que ela é a mais rica nesse elemento.

O perfil 3 (Figura 7), se destaca pela uniformidade em sua distribuição de terras raras, com valores normalizados variando apenas entre 0,5 e 2,0 para a maioria dos elementos. Em todos os horizontes (A, Bt, BC, Cr1 e Cr2), todos os elementos, com exceção do Sc, apresentam consistentemente valores acima de 1, indicando um padrão generalizado de enriquecimento. Essa maior uniformidade quando se comparada com os perfis anteriores, sugere uma resposta mais coesa dos ETR aos processos geoquímicos nesse perfil em específico, localizado no topo do maciço e com processos de intemperismo mais avançados.

**Figura 7** - Teores de elementos terras raras normalizados para o P3.



O horizonte em P3 que apresenta os maiores valores de ETR é o horizonte BC. Esse horizonte possui os maiores valores para 11 dos 16 elementos, sendo eles o Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm. Enquanto o horizonte que apresenta os menores valores de ETR é o horizonte Cr1. Esse horizonte possui os menores valores para 9 dos 16 elementos sendo eles, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e Sc.

O teor total de ETR nos perfis de solos avaliados foi de 3649,02 ppm (tabela 6), com o teor médio de 1216,34 ppm. Os ETRL tiveram seu valor total de 2948,56 ppm, este valor representa 80.80% do valor total ETR nesse estudo.

**Tabela 6** - Valores médios das concentrações de  $\Sigma$ ETRL,  $\Sigma$ ETRP e  $\Sigma$ ETRL/ $\Sigma$ ETRP (ppm)

Hor.	$\Sigma$ ETRL	$\Sigma$ ETPRs	$\Sigma$ ETR	$\Sigma$ ETR+Y+Sc	$\Sigma$ ETRL/ $\Sigma$ ETPRs
P1 Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário sobre Haplic Saprock					
A	162,24	12,79	175,03	197,83	12,68
Cr1	236,35	18,25	254,60	287,00	12,95
Cr2	198,47	15,53	214,00	239,70	12,78
Cr3	173,13	13,05	186,18	208,68	13,27
P2 Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saproliite					
A	259,90	21,91	281,81	318,41	11,86
Bi	267,70	23,81	291,51	333,91	11,24
Cr1	227,23	15,51	242,75	269,04	14,65
Cr2	343,34	21,879	365,22	400,31	15,69
P3 Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abruptico cambissólico, sobre Regolithic Saproliite					
A	166,77	19,58	186,35	218,55	8,52
Bt	207,71	20,98	228,69	264,19	9,90
BC	261,40	29,10	290,5	340,50	8,98
Cr1	194,83	22,84	217,67	258,67	8,53
Cr2	249,48	22,96	272,44	312,54	10,87

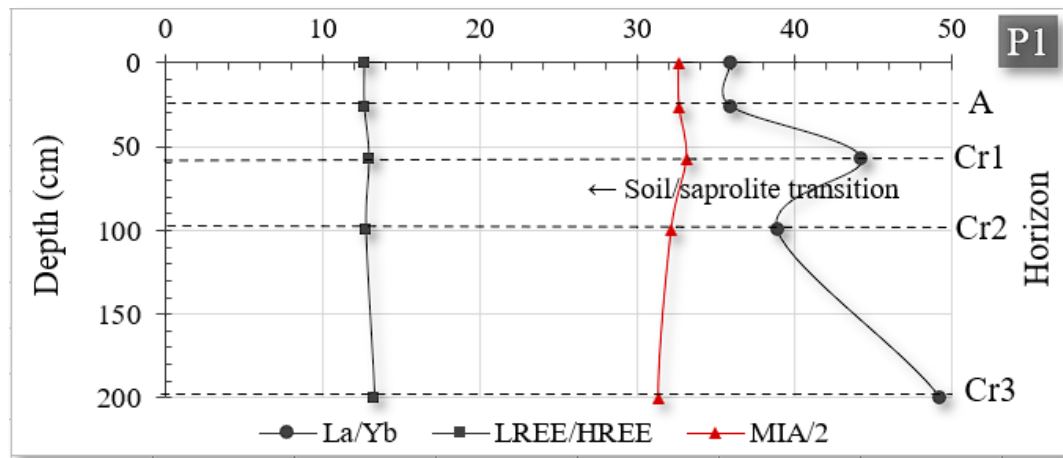
Entre os 3 perfis, o que obteve maiores valores de ETR foi o P3, localizado na região mais úmida entre locais estudados, com valor total de 1447,20 ppm, com uma média de 289,44 ppm, entre os horizontes. Em P3, o horizonte a apresentar maior índice de ETR foi o BC, com 290,5 ppm. O P3 apresentou os maiores teores nos seguintes elementos: La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Já P2, o segundo em teor de ETR, apresentou um valor total de 1321,67 ppm, com uma média de 330,31 ppm, sendo ao menos em valores médios, o perfil com maior quantidade de ETR. Em relação aos horizontes, o que demonstrou valores mais elevados foi o Cr2, com 365,22 ppm, nesse perfil foi possível notar uma ordem crescente nos valores de ETR, do solo para o saprolite, sendo interrompida em Cr1 e retomada em Cr2.

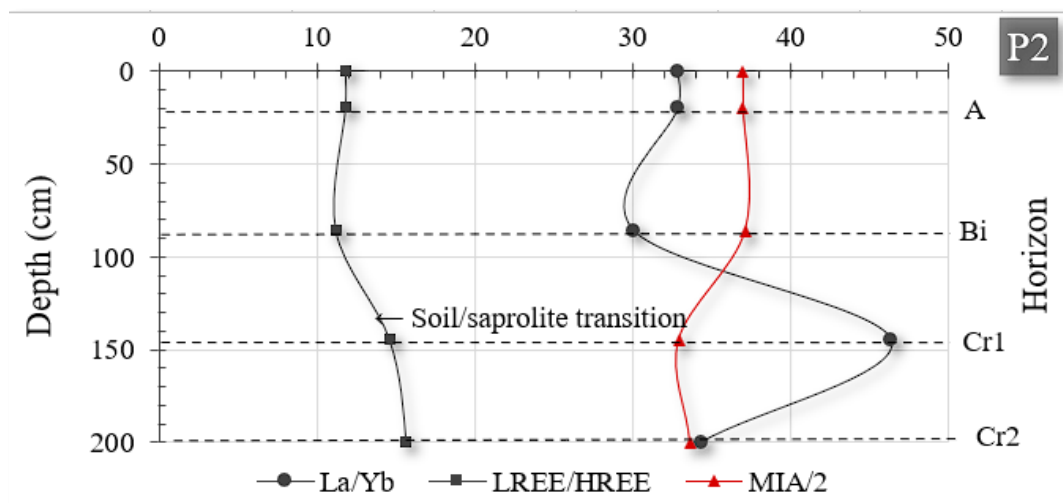
P2 foi o perfil a apresentar maiores teores de Ce, com 512 ppm, com destaque para seu horizonte saprolítico, que teve os resultados mais relevantes no perfil, com 175,45 ppm. Em P2, os ETRL por ordem de abundância foram Ce, La, Nd, Pr e Sm.

Em P1, no clima semiárido, foi onde foi encontrado o menor valor total entre perfis estudados, com 933,21 ppm e valor médio de 233,30 ppm. Em P1, o horizonte a apresentar maior índice de ETR foi o Cr1, com 254,6 ppm. Em P1, o único elemento que apareceu em maiores quantidades se comparado com os outros perfis, foi o Sc.

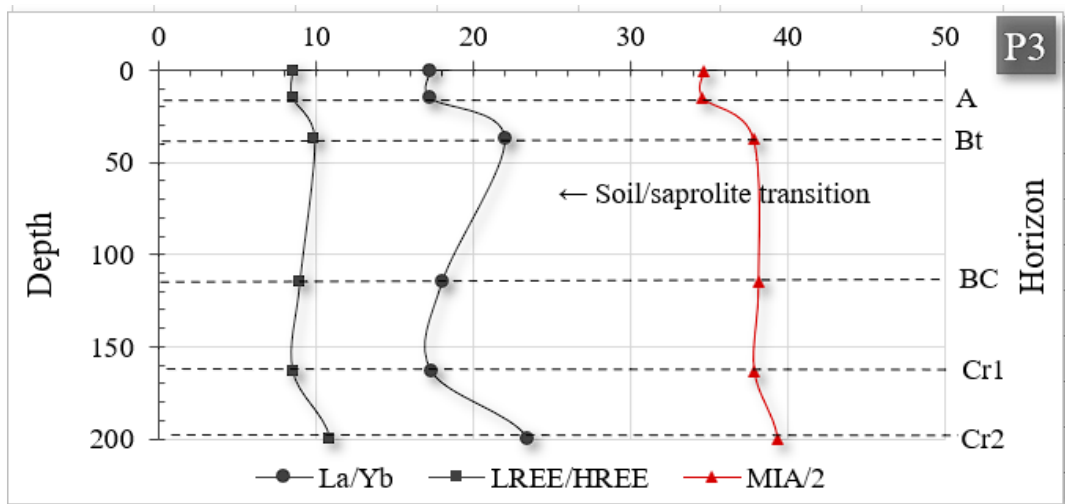
**Figura 8** - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 1



**Figura 9** - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 2

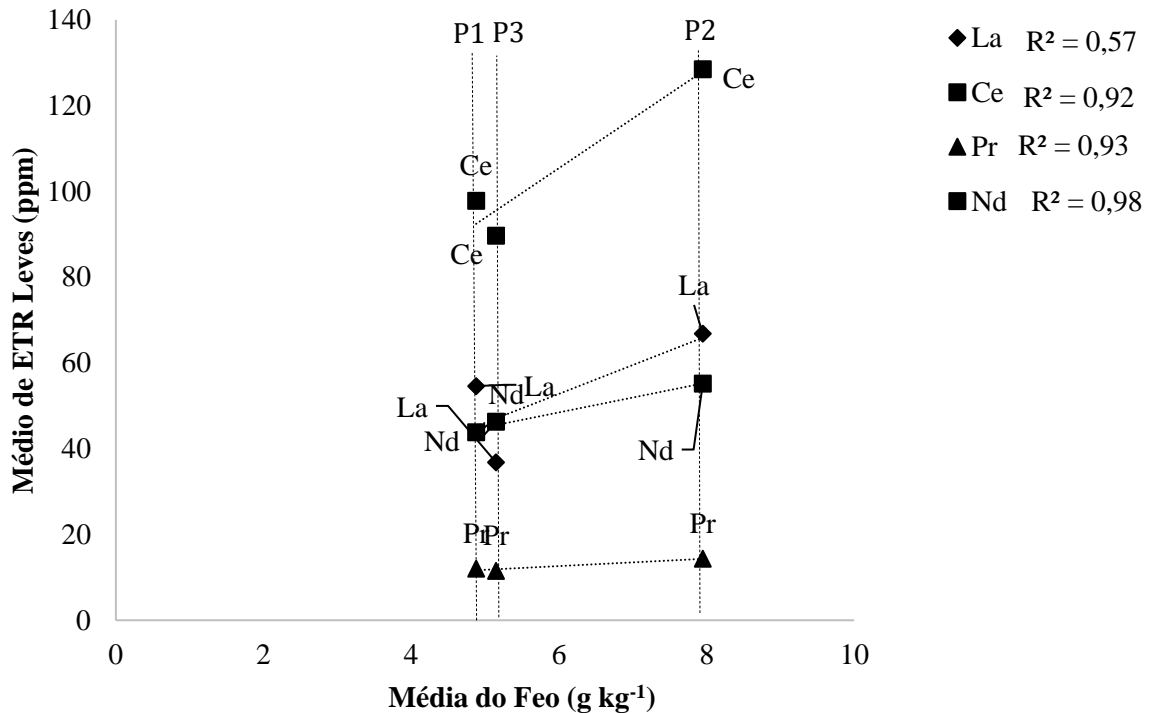


**Figura 10** - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 3



#### 4.5 Correlação entre formas de ferro pedogênicos e ETR

A figura 11 apresenta a correlação dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) e os, ETRL. Os resultados mostram que há uma tendência positiva entre o Feo e os ETRL. Essa tendência é mais evidente para o elemento Nd, que apresenta o maior valor de  $R^2$  (0,98), e menos evidente para o elemento La, que apresenta o menor valor de  $R^2$  (0,57). Os elementos Ce e Pr apresentaram altos valores de  $R^2$  (0,92 e 0,93, respectivamente). Os resultados também mostram que há diferenças entre os pontos de amostragem, tanto no conteúdo de Feo quanto na concentração de ETRL. O P1 apresenta os menores valores de Feo e ETRL, enquanto o P2 apresenta os maiores valores de Fe e ETRL. O P3 apresenta valores intermediários de Feo e ETRL.

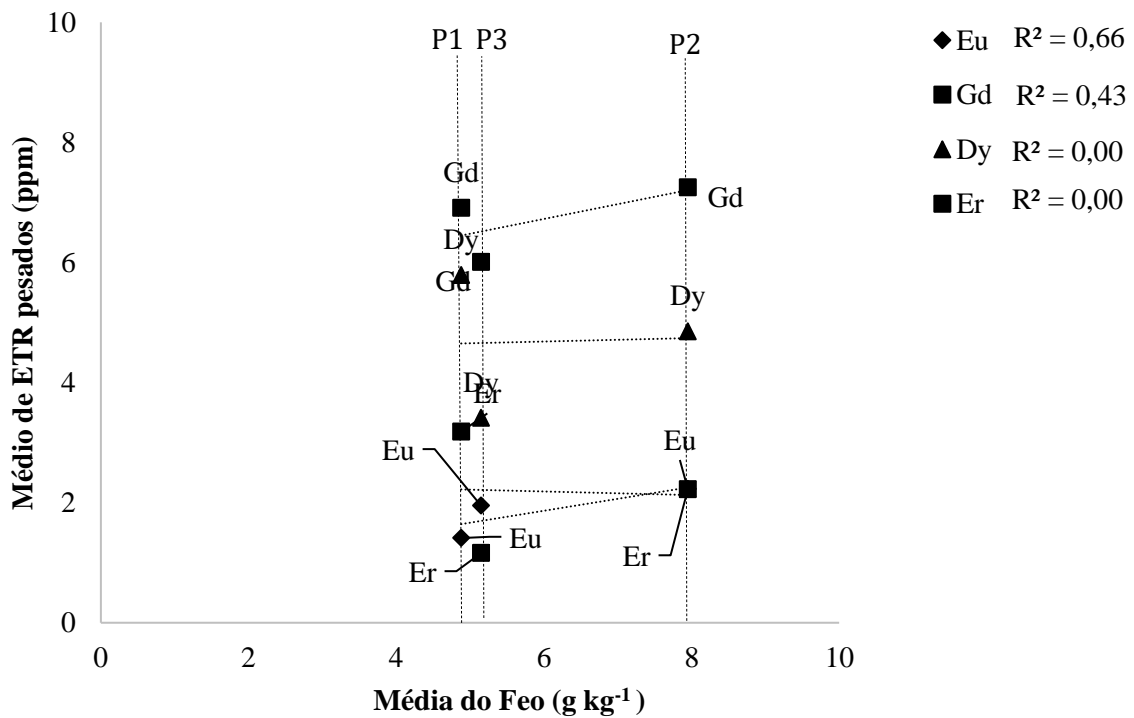
**Figura 11-** Correlação entre óxido de ferro de baixa cristalinidade e ETRL em P1, P2 e P3.

A Figura 12 apresenta a correlação entre Feo e os ETRP. Os ETRP são representados por quatro elementos: Eu, Gd, Dy e Er. Os resultados mostram que há uma tendência positiva entre o Feo e o ETRP, mas essa tendência é muito fraca ou inexistente para alguns elementos. O elemento Eu apresenta o maior valor de  $R^2$  (0,66), indicando uma correlação moderada entre o Feo e o ETRP. O elemento Gd apresenta um valor de  $R^2$  baixo (0,43), indicando uma correlação fraca entre o Feo e o ETRP. Os elementos Dy e Er apresentam valores de  $R^2$  nulos (0,00), indicando que não há correlação entre o Feo e o ETRP.

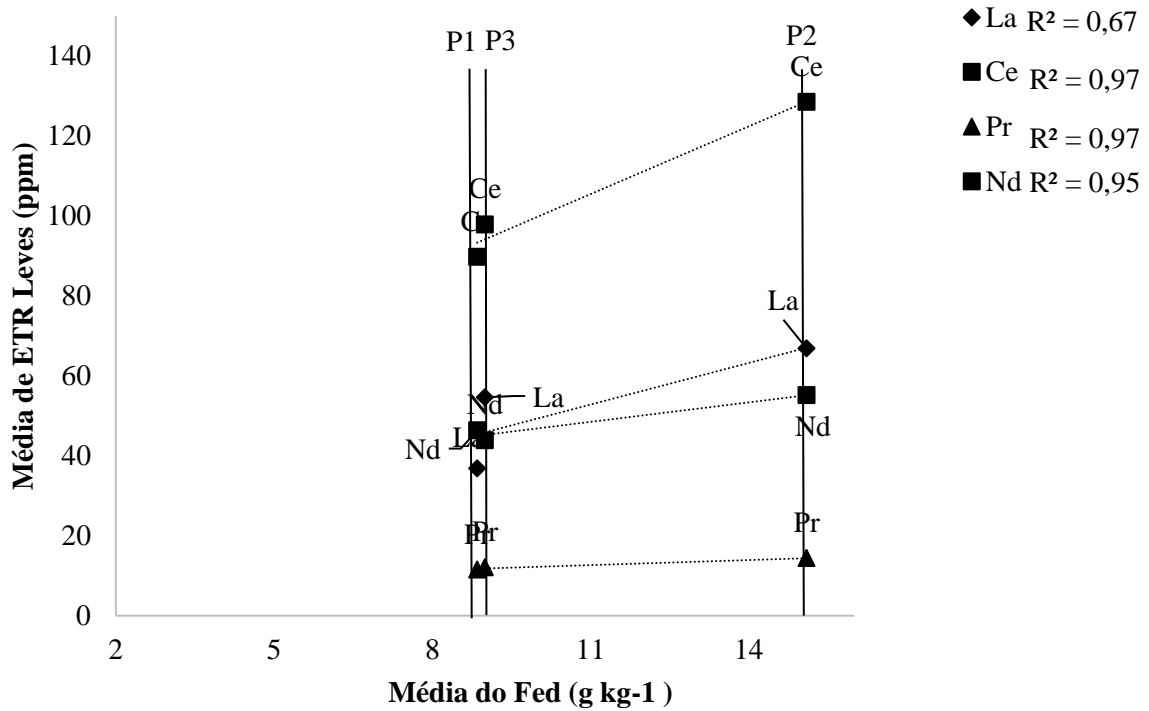
A Figura 13 mostra a relação entre do Fed e os de ETRL, para quatro dos seus elementos: La, Ce, Pr e Nd. os dados para P1 e P3 estão sobrepostos no gráfico, o que significa que eles têm valores semelhantes tanto na média do Fed quanto na média dos ETRL. O perfil P2, por outro lado, apresenta valores mais elevados em ambos os eixos, indicando uma maior concentração de óxidos pedogênicos e ETRL nesse perfil de solo. Para La, o valor de  $R^2$  é de 0,67, o que indica uma correlação positiva moderada entre a média do Fed e a média dos ETRL. Para Ce, Pr e Nd, os valores de  $R^2$  são respectivamente 0,97; 0,97; e 0,95. Isso indica uma correlação positiva muito forte entre a média do Fed e a média dos ETRL para esses óxidos pedogênicos. Isso significa que há uma relação quase linear entre as duas variáveis, com pouca

variação dos pontos em torno da linha de tendência. Isso sugere que a média do Fed é um bom indicador da média dos ETRL para Ce, Pr e Nd.

**Figura 12** - Correlação entre óxido de ferro de baixa cristalinidade e os ETRP em P1, P2 e P3.



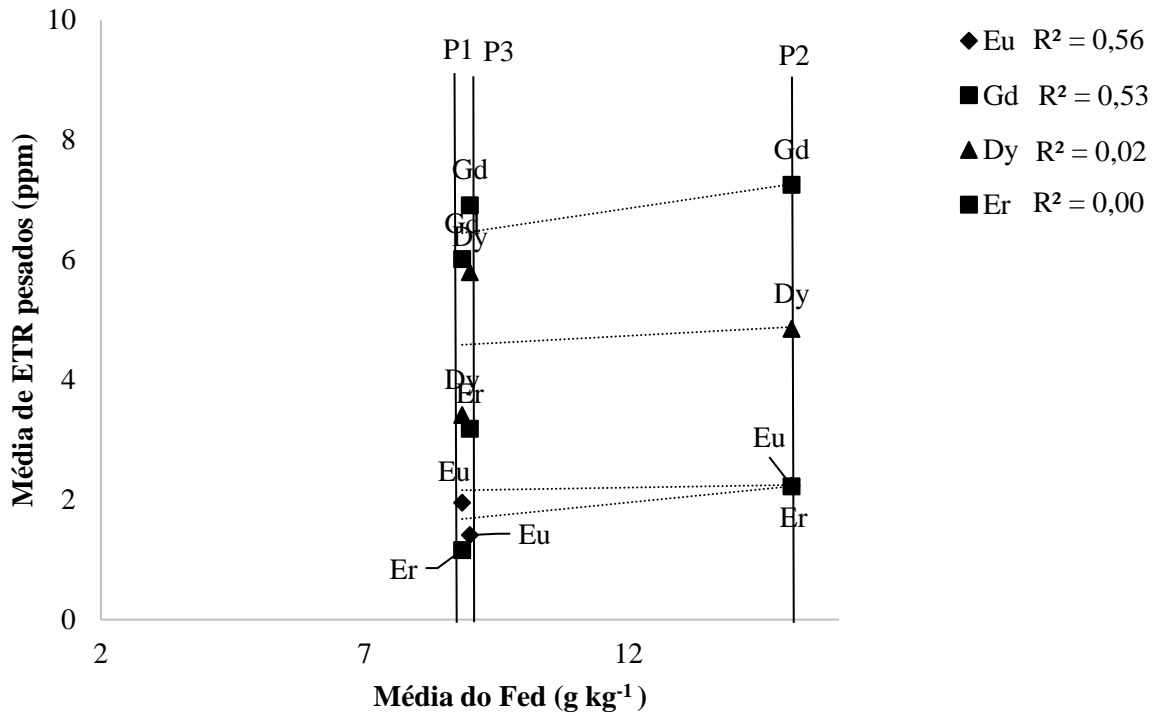
Há uma tendência ascendente clara nas linhas que conectam os pontos para cada óxido pedogenético. Isso significa que, à medida que aumentamos os valores da média do Fed, também aumentamos os valores da média dos ETRL. Isso indica uma relação direta entre as duas variáveis, ou seja, quanto mais óxidos pedogênicos há no solo, mais ETRL há também. A linha para Ce tem a maior inclinação, isso significa que, para um mesmo aumento na média do Fed, o aumento na média dos ETRL é maior para Ce do que para os ETR.

