

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

TAILA MILANE PEREIRA DA SILVA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS E FÓSFORO DISPONÍVEL EM
SISTEMAS SOLO-SAPROLITO DERIVADOS DE ROCHAS
METAMÓRFICAS**

RECIFE

2023

Taila Milane Pereira da Silva
Bacharel em Engenharia Agrônômica

**Elementos terras raras e fósforo disponível em sistemas solo-saprolito derivados de
rochas metamórficas**

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.

Orientador: Prof. Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Metri Côrrea

**Recife
2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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)

S586e

Silva, Taila Milane Pereira da

Elementos terras raras e fósforo disponível em sistemas solo-saprolito derivados de rochas metamórficas /
Taila Milane Pereira da Silva. - 2023.

78 f. : il.

Orientador: Jean Cheyson Barros dos
Santos. Coorientador: Marcelo Metri
Correa.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo, Recife, 2023.

1. Geoquímica. 2. Intemperismo. 3. Minerais fosfatados. 4. Regolito. I. Santos, Jean Cheyson Barros dos,
orient. II. Correa, Marcelo Metri, coorient. III. Título

CDD 631.4

TAILA MILANE PEREIRA DA SILVA

Elementos terras raras e fósforo disponível em sistemas solo-saprolito derivados de rochas metamórficas

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 28 de julho de 2023

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Santana Macedo
Universidade Estadual da Paraíba

Dra. Marilya Gabryella Fernanda de Sousa
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*Aos meus pais, Nivaldo e Cida, à minha irmã Nívia e ao meu
noivo Mario, por todo o amor, compreensão e cuidado.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Nivaldo e Cida, pelo amor incondicional e por tudo o que fizeram e fazem por mim até hoje. Amo vocês.

Ao meu noivo, Mario, minha luz, aconchego e alento. Obrigado por sempre me incentivar a sair da minha zona de conforto e evoluir, e por me apoiar nos momentos mais difíceis dessa jornada. Eu te amo, meu bem!

Aos meus irmãos, Nívia, Ariely, Henrique e Mariany, por todas as risadas compartilhadas e por adicionar leveza aos meus dias. Mesmo quando detesto vocês eu ainda os amo.

Agradeço especialmente a minha irmã Nívia, minha maior incentivadora e amiga, sem você essa caminhada teria sido bem mais difícil. Obrigada por cada conselho, ajuda e puxão de orelha.

Aos amigos, Bia, Joyse, Crissogno e Aline, obrigada por estarem sempre presentes, por cada experiência compartilhada, pela força e pela amizade. Em especial à Bia, com quem passei incontáveis noites em claro no período das disciplinas, e com quem compartilhei alegrias e angústias, você foi uma das mais gratas surpresas que a pós me trouxe.

Aos meus amigos, Herbster e Jorge, por me alegrar e me distrair das dificuldades.

Ao meu amigo Pedro (*in memoriam*) por ter compartilhado esse sonho comigo, e me incentivado a buscá-lo.

A todos que de alguma forma contribuíram para com a realização da minha pesquisa, de forma direta ou indireta, meus sinceros agradecimentos.

Aos membros do grupo de estudo em química e intemperismo do solo, em especial a Sávio e Karina, peças fundamentais para que esta dissertação ganhasse vida, e a Arthur, Elayne, Wesley, Alexandre e Victor, que me auxiliaram em vários momentos durante coletas e análises.

Agradeço em especial à Artur Henrique, por toda a disponibilidade e paciência para tirar todas as minhas dúvidas, e por todo o auxílio durante o processo das análises mineralógicas.

A Eudes, técnico do laboratório de física do solo da UFRPE, sempre solícito e disposto para ajudar e tirar dúvidas.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pela concessão da bolsa que possibilitou a realização desta pesquisa.

Aos professores Drs. Valdomiro S. S. Junior, Brivaldo Almeida e Marcelo Metri, por toda a disponibilidade e ajuda para que esta dissertação se concretizasse.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jean C. B. Santos, um exemplo de ser humano e profissional, que me orientou durante toda esta jornada, a tornando cheia de conhecimentos, e mais leve mesmo nos dias mais tormentosos. Obrigada por todo o apoio e incentivo!

A todos os docentes e colaboradores do Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, pelos conhecimentos compartilhados tanto nas disciplinas quanto nas conversas nos corredores do Campus, em especial à professora Dra. Giselle e o seu marido Felipe. Vocês são excepcionais!

*"A ciência é mais que um corpo de conhecimento,
é uma forma de pensar, uma forma cética de interrogar o
universo, com pleno conhecimento da falibilidade
humana."*

- Carl Sagan

Elementos terras raras e fósforo disponível em sistemas solo-saprolito derivados de rochas metamórficas

RESUMO

O estudo unificado do solo e do saprolito possibilita a compreensão da dinâmica de diversos processos geoquímicos que ocorrem no solo, incluindo aqueles associados aos elementos terras raras (ETR), cujo comportamento é influenciado pelos atributos físicos, químicos, mineralógicos e biológicos do regolito. Os ETR movimentam-se por todo o regolito e são encontrados em múltiplos minerais, os quais são liberados no sistema solo-saprolito durante os processos de intemperismo. Os minerais fosfatados, destacam-se entre os que carregam e liberam ETR. Sua dissolução libera, além de ETR, o fósforo, sendo esta uma das principais fontes de fósforo prontamente disponível às plantas. Embora haja evidências científicas da importância do saprolito para o entendimento dos processos que ocorrem no regolito, estudos que abordam o saprolito como parte do regolito ou que investigam a fundo suas propriedades e potenciais são escassos. Logo, buscando entender a dinâmica e as associações que os ETR compõem no regolito, o presente estudo teve como objetivo investigar a geoquímica de ETR e sua relação com atributos físicos, mineralógicos e químicos de sistemas solo-saprolito com ênfase na sua relação com os elevados teores de P disponível nesses regolitos derivados de gnaiss. Para tanto, foram selecionados três pontos para amostragem de sistemas solo-saprolito sob um gradiente climático no Estado de Pernambuco, nos quais foram realizadas coletas de amostras deformadas e indeformadas de solo e saprolito para realização das análises químicas, físicas, mineralógicas e micromorfológicas. Os três perfis foram classificados como Cambissolo Háptico Tb Eutrófico léptico sobre Gneiss Schistadap (Zona da Mata), Planossolo Nátrico sálico típico sobre Gneiss Schistadap (Agreste) e Luvisolo Crômico Órtico típico sobre Gneiss Schistarap (Sertão), com todos os regolitos apresentando solo pouco profundo. As análises físicas demonstraram limitações com relação à porosidade nos perfis, com todos apresentando baixa porosidade e teor de areia e silte maior que o de argila na maior parte dos horizontes. A química de rotina apresentou altos teores de todos os nutrientes vegetais, com destaque para o teor de sódio observado em P2, e para o fósforo disponível encontrado no saprolito de todos os perfis. Os três perfis apresentaram maiores proporções de Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg e K, condizente com a composição geoquímica característica da rocha de origem, estes elementos também foram identificados via microscopia eletrônica de varredura. Os índices de intemperismo aplicados apresentaram valores que indicam intemperismo moderado em todos os perfis, não sendo sensíveis na detecção do efeito do gradiente climático, com os maiores valores sendo encontrados nos horizontes diagnósticos e decrescendo em profundidade. Foram detectadas várias associações de ETR com minerais fosfatados como possivelmente a monazita e/ou xenótimo pelo estudo com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X. Foi identificada correlação negativa entre os óxidos de ferro bem cristalizados e os elementos terras raras leves, bem como da matéria orgânica com estes mesmos elementos, também foi identificada correlação positiva entre os elementos terras raras leves e o fósforo disponível. A partir das análises realizadas é possível inferir que o alto teor de fósforo disponível tem correlação com ETR, principalmente os leves, que estão associados à minerais fosfatados como a monazita.

Palavras-chave: Geoquímica. Intemperismo. Minerais fosfatados. Regolito.

Rare earth elements and available phosphorus in soil-saprolite systems derived from metamorphic rocks

ABSTRACT

The unified study of soil and saprolite enables the understanding of various geochemical processes that occur in the soil, including those associated with rare earth elements (REE), whose behavior is influenced by the physical, chemical, mineralogical, and biological attributes of the regolith. REEs move throughout the regolith and are found in multiple minerals, which are released into the soil-saprolite system during weathering processes. Phosphate minerals stand out among those that carry and release REEs. Their dissolution releases not only REEs but also phosphorus, which is one of the main sources of readily available phosphorus for plants. Although there is scientific evidence of the importance of saprolite in understanding the processes that occur in the regolith, studies that address saprolite as part of the regolith or thoroughly investigate its properties and potentials are scarce. Therefore, aiming to understand the dynamics and associations that REEs form in the regolith, this study aimed to investigate the geochemistry of REEs and their relationship with physical, mineralogical, and chemical attributes of soil-saprolite systems, with an emphasis on their relationship with high levels of available P in regoliths derived from gneiss. To this end, three sampling points for soil-saprolite systems were selected under a climatic gradient in the state of Pernambuco, where samples of disturbed and undisturbed soil and saprolite were collected for chemical, physical, mineralogical, and micromorphological analyses. The three profiles were classified as Cambissolo Háplico Tb Eutrófico léptico over Gneiss Schistadap (Zona da Mata), Planossolo Nátrico sálico típico over Gneiss Schistadap (Agreste), and Luvissole Crômico Órtico típico over Gneiss Schistarap (Sertão), with all regoliths having shallow soil. The physical analyses showed limitations regarding porosity in the profiles, with all of them having low porosity and higher sand and silt content than clay in most horizons. Routine chemistry revealed high levels of all plant nutrients, especially sodium observed in P2, and available phosphorus found in the saprolite of all profiles. All three profiles showed higher proportions of Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, and K, consistent with the characteristic geochemical composition of the parent rock. These elements were also identified through scanning electron microscopy. The weathering indices applied showed values indicating moderate weathering in all profiles, not being sensitive in detecting the effect of the climatic gradient, with the highest values found in the diagnostic horizons and decreasing with depth. Several associations of REEs with phosphate minerals such as possibly monazite and/or xenotime were detected through energy-dispersive X-ray spectroscopy. A negative correlation was identified between well-crystallized iron oxides and light rare earth elements, as well as organic matter with these same elements. A positive correlation was also identified between light rare earth elements and available phosphorus. Based on the analyses conducted, it is possible to infer that the high content of available phosphorus is correlated with REEs, especially the light ones, which are associated with phosphate minerals like monazite.

Keywords: Geochemistry. Weathering. Phosphate minerals. Regolith.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Localização dos pontos de coletas	22
Figura 2 - Principais atributos físicos do perfil 1	28
Figura 3 - Principais atributos físicos do perfil 2.....	29
Figura 4 - Principais atributos físicos do perfil 3.....	30
Figura 5 - Principais propriedades químicas do perfil 1	32
Figura 6 - Principais propriedades químicas do perfil 2	33
Figura 7 - Principais propriedades químicas do perfil 3	34
Figura 8 - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 1	39
Figura 9 - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 2	39
Figura 10 - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 3	40
Figura 11 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P1.....	44
Figura 12 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P2.....	45
Figura 13 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P3.....	45
Figura 14 - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os elementos terras raras leves em P1, P2 e P3	47
Figura 15 - Correlação entre ETRL e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3	48
Figura 16 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e os elementos terras raras leves..	49
Figura 17 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e elementos terras raras pesados..	50
Figura 18 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e os elementos terras raras médios	51
Figura 19 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras leves nos horizontes Cr1	52
Figura 20 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras leves nos horizontes Cr2.....	52
Figura 21 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras médios nos horizontes Cr1	53

Figura 22 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras médios nos horizontes Cr2.....	54
Figura 23 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras pesados nos horizontes Cr1.....	55
Figura 24 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras pesados nos horizontes Cr2.....	55
Figura 25 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras totais nos horizontes Cr1.....	56
Figura 26 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras totais nos horizontes Cr2.....	56
Figura 27 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 1.....	58
Figura 28 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 2.....	58
Figura 29 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 3.....	59
Figura 30 - MEV-EDS do horizonte Cr2 do perfil 1.....	65
Figura 31 - MEV-EDS do horizonte Cr2 do perfil 2.....	66
Figura 32 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença de Tm, Yb, Sc, Tb, Dy e Gd.....	67
Figura 33 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença C, K, Ca, Al, Fe e Si.....	67
Figura 34 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença de Mg, Fe, C, K e Na.....	68
Figura 35 - MEV-EDS do material de origem do perfil 1.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação e morfologia dos perfis estudados	23
Tabela 2 - Teores dos elementos maiores dos perfis estudados	41
Tabela 3 - Elementos terras raras identificados nos perfis estudados	43
Tabela 4 - Minerais presentes nas frações areia e silte analisadas nos perfis estudados.....	62
Tabela 5 - Fração argila analisada na forma de pó e orientada sobre lâminas de vidro.....	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Hipóteses	15
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 O sistema solo-saprolito	16
2.2 Elementos terras raras em solo-saprolitos	17
2.3 Fósforo disponível em solo-saprolitos.....	19
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1 Localização dos pontos de estudo e amostragem	21
3.2 Classificação e descrição morfológica do solo e do saprolito	22
3.3 Análises físicas	24
3.4 Análises químicas	25
3.5 Análises mineralógicas	26
3.6 Micromorfologia.....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Atributos físicos.....	27
4.2 Atributos químicos	31
4.3 Geoquímica.....	37
4.4 Mineralogia.....	57
4.5 MEV-EDS	65
5 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1 INTRODUÇÃO

Intemperismo é o nome dado a um conjunto de fatores químicos, físicos e biológicos que atuam concomitantemente, em maior ou menor intensidade, e que resultam na formação do regolito, que usualmente é o produto da união solo + saprolito. Os saprolitos são o produto isovolumétrico da intemperização da rocha e comumente são encontrados sob os solos, sendo então considerados o berço da pedogênese, apresentando usualmente características semelhantes aos solos subjacentes.

A dinâmica de vários elementos e processos que ocorrem no solo só é bem compreendida ao se estudar o sistema solo-saprolito em conjunto. Este é o caso dos elementos terras raras (ETR), que devido às suas características particulares podem se movimentar por todo o regolito. Os elementos terras raras são encontrados no solo em diversos minerais, que no decorrer dos processos de intemperismo são dissolvidos liberando estes elementos no sistema solo-saprolito, onde eles interagem com seus constituintes, e podem competir por sítios de adsorção, ser adsorvidos na estrutura de óxidos e se translocarem ao longo do perfil.

Nos sistemas solo-saprolito, os minerais fosfatados destacam-se entre os que carregam/liberam elementos terras raras, pois, embora ocorram no solo em menor proporção em relação aos minerais silicatados e aos carbonatos, são mais ricos em elementos terras raras, e sua dissolução libera, além destes elementos, o fósforo, importante nutriente vegetal, que tem nos minerais sua principal fonte para o solo. A dinâmica do fósforo no solo é bastante complexa, e condicionada dentre outros fatores, pelo pH e pela mineralogia do solo.

O fósforo é encontrado no solo nas formas orgânica e inorgânica. O fósforo orgânico pode sofrer mineralização e se tornar disponível em uma forma que pode ser absorvida pelas espécies vegetais, assim como o fósforo disponível pode ser imobilizado por microrganismos e vegetais, e se tornar orgânico. Já o fósforo inorgânico é separado em três compartimentos, que compreende o fósforo precipitado em pH ácido com o ferro e o alumínio e em pH alcalino como fosfato de cálcio insolúvel e o fósforo estrutural.

O fósforo adsorvido na superfície dos óxidos compreende a fração não-lável deste elemento, e o fósforo estrutural, engloba o conteúdo de fósforo que está presente na estrutura de minerais e rochas fosfatadas. O fósforo disponível é o menor compartimento deste elemento no solo, e sua reposição pode ser realizada por meio da adição de fosfatos naturais, da mineralização dos fosfatos orgânicos e pela dissolução dos minerais fosfatados presentes no solo.

Estudos realizados em solos e saprolitos localizados no estado de Pernambuco já identificam a presença de minerais fosfatados classificados como fosfatos de terras raras, cuja dissolução pode liberar elementos terras raras leves e fósforo disponível, sendo a dissolução destes minerais uma das principais fontes de fósforo prontamente disponível às plantas.

Por outro lado, trabalhos realizados no Estado de Pernambuco identificaram valores de fósforo disponível no saprolito bem acima do que é geralmente encontrado nos solos da região (SANTOS, 2015), o que levanta questionamentos a respeito da origem deste fósforo disponível no saprolito, e sugere a hipótese de que os elevados teores de fósforo disponível em sistemas solo-saprolitos derivados de rochas cristalinas do estado de Pernambuco devem-se à dissolução de minerais fosfatados.