**Figura 13** - Correlação entre óxidos pedogênicos e ETRL P1, P2 e P3

A Figura 14 mostra a relação entre Fed e para quatro ETRP: Eu, Dy, Gd e Er. Para Eu, o valor de  $R^2$  é de 0,56, o que indica uma correlação positiva moderada entre a média do Fed e a média dos ETRP. Isso significa que, em geral, quanto maior a média do Fed, maior a média dos ETRP para Eu. No entanto, há uma dispersão considerável dos pontos no gráfico, o que sugere que há outros fatores que afetam essa relação. Para Gd, o valor de  $R^2$  é de 0,53, o que indica uma correlação positiva moderada entre a média do Fed e a média dos ETRP. Isso significa que, em geral, quanto maior a média do Fed, maior a média dos ETRP para Gd.

Para Dy e Er, os valores de  $R^2$  são respectivamente 0,02 e 0,00. Isso significa que não há uma relação clara entre as duas variáveis, e que outros fatores podem influenciar a concentração dos ETRP nos perfis de solo. Há uma diferença na inclinação das linhas para cada ETRP. A linha para Eu tem a maior inclinação, seguida pela linha para Gd, Dy e Er. Isso significa que, para um mesmo aumento na média do Fed, o aumento na média dos ETRP é maior para Eu do que para os outros ETRP.

**Figura 14** - Correlação entre óxidos de pedogênicos e ETRP em P1, P2 e P3.

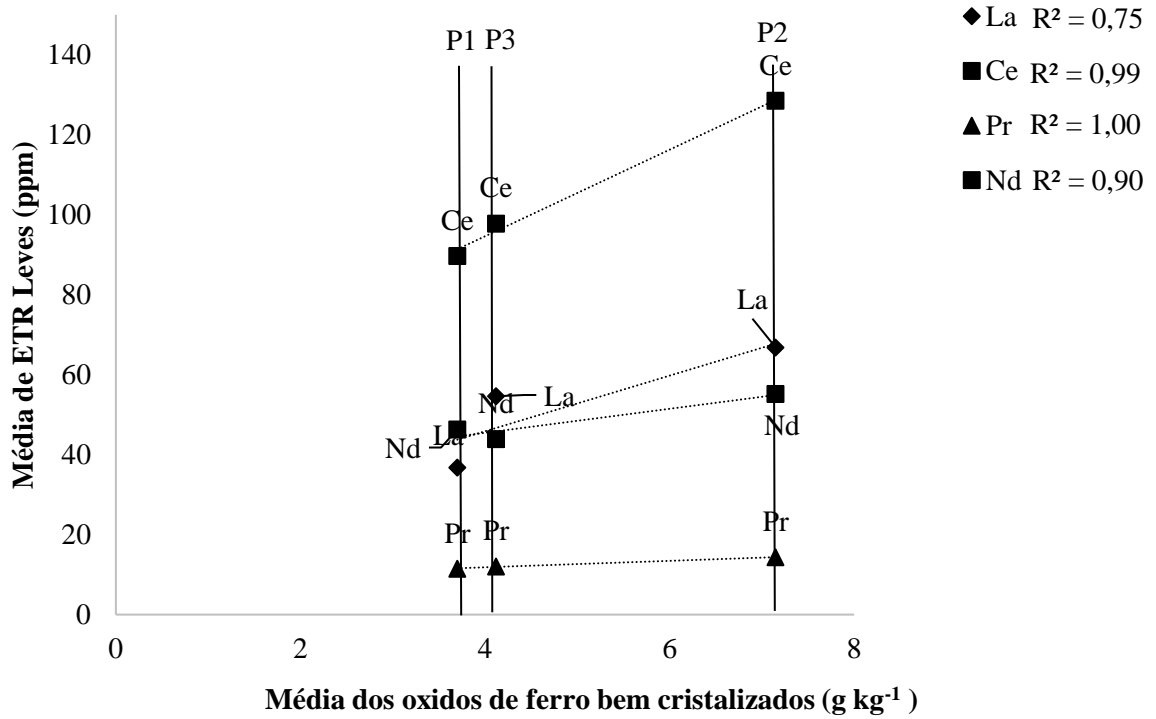


A Figura 15 mostra a correlação entre os óxidos de ferro bem cristalizados (Fed-Feo) e os elementos terra raras leves nos perfis estudados. Os ETRL são La, Ce, Pr e Nd. A correlação varia de acordo com o tipo de ETRL e o perfil de solo. O Pr tem a correlação mais forte ( $R^2 = 1,00$ ), seguido pelo Nd ( $R^2 = 0,90$ ), Ce ( $R^2 = 0,99$ ) e La ( $R^2 = 0,75$ ). O Perfil 2 se destaca dos demais perfis por apresentar valores mais altos de óxidos de ferro e ETRL. O Perfil 1 e o Perfil 3 têm valores semelhantes e mais baixos.

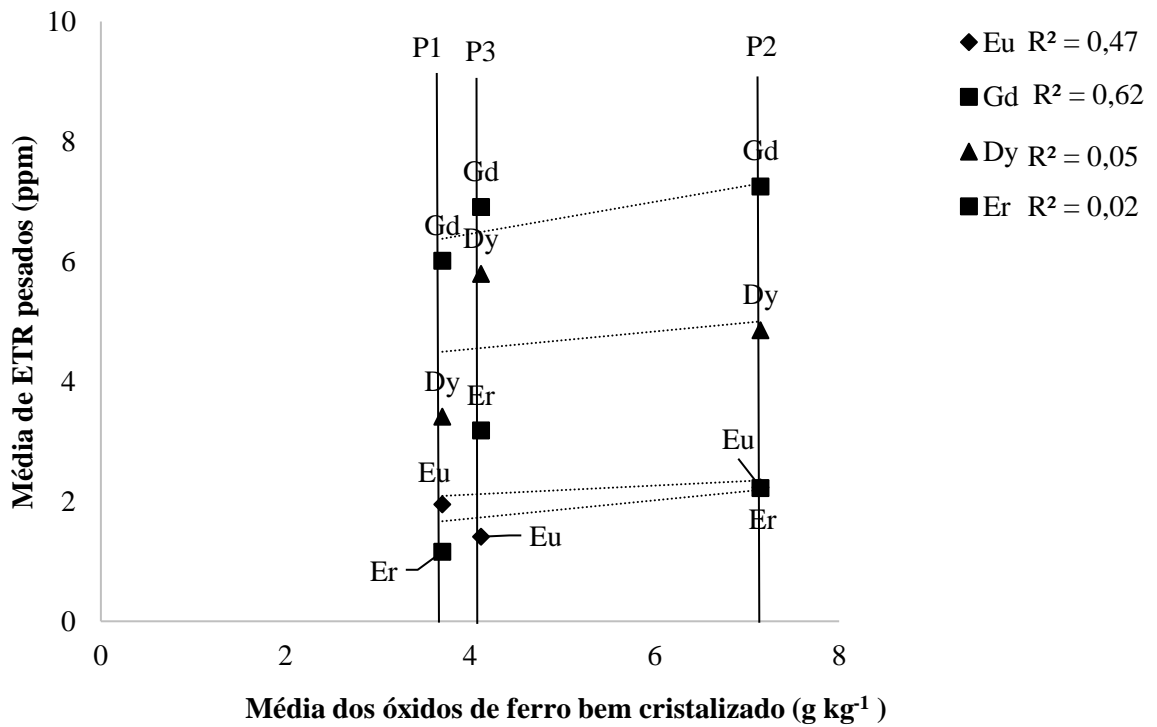
Figura 16 mostra a correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os elementos terra raras pesados (ETRP), que incluem Eu, Gd, Dy e Er. A análise objetiva dos dados indica que há uma variação significativa nas correlações entre os óxidos de ferro e os ETRP nos diferentes perfis de solo. No perfil 1 e perfil 3, observa-se uma concentração mais baixa de óxidos de ferro bem cristalizados em comparação com o perfil 2.



**Figura 15** - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os ETRL em P1, P2 e P3.



**Figura 16** - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os ETRL em P1, P2 e P3.

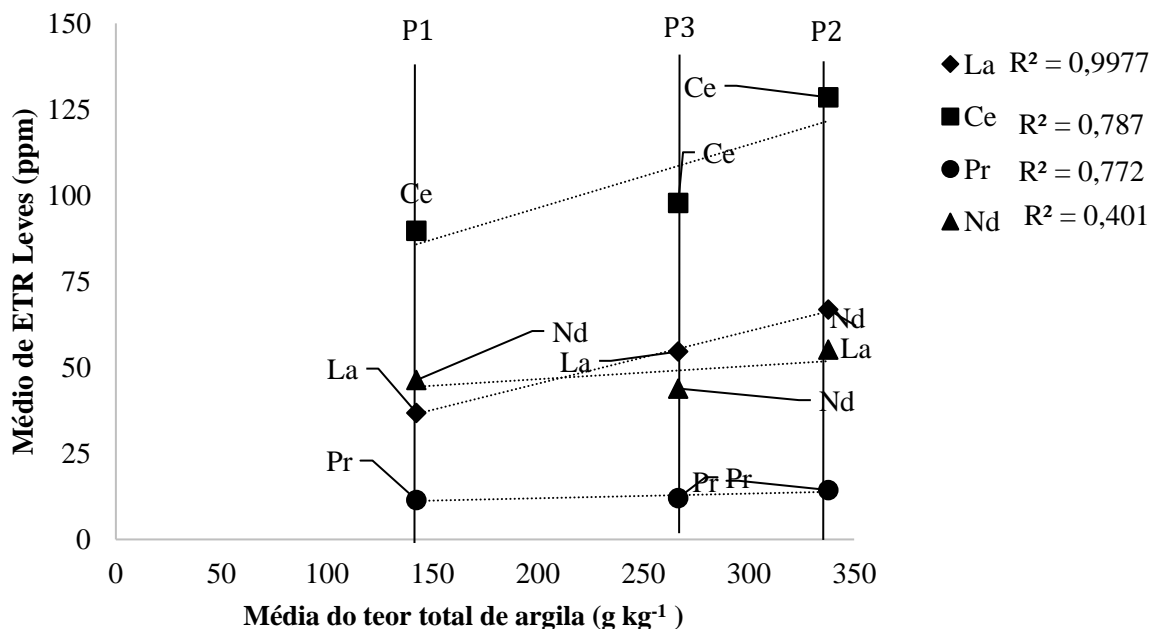


Ao analisar a relação correlação dos óxidos de ferro bem cristalizado com os ETRP, Gd mostra uma forte correlação positiva com  $R^2 = 0,62$  em todos os perfis. Por outro lado, Eu apresenta uma correlação moderada com  $R^2 = 0,47$ . Dy e Er mostram baixas correlações positivas com valores  $R^2 = 0,05$  e  $R^2 = 0,02$  respectivamente. Esses dados indicam que embora exista uma relação positiva entre esses ETRP específicos e os óxidos de ferro bem cristalizados nos três perfis de solo analisados; no entanto essa relação não é tão forte quanto à observada para o elemento Gd.

#### 4.6 Correlação entre o conteúdo de argila e os ETR

A Figura 17 mostra a correlação entre o teor médio de ETR leves (La, Ce, Pr e Nd) e o teor total médio de argila nos três perfis de solo (P1, P2 e P3). No perfil 2, as concentrações de La, Ce, Pr e Nd são maiores do que em P1. O teor total médio de argila também é maior em P2 em comparação com P1.

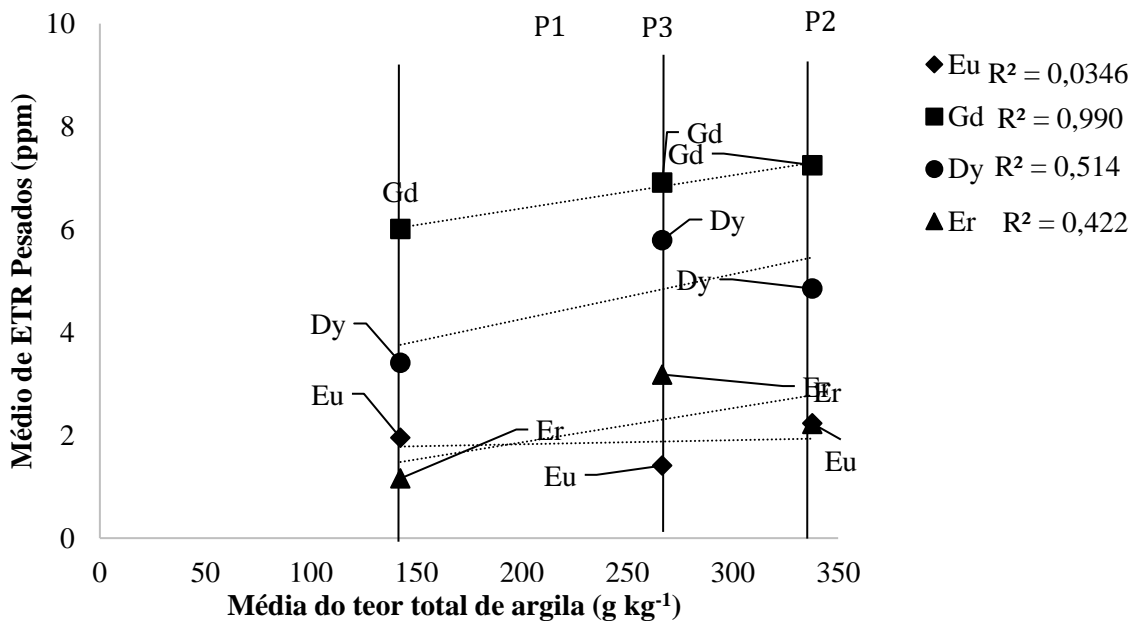
**Figura 17** - Correlação do teor de ETRL com o teor total de argila nos perfis 1, 2 e 3.



No Perfil 3, as concentrações de La, Ce, Pr e Nd são menores do que em P2, mas ainda maiores do que em P1. O teor total médio de argila em P3 é menor do que em P2, mas ainda maior do que em P1. Os coeficientes R indicam a força da correlação entre os ETRL e o teor total de argila. La tem a correlação mais forte com um  $R = 0,9977$ ; seguido por Ce com  $R = 0,787$ ; Pr com  $R = 0,772$ ; e Nd tem a correlação mais fraca com  $R^2 = 0,401$ .

A Figura 18 apresenta a correlação do teor de ETR pesados com o teor total de argila. Os elementos terra raras pesados representados são Eu, Dy, Gd e Er. Em P1, observa-se uma correlação positiva entre o aumento do teor total de argila e o aumento do teor dos quatro ETRP. No entanto, a intensidade dessa correlação varia para cada elemento. O Gd apresenta uma forte correlação, indicada pela proximidade dos pontos ao longo da linha ascendente. Em P2, os elementos Eu e Er mostram um aumento no teor com o aumento do teor total de argila, enquanto Dy e Gd permanecem relativamente constantes. O P3 mostra uma tendência semelhante à do P1 para os elementos Dy e Gd, no entanto, Eu e Er não seguem essa tendência. Os coeficientes de determinação para cada ETRP indicam a força da correlação entre o teor desses elementos e o teor total de argila. O Gd tem um R elevado de 0,990 em P1, indicando uma forte correlação positiva. Os outros elementos têm valores R mais baixos, sugerindo correlações mais fracas.

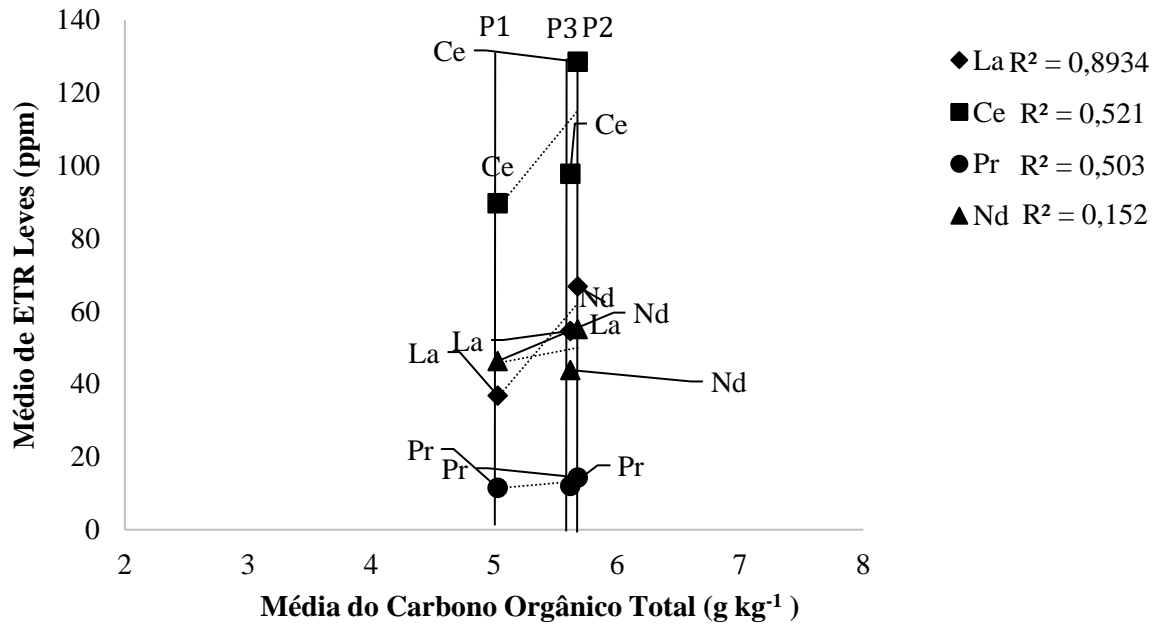
**Figura 18** - Correlação do teor de ETRP com o teor total de argila nos perfis 1,2 e 3.



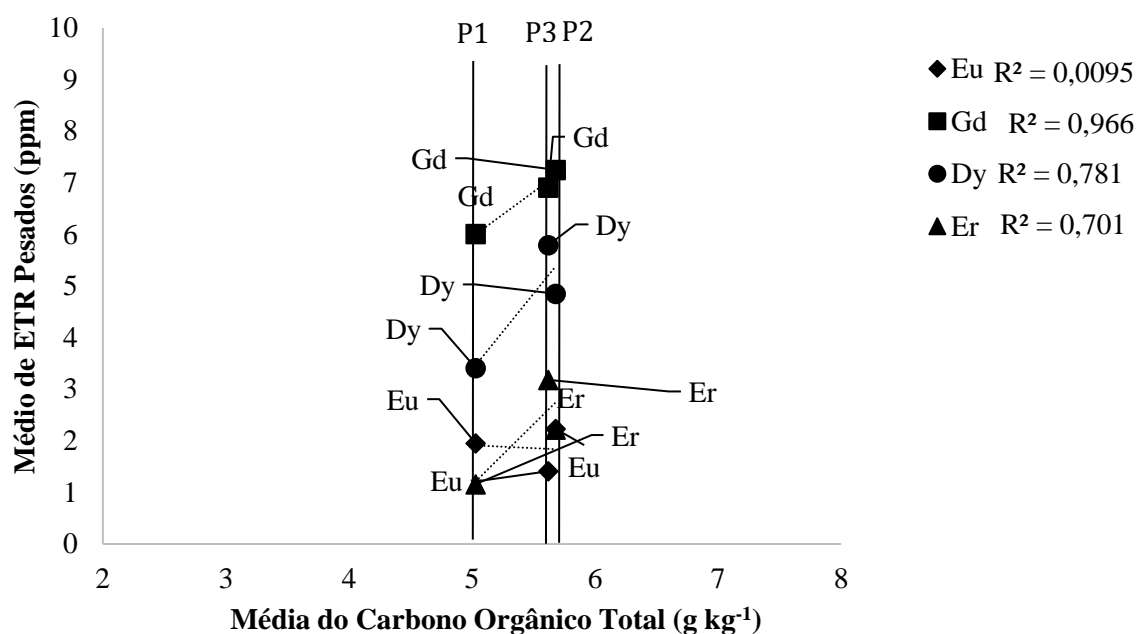
#### 4.7 Correlação entre matéria orgânica e ETR

A Figura 19 mostra a correlação entre a média dos ETRL e a média do carbono orgânico total (COT) nos perfis 1, 2 e 3. Os ETRL são La, Ce, Pr e Nd. A correlação entre ETRL e COT também varia para cada elemento.

**Figura 19** - Correlação entre ETRL e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3.



O La tem a correlação mais forte ( $R^2 = 0,8934$ ), indicando uma relação positiva e significativa entre as variáveis. O Cério tem um  $R^2$  de 0,521; o Praseodímio um  $R^2$  de 0,503; e o Neodímio tem a correlação mais fraca com um  $R^2$  de apenas 0,152. Esses valores indicam que a relação entre esses elementos e o COT é menos clara e mais sujeita a outras variáveis. A média de COT nos perfis 1, 2 e 3 é de  $5,0 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $5,7 \text{ g kg}^{-1}$  e  $5,6 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente. A Figura 20 correlaciona a média dos elementos terra raras pesados (ETRP) Eu, Dy, Gd e Er com a média do carbono orgânico total.

**Figura 20** - Correlação entre ETRP e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3.

O elemento Gd mostra uma forte correlação positiva com o carbono orgânico total, indicada pelo valor  $R^2$  de 0,966. Isso significa que um aumento na concentração de Gd está associado a um aumento na concentração de carbono orgânico total nos três perfis de solo. O elemento Dy também apresenta uma correlação positiva significativa com o carbono orgânico total, com um valor  $R^2$  de 0,781. Assim como o Gd, o aumento da concentração de Dy está associado ao aumento do conteúdo de carbono orgânico nos solos. Er tem uma correlação positiva moderada com o valor  $R^2 = 0,701$ . Embora ainda indique uma relação direta entre as variáveis, a força dessa relação é menor em comparação com Gd e Dy. Eu, por outro lado, apresenta uma fraca correlação positiva com o conteúdo de carbono orgânico total nos solos testados. O valor  $R^2$  é apenas 0,0095; portanto não há evidência suficiente para afirmar que existe uma relação significativa entre Eu e o conteúdo de carbono orgânico no solo.

Os dados coletados para os três perfis mostram variação nas concentrações dos ETRP em relação ao conteúdo do Carbono Orgânico Total. No perfil 1, observa-se maior diversidade nas concentrações dos quatro ETRP analisados; no perfil 2, as concentrações são mais uniformes; enquanto no perfil 3, há maior variação nas concentrações de Gd e Dy. A análise objetiva dos dados coletados indica que há uma correlação positiva significativa entre a concentração de ETRP e o conteúdo de carbono orgânico total nos solos testados.

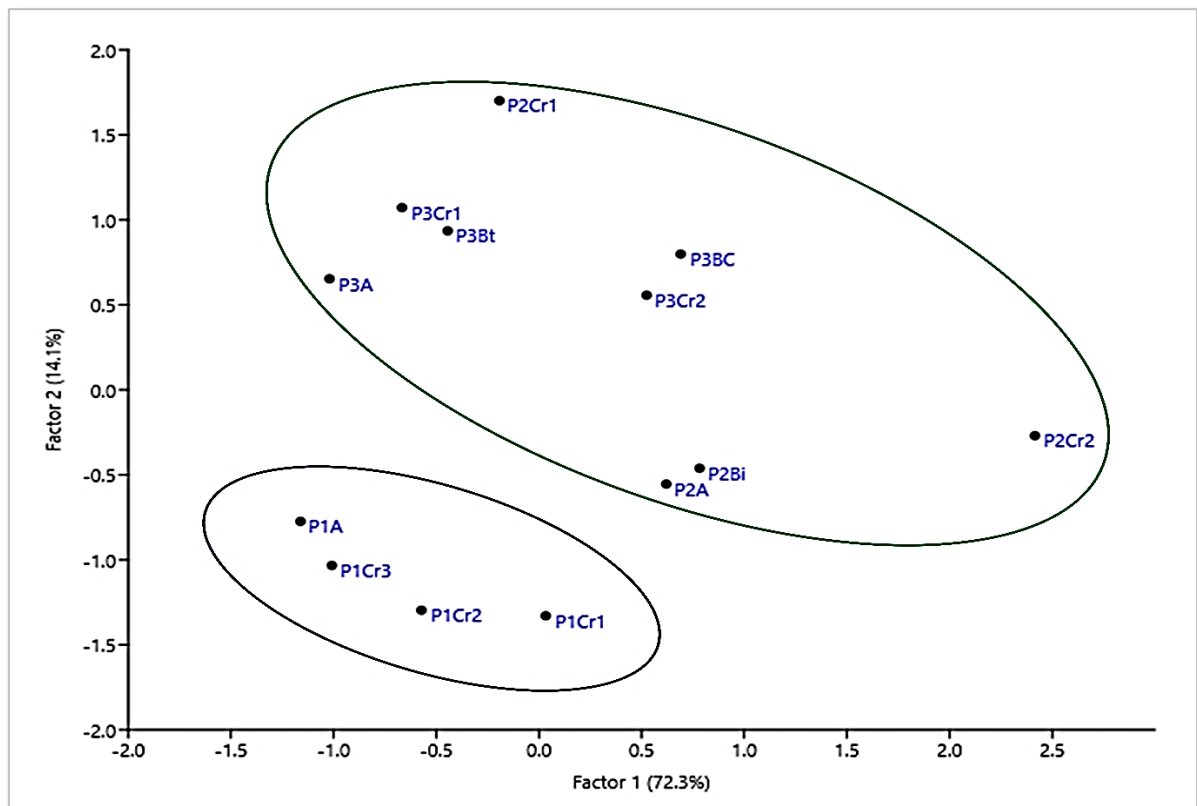
#### 4.8 PCA aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo

A análise discriminante indica que os horizontes do solo e saprolito em P1 formaram um aglomerado distribuído em diferente posição em relação aos horizontes do solo e saprolito de P2 e P3 (Figura 21). O Fator 1 foi carregado negativamente para os atributos geoquímicos mais relacionados a menores graus de intemperismo em perfis de solo, a exemplo de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{K}_2\text{O}$ . Por sua vez, o Fator 1 foi carregado positivamente para os atributos geoquímicos mais relacionados a elevados graus de intemperismo em perfis de solo, a exemplo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 22).

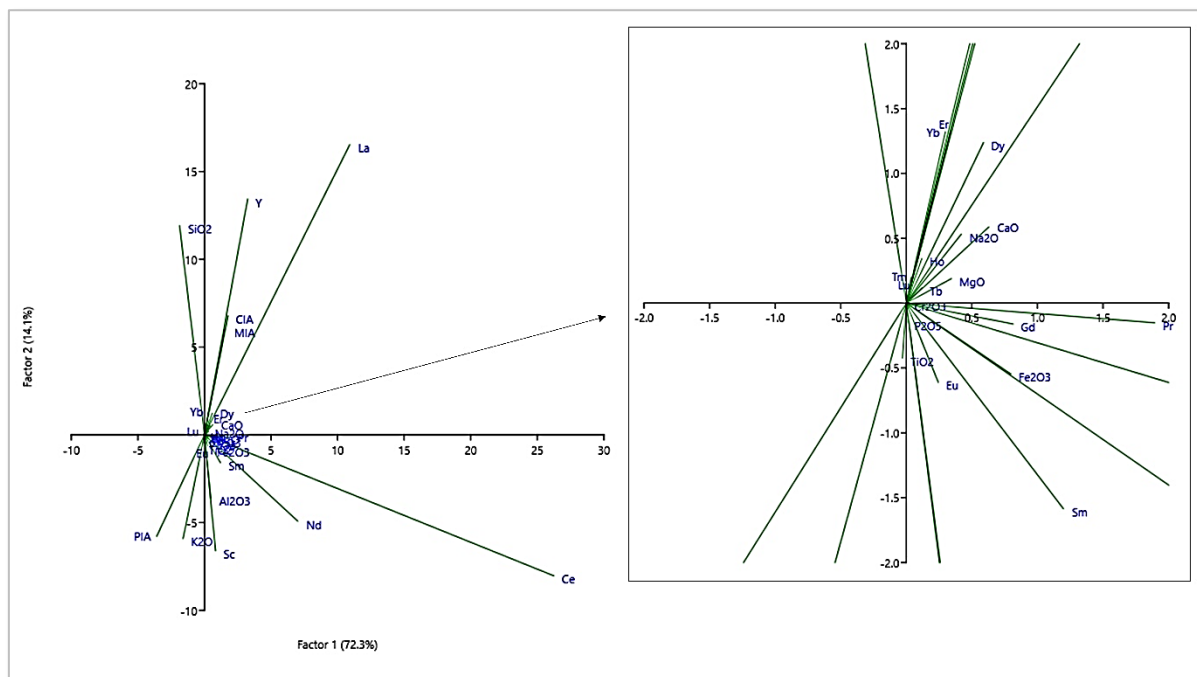
Assim, o componente 1 parece separar as propriedades relacionadas aos estágios iniciais de intemperismo e desenvolvimento pedogenético em P1, sob clima semiárido, das propriedades associadas a estágios mais avançados de intemperismo e desenvolvimento pedogenético em P2 e P3 sob clima intermediário e úmido.

O componente principal 1 (Factor 1) possui um autorvalor de 12,13, representando 72,3% da variância total entre os atributos geoquímicos dos perfis de solo. O componente principal 2 (PC2) possui eigenvalue de 8,02, representando 1418% da variância total entre os atributos dos perfis de solo. PC1 foi melhor representado pelas propriedades: Ce, La e Nd, enquanto PC2 foi melhor representado pelas propriedades:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e Sc.

**Figura 21** - Análise discriminante aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo



**Figura 22** - Associação dos principais atributos em relação aos fatores significativos aplicada aos atributos geoquímicos dos horizontes dos perfis de solo



## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Impacto do intemperismo na geoquímica dos perfis de solo

O gradiente climático influenciou significativamente os processos de intemperismo ao longo dos perfis estudados. Análises multivariadas de agrupamento evidenciaram que os horizontes de P2 e P3, por apresentarem maior desenvolvimento pedogenético e horizonte B, apresentam maiores semelhanças de atributos geoquímicos em comparação aos horizontes de P1, sob clima semiárido. As componentes principais indicam que Si está mais associado a P1 e Al e Fe estão mais associados a P2 e P3 devido aos maiores graus de intemperização desses dois perfis de solo.

Os elementos maiores são indicadores da intensidade da intemperização química, que foi afetada diretamente pelo clima. A intemperização química é maior em climas mais úmidos e quentes, e menor em climas mais secos. A tabela 4 mostra que os teores de elementos mais solúveis como  $K_2O$  diminuem ao longo da climosequência, no sentido do clima semiárido para mais o úmido. A relação entre o clima e a geoquímica do material é um dos fatores mais importantes que afetam os processos de intemperismo de rochas ígneas no mundo (RASMUSSEN *et al.* 2010).

Entre os elementos maiores, o Si destaca-se como o predominante em todos os perfis. Isso é atribuído à natureza do material de origem, sienito, que é rico nesse elemento, o segundo mais abundante na crosta terrestre (MORI *et al.*, 2007). Os níveis mais altos de silício observados nos três perfis indicam o grau de intemperismo destes, uma vez que solos altamente intemperizados passam por processos de desilicatização (MOUTA *et al.*, 2008). Este processo é evidente nos horizontes B, que exibem uma proporção menor de silício em comparação com os outros horizontes do solo (UEHARA, 1988). O perfil 3 exibiu os teores mais elevados de  $SiO_2$ , variando de 50,60 % a 76,12 %, o que se deve à sua localização mais elevada na toposequência, isso ocorre devido ao aumento relativo do percentual desse elemento de solubilidade intermediária e relação a maior perda de elemento mais solúveis nesse perfil sob clima mais úmido.

Em adição, os teores elevados  $SiO_2$  em P3, estão associados ao quartzo e plagioclásio. Em climas úmidos, os solos tendem a perder minerais menos resistentes à intemperismo, deixando para trás os minerais silicatos mais estáveis. Além disso, o intemperismo dos minerais silicatados libera Si solúvel, que pode ser absorvido pelas plantas ou precipitado como sílica biogênica (TOMBEUR *et al.*, 2020). Assim, um perfil de solo rico em quartzo e plagioclásio, tende a possuir um alto teor de Si em climas úmidos, pois esses minerais são ricos em Si e



seguindo a série classifica de Goldich (1938), estão entre os minerais mais resistentes ao intemperismo.

Os perfis de solo P1, P2 e P3, apresentados na tabela 6, mostram teores relativamente altos de Si, no entanto, os teores de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) também são relativamente altos, variando de 13,25 % a 21,30 %. O Al é o terceiro elemento mais presente na pedosfera e esses teores são consistentes com o processo de monossilitização, que é um processo de hidrólise parcial que resulta na formação de argilominerais do tipo caulinita (MELLO *et al.*, 2022). Esse processo foi constatado por Santos *et al* (2022), estudando a evolução do intemperismo no maciço de Triunfo, constatou que a principal via de alteração foi de plagioclásio para caulinita. A quantificação elementar associada à presença de caulinita foi mais evidente em P3, devido às condições climáticas mais úmidas, no topo do maciço, com uma precipitação média de 853 mm por ano, que favorecem o processo de monossilitização (SANTOS *et al.*, 2017).

É principalmente por meio da quantidade de água que percola no perfil, que o clima exerce sua influência nos processos de intemperismo em regiões tropicais (BOURGEON; PÉDRO, 1992; PÉDRO, 1968; BÉTARD, 2012). Isso sugere que a intensidade do intemperismo na estrutura tende a aumentar à medida que ocorre a perda de material, resultando no aumento da porosidade e o avanço do intemperismo em regiões mais úmidas do gradiente climático (SANTOS *et al.*, 2022). Quando a hidrólise é o tipo predominante de intemperismo, a evolução de um processo específico (mono ou bisialitização) está condicionada à taxa de remoção de Si,  $\text{Al}^{3+}$  e cátions básicos, cuja influência, por sua vez, é determinada pela quantidade de água que ingressa no sistema de intemperismo (GUNNELL, 2000; BÉTARD, 2012).

Em P2Bi temos o menor teor de sílica e o maior de alumínio, isso se deve à evolução dos solos a partir da atuação do processo de monossilitização e também pode ocorrer a bissialitização, que deve estar resultando na formação de minerais de argila do tipo 2:1 com alumínio (SANTOS *et al.*, 2022), enquanto os teores também elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atribui-se à ocorrência de óxidos de ferro primários herdados do sienito e/ou pedogênicos formados a partir do intemperismo de minerais primários facilmente intemperizáveis, como as biotitas (CÂMARA *et al.*, 2021).

O percentual de determinados elementos nesse regolito pode ser influenciado por variações na distribuição de minerais na estrutura da rocha. No caso do sienito, existem variações na composição de minerais máficos, como a biotita e anfibólios, em contraponto aos minerais félsicos, como os feldspatos e quartzo. Os minerais máficos são mais suscetíveis à dissolução o que explica os teores mais baixos de MgO. Por outro lado, os minerais félsicos são menos suscetíveis à lixiviação, portanto, apresentam teores mais altos dos elementos como o

Na, K e Si. Desta forma, o percentual de determinados elementos pode ser influenciado pela ocorrência e posições dessas classes de minerais ao longo da estrutura da rocha (SANTOS *et al.*, 2019).

A precipitação reduzida nas regiões semiáridas e intermediárias, embora seja significativa para causar intemperismo, não é suficiente para lixiviar os produtos móveis do intemperismo (GHASERA; RASHID, 2022). Portanto, o maior enriquecimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$ , foi observado nesses pontos. O enriquecimento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , especialmente no clima intermediário, pode ser atribuído à oxidação do ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) liberado a partir de silicatos ricos em ferro, que foi convertido em ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e precipitado como óxidos de ferro no regolito (HEIDARI; RAHEB, 2020). Fe, pode exibir esgotamento no saprolito e enriquecimento no solo, o que por sua vez indica condições redox durante o processo de intemperização (Ghasera; Rashid, 2022). Além disso, a formação de argilas e outros minerais que não se dissolvem, como montmorilonita, illita, e óxidos e hidróxidos de ferro, afeta as concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e MgO no solo, conforme a intemperização fica mais intensa (SCARCIGLIA *et al.*, 2016; PERRI *et al.* 2015; GHASERA; RASHID, 2022).

As baixas concentração de Ca e Na podem ser atribuídas ao estágio avançado de intemperismo da hornblenda e plagioclásio, conforme mostrada previamente por Santos *et al.* (2022), onde este último se decompõe mais rapidamente levando à lixiviação de Ca da zona de saprolito, enquanto o Na no saprolito na hornblenda também é perdido nesta zona. Por outro lado, os teores de Al e Si são enriquecidos em comparação com esses elementos móveis (KOTOPOULI; PE-PIPER, 1989).

É conhecido que a biotita e o ortoclásio ou microclina são componentes abundantes em K nos sienitos (HART; ALDRICH, 1967). A alteração da biotita e feldspatos em minerais de argila é responsável pelo conteúdo de potássio na fase inicial de intemperismo, enquanto outros minerais permanecem resistentes à intemperização nessa fase (NESBITT; MARKOVICS, 1997).

As diferentes condições climáticas de cada perfil selecionado influenciaram as variações dos indicadores geoquímicos. Os perfis desenvolvidos sob um clima caracterizado por baixa precipitação obtiveram índices menores do que os que estavam no topo do maciço com uma precipitação elevada. Dessa forma, o intemperismo foi superior em nas regiões de maior umidade, quando comparada ao clima semiárido, como pode ser constatado pelos índices de CIA, MIA e PIA (tabela 6).

Os feldspatos, minerais predominantes na crosta terrestre, também caracterizam o maciço de Triunfo, cuja geologia é composta majoritariamente por sienito de feldspato alcalino

(VAUCHEZ *et al.*, 1995; NEVES, 2003). Esses minerais se transformam em argilas quando sofrem intemperização química (GHASERA; RASHID, 2022). Por isso, muitos estudos usaram a alteração dos feldspatos como um indicador da intensidade da intemperização química (NESBITT; YOUNG, 1984, 1989; GHASERA; RASHID, 2022; MAYNARD, 1992; SANTOS *et al.*, 2019). A intemperização química depende principalmente da temperatura e da precipitação, que aceleram a reação química das rochas e causam a perda de alguns elementos, como Ca, Mg, Na e K, e o aumento na concentração de outros de Al, Ti e Fe (NESBITT *et al.*, 1997; LYBRAND; RASMUSSEN 2018; SILVA *et al.*, 2017; JIAN *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2022). Assim, os elementos maiores podem revelar as condições ambientais durante a intemperização química (GUIMARÃES *et al.*, 2021; HOLLAND 1984; LE PERA *et al.*, 2001; MACFARLANE *et al.*, 1994; WU *et al.*, 2016).

Os índices de intemperismo analisados nesse estudo, empregam alguns óxidos para examinar as alterações causadas pela intemperização ao longo do perfil, sendo influenciados pela composição química do material de origem. Por exemplo, o CIA presume que essa relação é baseada na suposição de que os óxidos de alumínio, sódio, cálcio e potássio são originados principalmente dos feldspatos nas rochas. Se o feldspato está se alterando, liberando esses elementos na solução, o índice CIA aumenta. (NESBITT; YOUNG, 1982).

Os três perfis analisados, apresentaram uma variação dos índices de CIA, de acordo com sua posição no gradiente climático,  $P3 > P2 > P1$ . Um valor de CIA entre 50–65 % indica intemperismo químico baixo, nesse caso, apenas P1, apresentou uma média dentro desse intervalo. Já um valor de CIA entre 65–85 indica intemperismo químico moderado, com P2 e P3 se enquadrando nessa classificação (WU *et al.*, 2016).

A principal razão para esses valores é a posição no gradiente climático. Em áreas elevadas, a temperatura é mais baixa e a umidade é mais alta. Isso favorece a lixiviação e o aumento de Al em relação a elementos mais móveis, como Na e K, o que também implica um aumento nos valores de CIA (LE PERA *et al.*, 2001). A perda desses elementos leva à formação de argilominerais, como a caulinita, sendo estes fitossilicatos ricos em alumínio, o que contribui para um alto valor de CIA (MEDEIROS *et al.*, 2017). Resultados semelhantes foram encontrados por Land *et al.* (1999); Le Pera *et al.* (2001); Dethier; Bove, (2011) e Nguyen-Thanh *et al.* (2017).

Para uma compreensão mais abrangente de CIA, é importante a avaliação de MIA, pois este índice de intemperismo químico estende CIA com a inclusão de Mg e Fe, comuns em minerais máficos como o anfibólio e biotita (GUIMARÃES *et al.*, 2021). Os valores de MIA foram levemente maiores que os de CIA, indicando que Mg, Ca e Na têm comportamento

químico de intemperismo semelhante, ocorrendo lixiviação de metais alcalinos Ca, Na e K, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permanece relativamente estável, e havendo o enriquecimento de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (WEI *et al.*, 2022). Essa variação de MIA em relação a CIA, pode se dá devido ao magnésio e ferro terem comportamentos contrastantes no solo, ou seja, Mg é facilmente lixiviado e removido, enquanto o Fe precipita como óxido e hidróxido e está presente como componente químico significativo no solo e saprolito. A perda de Mg pode ocorrer devido ao intemperismo químico de minerais máficos (NÉGREL *et al.*, 2023). Além disso, como MIA é definido de maneira semelhante ao CIA, o comportamento do Fe de acordo com o ambiente de intemperismo químico é redutivo ou oxidativo (BABECHUK *et al.*, 2014; DINIS *et al.*, 2020).