1.1 Hipóteses

1. Elevados teores de fósforo disponível em sistemas solo-saprolitos, derivados de rochas cristalinas, do Estado de Pernambuco estão associados à dissolução de minerais fosfatados.
2. Os teores de ETR se relacionam com os teores de fósforo disponível nos sistemas solo-saprolitos derivados de rochas cristalinas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a geoquímica de ETR e sua relação com os elevados teores de P disponíveis em sistemas solo-saprolitos derivados de rochas cristalinas sob um gradiente climático no Estado de Pernambuco.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Investigar as associações geoquímicas entre ETR e P em minerais desde a rocha até o solo, com ênfase no saprolito;
2. Determinar se os horizontes de saprolito ou solo com maiores teores de determinados ETR apresentam boa correlação com os maiores teores de P disponível;
3. Avaliar a geoquímica associada aos ETR e as suas associações com atributos físicos, químicos e mineralógicos nesses sistemas solo-saprolitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O sistema solo-saprolito

O solo tem inúmeras definições, mas, para a ciência do solo, pode se aplicar a de que o solo é um sistema trifásico, que pode ser formado a partir da ação do intemperismo sobre o material de origem com influência da topografia e do tempo, ou antropogenicamente, em que as plantas se desenvolvem (HARTEMINK, 2016). O saprolito é definido como o produto isovolumétrico da intemperização da rocha formado *in situ*, não admitindo transporte e que preserva, além do volume, a textura e a estrutura parcial da rocha matriz (BECKER, 1895). O regolito engloba todo o manto do intemperismo e pode ser constituído pelo saprolito, solo e/ou sedimentos (O'BRIEN; BUOL, 1984).

Os saprolitos têm sua importância relacionada às características que o tornam um potencial suporte para o cultivo, principalmente quando localizado abaixo de solos rasos, visto que durante o processo inicial de formação do solo há um equilíbrio entre as taxas de formação de solo e de saprolito, com os dois se desenvolvendo em velocidades parecidas até que o solo esteja bem formado, a partir deste momento, passa a ocorrer uma diminuição na velocidade de formação do solo em relação à velocidade de formação do saprolito, o que acarreta em saprolitos muito mais profundos que os solos (STOLT; BAKER; SIMPSON 1992).

O saprolito apresenta poros e fissuras devido à dissolução de minerais e à ruptura da estrutura original, o que implica na percolação de água. Também é observada capacidade de troca de cátions e de ânions (CTC e CTA), que embora seja menor do que a do solo, é bastante relevante, principalmente por conta da profundidade do saprolito, que pode ser muitas vezes maior do que a apresentada pelo solo (MCVAY et al., 2004; SANTOS et al., 2018; SANTOS et al., 2022).

Embora haja amplas evidências de que o saprolito tem um grande potencial agrícola e possui grande importância para o entendimento dos processos que ocorrem no regolito, estudos que abordam o saprolito como parte do regolito ou que investigam mais suas propriedades e potenciais ainda são pouco realizados quando comparados ao volume de estudos existentes sobre os solos e os sedimentos (SANTOS et al., 2022). A escassez de estudos abordando o solo-saprolito como um sistema conjunto é um gargalo para o entendimento pleno de diversos processos e dinâmicas que ocorrem no regolito, a exemplo da dinâmica dos elementos terras raras (ETR) que apresentam comportamento influenciado pelas características físico-químicas do regolito.

2.2 Elementos terras raras em solo-saprolitos

Elementos terras raras é a denominação que recebe um grupo de 17 metais com características físico-químicas bastante semelhantes, no qual estão inclusos os 15 elementos da série dos lantanídeos, o ítrio e o escândio. Suas características bastante distintas permitem a sua separação em grupos de acordo com seu raio iônico e massa atômica, que aumentam gradativamente, em ETR leves (de La até Sm), e pesados (de Eu até Lu e Y) (JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS, 2014; LONG et al., 2012; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

Embora contenham em sua denominação o termo raro, estes elementos são encontrados em quantidades maiores do que metais mais comumente conhecidos, como a prata, o ouro e a platina. Sua importância econômica está associada à sua ampla aplicabilidade em vários setores das engenharias e da eletrônica, onde são utilizados como componentes para a construção de discos rígidos, luzes LED, motores e diversos outros eletrônicos, bem como a sua difícil substituição. Na ciência do solo, os ETR têm sua importância relacionada ao seu potencial para rastrear processos pedogenéticos (CORBETT et al., 2017; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

As propriedades dos ETR liberados, o grau de intemperismo e o tipo de intemperismo predominante em um determinado local, influenciam diretamente seu comportamento no perfil. Os ETR pesados são complexados e lixiviados mais facilmente do que os leves, que apresentam menor mobilidade no perfil, são mais solúveis e comumente encontrados como espécies livres, podendo ser lixiviados sob pH mais ácido, o que ocorre mais comumente em solos em que o grau de intemperização é maior e há a predominância de intemperismo químico (CAO, WU; CAO, 2016; LAVEUF; CORNU, 2009; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018; SILVA et al., 2017).

A mineralogia da fração argila também influencia fortemente o conteúdo dos ETR no perfil, visto que em valores de pH mais altos, os ETR podem ser adsorvidos na estrutura de óxidos de ferro e manganês, especialmente os amorfos. Também pode ocorrer competição com os cátions, que são nutrientes vegetais, por sítios de adsorção na superfície das argilas, o que facilita a migração dos ETR no perfil por meio da argiluviação (LAVEUF; CORNU, 2009; SANTOS et al., 2019).

O conteúdo destes elementos em todo o regolito é bastante variável e é influenciado pelo tipo de solo e o material de origem, com os solos oriundos de rochas ígneas possuindo maiores conteúdos de ETR. Os ETR podem ser encontrados em mais de 270 minerais, que são divididos em minerais que contêm ETR e são abundantes no solo e nos materiais de origem, em que se encontram os minerais silicatados e carbonatos, e em minerais com altas concentrações de ETR, em que estão inclusos os minerais fosfatados, que são os maiores

responsáveis por sua liberação, e dentre os quais se encontram, dentre outros minerais, a apatita, e a monazita (LAVEUF; CORNU, 2009; RAMOS et al., 2016).

A apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{CL}, \text{OH})$] e a monazita [(Ce, La, Nd) PO_4], são dois dos principais minerais responsáveis pela liberação e/ou transporte de ETR na natureza, com a apatita apresentando compatibilidade com ETR leves e pesados, enquanto a monazita, apresenta mais comumente ETR leves em sua composição (ANTONIASSI, 2017; SHIN et al., 2015), que são caracterizados por sua baixa mobilidade no perfil do regolito (CAO, WU; CAO, 2016). A monazita e a apatita são formados como mineral acessório, apresentando-se em baixa proporção em diversos tipos de rochas (CLAVIER; PODOR; DACHEUX, 2011; CARVALHO, 2019).

Os minerais acessório ocorrem em baixa proporção e apresentam tamanho muito pequeno, no entanto, sua importância não é diminuída por estes fatores. A apatita é o mais importante e comum mineral fosfatado, sendo facilmente encontrada em diversas rochas (LIU; COMODI, 1993). A monazita pode ser utilizada como uma espécie de cronômetro para diversos processos geológicos além de influenciar consideravelmente o balanço de ETR. Predominantemente, a monazita apresenta enriquecimento de ETR leves em detrimento dos pesados e pode apresentar enriquecimento dos dois grupos, esta característica é influenciada pela rocha (ZHU; O'NIONS, 1999).

Os ETR encontrados em maior concentração na monazita são Ce e La, por possuírem maior afinidade com o fósforo, porém, em geral, todos os ETR leves podem ser detectados (VIEIRA; LINS, 1997). Sua ocorrência pode ser comumente visualizada em rochas ígneas ácidas, como o granito, e em rochas metamórficas, como o gnaiss, onde a monazita geralmente se encontra associada a outros minerais, como o quartzo, calcita, plagioclásio, anfíbólio e biotita (GENEYTON et al., 2021; MIRANDA; CHAVES, 2016; SILVA et al., 2017). No estado de Pernambuco, a monazita já foi identificada nas rochas metamórficas granito, xisto e paragneiss (CARVALHO, 2019).

Nos sistemas solo-saprolito, o intemperismo é um dos principais processos responsáveis pela liberação de ETR e fosfato dos minerais fosfatados. O intemperismo biológico, do qual participam os microrganismos, com enfoque para os que produzem e secretam ácidos orgânicos, e são agrupados como solubilizadores de fosfato, têm uma grande relevância na liberação e mineralização de ETR e fosfato da estrutura de minerais, assim como a dissolução mineral provocada pelo intemperismo químico (CORBETT et al., 2017; BRISSON; ZHUANG; ALVAREZ-COHEN, 2016).

2.3 Fósforo disponível em solo-saprolitos

O fósforo (P) é um macronutriente vegetal, componente de diversas moléculas estruturais, genéticas, regulatórias e metabólicas, e sua deficiência pode ocasionar diminuição de até 40% da produtividade das plantas cultivadas, o que se caracteriza como uma grande problemática, visto que o mercado de fertilizantes sintéticos apresentou um grande aumento de preço durante os últimos anos (MALHORTA; SHARMA; PANDEY, 2018). Esta necessidade de aplicação de fertilizante mineral para atender a demanda agrícola pode ser diminuída se o solo possuir fósforo disponível, o qual pode estar presente em diferentes concentrações ao longo do sistema solo-saprolito.

O regolito é a maior fonte de fósforo para as plantas, quando se comparam as disponibilidades das camadas superficiais do solo, consequências das baixas taxas de deposições atmosféricas advindos de fontes aerossóis de queima de biomassa, processamento de fosfato e areias de desertos (MAHOWALD et al., 2008). O conteúdo de fósforo no regolito é proveniente, principalmente, do intemperismo do material de origem, e sua dinâmica é fortemente influenciada pela mineralogia da fração argila e pelo pH (PENN; CAMBERATO, 2019).

Na fração mineral dos sistemas solo-saprolito, o fósforo é dividido em dois compartimentos: fósforo inorgânico (Pi) e fósforo orgânico (Po). O fósforo inorgânico compreende o conteúdo de fósforo presente na estrutura de minerais primários e o fósforo adsorvido ou precipitado. Já o fósforo orgânico engloba o fosfato ligados a compostos orgânicos, como os fosfatos diésteres (GATIBONI et al., 2008).

O fósforo pode se ligar aos minerais silicatados e aos óxidos de ferro e alumínio, principalmente quando estes apresentam formas amorfas, devido à maior superfície reativa para adsorção de fosfato. A adsorção do P (Fósforo) aos óxidos é favorecida em solos intemperizados, em que há predominância destes minerais que apresentam cargas positivas em sua superfície que atraem o fósforo presente na solução do solo na forma de ânion (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007; SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

A adsorção do P aos óxidos ocorre por meio da troca de ligantes, em que os grupos OH ligados ao ferro e/ou alumínio são trocados pelo fosfato. A reversibilidade desta reação é condicionada à força de ligação do fosfato com o metal ao qual está adsorvido. Ligações em que apenas um oxigênio do fosfato se encontra ligado ao metal (monodentadas) são mais facilmente revertidas do que as ligações em que há o compartilhamento de dois oxigênios do fosfato com dois átomos de metal (binucleadas). Com o decorrer do tempo, a adsorção de P aos

óxidos torna-se irreversível, pois o fosfato passa a fazer parte da estrutura do mineral (SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

O P disponível é a fração de fósforo que está disponível na solução, principalmente na forma de H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , para absorção pelas plantas. Esta fração se encontra em maior disponibilidade em pH 6,5 (PENN; CAMBERATO, 2019). Este P disponível pode se ligar eletrostaticamente aos cátions presentes na solução do solo e precipitar como compostos estáveis e pouco solúveis. Os cátions que costumam formar este tipo de ligação com o P são o Fe, o Al e o Ca. O pH é um dos principais influenciadores deste tipo de ligação, visto que em pH mais ácido há a formação de complexos com o ferro e o alumínio, enquanto pH mais alto e maiores concentrações de cálcio na solução favorecem a precipitação do fósforo com o cálcio. O fósforo precipitado também faz parte do conteúdo de P-lábil dos sistemas solo-saprolito, com a reversibilidade da ligação sendo influenciada principalmente pelo pH (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007; SANTOS; GATIBONI; KAMINSKI, 2008).

O conteúdo de fósforo disponível é usualmente muito pequeno, e pode ser suprido por meio da fertilização mineral, com fosfatos naturais adicionados de um ácido, quando aplicados em solos com pH mais elevado, visto que a solubilização destes fosfatos é favorecida em meio ácido, por meio da mineralização do fósforo orgânico (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007), e por meio da dissolução de minerais fosfatados, como a apatita e a monazita, que contém o fósforo em sua estrutura (CORBETT et al., 2017; BRISSON; ZHUANG; ALVAREZ-COHEN, 2016). Esta dissolução ocorre naturalmente durante o processo intempérico.

O intemperismo tem um papel fundamental na liberação e disponibilização de P para a solução, principalmente o intemperismo biológico, do qual participam os microrganismos e plantas. A disponibilização de fósforo para as plantas ocorre por meio de alguns mecanismos, como a mineralização e a solubilização. O processo de mineralização disponibiliza o P orgânico para as plantas cultivadas. A solubilização, por sua vez, atua na disponibilização do P inorgânico, que é encontrado como constituinte mineral e fixado nos óxidos. Este processo pode ser realizado a partir da ação de microrganismos que utilizam diversos mecanismos, como a quelação, liberação de ácidos orgânicos e enzimas, sendo os dois últimos as principais estratégias utilizados por bactérias e fungos solubilizadores de fosfato, para tornar o P mais solúvel (BRISSON; ZHUANG; ALVAREZ-COHEN, 2016; KUMAR; KUMAR; PATEL, 2018).

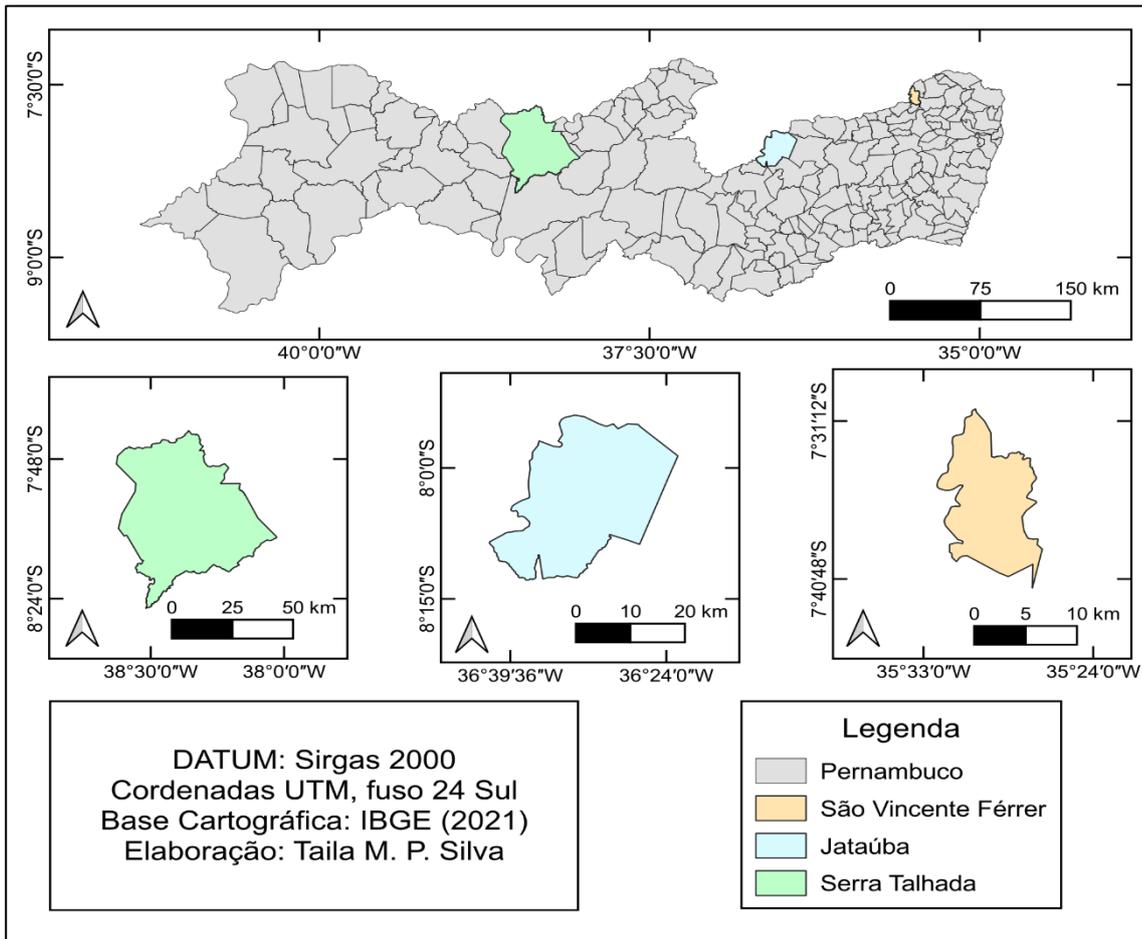
As plantas também desempenham um papel na solubilização do P inorgânico na rizosfera. A dissolução mineral é acelerada em meio ácido, que pode ser propiciado na rizosfera por meio da exsudação de prótons, ou por meio da associação com microrganismos (NOVAIS;

SMYTH; NUNES, 2007). Um Estudo recente, utilizando saprolito bastante intemperizado com e sem plantio, mostrou que a solubilização do fósforo inorgânico na rizosfera está relacionada a bactérias solubilizadoras de fosfato inorgânico, e que essa solubilização se relaciona com a presença de plantas e com a liberação de exsudatos que influenciam o pH do solo e forçam o aumento do intemperismo mineral, liberando durante esse processo Fe, Al e P (SPOHN et al., 2020). Os resultados obtidos com a execução deste experimento foram importantes não apenas por lançar luz sobre os mecanismos utilizados pelas plantas para aumentar a solubilização de fósforo, como também para evidenciar que o processo de solubilização de fosfato ocorre também no saprolito, aspecto extremamente importante para a produção em áreas com solos rasos, em que o saprolito se apresenta como uma fonte de nutrientes para as plantas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização dos pontos de estudo e amostragem

Foram selecionados três pontos para amostragem de perfis de regolito constituídos de sistemas solo-saprolito ao longo de um gradiente climático no Estado de Pernambuco. O primeiro perfil (P1) está na zona da mata, no município de São Vicente Férrer, localizado nas coordenadas geográficas 7°35'26" S de latitude e 35°29'30" O de longitude, sob clima de monção com uma curta estação seca (Am).