Seguindo a classificação de Voicu e Bardoux (2002) para avaliar o grau de intensidade de MIA, os 3 perfis podem ser classificados como intenso a extremo (60-100%). O valor elevado de MIA indica um alto grau de intemperismo químico (BABECHUK *et al.*, 2014). Em geral, o aumento do valor de MIA à medida que o intemperismo progride indica a retenção de Fe (GHASERA; RASHID, 2022). O P3 no clima úmido apresentou a maior média de MIA, isso pode ser devido às chuvas com condições aeróbias periódicas, que são conhecidas por acelerar o processo de intemperismo com remoção pronta de Mg, K e Na solúveis das camadas superficiais do solo, aumentando também o CIA (MOHANTY *et al.*, 2016). Esses resultados estão de acordo com Mohanty *et al.* (2016) e por Liivamägi *et al.* (2015).

Uma vantagem do MIA sobre o CIA, especialmente quando aplicado ao intemperismo de rochas ígneas intermediárias, como o sienito, é que os valores do índice que se aproximam de 100 representam de maneira mais eficaz a completa decomposição dos silicatos ígneos em produtos minerais secundários avançados, como caulinita, comumente via vermiculita intermediária, illita ou esmectitas, dependendo dos silicatos ígneos primários. Portanto, a progressão do intemperismo associada a esses minerais portadores de Fe e Mg pode passar despercebida ao usar apenas o CIA (BABECHUK *et al.*, 2023).

Além disso, MIA pode ser usado como um indicador dos teores de lantânio/itérbio (La/Yb) e ETR leves e pesados (ETRL/ETRP) no solo-saprolito. Em geral, solos com maior MIA apresentam teores mais elevados de La/Yb e ETRL/ETRP. Isso ocorre porque a alteração máfica libera esses elementos na solução do solo (STILLE *et al.*, 2009).

Com base na figura 8 podemos observar que os teores de La/Yb, ETRP e ETRL tendem a aumentar com a profundidade do perfil de solo de P1. Isso indica que a alteração máfica é mais intensa nas camadas mais profundas do solo. No horizonte Cr1, os teores de La/Yb, ETRP e ETRL começam a aumentar. Isso indica que a alteração máfica está começando a se intensificar nesta camada. No horizonte Cr3, os teores de La/Yb, ETRP/ETRL atingem seu

valor máximo. Isso indica que a alteração máfica é mais intensa nesta camada. Este resultado está em conformidade com os resultados de Huang *et al.* (2021), sugerindo que os ETRL migram preferencialmente para baixo devido à lixiviação contínua.

Em todos os horizontes, a relação La/Yb exibe valores superiores a 10, sugerindo um enriquecimento de terras raras leves em relação às pesadas. Esse enriquecimento é mais pronunciado no horizonte Cr1, atribuído à redução no teor de Yb nesse horizonte. O fracionamento desses elementos indica como eles estão distribuídos ao longo do perfil do regolito (JIN *et al.*, 2017). Além disso, a grande razão ETRL/ETRP é devido à pequena quantidade de ETRP em P1, onde o perfil possui apenas 14,90ppm de ETRP e 192,54 ppm para ETRL.

Os perfis 1 e 2 (figura 9) apresentam algumas semelhanças, que incluem a relação entre os teores de La/Yb, ETR leves e pesados e MIA, sendo positiva em ambos os casos. Os teores de La/Yb, ETR leves e pesados e MIA aumentam com a profundidade do perfil de solo em ambos os casos. Mas a característica compartilhada pelos 2 perfis que mais chama a atenção é o claro aumento da relação La/Yb na transição solo/saprolito (Cr1), esses aumentos caracterizam o baixo grau de fracionamento de ETR leves (DEQUINCEY *et al.*, 2006). De acordo com Renov *et al.* (1967), o aumento na razão (La/Yb) do material de origem para as fases intemperizadas indica que ETRP são estabilizados como complexos em solução e ETRL são absorvidos por minerais de argila durante o intemperismo. A razão (La/Yb) (média = 13,2) indica maior mobilidade de ETR leves (NESBITT, 1979). Esse comportamento, no qual (La/Yb) aumenta com a profundidade dos perfis do regolito, foi encontrado em outras regiões, como no Himalaia, norte da Índia (GHASERA; RASHID, 2022) e no maciço Kongo-Nkamouma Sudeste de Camarões (NDJIGUI *et al.*, 2004).

O perfil 3 (figura 10), exibe os menores valores na relação La/Yb entre os perfis, indicando um maior equilíbrio entre os ETR leves e pesados nesse ponto. Os valores decrescentes dessa razão com a profundidade são evidência de transporte e adsorção preferencial de ETR durante os processos pedogênicos, enquanto o regolito e as zonas de acumulação estão se formando. Esses eventos de lixiviação transportam preferencialmente ETRP do regolito superior para zonas mais profundas, assim, os ETRL tendem a ser mais adsorvidos nos horizontes rasos (BUSTOS *et al.*, 2022). Resultados semelhantes foram notados por Li *et al.* 2017, Bern *et al.*, 2017 e Bustos *et al.* 2022.

Minerais de argila 2:1, como vermiculita no perfil de solo podem separar os ETR, retendo mais os ETRP e deixando os ETRL mais livres para se deslocarem verticalmente. Isso faz com que os ETR retidos tenham uma razão (La/Yb) maior em profundidades maiores, como

no perfil 3. Desta forma, quando os minerais de argila 2:1 estão no regolito, eles retêm mais os ETRP, que são mais difíceis de se mover do que os ETRL. Por isso, os ETR que ficam ligados aos minerais têm uma razão (La/Yb) que cresce conforme a profundidade do perfil de solo aumenta (LI *et al.*, 2023). Assim, a vermiculita, que têm uma carga negativa constante, e facilita a formação de ligações mais fortes entre os íons e a superfície (esfera interna) (ALSHAMERI *et al.*, 2019; COPPIN *et al.*, 2002; TERTRE *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2023). Isso é mais evidente para os ETRP que têm um tamanho menor e se ajustam melhor aos espaços interlamelares (SHANNON, 1976).

Santos *et al.* (2022), demonstrou que os feldspatos são uns dos principais constituintes da mineralogia do maciço de triunfo. Por essa importância, o uso do índice de alteração dos plagioclásios (PIA) torna-se necessário para a compreensão da intemperização vertical de perfis de solo, derivados de rochas cristalinas de composições intermediárias (FEDO *et al.*, 1995). PIA apresentou valor médio de 90,47 nos perfis, valores desse índice tão altos indicam que os plagioclásios estão sujeitos a uma intensa alteração. O PIA revelou um incremento no nível de intemperização deste mineral nos perfis de solo em ambientes mais úmidos ao longo do topossequência.

Esse aumento está associado à significativa perda de cátions altamente solúveis em sua estrutura, principalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , em contraste com o  $\text{Al}^{+3}$ , resultando em valores mais elevados de PIA. Esses processos químicos geralmente ocorrem mais rapidamente em condições de temperatura mais elevada e maior umidade (BINKLEY; FISHER, 2019). O intemperismo avançou para um estágio em que quantidades significativas de Ca e Na foram removidas do regolito com a maior precipitação no cume do maciço. Assim, Wronkiewicz e Condie (1987), demonstraram que Ca e Na são rapidamente perdidos durante o intemperismo químico, e a quantidade desses elementos perdidos é proporcional ao grau de intemperismo. Valores de PIA acima de 90 % ocasionados por condições climáticas (altas temperaturas e umidade) foram observados em diferentes regiões de Camarões (TCHOUATCHA *et al.*, 2021).

## 5.2 Padrões de enriquecimento e depleção de ETR

Analisando os dados, podemos observar algumas tendências gerais sobre os ETR Maciço de Triunfo: 1) verifica-se que as concentrações de ETR variam de acordo com o clima da região, sendo geralmente maiores nas regiões mais úmidas do que nas mais secas, o que sugere uma maior lixiviação dos ETR pelos processos de intemperismo e erosão nas regiões mais áridas, 2) constata-se que os ETR apresentam uma distribuição desigual entre os

elementos, sendo que alguns são mais abundantes do que outros e 3) nota-se que as concentrações de ETR tendem a aumentar com a profundidade do solo, o que indica uma maior influência do material de origem na composição química dos horizontes mais profundos.

Os sienitos são frequentemente originados pela cristalização fracionada extensiva de magmas basálticos alcalinos. Acredita-se que esses magmas, por sua vez, originam-se de um pequeno grau de fusão parcial do manto litosférico, o qual foi enriquecido metassomaticamente em elementos de alto ponto de fusão, como os ETR (DOSTAL, 2017). As concentrações de ETR em sienitos, são parcialmente atribuíveis à cristalização fracionada prolongada. Esses elementos são altamente incompatíveis com o manto e, conseqüentemente, são nitidamente enriquecidos nos magmas residuais durante o processo de cristalização (MARKL *et al.*, 2001). Além disso, a presença de elementos voláteis, especialmente flúor, amplia o intervalo de cristalização para temperaturas mais baixas e inibe a cristalização de minerais portadores de elementos de alto ponto de fusão e terras raras até as fases finais da cristalização, quando o magma se torna saturado de fluido e enriquecido em ETR (HALTER *et al.*, 2004). Chakhmouradin e Zaitsev (2012) completam que a maior parte das terras raras em rochas ígneas está associada a anfibólitos ou a minerais acessórios.

O relativo alto teor de ETR é resultado da alta proporção de minerais máficos e acessórios no sienito, principalmente o eudialita, o mineral no sienito que é mais rico em terra rara, um ciclossilicato que contém até 9% de ETR, principalmente Y, Ce, La e Nd (SØRRENSEN, 1992). A eudialita é apontada como um depósito de ETR globalmente, como em estudo van de Vem *et al.* (2019), que analisaram a composição química e isotópica da eudialita fresca e alterada em sienito do complexo de Ilímaussaq, na Groenlândia, um dos maiores depósitos conhecidos de eudialita. O artigo mostra que a alteração hidrotermal tardia-magmática causou a substituição parcial da eudialita por minerais secundários de Zr, Nb e ETR. Já o complexo Lovozero, com cerca de 370 milhões de anos, localizado na Península de Kola, na Rússia, é composto por vários cumulados sieníticos ricos em terras raras, que ocorrem entre os outros minerais, na eudialita (DOSTAL, 2017).

O anfibólito também é enriquecido em ETR (Sm, Eu, Gd e Dy) (ROLLINSON, 1993), podendo conter quantidades significativas desses elementos em sua estrutura cristalina. O enriquecimento de ETR em anfibólito pode ocorrer por vários processos, como a cristalização fracionada de magmas peralcalinos, e a interação hidrotermal de fluidos com rochas (BERNARD *et al.*, 2020). Em estudo analisando o intemperismo perfis de sienito no maciço de Triunfo, Santos *et al.* (2022), indicaram que os anfibólitos eram os principais minerais máficos constituintes da rocha matriz, além de serem preservados na fração de areia. Em estudo no norte

do Vietnam, Kuksa *et al.*(2023), estudou a composição e as associações minerais de anfibólios, e concluiu que os anfibólios podem ser enriquecidas em elementos terras raras.

A biotita é um mineral de mica que é comumente encontrado em sienitos. A biotita pode conter ETR, especialmente os ETRL, em sua estrutura cristalina. Quando a biotita é submetida ao intemperismo, em condições de umidade semelhantes ao P3, os ETR podem ser liberados e adsorvidos por argilas neoformadas, como a caulinita e a halloysita (SINGH *et al.*, 2023). Esse processo pode resultar em um enriquecimento de ETR no horizonte saprolítico de perfis de intemperismo de sienito. Os ETR mais comumente encontrados na biotita são o La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu, os elementos em maior quantidade nos perfis estudados, indicando a influência desse mineral nos teores de terras raras no maciço de Triunfo. Esses elementos podem substituir o K, Mg, Fe e o Al na estrutura cristalina da biotita, alterando suas propriedades físicas e químicas (SHU *et al.*, 2023). Em estudo para analisar a biotita como um geoindicador de contaminação por ETR na bacia do rio Gomati, na Índia, Singh *et al.* (2023), encontrou que a biotita da bacia do rio apresentava um forte enriquecimento de ETR leves e uma contribuição de mais de 80 % dos ETR totais. O artigo também revelou a precipitação de La nas bordas intemperizadas da biotita durante o estágio inicial do intemperismo mineral.

Já em relação a influência do gradiente climático, a precipitação média anual nas regiões estudadas pode ser considerada dentro do esperado para a média global, de 990 mm (BHUYAN *et al.*, 2009), e ela difere cerca de quase o dobro entre a região semiárida e a úmida. Esse gradiente climático, pode ser visto como o ponto central para os padrões de enriquecimento e depleção de ETR que foram notados em P1 e P2, se diferenciando de P3 (Figuras 5, 6 e 7). A menor quantidade de água nas regiões semiáridas e intermediárias, restringe a intemperização dos materiais de origem, a transformação mineral e a evolução do solo, desta forma se diferenciando do clima mais úmido (HEIDARI; RAHEB, 2020).

Diante da complexidade que os ETR apresentam no regolito, surge a necessidade da normalização dos seus teores, assim, facilitando a comparação entre diferentes amostras, permitindo a identificação de tendências e padrões. Valores inferiores a "1" indicam depleção, representando uma diminuição em comparação com a crosta terrestre, enquanto valores acima de 1 indicam enriquecimento, representando uma anomalia positiva (COMPTON *et al.*, 2003).

Em P1(figura 5), pode-se observar que todos os horizontes apresentam uma tendência semelhante, aumentando inicialmente até atingir um pico em torno do elemento Eu, havendo um posterior declínio. Isso indica que eles possuem uma assinatura geoquímica parecida, por serem derivados do sienito. O horizonte A se destaca por ter valores normalizados mais altos



que os demais, o que pode significar uma maior concentração de elementos terras raras nessa amostra.

Em P1 e P2 (Figuras 6), há um claro enriquecimento dos ETRL e a depleção dos ETRP. A textura do solo pode esta promover diferença de comportamento entre os ETRL e ETRP, pois em solos argilosos, como P1, há enriquecimento mais dos leves, pôr os ETRP estarem mais associados aos minerais resistentes ao intemperismo (HU *et al.*, 2006).

Além disso, o gradiente climático afeta os processos de depleção e enriquecimento pela pluviosidade, é amplamente reconhecido que a menor capacidade de deslocamento dos ETRL em comparação com os ETRP é responsável pelo enriquecimento dos ETRL (SILVA *et al.*, 2017). Desta forma, os ETRL podem ser possivelmente adsorvidos pelas partículas de caulinita, sendo enriquecidos nos processos de desorção, migração e readsorção, principalmente em perfis de solo originados de rochas intermediárias (SILVA *et al.*, 2017).

Os padrões de distribuição de ETR apresentam enriquecimento em ETRL em P1 e P2. Esse resultado indica que os minerais portadores de ETR derivados do sienito nesses perfis são principalmente enriquecidos em ETR leves (WANG *et al.*, 2023). Esses resultados estão de acordo com por Wei *et al.* (2017) e igualmente por Chen e Yang (2010) que notaram preferencialmente o enriquecimento de ETR leves em relação aos pesados.

Em P3 (Figura 7), há uma maior uniformidade no enriquecimento de ETR, tanto de leves como de pesados. Essa diferença em relação aos outros perfis é devida ao processo de desenvolvimento dos solos, com P3 sendo o solo pedogeneticamente mais desenvolvido, e conseqüente, quanto maior o grau de intemperismo, maior é a perda de elementos móveis ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ ) por lixiviação e, conseqüentemente, acúmulo de elementos que têm uma capacidade relativamente fraca de migração, como os  $\text{ETR}^{3+}$  (trivalentes), assim, eles parecem ser relativamente enriquecidos nos solos (CAO *et al.*, 2016).

O enriquecimento de terras raras uniforme de P3 está diretamente relacionado ao gradiente climático, a denudação contínua expõem rochas frescas ao intemperismo, favorecendo o desenvolvimento do regolito e a acumulação de ETR (LI *et al.*, 2017). O clima quente, úmido e chuvoso próximo ao município de Flores facilita o processo de intemperismo no maciço de Triunfo.

Além disso, o enriquecimento de ETRP em P3 pode estar relacionado ao maior teor de carbono orgânico produzido pela vegetação mais robusta do topo do maciço. Em P1, a vegetação predominante é a "caatinga" hiperxerófila, composta principalmente por eufórbias, bromélias e cactos (SOUZA *et al.*, 2010). Em P2, a vegetação predominante é a "caatinga" hipoxerófila, composta principalmente por espécies arbóreas ou arbustivas. Em P3, a vegetação

predominante é a floresta semidecídua (AB'SABER, 2003), esse tipo de vegetação produz um maior teor de matéria orgânica, mesmo com a maior atividade microbiana característica de climas úmidos. Esse enriquecimento está ligado a matéria orgânica poder se associar aos ETRP por meio de complexos orgânicos, que facilitam a mobilidade e a concentração desses elementos (HU *et al.*, 2006).

A maior precipitação nessa área pode promover a lixiviação preferencial de minerais intemperizados, resultando em uma concentração relativa de ETRL. Além disso, a umidade pode facilitar a formação de complexos organometálicos, contribuindo para a mobilidade e enriquecimento de ETRP. A combinação desses fatores em um ambiente topográfico específico cria condições propícias para o desenvolvimento de um perfil de solo único, onde ocorrem simultaneamente os processos de enriquecimento de ETR leves e pesados (GANGLOFF *et al.*, 2016).

Em P3, a posição na região mais alta e por ventura com maior umidade, favorece a formação de Argissolos, pois seus principais fatores de formação, são relevo e clima (DURN *et al.*, 2023). A evolução do perfil, seguindo a classificação de Irfan e Dearman (1978) e Borrelli *et al.* (2014), indica que há uma variação espacial no grau de intemperismo do regolito, sendo mais intensos nas áreas mais elevadas e úmidas, e menos intensos em áreas com baixa precipitação (LE PERA *et al.*, 2001). Essa maior evolução em P3, explica porque em teores totais de ETR, P2 supera, possuindo quantidades mais elevadas que P3 para a maioria dos elementos, pois esses elementos podem ser lixiviados devido a maior precipitação em P3.

Em P1 e P2 foi observada uma anomalia positiva de Eu bastante acentuada. A explicação típica para a anomalia positiva de Eu envolve o comportamento geoquímico diferenciado do Eu durante a fusão de minerais ricos em plagioclásio. A anomalia positiva de Eu observada está intrinsecamente ligada às propriedades particulares do Eu, que pode ser encontrado na forma  $\text{Eu}^{2+}$ . Nesse cenário, ocorre a substituição do íon  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Na}^+$  na estrutura dos feldspatos. Este fenômeno é distintivo, pois o Eu, quando nessa forma específica, confere ao mineral feldspato uma forte anomalia positiva de Eu (MCLENNAN, 1989).

As anomalias de Eu no perfil 1 e 2 foram estáveis, sugerindo que foram controladas pelo material de origem e que ocorreu um fracionamento muito leve de Eu. Este comportamento geoquímico único destaca o feldspato como o único mineral primário silicatado que exhibe essa característica marcante de enriquecimento de Eu, conforme Laveuf e Cornu (2009). Comportamentos semelhantes aos de Eu foram encontrados no leste da França e sudoeste da Alemanha (BRIOSCHI *et al.*, 2013).

### 5.3 Relação entre formas de ferro, ETR e o intemperismo

O gradiente climático influencia a distribuição das formas de ferro nos perfis, pois afeta os processos de intemperismo, como oxidação e cristalização do elemento. Em climas mais secos, como o semiárido em P1, há menor disponibilidade de água e oxigênio, o que reduz a oxidação e a cristalização do ferro, resultando em óxidos menos cristalinos, com maiores valores de Feo/Fed. Em climas mais úmidos, como P3, há maior disponibilidade de água e oxigênio, o que acelera a oxidação e a cristalização do ferro, resultando em óxidos mais cristalinos, com menores valores de Feo/Fed (GJORUP, 2018). Essas diferenças são observadas nos horizontes do solo, que apresentam variações na concentração e na razão das formas de ferro.

A análise das cores do solo (tabela 1), indicam a presença de minerais como anfibólios e biotita, que liberam  $Fe^{+2}$  na solução e sofrem oxidação subsequente, estando relacionada ao processo de rubificação (KAMPF *et al.*, 2009). Além disso, as condições ambientais altamente oxidantes, onde ocorrem oxidação e hidrólise favorecem a formação de ferrihidrita, que posteriormente se transforma em hematita. A rubificação é um processo que resulta na formação de tons avermelhados e vermelhos na matriz do solo (TORRENT, 1995). Esse fenômeno ocorre não apenas em áreas áridas ou semiáridas, mas também em diversos climas. Nos perfis estudados, a ocorrência da rubificação parece ser mais provável devido às variações climáticas ao longo do gradiente climático. O intemperismo da hornblenda, principal mineral máfico e com o maior grau de alteração nos perfis de solo estudados (SANTOS *et al.*, 2022), tem como produtos da dissolução por exemplo, hematita e goethita, que poderiam explicar a cor amarelo-avermelhada e avermelhada nos perfis de solo, principalmente em P2 e P3, sob climas mais úmidos (CÂMARA *et al.*, 2021). Os horizontes saprolíticos em P1, Cr1-Cr2-Cr3, apresentaram uma coloração acinzentada, a cor cinza dos solos é dada pela ausência de  $Fe^{3+}$ , com ou sem presença do  $Fe^{2+}$ . Os horizontes saprolíticos sofreram processo de desferrificação, sendo muito comum a presença da cor cinza.

Desta forma, técnicas para diferenciar óxidos de ferro no solo são necessárias, como a de extração com ditionito-citrato-bicarbonato, que extrai os óxidos secundários de ferro sem distingui-los entre si (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Por outro lado, a extração com oxalato de amônio ácido visa a extração de óxidos de baixa cristalinidade, com destaque para a ferrihidrita, enquanto óxidos bem ordenados como goethita, hematita, lepidocrocita e magnetita são pouco solubilizados (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Em comparação com solos originados pelo mesmo material de origem, sienito, os teores de Feo (1,8 a 9,8) e de Fed ( 3,2 a 20,7), foram mais elevados que outros estudos com solos derivados dessa mesma rocha, como Kampf (1984), que apresentou em seu trabalho teores de Feo (5 a 9) e de Fed (3 a 5). Solos derivados de sienito possuem mais teores de ferro que solos derivados de rochas ácidas, como gnaiss (KÄMPF; DICK, 1984), mas menores quantidades que solos advindos de rochas básicas, como o basalto (GUIMARÃES *et al.*, 2021). Isso acontece porque o sienito é considerado uma rocha intermediária, geralmente não contendo a mesma quantidade de minerais ricos em ferro, como a olivina encontrada em basaltos. Portanto, a contribuição de ferro proveniente da alteração desses minerais no sienito pode ser relativamente menor (ABOUZEID *et al.*, 2014). Em relação a Feo/Fed, Inda Junior e Kämpf (2003), indicam que solos com valores abaixo de 0,05, são solos menos desenvolvidos, uma vez que apresentam teores mais baixos de óxidos cristalinos.

A combinação da análise mineralógica do solo e do saprolito revelou uma redução nos níveis de Fed e Feo em profundidade, com exceção de P2C2 e P3C2, devido à menor intensidade de intemperismo no saprolito. Isso resultou em uma menor formação de óxidos de ferro pedogênicos (CÂMARA *et al.*, 2021). As proporções elevadas de Feo em comparação com Fed nas camadas superficiais estão ligadas à presença mais significativa de formas menos cristalinas de óxidos de ferro pedogênicos, devido à interação do Fe com a matéria orgânica humificada. Além disso, as proporções mais altas de Feo nas camadas de saprolito estão associadas ao baixo grau de cristalização das formas de óxido de ferro com desenvolvimento cristalino reduzido, características de regiões de regolito menos intemperizadas (SANTOS *et al.*, 2018; 2022).

A relação entre o teor de ferro e os teores de terras raras no solo é complexa e depende de uma variedade de fatores, incluindo o tipo de solo, o clima e a topografia da área (KHAN *et al.*, 2017). Um dos principais fatores que influenciam essa relação é a intemperização de minerais máficos, como o anfibólio e biotita, presentes no regolito desse estudo (SANTOS *et al.*, 2022), que liberam elementos como o ferro. Estudos têm demonstrado que a quantidade de ETR associados aos óxidos de ferro varia de acordo com a classe de solo e a profundidade do regolito (BALARAM, 2021).

Em estudo para avaliar o intemperismo no maciço de Triunfo, Santos *et al.*, 2022, utilizou formas de as formas de ferro pedogênicos, para corroborar avaliação de zonas com diferentes graus de intemperismo, classificadas de acordo com Irfan e Dearman (1978) e Borrelli *et al.* (2014). Regiões com menor grau de intemperismo, na base do maciço, foram relacionadas a formas de ferro menos cristalizadas, como em P1. Já em horizontes B, como em

P2Bi, P3Bt e P3Bc, foram associadas a maiores graus de intemperismo e óxido de ferro pedogênico, incluindo as formas mais cristalinas.

Os ETR leves, La, Ce, Pr e Nd, tendem a se associar mais fortemente aos óxidos de ferro do que os ETR pesados. Isso ocorre porque os ETR leves têm carga elétrica mais positiva do que os ETR pesados, o que os torna mais atraídos pelas superfícies carregadas negativamente dos óxidos de ferro (PUNIA *et al.*, 2021). A inclusão de ETRL na estrutura do óxido de ferro pode reduzir a estabilidade da estrutura cristalina e torná-la mais suscetível ao intemperismo (CORNELL; GIOVANOLI, 1987).

Nesse estudo, as variáveis ETRL e formas de ferro mal cristalizadas (Figura 11) estão fortemente relacionadas, com valores de  $R^2$  chegando a 0,98. Resultados elevados foram encontrados por Marmolejo-Rodríguez *et al.* (2007), estudando a correlação entre óxidos de ferro e de alumínio com ETR, encontrou uma forte correlação de 0,97 a 0,99 para Fe. Nesse mesmo estudo foram ressaltadas a correlação de ETR leves com Fe e ETR pesados com Al. Essas fortes correlações estão de acordo com os resultados de Silva *et al.* (2019), que identificaram altos valores de correlação positiva entre os ETR leves e os óxidos pobremente cristalizados, e baixos valores de correlação para este grupo de elementos e os óxidos de ferro bem cristalizados. A combinação da alta capacidade de adsorção dos óxido de ferro de baixa cristalinidade e da baixa mobilidade dos ETR leves explica a forte relação entre essas duas variáveis.

Já entre Feo e ETRP (figura 12), a correlação vista foi de fraca para alguns elementos como o Gd ( $R^2= 0,43$ ), a inexistente a para o Dy e Eu (Ambos com  $R^2=0,00$ ). Como já mencionado, óxido de ferro de baixa cristalinidade tende a ter uma correlação forte com ETRL, e essa fraca correlação com ETRP já foi globalmente vista, como notado por Cook *et al.* (2022).

Em solos intemperizados de regiões úmidas e tropicais, os óxidos de ferro pedogênicos (Fed) desempenham papéis-chave no controle dos comportamentos geoquímicos dos ETR no regolito (DURN *et al.*, 2021). Em relação a Fed (figuras 13 e 14), os ETR mantiveram a tendência apresentada com Feo, uma forte correlação com ETR leves e uma fraca com os pesados. Correlações mais fortes foram observadas para Ce ( $R^2=0,97$ ), Pr ( $R^2=0,97$ ) e Nd ( $R^2=0,95$ ) e mais baixas para Eu em todos os perfis. Esse padrão de ETR também foi observado por estudos anteriores, como Chang *et al.* (2016), Denys *et al.* (2021), e Saiano e Scalenghe (2019). Além disso, correlações positivas e significativas foram relatadas entre o conteúdo total de ETR e óxidos pedogênicos e óxido de ferro de baixa cristalinidade em solos em todo o Brasil (PAYE *et al.*, 2016).

Neste cenário, Palumbo *et al.* (2001) identificaram que ETRL apresenta um enriquecimento quatro vezes maior nos óxidos pedogênicos em comparação com as matrizes de solo circundantes de dois regolitos sujeitos a alagamentos periódicos. Já Ulrich *et al.* (2019) relataram que os níveis de ETR aumentaram em mais de 77 vezes em uma camada de limonita com abundantes óxidos de ferro em relação à rocha matriz em Nova Caledônia. No entanto, a tendência de fracionamento entre ETRL e ETRP pelos óxidos de ferro pedogênicos ainda é desconhecida, e o efeito dos óxidos de ferro na redistribuição de ETR em solos em regiões tropicais úmidas e semiáridas é pouco compreendido (WU *et al.*, 2022).

Os óxidos de ferro bem cristalizado (Fed-Feo), são uma fração que consiste em minerais como hematita, goethita e magnetita, que têm uma estrutura cristalina ordenada e são mais resistentes à dissolução do que os óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Feo) (BORTOLUZZI *et al.*, 2015). Em geral, os óxidos de ferro bem cristalizado tende a diminuir com o aumento da altitude e da precipitação, pois o clima mais quente e úmido favorece a transformação de óxidos de ferro bem cristalizados em óxidos de ferro amorfo ou minerais de argila (JIANG *et al.*, 2017). Portanto, o estudo de Fed-Feo em uma climossequência, é importante para entender a dinâmica do ferro e da sua correlação com ETR ao longo de um gradiente climático.

Como apresentado na figura 15, os óxidos de ferro bem cristalizados apresentaram uma forte correlação com os ETRL ( $R^2 = 0,91$ ), isso pode indicar que os ETRL são adsorvidos nas superfícies dos óxidos de ferro. Essa correlação é mais forte para o Ce, Pr e Nd do que para o La, o que pode refletir as diferenças nas propriedades químicas e físicas desses elementos, por exemplo, o Ce e o Nd têm raios iônicos menores e maiores energias de hidratação do que o La, o que pode favorecer a sua adsorção nos óxidos de ferro. Além disso, o Ce pode sofrer oxidação e redução, alterando a sua carga e a sua afinidade pelos óxidos de ferro (LAGROW *et al.*, 2019). Esse resultado está de acordo com os dados de Santos *et al.* (2019), encontraram uma correlação positiva entre o óxido de ferro bem cristalizado (hematita e goethita) e os ETR leves nos horizontes superficiais de solos na Província Borborema, no nordeste do Brasil.

Na figura 16, podemos observar que os ETRP apresentam diferentes graus de correlação com o óxido de ferro bem cristalizado nos perfis P1, P2 e P3. O Eu e o Gd mostram uma correlação moderada, indicando que eles estão parcialmente associados aos óxidos de ferro. O Dy e o Er mostram uma correlação muito fraca, sugerindo que eles não dependem dos óxidos de ferro para se concentrarem no solo. Essas diferenças podem estar relacionadas às propriedades físico-químicas dos ETRP, como o raio iônico, a energia de hidratação, a afinidade pelos óxidos de ferro e a mobilidade no solo. Uma possível explicação para a baixa dependência do Dy e do Er pelos óxidos de ferro é que esses elementos têm raios iônicos menores e maiores

potenciais de ionização do que os outros ETRP, o que reduz a sua afinidade eletrostática pelos óxidos de ferro. Além disso, esses elementos podem formar complexos mais estáveis com a matéria orgânica do solo, que pode competir com os óxidos de ferro pela sua retenção (FRIETSCH; PERDAHL, 1995; MENDES *et al.*, 2017; MAKVANDI *et al.*, 2021; HUANG *et al.* 2021). Esse resultado está de acordo com Frietsch, e Perdahl (1995), que encontraram uma fraca correlação com os ETRP, em Kiruna, na Suécia.

#### **5.4 Influência da argila nos teores de ETR**

O clima é um fator importante que afeta a quantidade de argila nos perfis de solo, pois influencia fatores que podem alterar as propriedades físicas e químicas dos minerais do solo, favorecendo ou inibindo a formação de argila. Por exemplo, climas quentes e úmidos favorecem o intemperismo químico, que pode dissolver os minerais primários e formar argila a partir de seus elementos. Por outro lado, climas secos favorecem o intemperismo físico, que pode fragmentar os minerais primários e reduzir a formação de argila. Além disso, o clima também afeta o movimento da água e do ar no solo, que podem transportar ou depositar a argila em diferentes camadas do perfil. Portanto, o clima tem uma influência significativa na quantidade de argila no perfil do solo.

Os valores do teor de argila para os três perfis de solo (tabela 2) indicam que o perfil P2 tem o maior teor de argila, com uma média de 337,7g kg<sup>-1</sup>. O perfil P1 tem a menor média de argila, com 142,5g kg<sup>-1</sup>, enquanto o perfil P3 tem uma média de 266,6g kg<sup>-1</sup>. O gradiente climático influencia o teor de argila médio no perfil 3, sendo menor em comparação com o perfil 2, a umidade favorece a lixiviação e pode resultar em menor acumulação de argila. O fato de P2 estar localizado em uma posição intermediária do maciço e sob um clima intermediário adiciona complexidade às condições pedogenéticas. O clima intermediário pode permitir uma interação equilibrada de processos de formação do solo, contribuindo para a acumulação de argila.

Apesar disso, o saprolito de P3 é mais argiloso que P2, como pode ser notado por dois fatores: primeiro, o horizonte com maior teor de argila nos perfis estudados é P3Cr2, com 453g kg<sup>-1</sup>; segundo, o saprolito de P3 é o único que possui o qualificador clayic, na classificação do SRG, o que indica que esse material é rico em argila. A argila no saprolito se forma pela alteração química e física de rochas expostas ao clima, sendo os principais minerais de argila no saprolito são a caulinita, esmectita, ilita e vermiculita (MURPHY; GILKES, 2010).

Essas semelhanças entre os perfis, entre outros fatores, podem ser explicadas devido as diferenças de evolução dos perfis, ou melhor, na semelhança compartilhadas entre eles. O P3, ainda conserva características de P2, do perfil anterior na topoclimosequencia, pois no seu quarto nível categórico, o solo é classificado como abruptico e cambissólico. Abruptico indica que a diferença de textura entre os horizontes A e B é muito acentuada, dificultando a infiltração de água e tornando o solo suscetível à erosão. Cambissólico indica que o horizonte B textural ainda está em processo de formação, sendo pouco desenvolvido e com baixa atividade de argila, para um B textural.

Dada a sua abundância em zonas de intemperismo, a natureza de grão fino e grande área superficial, os minerais de argila exercem um controle fundamental na concentração e migração dos ETR (LALONDE *et al.*, 2012).

Na figura 17, podemos observar que há uma correlação positiva entre os ETR leves e o teor total de argila. No entanto, essa correlação não é igual para todos os elementos. O La tem a correlação mais forte ( $R^2 = 0,99$ ), o que significa que há uma relação quase perfeita entre as variáveis. O Ce tem uma correlação também forte, mas um pouco menor ( $R^2 = 0,78$ ). O Pr tem uma correlação moderada ( $R^2 = 0,77$ ), e o Nd têm a correlação mais fraca entre os elementos mostrados na figura ( $R^2 = 0,40$ ). Uma possível explicação para essa diferença de correlação é que os ETR leves têm raios iônicos diferentes, que afetam sua substituição nos minerais de argila. O La tem o maior raio iônico entre os ETR leves, e por isso é mais facilmente substituído pelo Al nos minerais de argila, como a caulinita e a montmorilonita. O Nd tem o menor raio iônico entre os ETR leves, e por isso é menos substituído pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos nos minerais de argila, como a illita e a esmectita. O Ce e o Pr têm raios iônicos intermediários, e por isso têm correlações intermediárias. Isso está de acordo com Li *et al.* (2023), que mostraram que a transformação de halloysita e illita em caulinita e vermiculita durante o intemperismo afeta a sorção e a fracionamento dos ETR leves nos minerais de argila.

Desta forma, a inclusão de ETR leves na estrutura atômica do mineral de argila, principalmente em Al e Fe octaédricos, causa uma relação positiva entre os ETRL e o teor de argila (LI *et al.*, 2006). Os ETRL são preferencialmente adsorvidos por minerais de argila, principalmente a caulinita, sendo enriquecidos em solos argilosos (SANEMATSU *et al.*, 2015). Em estudo de Silva *et al.* (2017) avaliando o intemperismo de uma rocha ígnea em uma climosequencia, sob condições climáticas semelhantes, notou que os minerais primários mais comuns nos solos são feldspato potássico (60 %), plagioclásio (9 %) e biotita (9 %), que se intemperizam diretamente para caulinita, tornando esse argilomineral imprescindível para a compreensão da dinâmica de ETRL em ambientes úmidos.



A capacidade de adsorção da caulinita, que é um mineral com carga neutra 1:1, é principalmente influenciada por ligações quebradas nas superfícies basais e nas bordas. Essas ligações quebradas proporcionam locais com cargas elétricas irregulares e sítios reativos onde os elementos químicos, como ETR, podem se ligar ou adsorver. A adsorção é predominantemente controlada pela complexação externa (BORST *et al.*, 2020). Em muitos depósitos de elementos de terras raras concentrados em regolitos, a caulinita atua como um dos principais sorventes de ETR no regolito (ESTRADE *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019, 2020, 2023).

Em relação a argilas 2:1, Santos *et al.* (2022), detectou apenas uma pequena presença de minerais de argila, como esmectita, illita e vermiculita, tendo o gradiente climático influenciado a dissolução dos minerais primários mais suscetíveis ao intemperismo, principalmente em P3, com o clima mais úmido, tende-se a forma mais caulina, desta forma, argilas 2:1 são mais importantes no enriquecimento de ETR no perfil mais seco, P1. Em geral, os minerais de argila 2:1 com carga permanente negativa na camada, como vermiculita e esmectita, demonstram uma capacidade de sorção mais elevada (LI *et al.*, 2023). Por exemplo, Alshameri *et al.* (2019) observaram que a ordem de eficiência de adsorção para  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  é maior para montmorilonita, seguida por illita e caulinita. Os minerais de argila com carga negativa permanente são mais propensos a formar complexos internos com elementos de terras raras (COPPIN *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2023). Apesar disso, as condições climáticas tornaram a caulinita o mineral de argila mais importante na retenção de ETR, devido ao clima mais úmido favorecer o processo de monossilicização (SANTOS *et al.*, 2017).

O gradiente climático influenciou a presença de ETR leves e pesados, com seus teores aumentando à medida que se avança na climosequência. Esses resultados estão de acordo com Silva *et al.* (2017), que ressaltaram o aumento de ETR da zona seca para a zona úmida. No depósito de Bankeng, na China, os minerais de argila, em geral, hospedam 70–90% dos ETR no regolito, exceto para alguns saprolitos (LI *et al.*, 2020).

Uma forte correlação entre um ETRL, o cério, e o conteúdo de argila do regolito, foi encontrado por Chen *et al.* (2023), indicando que a argila pode atuar como um reservatório para o cério, impedindo que ele seja lixiviado do solo. Quando o Ce é exposto ao intemperismo, ele pode passar do estado trivalente para o tetravalente, o que o torna diferente dos outros ETR (BERGER *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2019, 2020). Nesse processo, o Ce forma um mineral chamado cerianita [ $\text{CeO}_2$ ] na camada mais superficial do solo, enquanto os outros ETR, que permanecem trivalentes, se deslocam para baixo. Assim, o Ce se separa dos outros ETR (LI *et al.*, 2023).

Em relação a correlação entre ETR pesados e o conteúdo de argila (figura 18), alguns elementos demonstraram uma correlação forte, como o Gd ( $R^2=0,99$ ). Esse resultado está de

acordo com Costa *et al.* (2020), esses autores avaliaram a concentração de ETR no maciço de Pedra Branca, Brasil, e encontraram um enriquecimento maior tanto de ETR leves quanto de ETR pesados relacionados com a fração argilosa do solo. A correlação com ambos os ETR foi influenciada pela umidade nos perfis P2 e P3, conforme discutido por Laveuf e Cornu (2009), a água ácida no solo dissolve e transporta os íons de  $\text{ETR}^{3+}$  para os níveis mais baixos do perfil intemperizado, onde são imobilizados devido à sua incorporação em minerais secundários ou por adsorção às superfícies de produtos de intemperismo, como argilas.

Já o Eu, tem uma correlação muito fraca, pois os pontos estão dispersos sem uma tendência definida. Isso significa que o teor de argila não tem relação com o teor de Eu. Uma possível explicação para essa correlação é que o Gd, Dy e Er são elementos mais pesados e menos móveis do que o Eu, e por isso tendem a se concentrar nas frações mais finas do solo, como a argila. O Eu, por outro lado, é mais leve e mais móvel, e por isso pode ser lixiviado ou redistribuído para outras frações do solo, como a areia ou o silte (CAO *et al.*, 2023).

A correlação entre ETR e argila no solo já foi notado diversas vezes, existindo inclusive indícios espectroscópicos que apontam que os minerais de argila retêm ETR em sítios de coordenação 8 ou 9, seja em locais de troca próximos a cargas permanentes, como complexos de esfera externa (no espaço interlamelar ou nas superfícies planas externas), ou em sítios anfotéricos, como complexos de esfera interna (bordas da camada) (BORST *et al.*, 2020). Nesse cenário, prevê-se que a adsorção de ETR em argilas siga a sequência  $\text{ETRL} > \text{ETRP}$ , pois a carga de todos os ETR (exceto Ce e Eu) é constante em +3, e o raio diminui de maneira uniforme de ETRL para ETRP, ampliando gradualmente a atração eletrostática aos átomos de oxigênio na esfera de coordenação (ANDRADE *et al.*, 2022).

Desta forma, a acumulação de terras raras em minerais de argila, resulta na formação de importantes fontes desses elementos, que representam um recurso economicamente valioso de ETRP na China (XIE *et al.*, 2016). Em tais depósitos, mais de 70 % dos ETR são encontrados em um estado trocável, sorvidos nos minerais de argila (LI *et al.*, 2017). Os minerais de argila desempenham um papel fundamental na formação desses depósitos, controlando a mobilização, fracionamento e acumulação no solo-saprolito durante o processo de intemperismo (BORST *et al.*, 2020; LI; ZHOU, 2023).

## 5.5 Influência do carbono orgânico nos teores de ETR

O gradiente climático afeta a produção, a decomposição e a estabilização da matéria orgânica no solo, sendo que as condições mais secas limitam esses processos, enquanto as

condições mais úmidas favorecem. Em P1, o COT diminui drasticamente com a profundidade, indicando uma baixa incorporação e preservação da matéria orgânica nos horizontes inferiores, devido à escassez de água e vegetação, características do clima semiárido. Em P2 e principalmente P3, o COT diminui mais lentamente com a profundidade, sugerindo uma melhor incorporação e preservação da matéria orgânica nos horizontes intermediários, devido à maior disponibilidade de água e vegetação.

A variação do carbono orgânico nos perfis, é ressaltado pelo qualificador Rootic no saprolito de P3, segundo a classificação de Juilleret (2016). Esse qualificador indica que há presença de raízes no material, que podem ser de origem biológica ou geológica. A presença de raízes no saprolito de P3, pode indicar um nível de intemperismo mais avançado, pois sua presença é importante na indicação do grau de fraturamento dos materiais (PEDRON *et al.*, 2009), a medida que o intemperismo progride, o material rochoso torna-se mais fragmentado e quimicamente alterado, criando um ambiente adequado para as raízes das plantas penetrarem e se estabelecerem (RIEBE *et al.*, 2021).