Figura 1 - Localização dos pontos de coletas

O segundo perfil (P2) está na região agreste, no município de Jataúba, localizado sob as coordenadas geográficas $07^{\circ}59'24''$ S de latitude e $36^{\circ}29'47''$ O de longitude, sob clima caracterizado por invernos secos (Aw) e o terceiro perfil (P3) está no sertão, no município de Serra Talhada, localizado sob as coordenadas geográficas $7^{\circ}59'7''$ S de latitude e $38^{\circ}17'34''$ O de longitude, apresentando clima semiárido seco (BSh) (KÖPPEN, 1931; ALVARES, 2013). Em todos os pontos de amostragem foram coletadas amostras indeformadas de solo e saprolito para realização de análise micromorfológica. Também foram coletadas amostras deformadas para posterior utilização na realização de análises mineralógicas, físicas e químicas.

3.2 Classificação e descrição morfológica do solo e do saprolito

Os solos foram descritos morfológicamente de acordo com Santos et al. (2015) e os saprolitos foram descritos morfológicamente segundo Santos (2015). Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018)

e os saprolitos foram classificados segundo *Saprolite-regolith taxonomy: an approximation* (BUOL,1994). A descrição morfológica e classificação dos regolitos estudados pode ser visualizada na tabela 1.

Tabela 1 - Classificação e morfologia dos perfis estudados

Hor.	Prof. (cm)	Descrição morfológica
Perfil 1 – Cambissolo Háptico Tb Eutrófico léptico ⁽¹⁾ sobre Gneiss Schistarap ⁽²⁾		
A	0 – 19	Bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/4, úmido); franco-argilosa; moderada muito pequena a pequena blocos subangulares; friável, plástica e pegajosa; transição difusa e plana.
Bi	19 – 56	Bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/3, úmido); argila; forte muito pequena a pequena blocos subangulares e angulares; firme, plástica e pegajosa; transição gradual e plana.
Cr1	56 – 110	Cinzento-claro (10YR 7/2, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; muito alterada; transição difusa irregular.
Cr2	110 – 160+	Cinzento-claro (10YR 7/1, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; intermediariamente alterada; transição difusa irregular.
Perfil 2 – Planossolo Nátrico Sáfico típico ⁽¹⁾ sobre Gneiss Schistarap ⁽²⁾		
A	0 – 14	Bruno-escuro (10YR 4/3, úmido); franco-arenosa; maciça moderadamente coesa; friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição abrupta e ondulada.
Bt	14 – 45	Bruno-escuro (10YR 4/3, úmido); franco-argilo-arenosa; moderada muito grande blocos angulares; extremamente firme, plástica e pegajosa; transição gradual e plana.
BC	<45 – 59	Bruno-amarelado (2,5 YR 6/4, úmido), mosquedo comum, pequeno e distinto bruno forte (7,5YR 5/8); franco-argilo-arenosa; fraca média a grande blocos angulares; extremamente dura, muito firme, plástica e pegajosa; transição abrupta e ondulada.
	>45 – 65	Verde-acinzentado-escuro (5GY 4/2, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; intermediariamente alterada; transição abrupta e plana.
Cr1	65 – 105	Verde-acinzentado-escuro (5GY 4/2, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; intermediariamente alterada; transição abrupta e plana.

Continua...

Continuação.

Hor.	Prof. (cm)	Descrição morfológica
Cr2	105 – 145+	Oliva-claro-acinzentado (5Y 6/3, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; intermediariamente alterada.
Perfil 3 – Luvissole Crômico Órtico típico ⁽¹⁾ sobre Gneiss Schistidap ⁽²⁾		
A	0 – 23	Bruno-escuro (7,5YR 4/4, úmido); franco-argilo-arenosa cascalhenta; fraca média blocos subangulares; friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição abrupta e plana.
Bt	23 – 46	Vermelho (2,5YR 4/6, úmido); argila; forte média prismática, composta de moderada média blocos angulares; serosidade comum e moderada; firme, plástica e pegajosa; transição clara e plana.
BC	46 – 60	Bruno-forte (7,5YR 5/6, úmido); franco-argila-arenosa; moderada média a grande prismática, composta de moderada média blocos angulares; superfícies de compressão comuns e fracas; muito firme, plástica e pegajosa; transição abrupta e ondulada.
Cr1	60 – 97	Vermelho-claro (2,5 YR 6/6, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; extremamente alterada; transição clara e plana.
Cr2	97 – 120+	Vermelho-claro (2,5 YR 7/6, úmido); textura fanerítica; estrutura gnáissica; muito alterada.

Hor. – Horizonte; Prof. – Profundidade; ⁽¹⁾ Embrapa (2018); ⁽²⁾ Boul (1994).

3.3 Análises físicas

Os atributos físicos determinados nos sistemas solo-saprolito foram: a) frações granulométricas, b) densidade do solo e do saprolito (Ds), c) densidade das partículas (Dp), d) teor de argila dispersa em água (ADA), e) grau de flocculação (GF) e f) porosidade. Todas as análises físicas foram realizadas segundo os métodos presentes em Teixeira et al. (2017).

As frações granulométricas do solo foram obtidas por meio da leitura com densímetro após dispersão mecânica e química, utilizando um agitador do tipo Wagner e Calgon (hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio) a 1 mol L⁻¹. A ADA também foi obtida via método do densímetro, e o GF foi determinado subtraindo-se a ADA da argila total e dividindo o valor obtido pela argila total. A Ds do solo e do saprolito foi determinada pelo método do torrão parafinado. A Dp foi determinada por meio do método do balão volumétrico, e a porosidade obtida de forma indireta, obtendo a diferença entre a densidade de partículas e a densidade do solo e dividindo o resultado pela densidade de partículas.

3.4 Análises químicas

As análises químicas de rotina foram realizadas de acordo com os métodos presentes em Teixeira et al. (2017). Foram determinados: a) pH em água e em KCl, b) carbono orgânico (C.O), c) fósforo disponível, d) cálcio, magnésio, potássio, sódio e alumínio trocáveis, e) acidez potencial (H + Al), f) soma de base, g) saturação por bases, h) saturação por alumínio, i) capacidade de troca de cátions (CTC), e j) percentual de sódio trocável (PST). Para as análises geoquímicas, foram determinados Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, P₂O₅, K₂O, SiO₂, Na₂O e TiO₂.

O pH em água e em KCl foram obtidos a partir de uma relação solo-líquido com proporção de 1:2,5. O fósforo disponível foi extraído por meio de solução ácida Mehlich⁻¹, e determinado por colorímetro. Cálcio, magnésio trocáveis e alumínio extraível foram extraídos com a utilização de solução de cloreto de potássio a 1 mol L⁻¹, suas determinações foram por meio de espectrofotometria de absorção atômica. O potássio e o sódio trocáveis foram extraídos por Mehlich⁻¹ e determinados por fotometria de chama.

A soma de bases em mmol_c kg⁻¹ foi obtida pelo somatório dos cátions. A acidez potencial foi extraída por solução tamponada a pH 7 de acetato de cálcio a 0,5 mol L⁻¹ e determinada por titulação com solução de hidróxido de sódio a 1 mol L⁻¹. A CTC (T), em mmol_c kg⁻¹, foi calculada somando a soma de bases com a acidez potencial. A saturação por bases, saturação por alumínio e percentual de sódio trocável foram calculados, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$\text{Saturação por bases (V)} = 100 \times \text{S.B} / \text{T} \quad (1)$$

$$\text{Saturação por alumínio (m)} = 100 \times \text{Al}^{3+} / \text{S.B} + \text{Al}^{3+} \quad (2)$$

$$\text{Percentual de sódio trocável (PST)} = 100 \times \text{Na}^+ / \text{T} \quad (3)$$

Foram determinados os teores de Fe pedogenético através de extrações sucessivas com ditionito, citrato e bicarbonato de sódio (Fe_d) (MEHRA; JACKSON, 2013), as formas de ferro ligadas a fases de baixa cristalinidade foram determinadas por extração com oxalato ácido de amônia (Fe_o) (MCKEAGUE; DAY, 1966).

As determinações de Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO, MnO, P₂O₅, K₂O, SiO₂, Na₂O e TiO₂ foram realizadas utilizando 1,100g das amostras que foram submetidas a fusão com metaborato de lítio a 1000 °C, e posterior dissolução com ácido nítrico a 4% e ácido clorídrico a 2%. A solução foi analisada por ICP-AES e os resultados foram corrigidos. Os limites de detecção foram de 10,01 e 100. A concentração de óxidos foi calculada e normalizada em relação à “Upper Continental Crust” (UCC) (MCLENNAN; TAYLOR; HEMMING, 2006).

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

$$\text{CIA} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O})] \times 100 \quad (4)$$

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

$$\text{MIA} = 100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T}) + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \quad (5)$$

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

$$\text{PIA} = 100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})] \quad (6)$$

A determinação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y foi realizada a partir de uma alíquota de 0,200 g das amostras com adição de metaborato de lítio / tetraborato de lítio (1,8 g), com posterior fusão a 1025°C. O produto foi dissolvido em uma mistura de ácidos contendo ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico. A solução foi analisada por ICP-AES. Os resultados foram expressos em ppm e posteriormente normalizados em relação à composição da UCC e em relação à composição de condritos.

3.5 Análises mineralógicas

A separação das frações foi realizada inicialmente por meio da dispersão mecânica e química, utilizando um agitador do tipo Wagner e Calgon (hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio) a 0,1%. Após a dispersão procedeu-se a separação por peneiramento úmido, no caso da areia, por meio de sifonação da argila e decantação do silte. A fração argila, após separação, secagem, moagem em almofariz de ágata e peneiramento, procedimentos comuns às três frações, passou por um tratamento prévio para remoção de óxidos de ferro com ditionito de sódio, citrato de sódio e bicarbonato de sódio (DCB).

A assembleia mineralógica das frações argila, areia e silte das amostras foi determinada por difratometria de raios X (DRX), usando um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, com tubo de cobre, e operando em modo de aquisição contínua, a 40 kV e 20 mA. As frações argila, silte e areia foram analisadas na forma de pó. A argila, além de ser analisada na forma de pó, também foi analisada orientada sobre lâminas de vidro.

A amplitude de varredura nas amostras em forma de pó foi de 5 a 70° 2θ, com velocidade de registro de 1 °2θ min⁻¹., e de 3 a 40° 2θ nas amostras analisadas orientadas sobre lâminas de

vidro. As amostras da fração argila analisadas orientadas também foram saturadas com KCl e analisadas sob temperatura ambiente com posterior aquecimento para 550 °C, e saturadas por MgCl₂, analisadas sob esta condição, e após solvatação com glicerol (Mg-Gli).

A interpretação dos difratogramas e identificação dos minerais foi baseada no espaçamento interplanar (d), e no comportamento dos picos de difração, de acordo com Jackson (1975); Brown e Brindley (1980); Moore e Reynolds (1997).

3.6 Micromorfologia

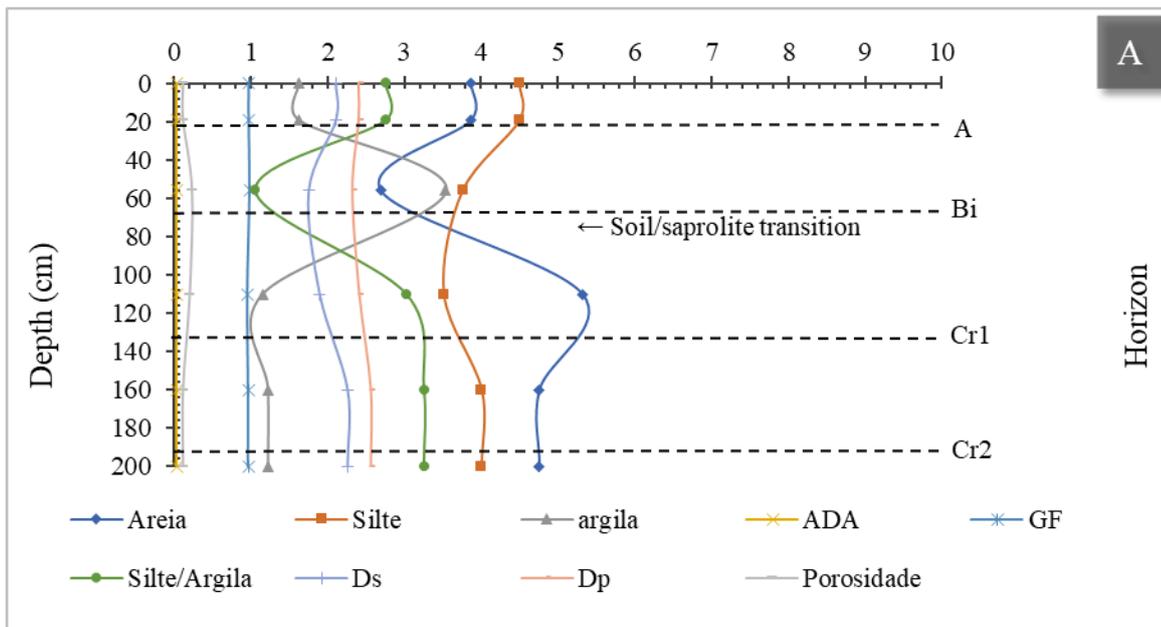
A micromorfologia foi realizada por meio da utilização de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS), com o intuito de identificar minerais e a composição elementar das amostras utilizadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos físicos

Os perfis estudados diferem bastante na proporção das frações areia silte e argila como pode ser visualizado nas figuras 2, 3 e 4. Para melhor visualização, os valores de areia, silte, argila, argila dispersa em água, grau de flocculação e porosidade foram divididos por cem. P2 (figura 3) apresenta textura franco arenosa, com a areia sendo a partícula predominante em todos os horizontes do perfil. Em P2 os maiores valores desta partícula são observados nos horizontes do solo, e o menor percentual é visualizado no saprolito. P1 (figura 2) possui textura franca, e as maiores quantidades de partículas do tamanho areia são encontradas no saprolito.

A fração silte apresenta valores semelhantes nos horizontes de solo de P2, com o horizonte saprolítico sendo o único a apresentar variação. Em P1, os horizontes A e B apresentam maior proporção de silte. O maior percentual de silte é observado no horizonte A de P1, seguido do horizonte Cr2.

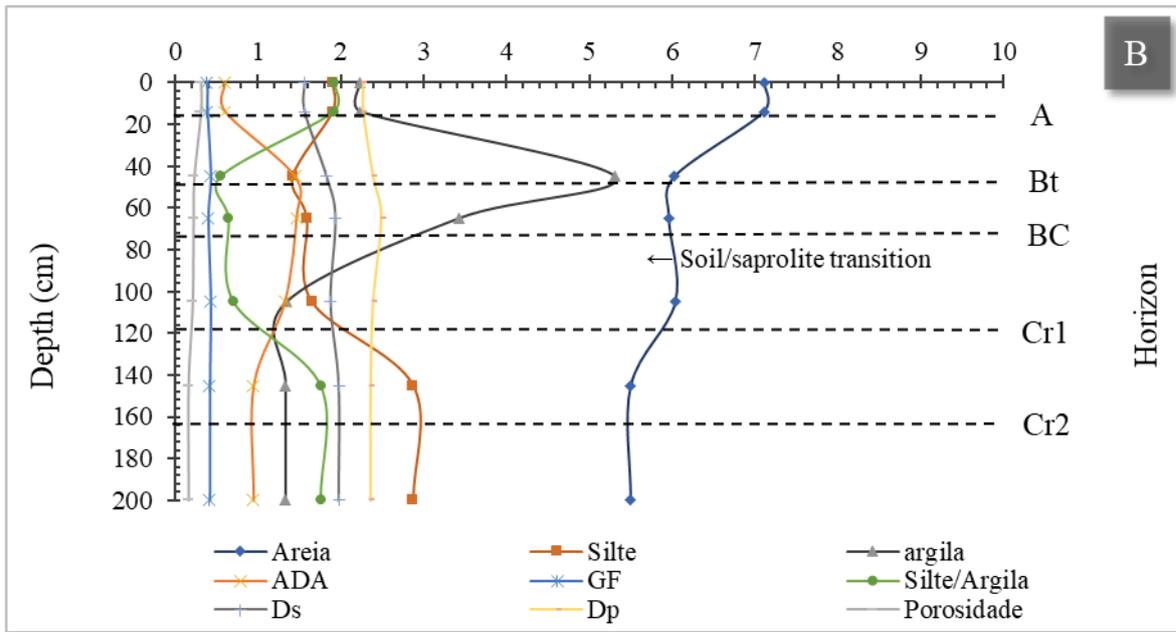
Figura 2 - Principais atributos físicos do perfil 1

ADA – Argila dispersa em água; GF – Grau de floculação; Ds – Densidade de solo; Dp – Densidade de partículas.

A fração argila em P2 e P3 apresenta-se em menor proporção no horizonte A, e o maior valor desta partícula é visualizado no horizonte B, o que é esperado, visto que os horizontes Bt são caracterizados pela argiluviação do horizonte A para o Bt (EMBRAPA, 2018). Considerando o perfil como um todo, o teor de argila e de silte se assemelham neste perfil. Em P1, a fração argila apresentou valores semelhantes em todos os horizontes, exceto Bi, em que se encontra um valor dessoante dos demais.

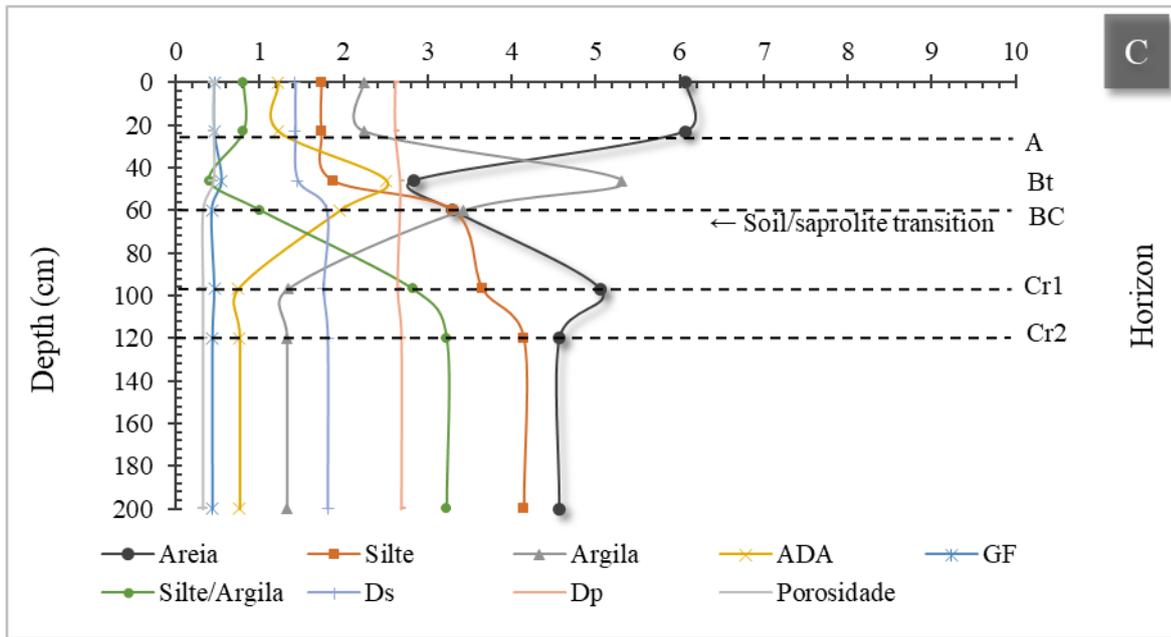
Em P2 e P3, os valores de argila dispersa em água são semelhantes, sendo o horizonte A o que apresenta menor valor. P1 apresenta teores iguais de argila dispersa em água em todos os horizontes. Maiores teores de argila dispersa em água indicam susceptibilidade do solo à erosão hídrica, bem como, a presença de argilas do tipo 2:1 (FEITOSA ET AL., 2010).

Figura 3 - Principais atributos físicos do perfil 2



ADA – Argila dispersa em água; GF – Grau de flocação; Ds – Densidade de solo; Dp – Densidade de partículas.

O grau de flocação em P2 e P3 ficaram abaixo de 55% em todos os horizontes, enquanto em P2 todos os horizontes apresentaram grau de flocação maior que 95%. A argila dispersa em água e o grau de flocação são inversamente proporcionais, enquanto maiores valores de argila dispersa em água implicam em uma estrutura mais propensa à erosão hídrica e maior possibilidade de entupimento de poros, maiores valores no grau de flocação indicam uma estrutura estável e a presença predominante de minerais cauliníticos (DANTSOVA et al., 2009). A partir dos valores observados é possível inferir que P1 apresenta maior quantidade de caulinita quando comparado à P2 e P3.

Figura 4 - Principais atributos físicos do perfil 3

ADA – Argila dispersa em água; GF – Grau de flocculação; Ds – Densidade de solo; Dp – Densidade de partículas.

A relação silte/argila de P2 difere bastante dos valores observados em P1 e P3. Em P2 os maiores valores são observados no horizonte superficial e no saprolite, o que coincide com os horizontes com maior teor de silte. Os valores em superfície podem estar relacionados a um incremento por deposição de áreas mais elevadas em relação ao perfil, e aos processos de perda de argila, por destruição ou remoção por translocação, processos identificados por Oliveira et al. (2008) avaliando a micromorfologia em toposequências de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos a partir de gnaisses em Pernambuco.

Em P1 observa-se um incremento em superfície por conta do valor da relação silte/argila de 2,11 no horizonte A, este valor provavelmente está associado a deposições superficiais, visto que o valor no horizonte diagnóstico Bi de foi de 1,06, compatível com o aumento no teor de argila, sugerindo maior desenvolvimento pedogenético (MARQUES et al., 2007). Os horizontes Cr apresentam os valores mais altos da relação silte/argila reforçando a característica de menor intemperismo do saprolite. Resultados semelhantes foram observados por Souza et al. (2010) avaliando Cambissolos, os autores identificaram variações similares e atribuíram tanto ao material de origem, quanto a paisagem e a pluviosidade a influência na variação dos estágios de intemperismo entre os horizontes.

A densidade do solo e a densidade de partículas são dois parâmetros que influenciam a estrutura e a porosidade do solo. Nos dois perfis avaliados foram observados valores próximos

no atributo densidade de partícula, havendo um incremento com a profundidade, culminando com os maiores valores no saprolito de ambos os perfis. Tal fato pode estar relacionado à maior presença de minerais primários em todos os horizontes avaliados, visto que os valores se enquadram na faixa que indicam a prevalência de quartzo no regolito, que apresenta massa específica de 2.65 g cm^{-3} (REICHARDT; TIMM, 2004).

Nos dois perfis avaliados, os valores de densidade do solo estão dentro e acima do limite crítico de desenvolvimento vegetal para a classe textural franco-arenosa (1.70 a 1.80 g m^{-3}) estabelecido por Reichert et al. (2003). Os valores de densidade acima do limite crítico podem ser justificados pela relação entre a textura arenosa composta por partículas maiores, o que resulta em uma menor retenção de água, maior contato entre as partículas e menor capacidade de agregação levando a menor porosidade como identificados nos perfis (LIBARDI, 2005).

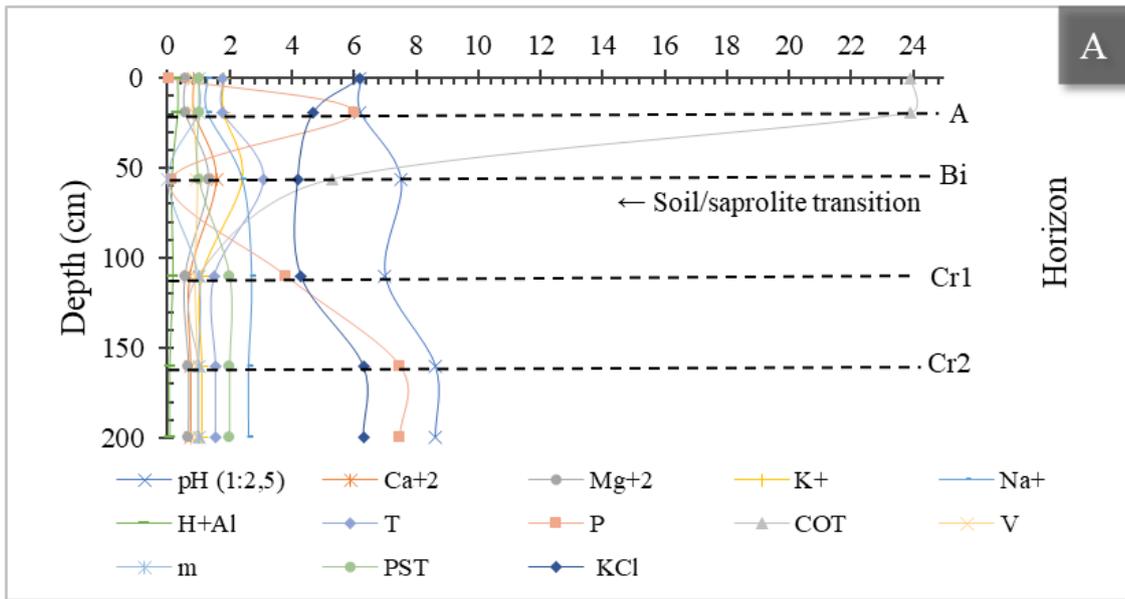
Em ambos os perfis é possível observar nos horizontes Cr a redução da porosidade em relação aos horizontes adjacentes, estando relacionados a própria porosidade estrutural mais preservada do saprolito que representa o menor intemperismo (PEDRON et al., 2011).

4.2 Atributos químicos

As principais propriedades químicas dos perfis estudados são apresentadas nas figuras 5, 6 e 7. Para fins de melhor visualização dos resultados, os valores de Ca, Mg, H+Al, T, P e V foram divididos por cem. Observa-se que os valores de pH em água e em KCL no P2 apresentam valores que aumentaram à medida que o perfil se aprofundou, com os maiores valores de pH sendo observados nos horizontes saprolíticos, cenário que se repete no P1 e P3. Quanto ao delta pH, em todos os perfis, foram observados valores negativos.

O delta pH está associado ao balanço de cargas presentes na fase dos minerais, como via de regra, solos que apresentam minerais do tipo 2:1, que possuem carga permanente, geralmente, exibem valores negativos de delta pH, o que indica a predominância de cargas negativas na superfície dos colóides (MEKARU; UEHARA, 1972), implicando na presença de minerais 2:1 em todos os perfis estudados.

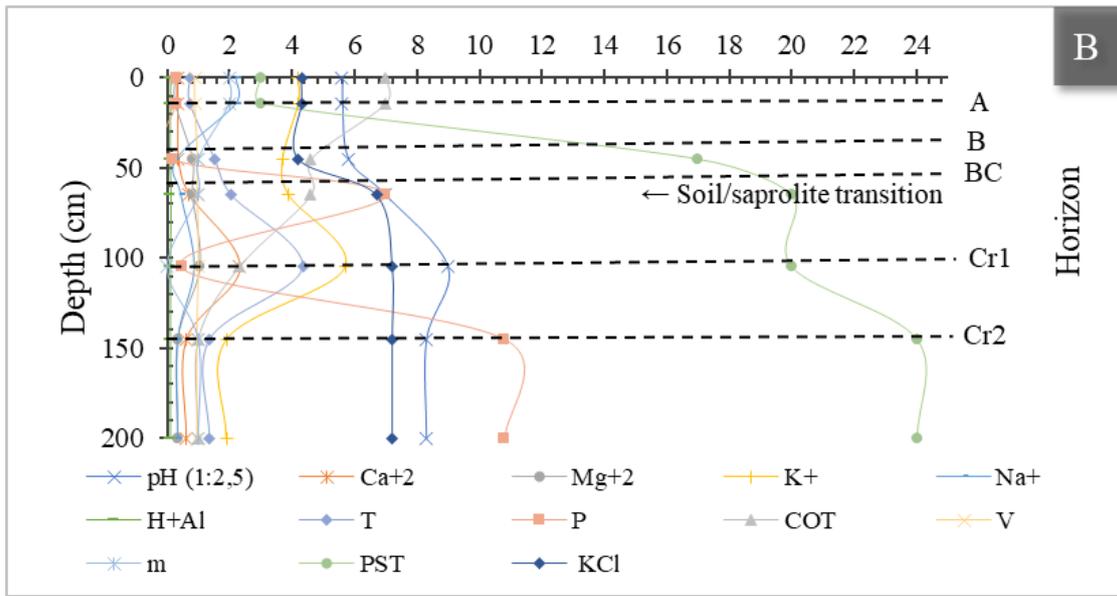
Figura 5 - Principais propriedades químicas do perfil 1



COT – Carbono orgânico total; V – Saturação por bases; PST – Percentual de sódio trocável.

Em relação aos cátions trocáveis, o cálcio em P2 apresenta valores altos em todos os horizontes, entretanto, nos horizontes A e Bt foram menores do que nos demais horizontes. Em P1 os valores de cálcio encontrados também são altos e apresentam valores mais uniformes entre horizontes, exceto em Bi, onde ocorre um teor de cálcio duas vezes maior que nos demais horizontes. O P3 apresentou valores de cálcio superiores aos demais perfis estudados, em todos os seus horizontes.

Figura 6 - Principais propriedades químicas do perfil 2



COT – Carbono orgânico total; V – Saturação por bases; PST – Percentual de sódio trocável.

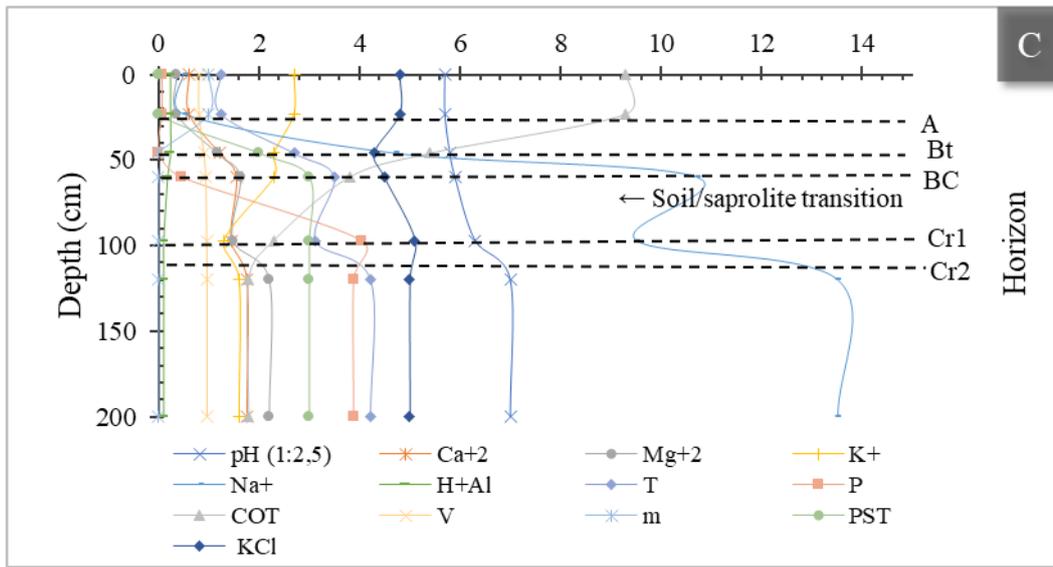
Em P2 observa-se, de forma geral, valores maiores de magnésio do que em P1, sendo P3 o que mostra valores consideravelmente superiores aos demais, com destaque para o seu Cr2. Em P2 este elemento se encontra em maior quantidade no horizonte Cr1, enquanto no P1 seu maior teor é encontrado no horizonte Bi. No regolito a ocorrência deste elemento está associada à presença de minerais ferromagnesianos e seu intemperismo, bem como ao intemperismo de minerais do tipo 2:1 como a esmectita, mineral identificado em todos os perfis estudados, e a vermiculita, que podem conter o magnésio em sua estrutura cristalina (RICE; KAMPRATH, 1968).