A presença de raízes apenas no saprolito de P3, pode estar associada à diferença da vegetação decorrente da diferença de umidade nos perfis, da Caatinga nos perfis mais baixos para a floresta semidecídua no topo. A maior densidade de raízes e maior quantidade de raízes nos perfis de saprolito sob climas mais úmidos, se deve à maior facilidade do sistema radicular para penetrar estruturas mais fragmentadas (STOLT *et al.*, 1992; DRIESE; MCKAY, 2004; SANTOS *et al.*, 2022). A presença de raízes, está associada à atividade biológica no saprolito, e demonstra a relevância agrícola e ambiental do sistema solo-saprolito (WILLIAMS; VEPRASKAS, 1994; SANTOS *et al.*, 2022).

A quantidade de matéria orgânica nos diferentes horizontes do regolito é uma característica adicional que impacta a dinâmica dos ETR no solo. Isso ocorre porque a matéria orgânica humificada possui uma elevada concentração de cargas negativas, como destacado por Laveuf e Cornu (2009). Devido à sua carga negativa, a matéria orgânica do solo tem a capacidade de se ligar aos ETR como quelatos ou sulfetos orgânicos (HU *et al.*, 2006). Isso resulta na redução da mobilidade e transporte dos ETR (TYLER *et al.*, 2004).

Na tabela 2, no perfil 1, o horizonte P1A apresenta o maior valor de COT (12,7 g/kg), enquanto os horizontes P1Cr1, P1Cr2 e P1Cr3 apresentam valores menores. Isso pode ser explicado pelo fato de que o horizonte P1A é o horizonte superficial do solo, onde a matéria orgânica é depositada pela vegetação e sofre pouca decomposição. Já os horizontes P1Cr1, P1Cr2 e P1Cr3 são horizontes mais profundos, onde a matéria orgânica é decomposta mais rapidamente, resultando em valores menores de COT. Em um ambiente semiárido com menor

precipitação (639 mm/ano) e temperatura média mais elevada (31°C), a decomposição da matéria orgânica pode ser mais rápida, resultando em teores mais baixos de COT em P1.

Em P2, os valores de COT também diminuem ao longo dos horizontes (de P2A para P2Cr2), indicando processos de decomposição. O perfil 2, localizado em uma posição intermediária do maciço, possui uma precipitação média maior (853 mm/ano) e uma temperatura média um pouco mais baixa (28°C) em comparação com o perfil 1. O perfil 3, localizado próximo ao topo do maciço, apresenta uma temperatura média mais baixa (26°C) e uma precipitação média mais alta (1202 mm/ano) devido ao clima úmido (Am). Essas condições podem promover a acumulação de matéria orgânica no solo.

Em geral, as variações nos valores de COT ao longo dos perfis refletem a interação entre fatores climáticos, como temperatura e precipitação, e processos pedogenéticos, como decomposição da matéria orgânica. O entendimento desses padrões pode fornecer informações sobre a dinâmica dos solos e os processos envolvidos na sua formação em diferentes condições climáticas.

Na figura 19, observa-se que o ETRL que apresenta maior correlação com o COT é o La ( $R^2=0,89$ ). Isso significa que há uma forte relação linear positiva entre a concentração de La e o COT nos três perfis de solo, ou seja, quanto maior o COT, maior o La. O ETRL que apresenta menor correlação com o COT é o Nd ( $R^2=0,15$ ). Isso significa que há uma relação linear fraca entre a concentração de Nd e o COT nos três perfis de solo, ou seja, o Nd não depende muito do COT. Os outros dois ETRL, Ce e praseodímio Pr, apresentam correlações moderadas com o COT, com ( $R^2=0,52$ ) e ( $R^2=0,50$ ), respectivamente. Isso significa que há uma relação linear razoável entre a concentração desses ETRL e o COT nos três perfis de solo, ou seja, o COT tem alguma influência sobre esses ETRL.

A relação entre La e COT foi abordada por Chakraborty *et al.* (2011), onde o autor ressalta o teor de carbono orgânico como fator-chave no controle da forma química do La nos sedimentos. A correlação da matéria orgânica é mais forte com os ETRP do que com os ETRL, conforme evidenciado nesse trabalho e corroborado pela pesquisa de Santos *et al.* (2019). Esses autores identificaram uma correlação positiva significativa ( $R^2 = 0,97$ ), entre os ETRP e o carbono orgânico total.

Analisando a Figura 20, observa-se que existe uma correlação positiva entre ETRP e COT. À medida que o COT aumenta, os valores de ETRP também aumentam. Isso é evidenciado pelos coeficientes apresentados para cada elemento (Eu, Gd, Dy, Er), sendo todos positivos. O elemento que apresenta a maior correlação é o Gd ( $R^2 = 0,96$ ), seguido pelo Dy ( $R^2 = 0,78$ ), Er ( $R^2 = 0,70$ ) e Eu ( $R^2 = 0,0095$ ). Uma possível explicação para essa correlação é

que os ETRP são adsorvidos pela matéria orgânica, que atua como um agente complexante. Assim, quanto maior o teor de matéria orgânica, maior a capacidade de retenção dos ETRP.

Essa hipótese é apoiada por alguns estudos que mostram a influência da matéria orgânica na distribuição dos ETRP. Por exemplo, um estudo realizado na China mostrou que os ETRP apresentaram uma correlação positiva com o carbono orgânico total (COT) em solos de diferentes usos e manejos, sugerindo que a matéria orgânica é um fator importante na retenção dos ETRP no solo (HAN *et al.*, 2017). Os resultados desse trabalho estão de acordo com Abedini *et al.* (2017), que encontraram uma correlação positiva com a matéria orgânica, no norte do Irã. Em estudo no sul da China, Xi *et al.* 2021, encontrou que a concentração de elementos terras raras totais nos agregados aumentou com o tempo de restauração ecológica. Enquanto, Luo *et al.* (2022), avaliou os efeitos da matéria orgânica na distribuição dos elementos terras raras em sedimentos marinhos. Os autores destacaram que a matéria orgânica pode influenciar os processos de adsorção, complexação, precipitação e dissolução dos elementos terras raras, afetando sua mobilidade e fracionamento. Eles também discutiram os mecanismos e fatores que controlam a interação entre a matéria orgânica e os ETR, bem como as implicações para a reconstrução paleoambiental.

## 6. CONCLUSÃO

A relação entre as condições climáticas e a geoquímica dos perfis é evidente, com o gradiente climático afetando toda a topossequência, Os elementos maiores tiveram uma distribuição particular no gradiente climático, com diminuição de elementos mais solúveis como o  $K_2O$  ao longo da climosequência, no sentido do clima semiárido para mais o úmido. Os índices de intemperismo, CIA, MIA e PIA, revelam padrões consistentes, apontando para um intemperismo mais intenso em regiões de maior precipitação.

A variação climática impactou diretamente as formas de ferro, o teor de argila e a matéria orgânica, demonstrando uma tendência clara ao longo da topossequência. As análises multivariadas também enfatizaram a similaridade entre os horizontes dos solos mais evoluídos em áreas úmidas, sugerindo uma ligação entre os atributos geoquímicos e o nível de intemperização.

Os ETRL tiveram uma alta correlação com o teor de argila, óxido de ferro de baixa cristalinidade, óxidos de ferro bem cristalizados e óxidos ferro pedogênicos. Os ETRP tiveram uma alta correlação com o COT.

Os dados apresentados indicam que o gradiente climático molda expressivamente a geoquímica dos perfis de solo derivados de sienito, sendo esse resultado importante para estudos geoquímicos em outros gradientes climáticos em diferentes partes do mundo, visando identificar outros parâmetros do conjunto solos-saprolitos que possam influenciar a geoquímica dos ETR.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABAKA-WOOD, G.B.; JOHNSON, B.; ADDAI-MENSAH, J.; SKINNER, W. Recovery of Rare Earth Elements Minerals in Complex Low-Grade Saprolite Ore by Froth Flotation. **Minerals**, 12, 1138, 2022, <https://doi.org/10.3390/min1209113>.
- AB'SABER, A.N. Os domínios de natureza no Brasil: potencialidades paisagísticas. **Atelie Editorial**, Sao Paulo, 2003.
- ABOUZEID, A. Z. M., & NEGM, A. T. A. Characterization and beneficiation of an Egyptian nepheline syenite ore. **International Journal of Mineralogy**, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/128246>.
- ALSHAMERI, A., HE, H., XIN, C., ZHU, J., XINGHU, W., ZHU, R., & WANG, H. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. **Hydrometallurgy**, 185, 149–161, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>
- ANDRADE, G. R. P., CUADROS, J., BARBOSA, J. M. P., & VIDAL-TORRADO, P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. **Catena**, 209, 105855, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105855>.
- BABECHUK, M. G.; WIDDOWSON, M.; KAMBER, B. S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. **Chemical Geology**, v. 363, p. 56-75, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.027>.
- BABECHUK, M. G., & FEDO, C. M. Analysis of chemical weathering trends across three compositional dimensions: applications to modern and ancient mafic-rock weathering profiles. **Canadian Journal of Earth Sciences**, 2023. <https://doi.org/10.1139/cjes-2022-0053>
- BAISHENG, G. Present and future of rare earth research in Chinese agriculture. **J. Chinese Rare Earth Soc.** 3, 1985.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, 10(4), 1285-1303, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- BERGER, A., JANOTS, E., GNOS, E., FREI, R., & BERNIER, F. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. **Applied Geochemistry**, 41, 218–228, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.013>
- BERNARD, C., ESTRADE, G., SALVI, S. *ET AL.* Alkali pyroxenes and amphiboles: a window on rare earth elements and other high field strength elements behavior through the magmatic-hydrothermal transition of peralkaline granitic systems. **Contrib Mineral Petrol** 175, 81 2020. <https://doi.org/10.1007/s00410-020-01723-y>

BETARD, F. Spatial variations of soil weathering processes in a tropical mountain environment: the Baturite massif and its Piedmont (Ceara, NE Brazil). **Catena** 93, 18–28, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2012.01.013>.

BATAILLE CP, WILLIS A, YANG X, LIU XM. Continental igneous rock composition: A major control of past global chemical weathering. **Sci Adv.** 2017 Mar 8;3(3):e1602183. doi: 10.1126/sciadv.1602183

BORTOLUZZI, E. C., PÉREZ, C. A., ARDISSON, J. D., TIECHER, T., & CANER, L. Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. **Applied Clay Science**, 104, 196–204, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.032>

BINKLEY, D., FISHER, R.F. Ecology and Management of Forest Soils. **5th Edition, WileyBlackwell**, p. 456, 2019.

BLUM, W. E., SCHAD, P., & NORTCLIFF, S. Essentials of Soil Science: soil formation, functions, use and classification (World Reference Base, WRB). Gebr. Borntraeger Science Publishers, 2017.

BRAUN, J.-J., PAGEL, M., MULLER, J.-P., BILONG, P., MICHARD, A., GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochim Cosmochim. Acta** 54, 781–795, 1990. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)

BOHN, H.L., MCNEAL, B.L., OCONNOR, G. **Soil Chemistry**. Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New Yourk, 1985.

BORST, ANOUK M. *et al.* Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. **Nature communications**, v. 11, n. 1, p. 4386, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>

BORRELLI, L., PERRI, F., CRITELLI, S., GULLÀ, G. Characterization of granitoid and gneissic weathering profiles of the Mucone River basin (Calabria, southern Italy). **Catena** 113, 325–340, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.08.014>

BOSSIO, D.A., COOK-PATTON, S.C., ELLIS, P.W., FARGIONE, J., SANDERMAN, J., SMITH, P., WOOD, S., ZOMER, R.J., VON UNGER, M., EMMER, I.M., GRISCOM, B.W. The role of soil carbon in natural climate solutions. **Nat. Sustain.** 3, 391–398, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41893-020-0491-z>.

BUCKINGHAM, S., MAHESWARAN, J., MEEHAN, B., PEVERILL, K. The role of applications of rare earth elements in enhancement of crop and pasture production. **Mater. Sci. Forum.** Trans. Tech. Publ. 339–347, 1999. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.339>

BOURGEON, G., PÉDRO, G. Rôle majeur du drainage climatique dans la différenciation altéritique et pédologique des sols des régions chaudes. **Comptes-rendus de Académie des Sciences de Paris** 314, 717–725, 1992.



BRIOSCHI, L., STEINMANN, M., LUCOT, E., PIERRET, M. C., STILLE, P., PRUNIER, J., & BADOT, P. M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and soil**, 366, 143-163, 2013. doi 10.1007/s11104-012-1407-0

BUCCIONE, R., KECHICHED, R., MONGELLI, G., & SINISI, R. REEs in the North Africa P-Bearing deposits, paleoenvironments, and economic perspectives: A review. **Minerals**, 11(2), 214, 2021. <https://doi.org/10.3390/min11020214>

BUTT, CHARLES RM; LINTERN, M. J.; ANAND, R. R. Evolution of regoliths and landscapes in deeply weathered terrain—implications for geochemical exploration. **Ore Geology Reviews**, v. 16, n. 3-4, p. 167-183, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0169-1368\(99\)00029-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1368(99)00029-3)

BUSTOS, N., MARQUARDT, C., BELMAR, Á., & CORDEIRO, P. Regolith-hosted rare earth exploration in the Chilean Coastal Range of the Central Andes. **Journal of Geochemical Exploration**, 234, 106934, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106934>

BUOL, S. W. Saprolite-Regolith Taxonomy- An Approximation. Whole regolith pedology, v. 34, p. 119-132, 1994. <https://doi.org/10.2136/sssaspepub34.c7>

BUOL, S.W., WEED, S.B. Saprolite-soil transformations in the Piedmont and mountains of North Carolina. **Geoderma** 51, 15–28, 1991. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(91\)90064-Z](https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90064-Z).

CAMARA, E.R.G., SANTOS, J.C.B.DOS, ARAÚJO FILHO, J.C.DE, SCHULZE, S.M.B.B., CORREA, M.M., FERREIRA, T.O., SOUSA, J.E.S.DE, SOUZA JÚNIOR, V.S.de Parent rock–pedogenesis relationship: How the weathering of metamorphic rocks influences the genesis of Planosols and Luvisols under a semiarid climate in NE Brazil. **Geoderma** 385, 114878, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114878>.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v. 35, n. 4, p. 445–462, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0116-4>

CAO, YW., LIU, XM., WANG, C. *et al.* Rare earth element geochemistry in soils along arid and semiarid grasslands in northern China. **Ecol Process** 11, 29, 2022. <https://doi.org/10.1186/s13717-022-00375-z>

CARVALHO, B. B., & JANASI, V. D. A. Geologia e Geoquímica do Sienito Pedra Branca, SW Minas Gerais, Brasil: implicações para origem e evolução magmática. *Memórias* 14, 2010.

CERTINI, G., & SCALENGHE, R. The crucial interactions between climate and soil. **Science of The Total Environment**, 856, 159169, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159169>

CHAKHMOURADIAN, A. R., & ZAITSEV, A. N. Rare earth mineralization in igneous rocks: sources and processes. **Elements**, 8(5), 347-353, 2012. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.347>

CHAKRABORTY, P., BABU, P. R., & SARMA, V. V. A multi-method approach for the study of lanthanum speciation in coastal and estuarine sediments. **Journal of Geochemical Exploration**, 110(2), 225-231, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.05.013>.

CHANG, C.; LI, F.; LIU, C.; GAO, J.; TONG, H.; CHEN, M. Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils. **Acta Geochimica**, v. 35, n. 4, p. 329-339, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0119-1>

CHEN, J. Y.; YANG, R. D. Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou province, China. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 28(S1), p. 517, 2010.

CHEN, X., BAI, F., HUANG, J. *ET AL.* The Organisms on Rock Cultural Heritages: Growth and Weathering. **Geoheritage** 13, 56, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12371-021-00588-2>

CHRISTIE, T., BRATHWAITE, B., TULLOCH, A. Mineral Commodities Report 17 — Rare Earths and Related Elements. New Zealand Institute of Geological and Nuclear Sciences Limited (13 pp.), 1998.

COMPTON, J.S.; WHITE, R.A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chem. Geol.**, v. 201, p. 239–255, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0)

COOK, N. J., CIOBANU, C. L., EHRIG, K., SLATTERY, A. D., & GILBERT, S. E. Micron-to atomic-scale investigation of rare earth elements in iron oxides. **Frontiers in Earth Science**, 10, 967189, 2022. Doi:10.3389/feart.2022.967189

COPPIN, F., BERGER, G., BAUER, A., CASTET, S., & LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**, 182, 57–68, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00283-2)

COSTA, A. G. Rochas Ígneas e Metamórficas: petrografia, aplicações e degradação. **Oficina de Textos**, 2021.

COSTA, N. O., BOTELHO, N. F., & GARNIER, J. Concentration of rare earth elements in the Faixa Placha tin deposit, Pedra Branca A-Type Granitic Massif, central Brazil, and its potential for ion-adsorption-type REE-Y mineralization. **Ore Geology Reviews**, 123, 103606, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103606>

DA COSTA, E.U.C., DOS SANTOS, J.C.B., AZEVEDO, A.C., ARAÚJO FILHO, J.C.A., CORREA, M.M., NEVES, L.V.M.W., VIDAL-TORRADO, P., JÚNIOR, S. Mineral alteration and genesis of Al-rich soils derived from conglomerate deposits in Cabo Basin, NE Brazil. **Catena** 167, 189–211, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.04.039>.

DA SILVA, A.O., MOURA, G.B.A., SILVA, E.F.F., LOPES, P.M.O., SILVA, A.P.N. Análise espaço temporal da evapotranspiração de referência sob diferentes regimes de precipitações em Pernambuco. **Rev. Caatinga** 24, 135–142, 2011.

DENYS, A., JANOTS, E., AUZENDE, A. L., LANSON, M., FINDLING, N., & TRCERA, N. Evaluation of selectivity of sequential extraction procedure applied to REE speciation in

laterite. **Chemical Geology**, 559, 1199541, 2021.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119954>

DE SÁ PAYE, H., DE MELLO, J. W., DE MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L., & GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, 161, 27-41, 2016.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>.

DETHIER, D.P., BOVE, D.J. Mineralogic and geochemical changes from alteration of granitic rocks, Boulder Creek Catchment, Colorado. **Vadose Zone Journal**, 10, 858-866, 2011. <https://doi.org/10.2136/vzj2010.0106>

DEQUINCEY, O., CHABAUX, F., LEPRUN, J.C., PAQUET, H., CLAUER, N., LARQUE, P. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. **Eur. J. Soil Sci.** 57 (6), 816– 830, 2006. <http://doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00773.x>

DERRY, L.A. Weathering and Climate. In: Gornitz, V. (eds) *Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments*. **Encyclopedia of Earth Sciences Series**. Springer, Dordrecht, 2009. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4411-3\\_228](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4411-3_228)

DO CARMO LIMA, M., NARDI, L. V. S., & FORMOSO, M. L. L. Absorção e fracionamento dos elementos terras raras por vegetais: Estudo comparativo em plantas ocorrentes em diferentes contextos geológicos. *Geologia USP. Série Científica*, 10(1), 53-59, 2010.

DOSTAL J. Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. **Resources**. 2017; 6(3):34. <https://doi.org/10.3390/resources6030034>

DRIESE, S.G., MCKAY, L.D. Epi-fluorescence micromorphology of saprolite reveals evidence for colloid retention in microscale pore systems. **Geoderma** 121 (1-2), 143–152, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2003.11.006>

DUPRÉ, B., DESSERT, C., OLIVA, P., GODDÉRIIS, Y., VIERS, J., FRANÇOIS, L., ... & GAILLARDET, J. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16), 1141-1160, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.09.015>

DURN, G., PERKOVIĆ, I., RAZUM, I., OTTNER, F., ŠKAPIN, S. D., FAIVRE, S & RUBINIĆ, V. A tropical soil (Lixisol) identified in the northernmost part of the Mediterranean (Istria, Croatia). **Catena**, 228, 107144, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107144>

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I. M. S. K.; ROHITHA, S.; PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B.; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v.122, p.103521, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>

EGGLETON R. A. (Editor). *Glossary of Regolith— Surficial Geology, Soils and Landscapes*. CRC LEME Publication, Perth, 2001.

EGLI, M., MIRABELLA, A., MANCABELLI, A., & SARTORI, G. Weathering of soils in alpine areas as influenced by climate and parent material. **Clays and clay minerals**, 52(3), 287-303, 2004.

Embrapa. Sistema brasileiro de classificação de solos. 4. ed. Brasília: **Embrapa**, 353 p, 2018.

ESTRADE, G., MARQUIS, E., SMITH, M., GOODENOUGH, K., & NASON, P. REE concentration processes in ion adsorption deposits: Evidence from the Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar. **Ore Geology Reviews**, 112, 103027, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103027>

FEDO, C. M.; NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. **Geology**, v. 23, n. 10, p. 921, 1995. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO;2).

FRIETSCH, R., & PERDAHL, J. A. Rare earth elements in apatite and magnetite in Kiruna-type iron ores and some other iron ore types. **Ore Geology Reviews**, 9(6), 489-510, 1995. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1368\(94\)00015-G](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1368(94)00015-G)

GAILLARDET, J.; CALMELS, D.; ROMERO, R.M.; ZAKHAROVA, E.; HARTMANN J. Global climate control on carbonate weathering intensity. **Chemical Geology**, v. 527, p. 118762, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.009>.