Os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} são mais elevados do que os valores dos demais cátions trocáveis analisados. Esses teores elevados têm seu principal expoente no P3, onde já foram observados valores e tendências semelhantes em outros Luvisolos do Nordeste do Brasil (OLIVEIRA et al, 2009). Esses valores e tendências podem estar diretamente relacionados à presença significativa de minerais primários, como plagioclásios e micas, nas frações de areia e silte desses Luvisolos (OLIVEIRA, 2007).

Em relação ao potássio, em P1 observamos valores maiores que em P1 e P3. Em P2, exceto pelo horizonte Cr2, são visualizados teores de potássio considerados muito bons em todos os horizontes, enquanto em P1 todos os valores, exceto o expresso em Bi, são baixos. O potássio também é um nutriente que é disponibilizado por meio do intemperismo de feldspatos

potássicos, como a microclina e o ortoclásio, minerais comumente presentes em rochas metamórficas (VIEIRA et al., 2006).

Figura 7 - Principais propriedades químicas do perfil 3



COT – Carbono orgânico total; V – Saturação por bases; PST – Percentual de sódio trocável.

Em P2, ocorre o acúmulo de sódio, notadamente nos horizontes subsuperficiais, com destaque para o horizonte saprolítico Cr1, onde é observado um valor de sódio duas vezes maior do que o encontrado nos demais horizontes. Este acúmulo de sódio não ocorre em P1 e P3, em que todos os valores encontrados ficaram abaixo de 4.

Este acúmulo de Na^+ no P2, costuma ocorrer em Planossolos que se encontram em regiões semiáridas, onde a precipitação pluvial é baixa e a presença de camadas impermeáveis e a evapotranspiração elevada podem resultar em condições de drenagem imperfeitas. Essas condições podem contribuir para o aumento da concentração de sais solúveis na solução do solo, resultando em salinidade, e/ou o aumento da sodicidade (RIBEIRO, 2010). Esses fatores interferem no desenvolvimento normal das plantas (ARAÚJO et al., 2016).

Além disso, o sódio em excesso pode atuar como agente dispersante, reduzindo a agregação do solo. Isso leva à formação de partículas individuais e à destruição dos agregados do solo, resultando em uma estrutura mais compacta e menos porosa. Como consequência, a infiltração de água é prejudicada e ocorrem problemas de drenagem (PAES et al., 2014), como é comumente visualizado nos Planossolos.

A CTC a pH 7 apresentou valores muito altos em todos os horizontes. Em P2, o maior valor foi observado no horizonte Cr1, em que também foram encontrados os maiores valores

de bases trocáveis. Em P1, a CTC apresenta valores semelhantes em todos os horizontes, exceto Bi, onde apresenta um valor mais alto que nos demais. Estes altos valores podem ser relacionados à área superficial específica dos minerais do tipo 2:1 presentes nos solos e saprolitos estudados.

Altos teores de cátions trocáveis são influenciados pela mineralogia da fração argila, como pelos feldspatos e micas presentes no gnaisse, que têm a capacidade de liberar potássio, cálcio e sódio devido ao processo de intemperismo de baixa intensidade (VIEIRA et al., 2006).

A acidez potencial apresentou valores médios, com destaque para P1, que apresentou no horizonte A o maior valor de acidez potencial, enquanto o alumínio apresentou valores muito baixos em todos os perfis. Esse comportamento do alumínio é previsto, pois ao aumentar os cátions básicos, naturalmente ocorre um aumento na soma e saturação por bases, o que acarreta em diminuição dos teores de alumínio trocável. Quando o pH atinge valores mais altos, especialmente próximo a 5,5, é comum que o alumínio trocável seja precipitado como hidróxido (ERNANI, 2008).

Acerca do fósforo disponível, nos horizontes A, Bt, BC e Cr1 de P1 e A e Bi de P1 são encontrados valores que variam entre baixos a bons, resultado comumente encontrado nos solos de regiões semiáridas. Entretanto, nos horizontes saprolíticos destes perfis, os teores de fósforo disponível encontram-se excelentes, com destaque para o valor encontrado no saprolito de P2 (1080,2 mg kg⁻¹). Caso semelhante ocorre com P3, que apresenta valores próximos aos outros perfis do estudo nos horizontes superficiais e altos teores nos seus horizontes saprolíticos.

Pode-se inferir que, embora o conteúdo de fósforo no regolito comumente possua uma relação direta com o conteúdo de carbono orgânico, pois o fósforo é um componente essencial dos compostos orgânicos, e é liberado durante a decomposição da matéria orgânica aumentando os teores desse nutriente no regolito, nestes perfis isto não acontece. Isto pode ser observado de forma clara no saprolito, onde os valores de carbono orgânico total são inferiores a 1 g kg⁻¹, e os teores de fósforo disponível são bastante superiores, neste caso, supõe-se que a fonte seja inorgânica, podendo ser proveniente da dissolução de minerais fosfatados.

A porcentagem de saturação por bases nos três perfis foi elevada, estando acima de 80% em todos os horizontes do solo e do saprolito, com destaque para o horizonte saprolítico Cr1 de P2, que apresentou 98% de saturação por bases, coincidindo com os maiores valores de sódio, cálcio, magnésio e potássio. A elevada saturação por bases, associada à virtual ausência de Al trocável, contribui para a manutenção de valores de pH próximos a 6,5, em parte dos horizontes. Essa condição de saturação por bases deve ser garantida pela lenta e contínua intemperização de minerais primários, sobretudo dos feldspatos e das micas; pelo elevado déficit hídrico

durante a maior parte do ano em P2 e P3; e pelas grandes perdas de água por escoamento superficial registradas para a região, que diminuem o potencial de lixiviação das águas das chuvas (OLIVEIRA et. al, 2009).

A saturação por alumínio apresentada nos perfis foi muito baixa, contrastando com a saturação por sódio em P2, que chega a apresentar um PST de 24% no horizonte Cr2. Em solos com textura argilosa e presença de minerais do tipo 2:1, uma PST de 5% é considerada alta (GHEYI; MEDEIROS, 1991). A ocorrência de solos salinos e sódicos é bastante comum na região Nordeste, e tem influência direta do material de origem destes solos, visto que rochas ácidas, como o gnaisse, que é o material de origem de P1 e P2, liberam cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio (SALAZAR, 1983).

4.3 Geoquímica

Os elementos maiores são assim chamados por sua abundância na crosta terrestre. Seus teores nos três perfis estudados são apresentados na forma de óxidos (tabela 2). Dentre estes elementos, o silício (Si) é o predominante em todos os perfis, isto se deve ao material de origem, que é rico neste elemento, que é o segundo mais abundante na crosta terrestre. Observa-se que os teores de silício são maiores nos horizontes A dos três perfis, este valor provavelmente é proveniente da presença em maior proporção da fração areia nestes horizontes. Os maiores teores de silício observados nos três perfis são um indício do nível de intemperismo destes, visto que solos muito intemperizados sofrem dessilicificação, este processo pode ser observado nos horizontes B, que apresentaram menor proporção de silício que os demais horizontes do solo (UEHARA, 1988).

O alumínio é o segundo elemento mais abundante nos três perfis, o que é esperado, visto que o silício e o alumínio (Al), depois do oxigênio (O), são os elementos que mais ocorrem na crosta terrestre. Em P1 e P3 o saprolito apresentou os menores teores deste elemento, o que pode ser explicado com base no menor grau de intemperismo destes horizontes, e conseqüente menor liberação deste elemento, e pelo possível consumo deste no processo de monossilicificação. No geral, o P2 apresenta maior quantidade de alumínio que os demais perfis, mas a diferença entre os valores observados nos três perfis é pequena.

Embora o alumínio seja o segundo elemento mais abundante nestes perfis, nota-se que, de acordo com os atributos químicos destes solos, ele não se encontra em sua forma trocável, e possivelmente está associada aos hidróxidos, e lâminas octaédricas e tetraédricas das argilas dos tipos 1:1 e 2:1.

Seguindo a ordem de abundância destes elementos, o ferro (Fe) é o terceiro elemento mais encontrado em P1, P2 e P3. A grande presença de ferro nos três regolitos, com destaque para P3, se deve à dissolução dos minerais ferromagnesianos presentes nos bandamentos melanocráticos do gnaiss. O ferro, além de micronutriente vegetal, também faz parte dos minerais secundários na forma de óxidos, sendo a hematita (Fe_2O_3) e a goethita (FeOOH) responsáveis pela coloração avermelhada e amarelada, respectivamente. Os óxidos também exercem papel importante na dinâmica dos nutrientes vegetais que se apresentam no solo em forma de ânion, a exemplo do fósforo e do nitrogênio (NOVAIS; SMYTH; NUNES, 2007).

Em P1, P2 e P3, os elementos potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca), e magnésio (Mg), são os mais abundantes depois do Si, Al, e Fe, e sua maior concentração é observada no saprolito. A abundância destes elementos se relaciona com a composição da rocha matriz, e os

valores encontrados nos horizontes saprolíticos se devem provavelmente à alteração dos minerais presentes em sua estrutura parcialmente preservada.

O gnaiss, material de origem de dois dos três perfis de regolito estudados - apresenta bandamentos melanocráticos, compostos por minerais máficos como a biotita, associados a bandamentos leucocráticos, compostos por minerais félsicos, como os feldspatos - durante o processo de intemperismo são capazes de liberar os elementos associados a estes minerais, como o Na, K, Ca e o Si, no caso dos minerais félsicos, e Mg, P, e Fe no caso dos minerais máficos (SANTOS et al., 2018). Logo, o percentual de determinados elementos pode ser influenciado pelas ocorrências e posições dos bandamentos (SANTOS et al., 2019).

Os índices de intemperismo aplicados aos três regolitos são índices que medem a transformação dos feldspatos em argila. O CIA é um índice de intemperismo que mede o grau de perda de elementos mais móveis em relação a elementos imobilizados durante o processo de intemperismo. No caso do CIA o elemento imobilizado é o alumínio, visto que este faz parte das estruturas dos minerais de tamanho argila.

Em P2, todos os horizontes, com exceção de Bt que apresentou um CIA de 70,24%, expressaram valores que variaram entre 61 e 65%, valores mais próximos de 50, indicativo que P2 é moderadamente intemperizado. Ressalta-se que o valor mais baixo do CIA foi encontrado no horizonte Cr2 de P2. Quanto aos valores de CIA identificados em P1, estes se assemelham aos visualizados em P2, com valores variando de 59 a 73%, sendo o menor valor visualizado em Cr2, e o maior em Bi. Em P3 os valores de CIA observados foram maiores que os visualizados em P1 e P2, indicando um maior grau de intemperização deste perfil em relação aos demais.

O MIA assemelha-se à CIA, mas seu diferencial é a inclusão de elementos liberados durante o intemperismo de minerais máficos, tais como o Mg e Fe. O ferro também pode ser retido na forma de óxido e, neste caso, tanto o alumínio quanto o ferro são considerados como elementos enriquecedores durante o processo de intemperismo. Por esse motivo, neste índice, os dois elementos são considerados em conjunto (FEITOSA, 2019).

Os valores de MIA em P2 foram levemente maiores que os de CIA, indicativo de uma perda de elementos máficos e enriquecimento de ferro. Os valores variaram entre 64 e 72%, mantendo-se a tendência de observação do valor mais baixo no saprolito, e do maior valor no horizonte Bt, denotando que estes são, respectivamente, o horizonte menos e mais intemperizado deste regolito. Em P1 os valores de MIA também foram mais altos que os do CIA, e os horizontes com maior e menor índice foram, respectivamente, Cr2 e Bi (figura 8). Estes resultados indicam

que, embora haja um gradiente climático entre os perfis, este não fica evidenciado a partir da aplicação dos índices de intemperismo.

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

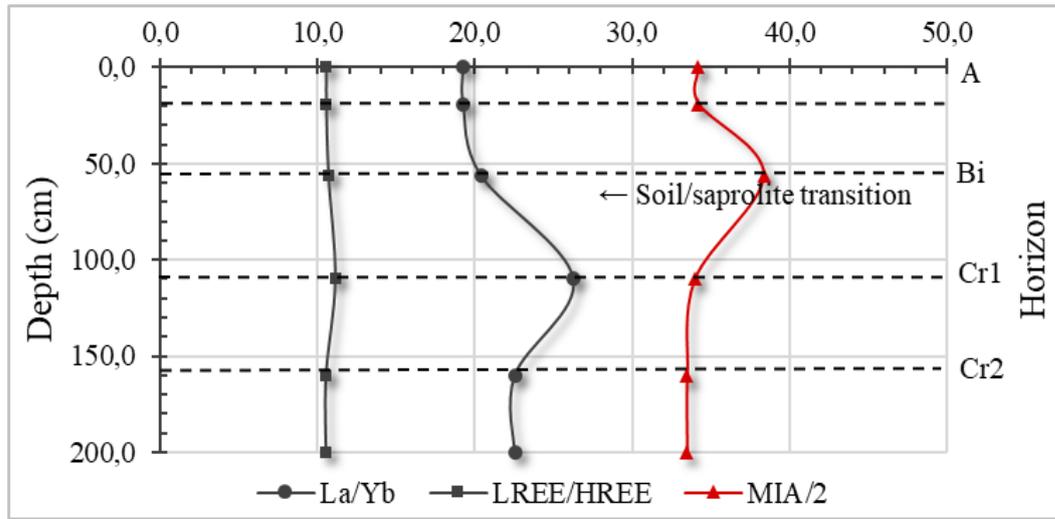
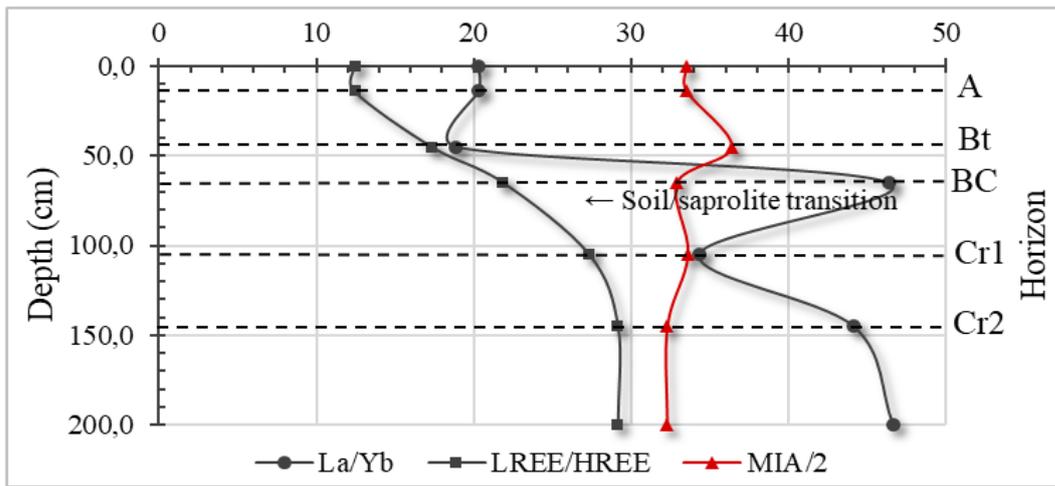


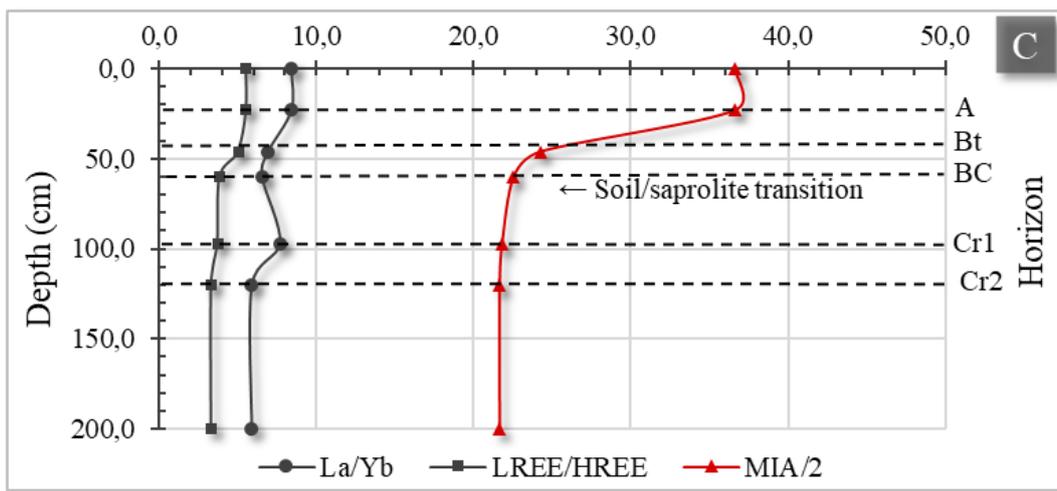
Figura 9 - Variação em La/Yb e ETR leves e pesados e MIA ao longo do perfil 2



Em P2 (figura 9), é possível visualizar que em todos os horizontes a relação La/Yb apresentou valores acima de 10, indicando que há um enriquecimento de terras raras leves em relação aos pesados, e este enriquecimento é maior no horizonte Cr1, devido à diminuição do teor de Yb neste horizonte. O fracionamento destes elementos indica a distribuição dos mesmos no perfil (JIN et al., 2017).

Em P3, os valores de MIA observados são maiores que nos demais regolitos nos horizontes superficiais, e há um decaimento substancial do índice no saprolito (figura 10), indicando perda de Mg e enriquecimento de Fe nos horizontes superficiais, e a manutenção do Mg nos horizontes saprolíticos. A relação La/Yb e LREE/HREE (ETR leves e pesados, respectivamente) indicam uma depleção nos elementos terras raras leves em favor do enriquecimento de elementos terras raras pesados, isto dá-se em razão, dentre outros fatores, da diminuição do teor dos ETR leves La, Ce e Pr nos horizontes saprolíticos.

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



PIA também é uma variação de CIA, neste caso, exclui-se o K. Os valores encontrados desse índice são próximos do de MIA. Os horizontes que apresentam os menores e maiores valores para este índice são os mesmos encontrados em CIA e MIA e seus valores estão diretamente relacionados ao percentual de K de cada horizonte com os horizontes que apresentam maior valor de K apresentando menores valores deste índice e vice-versa, como pode ser observado ao se comparar os teores e K de P1, P2 e P3 e seus respectivos valores de índice por horizontes.

Tabela 2 - Teores dos elementos maiores dos perfis estudados

Horizonte	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Cr	Ti	Mn	P	Sr	Ba	LOI	CIA	MIA	PIA
%																	
P1 - Cambissolo Háplico Tb Distrófico léptico sobre Gneiss Schistarap																	
A	62,84	13,90	4,58	2,76	1,13	3,08	1,58	0,01	0,56	0,11	0,06	0,09	0,18	7,68	65,10	68,3	57,70
Bi	56,49	16,87	7,69	2,11	1,37	2,53	1,43	0,01	0,78	0,05	0,04	0,08	0,16	11,38	73,50	76,7	67,30
Cr1	59,61	17,32	6,64	3,72	1,49	4,62	1,49	0,01	0,93	0,10	0,33	0,13	0,13	4,62	63,80	67,9	58,30
Cr2	48,24	15,05	13,39	5,34	3,65	3,54	1,52	0,02	1,73	0,16	1,01	0,10	0,10	6,68	59,10	66,9	53,10
P2 – Planossolo Nátrico Sáfico típico sobre Gneiss Schistarap																	
A	70,99	13,14	2,19	1,24	0,32	2,10	3,87	0,01	0,26	0,06	0,07	0,09	0,26	5,42	64,50	67	45,50
Bt	72,10	13,14	2,84	0,95	0,40	1,63	2,99	0,01	0,32	0,08	0,01	0,07	0,2	6,27	70,20	72,8	54,20
BC	69,68	12,99	2,96	2,43	0,77	2,15	2,93	0,01	0,35	0,08	0,06	0,07	0,26	7,16	63,30	65,8	49,00
Cr1	56,39	15,36	5,16	3,32	1,77	2,67	2,23	0,01	0,53	0,63	0,11	0,07	0,46	10,67	65,10	67,2	55,70
Cr2	58,31	17,67	6,35	4,64	2,27	4,36	1,89	0,01	0,86	0,14	0,39	0,13	0,16	3,49	61,80	64,6	55,20
P3 – Luvisolo Crômico Órtico típico sobre Gneiss Schistidap																	
A	72,50	10,72	5,25	0,47	0,47	0,78	3,23	0,01	1,39	0,1	0,13	0,01	0,13	6,78	70,50	73,2	49,20
Bt	54,88	16,36	10,88	0,68	0,99	0,88	1,82	0,02	1,63	0,1	0,13	0,01	0,08	14,10	82,80	48,5	73,60
BC	49,75	15,51	12,08	1,67	1,66	2,09	1,01	0,02	1,95	0,19	0,14	0,01	0,07	13,54	76,40	45	71,50
Cr1	50,85	14,35	11,93	2,92	2,46	2,91	0,59	0,01	2,19	0,20	0,23	0,01	0,06	10,67	69,00	43,6	66,20
Cr2	50,55	14,30	12,24	2,94	2,48	3,03	0,43	0,01	2,22	0,21	0,23	0,03	0,06	12,08	69,00	43,2	66,90

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

Foram identificados nos três regolitos estudados 14 dos 17 elementos classificados como terras raras (tabela 3). 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, Lu. Foi calculado o somatório dos leves e pesados, originando os ETR totais (ETRT), para cada horizonte.

Nos três perfis foram encontrados valores de ETRL maiores que de ETRP, o que era esperado, já que os ETRP estão presentes em menor proporção na natureza (AIDE; AIDE, 2012). O ETRL encontrado em maior quantidade foi o cério (Ce), seguido do lantânio (La), promécio (Pm), neodímio (Nd), escândio (Sc) e samário (Sm). O La, o Ce e o Nd são conhecidos ETR presentes na estrutura da monazita, e sua dissolução pode liberar ETRL, e fósforo no solo (ANTONIASSI, 2017; SHIN et al., 2015).

Em P1, é possível observar que há uma maior concentração de elementos terras raras leves nos horizontes saprolíticos, esta tendência também é observada para os ETRP, como já foi observado por Santos et al. (2019). Tal fato pode ser explicado com base na mobilidade destes elementos no perfil, uma vez que os ETRP são bastante móveis, ou por meio da dissolução de minerais presentes no material de origem que contêm estes elementos (LAVEUF; CORNU, 2009).

Em P2, os ETRL por ordem de abundância foram Ce, Nd, La, Sc, Pr e Sm. Ressalta-se que os valores de ETRL encontrados em P2 são inferiores aos observados em P1, embora a diferença seja pequena, isto corrobora o que foi visualizado com os índices de intemperismo.

Quanto aos ETRP, em P1 os mais abundantes foram Y, Gd, Dy, Tm, Eu, Lu, Tb, Ho, Er e Yb. Em P2 a ordem foi Y, Gd, Dy, Er, Yb, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu. Destes, Gd, Dy, Tb, Tm e Yb podem ser encontrados em minerais carreadores de fosfatos, como o xenótimo, a monazita e a apatita (BORAI; EID; ALY, 2002; HEUSER et al., 2019).

Em P2 o horizonte que apresentou maior valor de ETRT foi o horizonte Cr1 de P1, e o menor valor foi identificado no horizonte diagnóstico. Em P2 o menor valor foi encontrado no horizonte A, e o maior em C2, já em P3, é observado um decaimento de ETRT no horizonte Cr2 e um enriquecimento em BC e Cr1.

Tabela 3 - Elementos terras raras identificados nos perfis estudados

Hr.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	ΣL	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣP	ΣT
	Ppm																
P1 – Cambissolo Háptico Tb Distrófico léptico sobre Gneiss Schistarap																	
A	32,02	66,66	7,75	29,91	5,35	141,69	1,51	4,05	0,55	3,07	0,54	1,56	0,25	1,66	0,25	13,44	155,15
Bi	33,03	65,46	8,23	31,52	5,49	143,73	1,52	4,28	0,59	2,84	0,60	1,55	0,24	1,62	0,21	13,45	157,18
Cr1	46,32	84,59	11,18	42,39	7,47	191,95	1,96	5,76	0,74	3,68	0,67	2,07	0,28	1,76	0,29	17,21	209,17
Cr2	68,58	147,00	19,38	80,86	13,14	328,98	3,09	10,67	1,42	7,26	1,33	3,62	0,48	3,04	0,42	31,33	360,32
P2 – Planossolo Nátrico Sáfico típico sobre Gneiss Schistarap																	
A	26,79	74,32	6,56	25,48	4,70	137,85	1,09	3,52	0,45	2,47	0,44	1,41	0,20	1,32	0,18	11,08	148,93
Bt	23,77	73,61	6,21	23,87	4,02	131,48	1,11	3,40	0,46	2,48	0,47	1,41	0,18	1,26	0,21	10,98	142,46
BC	65,35	81,47	11,78	43,00	6,42	208,02	1,56	4,82	0,59	3,30	0,53	1,57	0,20	1,41	0,20	14,18	222,22
Cr1	69,48	160,60	15,31	59,01	9,90	314,32	2,09	6,76	0,90	4,49	0,81	2,36	0,31	2,02	0,29	20,03	334,34
Cr2	51,56	102,20	11,88	45,52	6,80	217,97	2,19	4,87	0,64	3,05	0,50	1,48	0,24	1,17	0,17	14,31	232,28
P3 – Luvisolo Crômico Órtico típico sobre Gneiss Schistidap																	
A	34,24	72,10	8,83	34,04	7,17	156,38	1,65	7,57	1,13	6,93	1,32	4,34	0,50	39,17	0,60	62,71	219,09
Bt	21,95	63,14	6,55	28,2	6,31	126,15	1,81	6,93	1,04	6,16	1,21	3,70	0,50	29,81	0,53	51,19	177,33
BC	38,37	74,52	11,98	52,77	12,29	189,93	3,74	13,54	2,21	12,34	2,42	7,23	0,50	62,53	0,88	104,89	294,80
Cr1	36,45	52,36	9,55	42,50	9,30	150,16	2,78	11,43	1,70	10,12	2,04	6,07	0,50	62,64	0,70	97,48	247,65
Cr2	23,77	38,37	6,15	27,79	6,92	103,00	2,32	8,31	1,32	7,69	1,53	4,64	0,50	45,21	0,54	71,56	174,56

Hr. – Horizonte; ETRL – Elementos terras raras leves; ETRP – Elementos terras raras pesados; ETRT – Elementos terras raras totais; ΣL- Soma dos ETR leves; ΣP – Soma dos ETR pesados; ΣT – Soma dos ETR totais.

Os ETR são normalizados de acordo com um padrão de referência devido a sua similaridade, e à distribuição que obedece a regra de Oddo-Harkins (ou efeito serra), em que elementos com número atômico par tendem a ser mais abundantes que os ímpares. A normalização também permite a identificação de anomalias e de fracionamentos (NIE; LIU; EMSILE, 2014).

A partir da observação da figura 5, é possível visualizar o enriquecimento de ETRL, visto que valores normalizados acima de 1 indicam enriquecimento destes elementos (Ferreira; Guerra; Azevedo, 2021).

A tendência observada é de depleção dos ETRP em todos os horizontes, exceto Cr1, em que se observa enriquecimento de todos os elementos, isso pode ter ocorrido devido à lixiviação destes elementos de horizontes mais superficiais enquanto carreados pela argila, bem como a formação de filossilicatos secundários neste horizonte, ou devido à intemperização de minerais portadores destes elementos nos horizontes mais profundos, como a monazita, o xenótimo e a apatita que ao se intemperizarem, a depender de sua composição, podem liberar tanto ETR leves quanto pesados.

Em P1, o enriquecimento de ETRL em relação aos pesados é mais discreta que em P2 (figura 11), entretanto, a tendência de enriquecimento de ETR leves e pesados nos horizontes saprolíticos continua sendo observada, neste caso, o enriquecimento é tão expressivo quanto em P2 (figura 12), mas não é superior ao observado em BC.

Figura 11 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P1

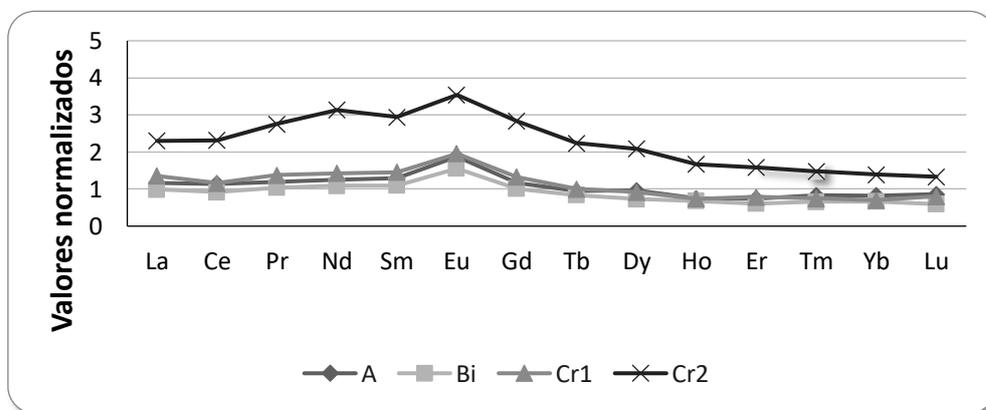
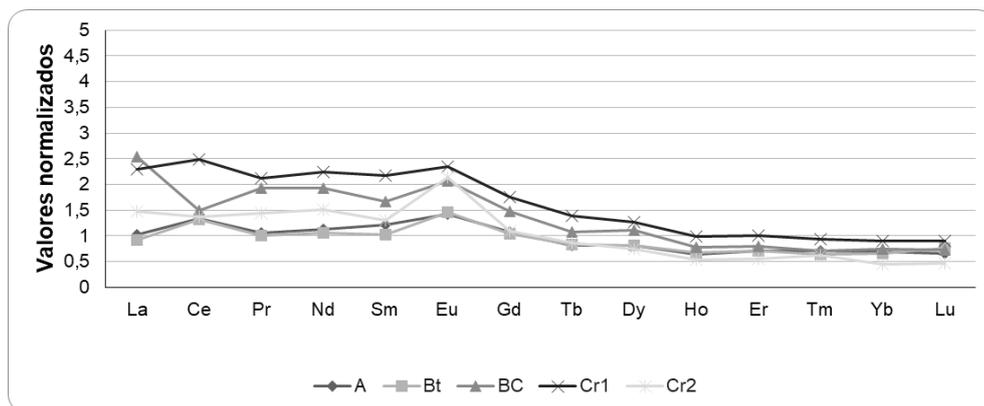
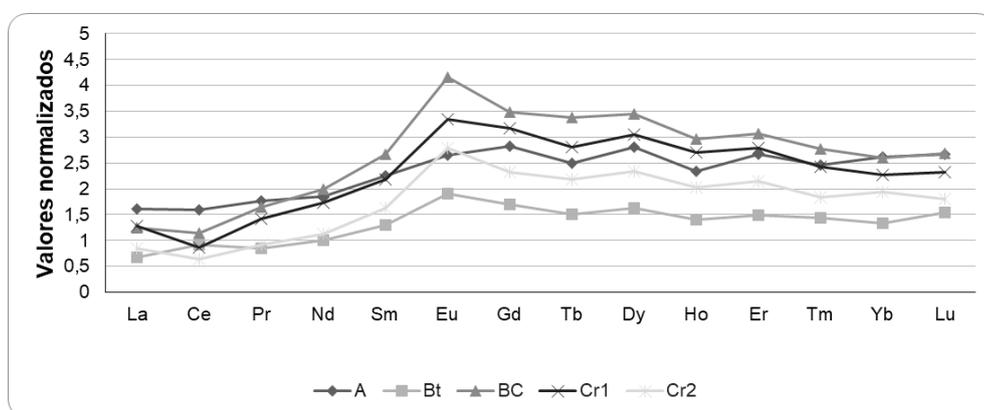


Figura 12 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P2



Em P3, ao contrário do observado nos perfis anteriores, há um maior enriquecimento em ETRP em relação aos leves (figura 13). Os ETRP apresentam elevada importância econômica quando comparados com os leves, sendo os depósitos que contém elevada concentração destes elementos os mais procurados mundialmente (LOUREIRO; SANTOS, 2013). Os ETRP são mais enriquecidos em minerais máficos, logo, o comportamento de enriquecimento observado em P3, provavelmente está relacionado ao intemperismo do material de origem deste regolito (FERREIRA; GUERRA; AZEVEDO, 2021).

Figura 13 - Teores de elementos terras raras normalizados para o P3



Em todos os regolitos foi observada uma anomalia positiva de Eu bastante acentuada. Este comportamento está associado à característica específica do Eu, que pode ser encontrado em forma (2^+) e, neste caso, substituir o Ca^{2+} e o Na^+ na estrutura dos feldspatos, sendo este o único mineral primário silicatado a apresentar uma forte anomalia positiva de Eu (LAVEUF; CORNU, 2009).

A literatura traz várias indicações de que os elementos terras raras têm sua dinâmica influenciada pelos atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo (LAVEUF; CORNU, 2009). As argilas agem como carreadoras de ETR no solo, visto que devido à sua valência os ETR conseguem ser facilmente adsorvidos à superfície dos argilominerais substituindo os metais alcalinos e alcalino terrosos (LAVEUF; CORNU, 2009). Santos et al. (2019), identificaram uma alta correlação positiva dos ETR leves com o conteúdo de argila dos perfis por eles estudados.