GANGLOFF, Sophie. Evaluation of the mechanisms of trace elements transport (Pb, Rare Earth Elements) and the elemental and isotopic fractionation (Ca and Sr) at the interface water-soil-plant. Tese de Doutorado. Strasbourg, 2016.

GHASERA, K. M., & RASHID, S. A. Geochemical characteristics of two contrasting weathering profiles developed at high altitude, NE Lesser Himalaya, India: Implications for controlling factors and mobility of elements. **Journal of Earth System Science**, 131(1), 5, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12040-021-01742-8>

GISLASON SR, OELKERS EH, EIRIKSDOTTIR ES, *ET AL*. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 277: 213–222, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>

GRASSO, V.B. Rare earth elements in national defense: Background, oversight issues, and options for Congress. Library of Congress Washington DC Congressional Research Service, 2013.

GOLDICH, S.S., 1938. A study in rock-weathering. *J. Geol.* 46 (1), 17–58. <https://doi.org/10.1086/624619>.

GUIMARÃES CÂMARA, E. R., DOS SANTOS, J. C. B., ARAÚJO FILHO, J. C., SCHULZE, S. M. B. B., CORRÊA, M. M., FERREIRA, T. O., DE SOUSA, J. E. S., & SOUZA JÚNIOR, V. S. Parent rock-pedogenesis relationship: How the weathering of metamorphic rock influences the genesis of Planosols and Luvisols under a semiarid climate in NE Brazil. *Geoderma*, 385, 114878, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114878>

GUIMARÃES, C. C. B., DEMATTÊ, J. A. M., DE AZEVEDO, A. C., DA SILVA, R. C., & SALAZAR, D. F. U. Intemperismo em perfis de solos pouco intemperizados originários de rochas vulcânicas. **Revista Ciência Agronômica**, 52(3), 1-11, 2021.

GUNNELL, Y. The characterization of steady state in Earth surface systems: findings from the gradient modelling of an Indian climosequence. **Geomorphology** 35, 11–20, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(00\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(00)00016-7)

HALTER, W.; WEBSTER, J.D. The magmatic to hydrothermal transition and its bearing on ore-forming systems. **Chem. Geol.** 210, 1–6, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.001>

HAN, G., SONG, Z., & TANG, Y. Geochemistry of rare earth elements in soils under different land uses in a typical karst area, Guizhou Province, Southwest China. **Canadian Journal of Soil Science**, 97(4), 606-612, 2017. <https://doi.org/10.1139/cjss-2017-0043>

HARTEMINK, A. E. The definition of soil since the early 1800s. **Advances in Agronomy**, v. 137, p. 73-126, 2016. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.12.001>.

HART, L. T. ALDRICH ,Fractionation of Potassium/Rubidium by Amphiboles: Implications Regarding Mantle Composition. **Science** 55,325-327, 1967. DOI:10.1126/science.155.3760.325

HEIDARI A, RAHEB A. Geochemical indices for soils developed on basalt in arid to sub-humid climosequence of Central Iran. **Journal of Mountain Science** 17(7), 2020. <https://doi.org/10.1007/s11629-019-5862-4>

HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: Henderson, P. (Ed.), Rare Earth Element Geochemistry, 2. **Elsevier**, Amsterdam, pp. 1–32, 1984. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50006-X>

HOLLAND H. D. The chemical evolution of the atmosphere and the oceans; Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 582p, 1984.

HOPMANS, J. W., & HORTON, R. (2022). Temperature effects of soil hydraulic properties. Encyclopedia of Soils in the Environment (Second Edition), Academic Press, Pages 379-384, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822974-3.00057-4>.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications In Soil Science And Plant Analysis**, Philadelphia, v. 37, n. 9-10, p.1381-1420, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/00103620600628680>

HU, J.; CI, E.; LI, S.; LIAN, M.; ZHONG, S. The Pedogenesis of Soil Derived from Carbonate Rocks along a Climosequence in a Subtropical Mountain, China. **Forests** 2021, 12, 1044. <https://doi.org/10.3390/f12081044>

HUANG, J., TAN, W., LIANG, X., HE, H., MA, L., BAO, Z., & ZHU, J. REE fractionation controlled by REE speciation during formation of the Renju regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province. South China. **Ore Geology Reviews**, 134, 104172, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.orege.orev.2021.104172>

HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. Diane Publishing, 2010.

IRFAN, T.Y., DEARMAN, W.R. The engineering petrography of a weathered granite in Cornwall, England. **Q. J. Eng. Geol. Hydroge.** 11, 233–244, 1978. <https://doi.org/10.1144/GSL.QJEG.1978.011.03.03>

IUSS Working Group WRB. World reference base for soil resources. In: World Soil Resources Reports 106. FAO, Rome, 2015.

JAIRETH, S., HOATSON, D.M., MIEZITIS, Y. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. **Ore Geol. Rev.** 62, 72–128, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.008>.

JANZEN, H.H. Carbon cycling in earth systems—a soil science perspective. **Agric. Ecosyst. Environ.** 104, 399–417, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2004.01.040>

JIANG, J., DAI, Z., SUN, R., ZHAO, Z.J., DONG, Y., HONG, Z.N., XU, R.K. Evaluation of ferrolysis in arsenate adsorption on the paddy soil derived from an Oxisol. **Chemosphere** 179, 232–24, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.115>

JIAN X, ZHANG W, LIANG H, GUAN P; FU L. Mineralogy, petrography and geochemistry of an early Eocene weathering proBle on basement granodiorite of Qaidam basin, northern Tibet: Tectonic and paleoclimatic implications; **Catena** 172 54–64, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.07.029>

JUILLERET, J.; AZEVEDO, A. C.; SANTOS, R. A.; SANTOS, J. C.; PEDRON, F. D. A.; DONDEYNE, S. Where are we with whole regolith pedology? A comparative study from Brazil. **South African Journal of Plant and Soil**, v. 35, n. 4, p. 251-261, 2018. <https://doi.org/10.1080/02571862.2017.1411537>.

JUILLERET, J.; DONDEYNE, S.; VANCAMPENHOUT, K.; DECKERS, J.; HISSLER, C. Mind the gap: A classification system for integrating the subsolum into soil surveys. **Geoderma**, v. 154, p. 332-339, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.031>.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. Boca ratón: CRC press, 2011.4ed. p. 548.

KAMPF, N., CURI, N., MARQUES, J.J. Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo, in: Melo, V. F., Alleoni, L. R. F. (Eds.), Química e mineralogia do solo parte I - conceitos básicos. **SBCS**, Viçosa, pp. 333–379, 2009.

KAMPF, N. Die Escnox mer Klimaequenz von Boden au Fruprtra in Rio Grande do Sul, Brasilicn. Tese de Doutoramento Frersing-Werhenstephan, Techmschc Univcrsitat Munchen, República Federal da Alemanha. 1981. 217f.

KAMPF, N., & DICK, D. P. (1984). Óxidos de ferro em cambissolos brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. **Revista brasileira de ciência do solo**. Vol. 8 (1984), p. 183-188.

KENTSA, B. I. M., KABEYENE, V. K., TAMEN, J., NZOLANG, C., & NDJIGUI, P. D. Geochemistry of major elements in soil-saprolite of different rocks in a microclimate of the

Bambouto Mountains (Cameroon). *Applied Geochemistry*, 105701, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105701>

KHAN, A. M., BAKAR, N. K. A., BAKAR, A. F. A., & ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. ***Environmental Science and Pollution Research***, 24, 22764–22789, 2017. DOI 10.1007/s11356-016-7427-1

KOPPEN, W.P. *Grundriss der Klimakunde*, second ed. de Gruyter, Berlin, 1931.

KUKSA, K.A., SOKOLOV, P.B., KLIMACHEVA, M.E., SKUBLOV, S.G., SERGEEV, I.S. Trace Elements in Amphiboles from Marbles of Luk Yen Ruby and Gem Spinel Deposit, North Vietnam. In: Marin, Y. (eds) XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. ***Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences***. Springer, Cham, 2023. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-23390-6\\_24](https://doi.org/10.1007/978-3-031-23390-6_24)

LAGROW, A. P., BESENHARD, M. O., HODZIC, A., SERGIDES, A., BOGART, L. K., GAVRIILIDIS, A., & THANH, N. T. K. Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution. ***Nanoscale***, 11(14), 6620–6628, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9NR00531E>

LIIVAMÄGI, S., SOMELAR, P., VIRCAVA, I., MAHANEY, W. C., KIRS, J., & KIRSIMÄE, K. Petrology, mineralogy and geochemical climofunctions of the Neoproterozoic Baltic paleosol. ***Precambrian Research***, 256, 170–188, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.11.008>.

LI, M.Y.H., ZHOU, MF. Physicochemical Variation of Clay Minerals and Enrichment of Rare Earth Elements in Regolith-hosted Deposits: Exemplification from The Bankeng Deposit in South China. ***Clays Clay Miner.*** 71, 362–376, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42860-023-00250-8>

LI, M. Y. H., ZHOU, M.-F., & Williams-Jones, A. E. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: Insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi province, South China. ***Economic Geology***, 114, 541–568, 2019. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4642>

LI, M. Y. H., ZHOU, M.-F., & Williams-Jones, A. E. Controls on the dynamics of rare earth elements during sub-tropical hillslope processes and formation of regolith-hosted deposits. ***Economic Geology***, 115, 1097–1118, 2020. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4727>

LYBRAND R A e RASMUSSEN C. Climate, topography, and dust influences on the mineral and geochemical evolution of granitic soils in southern Arizona; ***Geoderma*** 314 245–26, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.042>

MAKVANDI, S., HUANG, X., BEAUDOIN, G. *et al.* Trace element signatures in hematite and goethite associated with the Kiggavik–Andrew Lake structural trend U deposits (Nunavut, Canada). ***Miner Deposita*** 56, 509–535 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00126-020-00980-y>

MARKL, G.; MARKS, M.; SCHWINN, G.; SOMMER, H. Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Ilmaussaq Complex, South Greenland. ***J. Petrol.*** 2001, 42, 2231–2258. <https://doi.org/10.1093/petrology/42.12.2231>

MARTINS, T. S. & ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28: 111-117, 2005.

MAYNARD J. B. Chemistry of modern soils as a guide to interpreting Precambrian paleosols; **J. Geol.** 100 279–289, 1992.

MACFARLANE A. W, DANIELSON A.; HOLLAND H. D. Geology and major and trace element chemistry of late Archean weathering profiles in the Fortescue Group, Western Australia: Implications for atmospheric PO<sub>2</sub>; **Precamb. Res.** 65 297–317, 1994. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(94\)90110-4](https://doi.org/10.1016/0301-9268(94)90110-4)

MENDES, M., LOBATO, L.M., KUNZMANN, M. *et al.* Iron isotope and REE+Y composition of the Cauê banded iron formation and related iron ores of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Miner Deposita** 52, 159–180 (2017). <https://doi.org/10.1007/s00126-016-0649-9>

MENÉNDEZ, I., CAMPENY, M., QUEVEDO-GONZÁLEZ, L., MANGAS, J., LLOVET, X., TAULER, E. ;MÉNDEZ-RAMOS, J. Distribution of REE-bearing minerals in felsic magmatic rocks and paleosols from Gran Canaria, Spain: Intraplate oceanic islands as a new example of potential, non-conventional sources of rare-earth elements. **Journal of Geochemical Exploration**, 204, 270-288, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.06.007>

MIHAJLOVIC, J.; BAURIEGEL, A.; STARK, H. J.; ROBKOPE, N.; ZEITZ, J.; MILBERT, G.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 102, p. 197-217, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002>

MOELLER, T. The Chemistry of the Lanthanides. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry. New York, **Pergamon Press**, vol. 26, 1975.

MOHANTY, B., GUPTA, A., & DAS, B. S. Estimation of weathering indices using spectral reflectance over visible to mid-infrared region. **Geoderma**, 266, 111-119, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.030>

MURPHY, D.M.K., GILKES, R.J. Clay Minerals in Saprolite Overlying Hydrothermally Altered and Unaltered Rocks, Vera Epithermal Gold Deposit, Australia. **Clays Clay Miner.** 58, 783–791, 2010. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2010.0580606>

NAHON, DANIEL. Alterations dans la zone tropicale. Signification a travers les mecanismes anciens et/ou encore actuels. C.R. **Geosciences** 335, academie des sciences. Publie par Elsevier SAS, pp. 1109–1119, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.10.008>

NÉGREL, P., LADENBERGER, A., REIMANN, C., DEMETRIADES, A., BIRKE, M., SADEGHI, M.; ZOMENI, Z. GEMAS: Chemical weathering of silicate parent materials revealed by agricultural soil of Europe. **Chemical Geology**, 639, 121732, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121732>.

NESBITT, H. W., & MARKOVICS, G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 61(8), 1653-1670, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00031-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00031-8)



NESBITT HW, YOUNG GM. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**. 21:715–717, 1982. <https://doi.org/10.1038/299715a0>

NESBITT H W; YOUNG G. M. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations; **Geochim. Cosmochim. Acta** 48 1523–1534, 1984. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90408-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90408-3)

NESBITT H W; MARKOVICS G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments; **Geochim. Cosmochim. Acta** 61 1653–1670, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00031-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00031-8)

NEVES, S.P. Proterozoic history of the Borborema province (NE Brazil): correlations with neighboring cratons and Pan-African belts and implications for the evolution of western Gondwana. **Tectonics** 22 (4), n/a–n/, 2003. <https://doi.org/10.1029/2001TC001352>.

NGUYEN-THANH, L., HOANG-MINH, T., HERBERT, H. J., KASBOHM, J., NGUYEN, M. N., & MÄHLMANN, R. F. Development of Fe-rich clay minerals in a weathering profile derived from serpentized ultramafic rock in Nui Nua massif, Vietnam. **Geoderma**, 308, 159–170, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.021>

LALONDE, K., MUCCI, A., OUELLET, A., & GÉLINAS, Y. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. **Nature**, 483(7388), 198–200, 2012. <https://doi.org/10.1038/nature10855>

LAN, T.; HAO, L.; LU, J.; YIN, Y.; CHEN, X.; FAN, Y.; ZHAO, W.; HOU, Y. Geochemical Behavior of Different Chemical Elements during Weathering of the Basalts in Changbai Mountain, Northeast China. **Sustainability** 2021, 13, 12796. <https://doi.org/10.3390/su132212796>.

LEWIS, T. B.; GARCIA-CHEVESICH, P. A.; WILDEMAN, T. R.; SHARP, J. O. Changes in surface water quality from small-scale gold mining operations in the Surinamese rainforest. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 102, n. 7–8, p. 334–355, 2020. <https://doi.org/10.1080/02772248.2020.1792908>.

LAVEUF, C., CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma** 154, 1–12, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>

LAVEUF, C., CORNU, S., GUILERME, L.R.G., JUILLOT, F. The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone. **Geoderma** 170, 25–38, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.10.014>

LE PERA, E., CRITELLI, S., & SORRISO-VALVO, M. Weathering of gneiss in Calabria, southern Italy. **Catena**, 42(1), 1–15, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(00\)00117-X](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00117-X).

LI, Y. H. M., ZHAO, W. W., & ZHOU, M. F. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China: An integrated genetic model. **Journal of Asian Earth Sciences**, 148, 65–95, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2017.08.004>

LUO, Y., ZHANG, D., GUO, Y. *et al.* Comparative insights into influences of co-contamination by rare-earth elements and heavy metals on soil bacterial and fungal communities. **J Soils Sediments** 22, 2499–2515, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03241-9>

MARMOLEJO-RODRÍGUEZ AJ, PREGO R, MEYER-WILLERER A, SHUMILIN E, SAPOZHNIKOV D. Rare earth elements in iron oxy–hydroxide rich sediments from the Marabasco River–Estuary System (pacific coast of Mexico). REE affinity with iron and aluminium **J Geochem Explor** 94:43–51, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.05.003>

MCKEAGUE, J.A., DAY, D.H. Dithionite– and oxalate–extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Can. J. Soil Sci.** (1), 13–22, 1966. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>.

MEHRA, O.P., JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay Clay Miner.** 7, 317–327, 1958. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1958.0070122>.

Mello, R. C. A., Conceição, F. T., Fernandes, A. M., & Sardinha, D. S. Monossilização como principal processo de intemperismo químico no planalto alcalino de Poços de Caldas (MG). **Revista Brasileira de Geomorfologia**, 23(3), 1685-1699, 2022. <https://doi.org/10.20502/rbg.v23i3.2133>

MEDEIROS, S. G., DUTRA, R. P. S., GRILO, J. P. F., MARTINELLI, A. E., PASKOCIMAS, C. A., & MACEDO, D. A. (2016). Preparação de compósitos alumina-mulita de baixo custo via sinterização reativa entre uma argila caulínica da Paraíba e hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, 62, 266-271. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631992>

MIGASZEWSKI, Z. M.; GALUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 45, n. 5, p. 429-471, 2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>

MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils – A review. **Chemosphere**, v. 205, p. 514-223, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.059>.

MORI, VANIA, RONALDO LUIZ CORREA DOS SANTOS, AND LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL. "Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais." (2007).

MOUTA, ERNESTO R.; SOARES, MARCIO R.; CASAGRANDE, JOSÉ C. COPPER adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 996-1009, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000500027>

NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, 279(5710), 206-210, 1979. <https://doi.org/10.1038/279206a0>

NESBITT, H.W., YOUNG, G.M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, London, v. 299, 715–717p, 1982. <https://doi.org/10.1038/299715a0>

NESBITT, H.W., FEDO, C.M., YOUNG, G.M. Quartz and feldspar stability, steady and non-steady-state weathering, and petrogenesis of siliciclastic sands and muds. **J. Geol.** 105 (2), 173–192. <https://doi.org/10.1086/515908>, 1997.

NI, Y., HUGHES, J.M., MARIANO, A.N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. **Am. Mineral.** 80, 21–26, 1995. <https://doi.org/10.2138/am-1995-1-203>

NDJIGUI, P. D., BILONG, P. ;BITOM, D. Negative cerium anomalies in the saprolite zone of serpentinite lateritic profiles in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. **Journal of African Earth Sciences**, 53(1-2), 59-69, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2008.09.002>

OLLIER, C. Ancient landforms. Belhaven press, 1991.

OLIVA P, VIERS J, e DUPRE B. Chemical weathering in a granitic environment. **Chemical Geology** 202: 225–256, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.08.001>

OERTEL, C., MATSCHULLAT, J., ZURBA, K., ZIMMERMANN, F., ERASMI, S. Greenhouse gas emissions from soils—a review. **Geochemistry** 76, 327–352, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2016.04.002>

OU, XL., CHEN, ZB., CHEN, ZQ. *et al.* Effects of organic matter on the distribution of rare earth elements in red soil aggregates during ecological restoration. **J. Mt. Sci.** 18, 2915–2928, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11629-021-6773-8>

PALUMBO, B., BELLANCA, A., NERI, R., ROE, M.J. Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy. **Chem. Geol.** 173 (4), 257–269v, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00284-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00284-9)

PANG, X., LI, D., PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 9, 143, 2002. <https://doi.org/10.1007/BF02987462>

PAYE, H. D. S. Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros. **Tese de Doutorado**, 2014.

PÉDRO, G. Distribution des principaux types d'altération chimique à la surface du globe. **Revue de Géographie Physique et de Géologie Dynamique** 10, 457–470, 1968.

PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C.; DALMOLIN, R. S. D.; STÜRMER, S. L. K.; MENEZES, F. P. Morfologia e classificação taxonômica de Neossolos e saprolitos derivados de rochas vulcânicas da formação Serra Geral no Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 119-128, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832009000100013>.

PERRI, F., SCARCIGLIA, F., APOLLARO, C., & MARINI, L. Characterization of granitoid profiles in the Sila Massif (Calabria, southern Italy) and reconstruction of weathering processes

by mineralogy, chemistry, and reaction path modeling. **Journal of soils and sediments**, 15, 1351-1372, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0856-x>

PHILPOTTS, A. R.; AGUE, J. J. Principles of igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, 2009.

PROTHERO, D. R.; SCHWAB, F. An introduction to sedimentary rocks and stratigraphy. Sedimentary Geology, New York, WH Freeman and Company, 575, 1996.

PUNIA, A., BHARTI, R., & KUMAR, P. Provenance identification of soil at the confluence of Thar desert, Aravalli hills, and alluvial plain based on trace and rare earth elements geochemistry. **Arabian Journal of Geosciences**, 14, 1-18, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06513-9>

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28-50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

RASMUSSEN C, DAHLGREN RA, SOUTHARD RJ. Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma** 154(3-4): 473-485, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.019>

ROLLINSON, H.R. Using Geochemical Data; Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman, Harlow (352 pp.), 1993. <https://doi.org/10.4324/9781315845548>

RONOV, A. B. Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. **Geochem. Int.**, v. 4, p. 1-17, 1967.

RUHE, R. V. Geomorphic surfaces and the nature of soils. **Soil science**, 82(6), 441-456, 1956.

SALAMA, W., GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, I., & ANAND, R. R. Significance of weathering and regolith/landscape evolution for mineral exploration in the NE Albany-Fraser Orogen, Western Australia. **Ore Geology Reviews**, 73, 500-521, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.07.024>

SAIANO, F., SCALENGHE, R. Soil REE patterns as tracers of the emplacement of metal rich anthropogenic materials. A case study in Moa (Cuba). **J. Soils Sediments** 19 (6), 2777–2784, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02283-w>

SANEMATSU, K.; KON, Y.; IMAI, A. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 111, p. 14-30, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.05.018>

SAPUTRO, S. P., GODANG, S., PRIADI, B., BASUKI, N. I., & HIMAWAN, B. Geochemical study of Al–Fe–Ti enrichment in rock weathering: Implications for the recognizing of igneous protolith and the enrichment of REE in soil profile. **Applied Geochemistry**, 140, 105259, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105259>

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAÚJO FILHO, J. C. de;

OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 4 ed. Rio de Janeiro. **EMBRAPA SOLOS**. 2018.