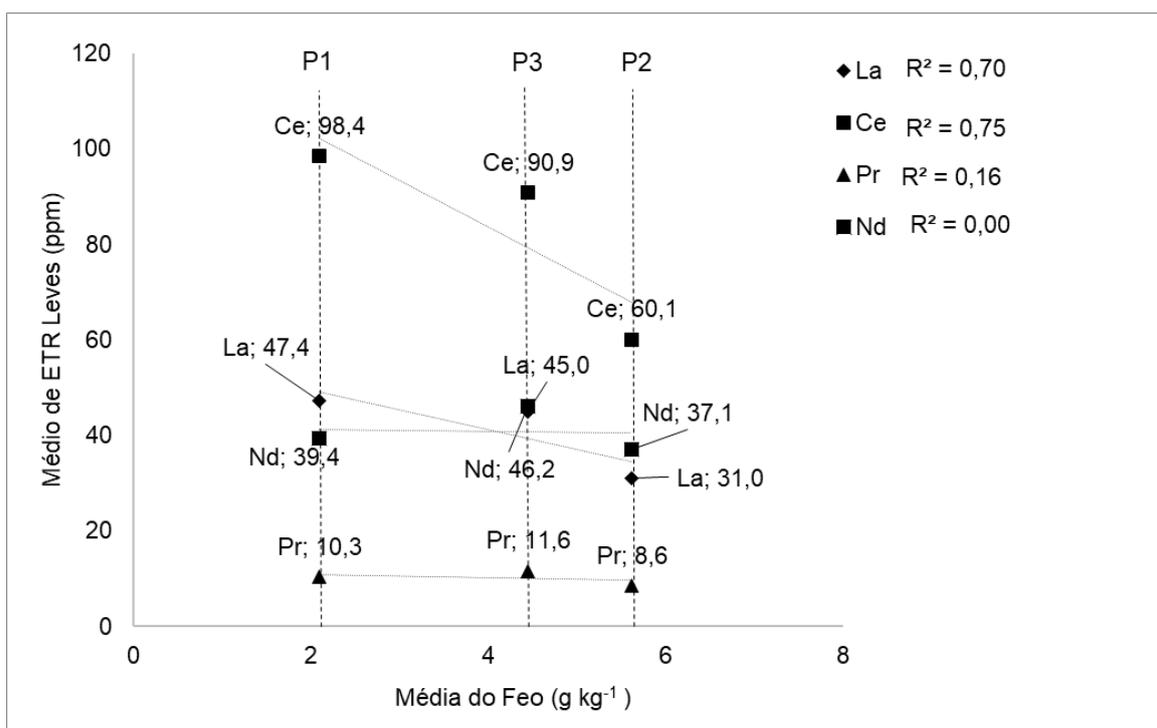
A variação na mineralogia da fração argila pode influenciar na adsorção de determinando grupo de ETR, uma vez que os diferentes tipos de argilas exibem composição de ETR variável. Nos minerais secundários, a clorita apresenta maior afinidade com ETRP do que a montmorilonita, que embora tenha afinidade com este grupo, a tem em menor escala do que a clorita, sendo considerada depletada quando comparada com o primeiro mineral. Ao contrário da clorita e da montmorilonita, a illita e a vermiculita apresentam maior afinidade com ETRL, e sua inclusão nas lâminas octaedrais é a principal responsável pela correlação positiva entre os ETRL e estes minerais (LAVEUF; CORNU, 2009; LI; YANG; CHEN, 2006). Illita e esmectita são minerais secundários identificados nos regolitos estudados, e a proporção destes minerais pode ser responsável pelo comportamento de enriquecimento de ETRP em P3, e de ETRL em P1 e P2.

A intemperização de minerais máficos libera elementos como o Fe, que pode precipitar como óxido de ferro, que por sua vez tem forte associação com os ETR, com a quantidade de ETR associados a estes minerais variando de acordo com a classe de solo e a profundidade do regolito (WANG et al., 2001). Os ETR podem se associar aos óxidos, dentre outros mecanismos, por meio formação de complexos de esfera externa e interna e coprecipitação (CAO et al., 2001), e através de flutuações no ponto de carga zero (LAVEUF; CORNU, 2009), visto que quanto mais alto o valor de pH, maior a densidade de cargas negativas apresentadas nos óxidos. Esta característica é particularmente importante nos processos de interação entre os ETR e os óxidos de ferro em regiões semiáridas, que devido à manutenção das bases trocáveis por conta do intemperismo mais lento, exibe em seus regolitos pH alcalino, como observado em P1 e P2, que apresentam pH 8,6 e 9, respectivamente, nos horizontes saprolíticos.

Segundo a literatura (CAO et al., 2001; LAVEUF; CORNU, 2009), os ETR leves são os principais associados aos óxidos de ferro, e sua inclusão nestes minerais causa distorções no cristal, justificando os resultados identificados neste trabalho (figura 14). Os resultados demonstram que os ETR leves se correlacionam de forma negativa e fraca com os óxidos de ferro bem cristalizados (direção e inclinação da linha de tendência), apresentando um

coeficiente de determinação (R^2) variando entre 0,02 a 0,52, valores considerados muito baixos. Isto corrobora o observado em trabalhos como o de Silva et al. (2019), que identificaram altos valores de correlação positiva entre os ETRs leves e os óxidos pobremente cristalizados, e baixos valores de correlação para este grupo de elementos e os óxidos de ferro bem cristalizados.

Figura 14 - Correlação entre óxidos de ferro bem cristalizados e os elementos terras raras leves em P1, P2 e P3

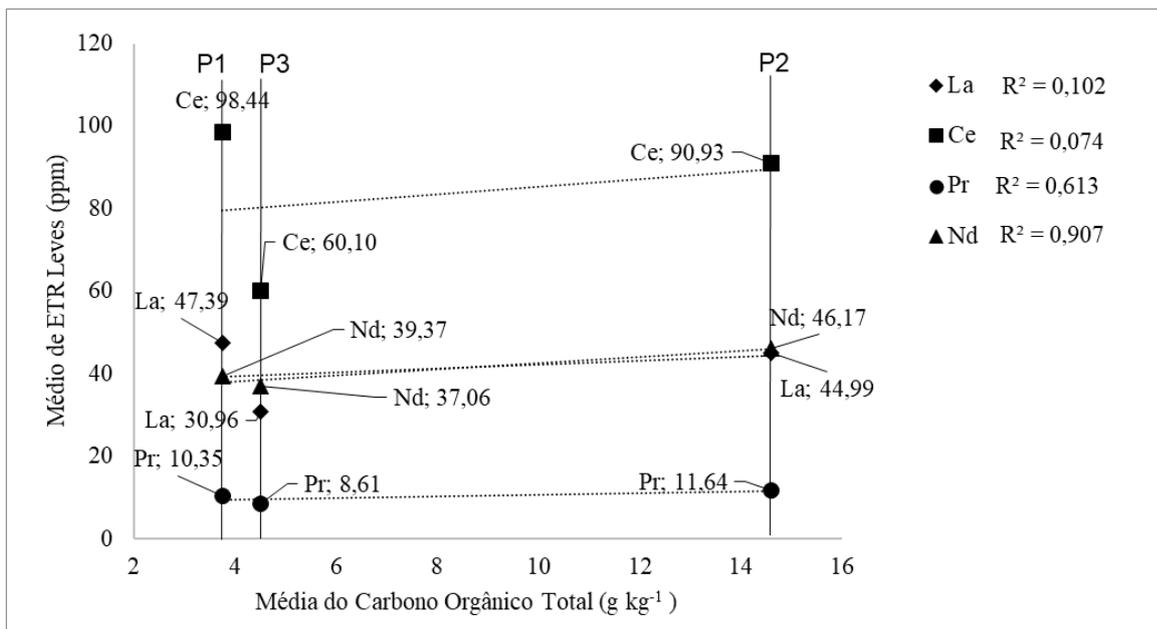


O conteúdo de matéria orgânica nos horizontes do regolito é outra característica que influencia a dinâmica dos ETR no solo, haja vista que a matéria orgânica humificada possui uma grande concentração de cargas negativas (LAVEUF; CORNU, 2009), mesmo em solos com pH mais ácido, em virtude do seu ponto de carga zero, que ocorre em uma faixa de pH muito baixa.

A alta densidade de cargas negativas influencia na capacidade da matéria orgânica de formar quelatos, adsorver estes elementos e complexá-los (LAVEUF; CORNU, 2009). A relação da matéria orgânica com os ETR, normalmente fica restrita aos horizontes mais superficiais do solo, devido aos baixos ou inexistentes teores de matéria orgânica em profundidade.

A correlação da matéria orgânica ocorre mais fortemente com os ETRP do que com os leves, como pode ser observado na figura 15, e como foi visualizado por Santos et al. (2019) que encontrou uma correlação positiva com $R^2 = 0,978$ para ETRP e carbono orgânico total. Esta relação sofre influência da vegetação presente na área, sendo mais forte nos horizontes A (HU et al., 2006). Nos perfis estudados foi verificada uma correlação positiva do carbono orgânico com o Nd, um dos elementos terras raras mais abundantes nestes perfis.

Figura 15 - Correlação entre ETRL e carbono orgânico total nos perfis 1, 2 e 3



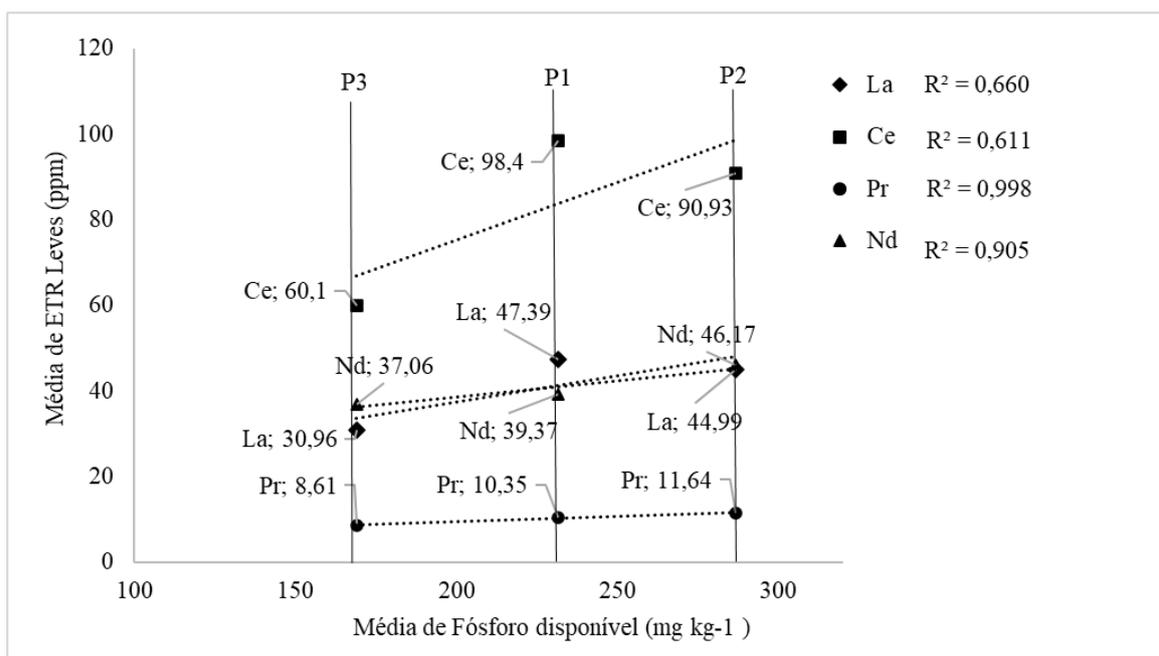
O fósforo é um importante nutriente vegetal, e tem seu conteúdo no solo relacionado aos minerais e à matéria orgânica. Vários trabalhos já associaram o conteúdo de fósforo no solo com os ETR, como Sun e Hanson (1975), que identificaram uma correlação positiva entre o Ce e P_2O_5 em vários basaltos e sugeriram que esta correlação indica a ocorrência de um mineral fosfatado.

Como observado a partir dos resultados das análises químicas, os saprolitos dos regolitos estudados possuem elevada quantidade de fósforo disponível e de ETR, e pouco ou nenhum carbono orgânico nestes horizontes, o que levantou a hipótese de que estes teores de P estariam relacionados à dissolução de minerais fosfatados carreadores de elementos terras raras como a monazita, e apatita que possuem em sua composição uma ampla gama de ETR leves e pesados, com destaque para Ce, La e Nd, que são os mais comumente encontrados na monazita (ANTONIASSI, 2017; SHIN et al., 2015)

Para fins de maior detalhamento foram realizadas análises de correlação entre os elementos terras raras e o fósforo disponível, para as correlações, os ETR foram separados em leves (La a Nd), médios (ETRM) (Sm a Gd) e pesados (Tb a Lu). A análise de correlação para ETRL e fósforo disponível indicou uma correlação positiva nos perfis estudados, com os elementos terras raras associados à minerais fosfatados (figura 16). O maior coeficiente de correlação observado foi de 0.99, que corresponde ao praseodímio, e o segundo maior foi 0.90, relacionado ao neodímio. Ambos os elementos podem ser encontrados na monazita, como apresentando por Souza e Lima (2022), que encontraram Ce, La, Nd, Pr e P em monazitas, com proporção de 8% de P₂O₅, 13% de Nd e 2,5% de Pr. Nos regolitos estudados o Nd e o Pr são o terceiro e o quarto ETR mais abundantes, respectivamente.

O alto coeficiente de correlação do fósforo com estes dois ETR, indica que à medida que o conteúdo de um aumenta o outro também aumenta, o que pode ser evidência da presença e dissolução da monazita e remanescência destes elementos.

Figura 16 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e os elementos terras raras leves



A correlação com ETRP, por outro lado, foi negativa para todos os elementos terras raras pesados (figura 17). Todos os ETRP apresentaram correlação negativa com o fósforo disponível. O único ETR que apresentou um bom R² foi o Tm, embora esta relação tenha sido negativa, indicando que à medida que a concentração de um elemento aumenta ou outro diminui, podendo-se inferir que embora Tm possa ser encontrado em minerais fosfatados, nos

solos em questão possivelmente isto não ocorreu. A correlação com os elementos terras raras médios (figura 18), foi negativa, assim como a dos pesados. O maior valor foi observado na correlação do Sm com o fósforo disponível, em que o valor de R^2 identificado foi de 0,82.

Figura 17 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e elementos terras raras pesados