SANTOS, J. C. B.; LE PERA, E.; OLIVEIRA, C. S.; SOUZA JUNIOR, V. S.; ARAÚJO PEDRON, F.; CORRÊA, M. M.; AZEVEDO, A. C. Impact of weathering on REE distribution in soil-saprolite profiles developed on orthogneisses in Borborema Province, NE Brazil. **Geoderma**, v. 347, p. 103-117, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.03.040>.

SANTOS, J.C.B., LE PERA, E., SOUZA JÚNIOR, V.S., CORREA, M.M., AZEVEDO, A.C. Gneiss saprolite weathering and soil genesis along an east–west regolith sequence (NE Brazil). **Catena** 150, 279–290 , 2017. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.11.031>.

SANTOS, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S.; LE PERA, E.; SARTOR, L. R.; CORRÊA, M. M.; SILVA, A. H. N.; SANTOS, R. A.; SILVA, L. F. V.; MÜLLER, C. R.; AZEVEDO, A. C. Saprolithology applied to pedology: Mineral alteration in soil-saprolite profiles along a climate gradient in Triunfo Massif (NE Brazil). **Catena**, v. 213, p. 106214, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106214>.

SANTOS, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S.; LE PERA, E.; SARTOR, L. R.; CORRÊA, M. M.; SILVA, A. H. N.; MÜLLER, C. R.; SANTOS, R. A.; AZEVEDO, A. C. Saprolithology applied to pedology: Integrated study of soil and saprolite derived from crystalline rocks to better understand properties of whole regoliths along a climate gradient (NE Brazil). **Geoderma**, v. 409, p. 115602, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115602>.

SCARCIGLIA, F., CRITELLI, S., BORRELLI, L., CONIGLIO, S., MUTO, F., & PERRI, F. Weathering profiles in granitoid rocks of the Sila Massif uplands, Calabria, southern Italy: New insights into their formation processes and rates. **Sedimentary geology**, 336, 46-67, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.01.015>.

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, 32, 751–767, 1976. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

SHU, X., TAO, R., MENG, F. *et al.* Rapidly Searching for Carbonatite-Related REE Mineralized Systems Using Biotite and Barite Mineral Chemistry: an Economical REE Exploration Program. **Mining, Metallurgy & Exploration** 40, 1253–1263, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42461-023-00792-4>

SINGH, P., YADAV, J.K., JIGYASU, D.K. *et al.* Biotite as a geoinicator of rare earth element contamination in Gomati River Basin, Ganga Alluvial Plain, northern India. **Environ Monit Assess** 193, 361, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09105-y>

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; DA SILVA, Y. J. A. B., SANTOS, C. A.; DE ARAÚJO, J. D. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, p. 28-39, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>.

SILVA, Y. J. A. B. D., NASCIMENTO, C. W. A. D., BIONDI, C. M., STRAATEN, P. V., SOUZA JÚNIOR, V. S. D., & FERREIRA, T. O. Geochemical signatures and weathering rates in soils derived from different granites in contrasting climatic locations. **Acta Scientiarum Agronomy**, 41, e39708, 2018. <https://doi.org/10.4025/actasciagr.v41i1.39708>

Soil Survey Staff, 2 Soil Survey Field and Laboratory Methods Manual, first ed. USDA/NRCS, Washington, 2009.

SOUZA, R. V. C. C. DE., RIBEIRO, M. R., SOUZA JUNIOR, V. S. DE., CORRÊA, M. M., ALMEIDA, M. DA C. DE., CAMPOS, M. C. C., RIBEIRO FILHO, M. R., & SCHULZE, S. M. B. B. Caracterização de solos em uma topo-climosequência no maciço de triunfo - sertão de pernambuco. **Revista Brasileira De Ciência Do Solo**, 34(4), 1259–1270, 2010. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000400024>.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, **Soil Science Society of America**, p.380-427, 1989.

STILLE, P., PIERRET, M.C., STEINMANN, M., CHABAUX, F., BOUTIN, R., AUBERT, D., POURCELOT, L., MORVAN, G., 2009. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). **Chem. Geol.** 264, 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.03.005>

STOLT, M.H., BAKER, J.C., SIMPSON, T.W. Characterization and genesis of saprolite derived from gneissic rocks of Virginia. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 56 (2), 531–539, 1992. <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600020030x>.

TOMBEUR, F., TURNER, B.L., LALIBERTÉ, E. *et al.* Silicon Dynamics During 2 Million Years of Soil Development in a Coastal Dune Chronosequence Under a Mediterranean Climate. **Ecosystems** 23, 1614–1630 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10021-020-00493-9>

TAYLOR, S.R.; MCLENNAN, S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution; An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. Blackwell, Oxford, UK, 1985.

TCHOUATCHA, M. S., KOUSKE, A. P., DEAF, A. S., & MIOUMNDE, A. P. Geochemical, mineralogical and sedimentological analyses of reworked sediments (new) in the syn-to post-rift Middle Cretaceous-Quaternary detrital deposits from western Atlantic margin of Cameroon: evidence from sedimentation-erosion alternation in the context of passive margin evolution. **Acta Geochimica**, 1-26, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11631-021-00455-5>

TERTRE, E., CASTET, S., BERGER, G., LOUBET, M. GIFAUT, E. Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: Experimental and modeling study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 70, 4579–4599, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.017>

TORRENT, J. Genesis and Properties of the Soils of the Mediterranean Regions. Arti Grafiche Licenziato, Napoli, 1995.

UEHARA, G. Acric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings** Rio de Janeiro: EMBRAPA/ SNLCS, 1988. p.19-22.

ULRICH, M., CATHELINÉAU, M., MUNOZ, M., BOIRON, M.C., TEITLER, Y., KARPOFF, A.M. The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *J. Geochem. Explor.* 197, 93–113, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.017>

VAN DE VEN MAJ, BORST AM, DAVIES GR, HUNT EJ, FINCH AA. Hydrothermal Alteration of Eudialyte-Hosted Critical Metal Deposits: Fluid Source and Implications for Deposit Grade. *Minerals.* 2019; 9(7):422. <https://doi.org/10.3390/min9070422>

VAUCHEZ, A., NEVES, S., CABY, R., CORSINI, M., EGYDIO-SILVA, M., ARTHAUD, M., AMARO, V. The Borborema shear zone system, NE Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 8 (3-4), 247–266, 1995. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(95\)00012-5](https://doi.org/10.1016/0895-9811(95)00012-5)

WANG, Y., LIU, L., SUN, M., HUANG, J., HUANG, Y., LIANG, X., ... & ZHU, J. Distribution and Fractionation of Rare Earth Elements (REE) in the Ion Adsorption-type REE Deposit (IAD) at Maofeng Mountain, Guangzhou, China. *Clays and Clay Minerals*, 71(3), 340-361, 2023. <https://doi.org/10.1007/s42860-023-00251-7>.

WANG, D., YAN, Y., LI, X., SHI, X., ZHANG, Z., WEINDORF, D. C., ... & XU, S. Influence of climate on soil organic carbon in Chinese paddy soils. *Chinese Geographical Science*, 27, 351-361, 2017. doi: 10.1007/s11769-017-0868-8

WASHINGTON, H. S., Chemical analyses of igneous rocks published from 1884 to 1913, inclusive, with a critical discussion of the character and use of analyses a revision and expansion of Professional Paper 14: U.S. **Geol. Survey Prof. Paper** 99,1201 p, 1917.

WEI, X., SUN, H., CHEN, Z., LI, X., WEI, H., JIA, W., & LI, W. Element migration and enrichment characteristics of bedrock–regolith–soil–plant continuum system in the chestnut planting area, Chengde, China. *Acta Geochimica*, 41(5), 839-860, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11631-022-00544-z>

WEI, Y.; ZHAO, X., LU, S., ZHAO, Z. Comparison of geochemical characteristics and forming environment of volcanic rocks in Northern Xinjiang and the Songliao Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, Beijing, v. 2, n. 2, p.119-130, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2017.04.003>

WILLIAMS, J.P., VEPRASKAS, M.J. Solute movement through quartz–diorite saprolite containing quartz veins and biological macropores. *J. Environ. Qual.* 23 (4), 810–815, 1994. <https://doi.org/10.2134/jeq1994.00472425002300040028x>,

WHITE, A. F., & BUSS, H. L. 7.4-Natural weathering rates of silicate minerals. *Treatise on Geochemistry*, Second Edition. **Elsevier**, Oxford, 115-155, 2014.

WRONKIEWICZ, D. J. ; CONDIE, K. C. 1987. Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51:2401– 2416, [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90293-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90293-6)

WU, C. Y., CHU, M. F., HUANG, K. F., & HSEU, Z. Y. Rare earth elements associated with pedogenic iron oxides in humid and tropical soils from different parent materials. **Geoderma**, 423, 115966, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115966>

WU XY, LING SX, REN Y. Elemental migration characteristics and chemical weathering degree of Black Shale in Northeast Chongqing. **China Earth Sci** 41(02):218–233, 2016. <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.017>

VAUCHEZ, A., NEVES, S., CABY, R., CORSINI, M., EGYDIO-SILVA, M., ARTHAUD, M., AMARO, V. The Borborema shear zone system, NE Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.* 8 (3-4), 247–266, 1995. [https://doi.org/10.1016/0895-9811\(95\)00012-5](https://doi.org/10.1016/0895-9811(95)00012-5).

VOICU, G., & BARDOUX, M. Geochemical behavior under tropical weathering of the Barama–Mazaruni greenstone belt at Omai gold mine, Guiana Shield. *Applied Geochemistry*, 17(3), 321–336, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00085-3)

YOEMANS, J.C., BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plan.* 19, 1467–1476, 1988. <https://doi.org/10.1080/00103628809368027>

XIAO, Y. F.; CHEN, Y. Y.; FENG, Z. Y.; HUANG, X. W.; HUANG, L.; LONG, Z. Q.; CUI, D. L. Leaching Characteristics of Ion-Adsorption Type Rare Earths Ore with Magnesium Sulfate. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, n. 11, p. 3784–3790, 2015. doi:10.1016/S1003-6326(15)64022-5

XIE, Y., HOU, Z., GOLDFARB, R. J., Guo, X., & Wang, L. Rare Earth Element Deposits in China. **Reviews in Economic Geology**, 18, 115–136, 2016. <https://doi.org/10.5382/Rev.18.06>

ZHANG, S., BAI, X., ZHAO, C., TAN, Q., LUO, G., WANG, J., ... & XI, H. Global CO<sub>2</sub> consumption by silicate rock chemical weathering: its past and future. **Earth's Future**, 9(5), e2020EF001938, 2021. <https://doi.org/10.1029/2020EF001938>.

ZHANG, N.; YAN, H.; LI, L.; WU, R.; SONG, L.; ZHANG, G.; LIANG, W.; HE, H. Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review — Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 3, p. 233–242, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.11.013>

ZHOU, W.; HAN, G.; LIU, M.; SONG, C; LI, X. Geochemical Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Different Soil Profiles in Mun River Basin, Northeast Thailand. *Sustainability*, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 457. **MDPI AG**, 2020. <http://dx.doi.org/10.3390/su12020457>.

ZHOU, Y., ZHOU, J., WANG, M., MIAO, Y., LI, Y., & XU, B. A Genetic Linkage between Source Composition and Ree Enrichment in an Alkaline-Silicate System: A Case of Nepheline Syenite in the Gejiu District, **Sw China**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2024.107533>



## APÊNDICE A- Considerações sobre a classificação e descrição morfológica

Estudos sugerem que para compreender o regolito e seus processos associados, é necessário o estudo simultâneo do solo-saprolito como um conjunto (PEDRON *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2017; SANTOS, *et al.*, 2022). Não há um sistema padronizado que una a classificação taxonômica de perfis de solo, assim os perfis serão classificados como foi adotado por Santos (2022), onde os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018), e as camadas de saprolito foram classificadas de acordo com o Juilleret (2016), desta forma, a classificação unificada do conjunto solo-saprolito ficou da seguinte forma:

- P1 (Clima semiárido): Neossolo Litólico Eutrófico fragmentário, sobre Haplic Saprock (Fractic, Isolithic, Stromic) [Plutonic].
- P2 (Clima intermediário): Cambissolo Háptico Tb Eutrófico típico, sobre Haplic Saprolite (Continuic, Isolithic, Stromic) [Plutonic].
- P3 (Clima úmido): Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico abrupto cambissólico, sobre Regolithic Saprolite (Clayic, Continuic, Isolithic, Rootic) [Plutonic].

A morfologia dos três perfis de solo é apresentada na tabela 1. O solo em P1 é formado apenas por um horizonte A, e o saprolito, pelas camadas Cr1, Cr2 e Cr3. O solo em P2 é formado pelos horizontes A e Bi, e o saprolito em P2 é formado pelas camadas Cr1 e Cr2. O solo em P3 é formado pelos horizontes A, Bt e BC, e o saprolito em P3 é formado pelas camadas Cr1 e Cr2.

Na classificação do solo dos três perfis foi a ordem no primeiro nível categórico do SiBCS. A ordem reflete o grau de desenvolvimento e de intemperismo dos solos, bem como a presença ou ausência de horizontes diagnósticos. O perfil 1 é classificado como Neossolo Litólico, que é um solo raso, pouco desenvolvido e sem horizontes subsuperficiais característicos. O perfil 2 é classificado como Cambissolo Háptico, que é um solo mais profundo, com um horizonte subsuperficial característico, que indica a iluviação de argila. O perfil 3 é classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, com dois horizontes subsuperficiais característicos, um de iluviação de argila e outro de transição. Essas diferenças podem estar relacionadas ao relevo e ao clima dos locais onde os perfis foram estudados.

O saprolito de P1 foi classificado como Regolithic Saprolite (Clayic, Continuic, Isolithic, Rootic) [Plutonic]. O termo “Haplic” indica que o material é um exemplo típico de sua categoria, sem muitas características adicionais que exigiriam qualificadores adicionais. “Saprock” é uma categoria que descreve um estágio de intemperismo onde a rocha está

parcialmente desintegrada, mas ainda preserva alguma estrutura da rocha original. Os qualificadores “Fractic”, “Isolithic” e “Stromic” fornecem informações adicionais sobre a estrutura e composição do material: Fractic, indica que o material tem uma estrutura fraturada ou quebradiça. Isolithic, significa que o material tem uma espessura uniforme em toda a sua extensão. Stromic, refere-se à presença de camadas ou estratos no material. O termo Plutonic especifica que o material de origem é plutônico, ou seja, formado no interior da crosta terrestre e composto principalmente por rochas ígneas, no caso de P1, sienito.

Já o saprolito de P2, foi classificado como Haplic Saprolite (Continuic, Isolithic, Stromic) [Plutonic]. Saprolite é uma categoria que descreve um estágio de intemperismo onde a rocha está altamente alterada, mas ainda preserva a estrutura original da rocha. O qualificador Continuic, indica que o material não apresenta descontinuidades ou fraturas significativas. Esses dois qualificadores em P2, que diferem de P1, evidenciam a evolução do intemperismo à medida que avançamos em direção ao topo do maciço.

No cume da toposequencia P3, foi classificado como Regolithic Saprolite (Clayic, Continuic, Isolithic, Rootic) [Plutonic]. O termo “Regolithic” indica que o material é um Regolito, ou seja, um material fragmentado e não consolidado, derivado da alteração in situ ou do transporte por agentes como vento, água ou gelo. Regolithic é pouco afetado por processos pedogenéticos e não apresenta propriedades de horizontes H, O, A, E ou B. Já Clayic, indica que o material é rico em argila e Rootic refere-se à presença de raízes no material, que podem ser de origem biológica ou geológica

Todos os perfis possuem o seu horizonte superficial A, de cor vermelha ou amarronzada. Em relação a profundidade, o P1 é o mais raso, com seu perfil de solo indo do A para o Cr1 com apenas 26cm de profundidade, enquanto os perfis P2 e P3, alcançam 86cm e 115cm, respectivamente, antes de chegarem ao saprolito. Além disso, o horizonte A do P1 é de textura franco-argilosa arenosa, enquanto os horizontes A dos perfis P2 e 3 são de textura franco argilosa ou franco argiloso arenoso.

As principais diferenças entre os perfis estão nos horizontes B. O perfil P1 não apresenta horizonte B, pois é um Neossolo Litólico. O perfil P2 apresenta um horizonte Bi, que indica a presença de influência biológica no subsolo, de cor vermelho-escuro. O perfil 3 apresenta dois horizontes B, um horizonte Bt, que é um horizonte de iluviação de argila, de cor vermelho-amarelo, e um horizonte BC, que é um horizonte de transição entre o horizonte Bt e o horizonte Cr.

Os horizontes Cr1 nos três perfis de solo revelam contrastes notáveis em termos de cor, textura e grau de alteração. No P1Cr1, encontramos um solo cinzento-claro, com uma textura

fanerítica granular, fortemente alterado, apresentando um limite difuso e plano entre os horizontes. No P2 Cr1, a coloração é semelhante, mas a textura é moderadamente alterada, com um limite nítido e ondulado. No entanto, no P3Cr1, observamos um solo bruno forte, fanerítico, granular e fortemente alterado, com um limite gradual e plano. Essas distinções destacam nuances específicas nas condições pedológicas, refletindo diferentes processos e características ao longo das profundidades dos solos analisados.

Outro fator que chama a atenção entre os perfis é a variação no grau de alteração nos horizontes Cr1. Enquanto o P1 apresenta um horizonte Cr1 fortemente alterado, o P2 exibe uma alteração moderada, e o P3 revela uma alteração forte. Essa disparidade sugere diferenças significativas nos processos pedogenéticos ao longo das profundidades, indicando possíveis influências climáticas distintas em cada localização de solo. Essa diversidade nos graus de alteração destaca a complexidade e a singularidade dos ambientes pedológicos estudados.

Foram observadas mudanças de textura entre os regolitos, sendo mais evidenciada no P3 que apresentou variações abruptas desde Franca-Arenoso no horizonte A, a franco-argiloso no Bt dentro dos 37cm de profundidade, típico de argissolos. Os perfis P1 e P2, apresentaram o predomínio de horizontes com texturas argilosas, variando entre franco-argiloso, a franco-argiloso arenosa. Já o P3 apresenta textura arenosa em superfície e textura mais argilosas em subsuperfície.

Nos perfis P1, P2 e P3, foi observada a formação de estrutura granular, exceto nos horizontes superficiais, onde foi observada estrutura em blocos subangulares nos horizontes A e B, em todos os perfis, enquanto a estrutura granular foi encontrada nos horizontes C e Bc no P3. Em geral, não foi observada a presença de mosqueados nos perfis ao longo do gradiente climático.

Em relação às cores, P1 e P2 tiveram resultados próximos, com o horizonte A apresentando cor vermelho-amarelado e vermelho escuro, e os horizontes saprolíticos apresentando cores cinzentas. O P3 diferenciou-se dos demais perfis em seus horizontes saprolíticos, apresentando cores bruno-forte, e no seu horizonte A se assemelham aos demais com cores voltadas ao vermelho amarelo.

A consistência em P1 é muito friável, não-plástico e levemente pegajoso se diferenciando de P2 e P3, que apresentam consistência muito friável, levemente plástico e levemente pegajoso, e firme levemente plástico e levemente pegajoso em seus horizontes de transição para o saprolito.

## **APÊNDICE B- Considerações sobre a análise macromorfológica**

Nas descrições morfológicas do regolito, as camadas de saprolito são distintas devido à alteração dos termos usados para descrever sua textura. Foram identificadas zonas com diversos níveis de intemperismo nos três perfis de solo ao longo do gradiente climático.

Os solos em P1, P2 e P3 apresentaram o grau de intemperismo VI. Segundo os critérios adotados neste teste de campo, não foram observadas disparidades nos níveis de intemperismo entre os horizontes do solo no mesmo regolito ou entre os horizontes do solo em regolitos sujeitos a diferentes condições climáticas. Os horizontes do solo de cada regolito formaram uma única zona chamada "Solo residual" na escala de intemperismo de Irfan e Dearman (1978) e Borrelli *et al.* (2014).

Contudo, o teste de campo foi eficiente para identificar zonas com diferentes graus de intemperismo nas camadas de saprolito. P1C1 apresentou grau de intemperismo V - completamente intemperizado. P1C2, P2C1 e P3C1 apresentaram grau de intemperismo III - moderadamente intemperizado, enquanto P1C3, P2C2 e P3C2 apresentaram grau de intemperismo II - ligeiramente intemperizado. Zonas com grau de intemperismo V foram identificadas em P2C2 e P3C2, e uma zona com grau de intemperismo IV foi identificada em P3C2, mostrando que zonas com diferentes graus de intemperismo podem ocorrer na mesma camada de saprolito. A rocha fresca, grau I, foi identificada apenas na região mais profunda de P1. No entanto, o grau de intemperismo nos três perfis de solo diminuiu na profundidade, todos os graus de intemperismo descritos por Irfan e Dearman (1978) e Borrelli *et al.* (2014) foram identificados nos regolitos estudados. As camadas de saprolito com "muito alta" resistência estrutural eram as mais profundas, constituindo o contato lítico por meio do teste de dispersão de fragmentos de saprolito em água. Essa característica estrutural implicou em um menor número de raízes observadas no campo nessas camadas.