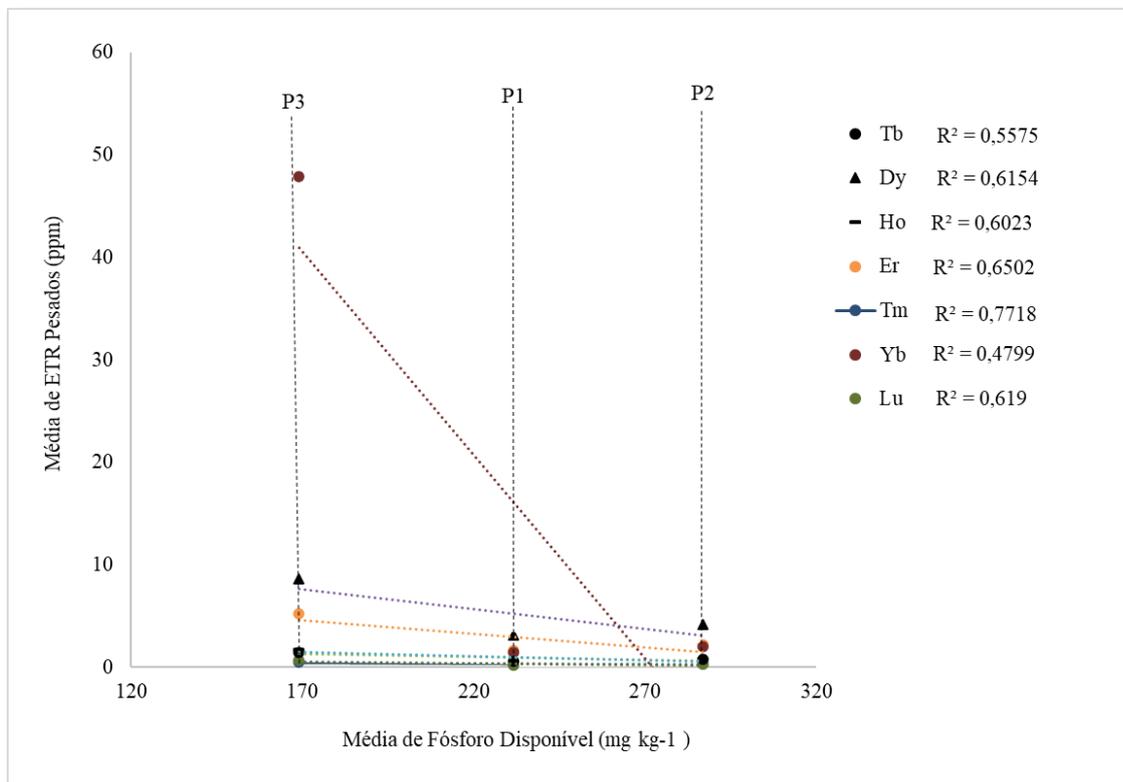
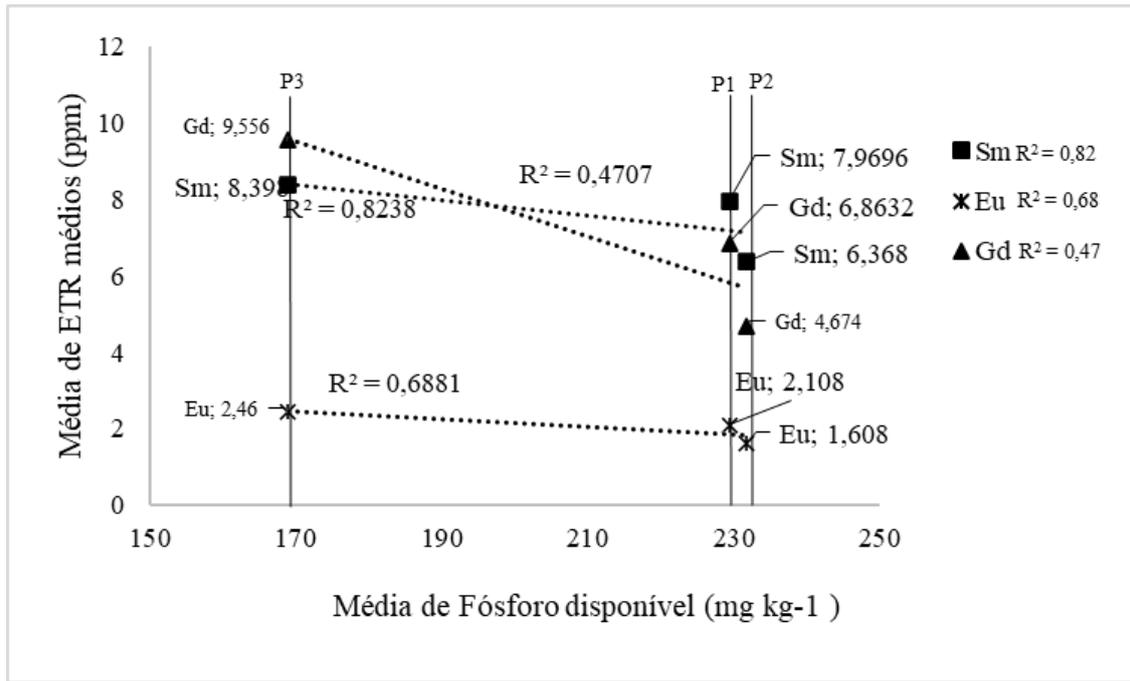


Figura 18 - Correlação entre o teor de fósforo disponível e os elementos terras raras médios



A fim de identificar se os horizontes com maior quantidade de fósforo disponível correspondiam aos com maior teor de ETR, foi realizada a correlação por horizontes dos perfis estudados (figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24). Nos horizontes Cr1 é possível observar a ocorrência de correlação entre as variáveis ($R^2 = 0.96$). Esta correlação mostra-se forte e negativa, indicada pela inclinação e direção da linha de tendência. Isto implica dizer que quando há um aumento no teor de fósforo neste horizonte, há um decaimento no teor dos ETR leves. Esta relação é inversa para Cr2, como pode ser visualizado na figura 16, com o teor de fósforo aumentando conjuntamente com o teor de ETRL. Ressalta-se que os horizontes Cr2 dos perfis 1 e 2 exibiram os maiores teores de P disponível.

Figura 19 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras leves nos horizontes Cr1

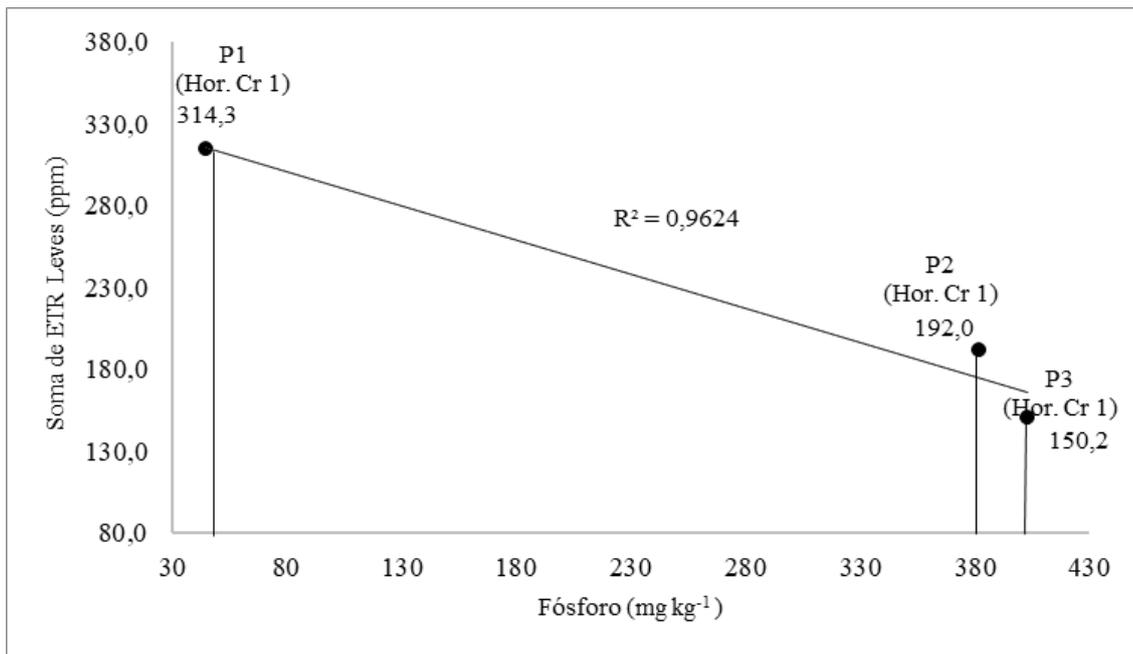
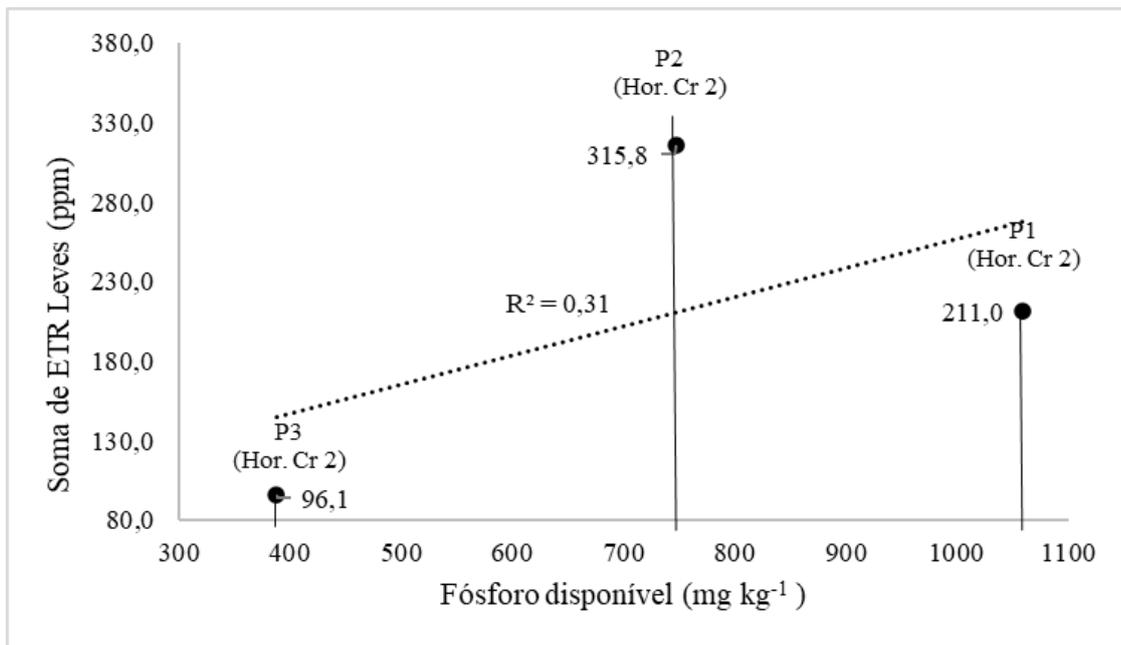


Figura 20 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras leves nos horizontes Cr2



Quanto aos elementos terras raras médios, a correlação em Cr1 foi positiva, contudo, a reta apresentou uma inclinação pequena, e o valor do R^2 (0,01) indica que o modelo utilizado

não é o mais adequado para os dados. Nos horizontes Cr2, a correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras médios apresentou-se como negativa, neste caso, recorre o mesmo problema de Cr1, em que o valor do R^2 indica a não adequação do modelo aos dados.

Figura 21 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras médios nos horizontes Cr1

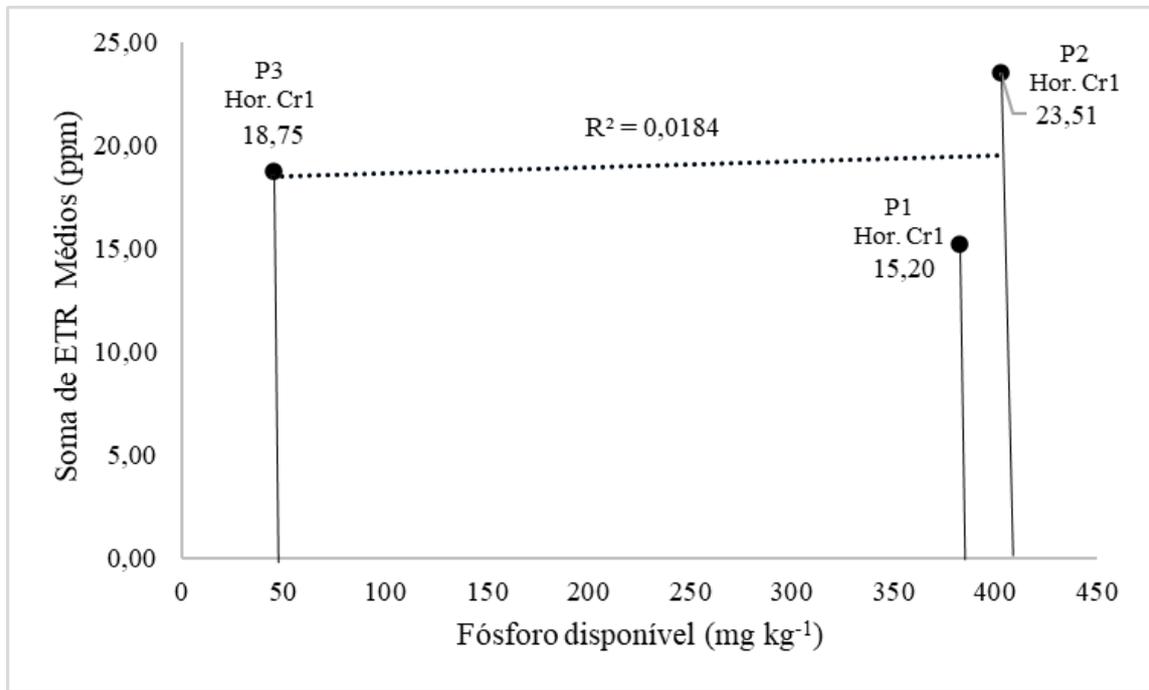
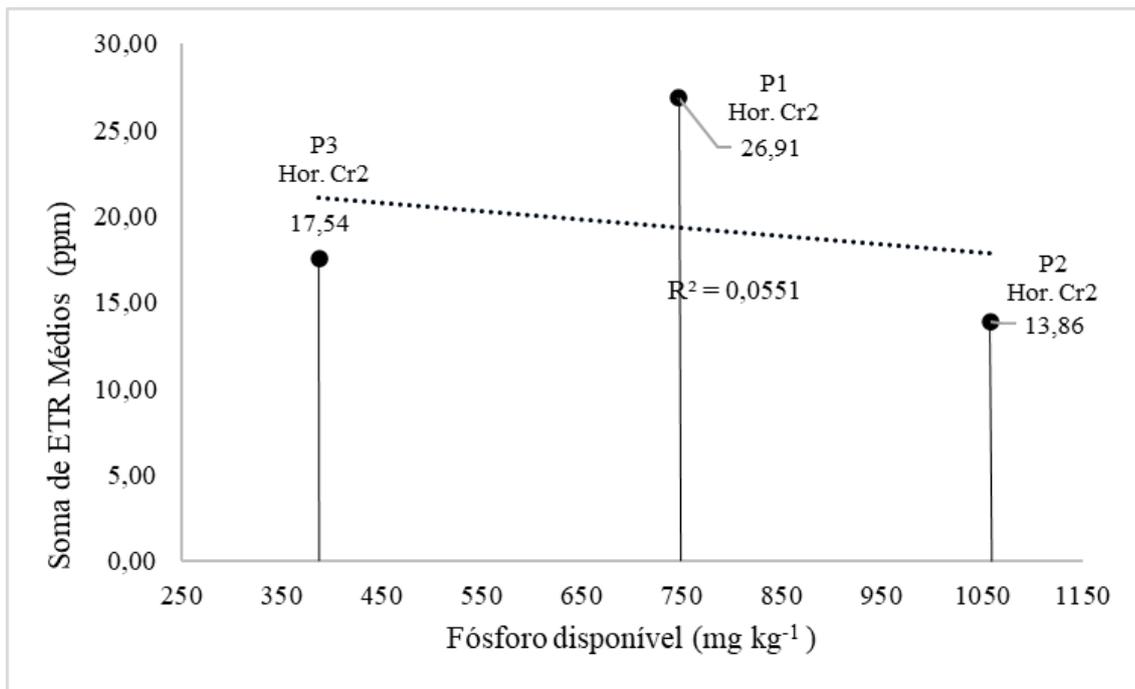


Figura 22 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras médios nos horizontes Cr2



Para os elementos terras raras pesados em Cr1 houve uma correlação positiva, indicada pela inclinação da linha de tendência, entretanto, o coeficiente de determinação apresentou um valor muito baixo ($R^2 = 0,3$), indicando que o modelo aplicado não explica bem a dinâmica destes elementos no regolito.

Figura 23 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras pesados nos horizontes Cr1

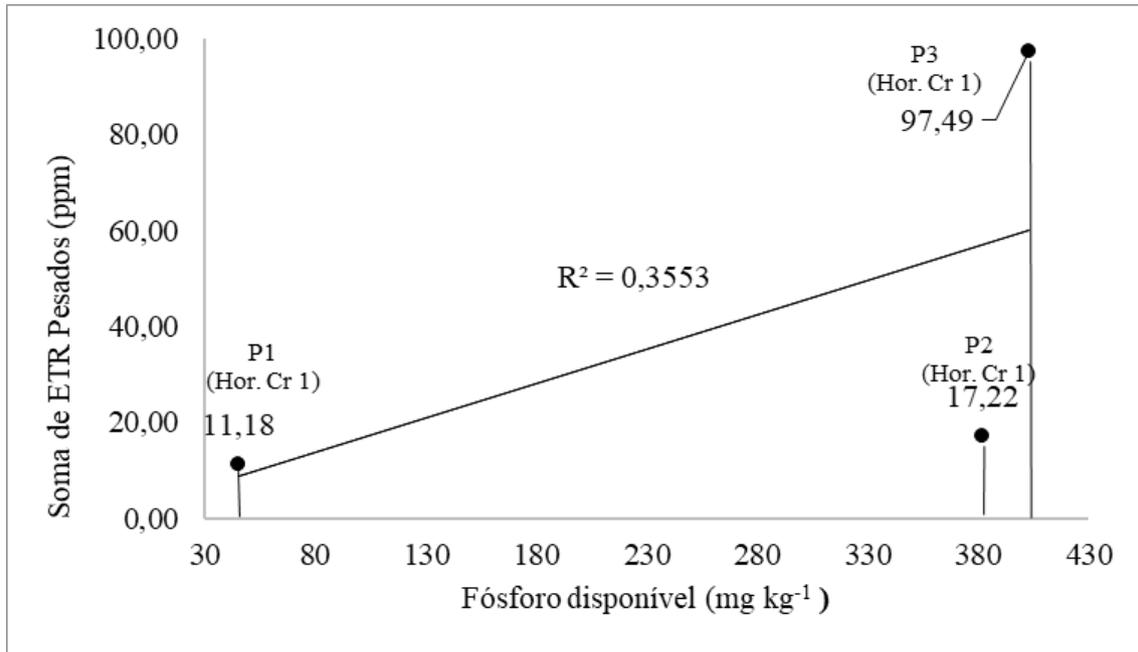
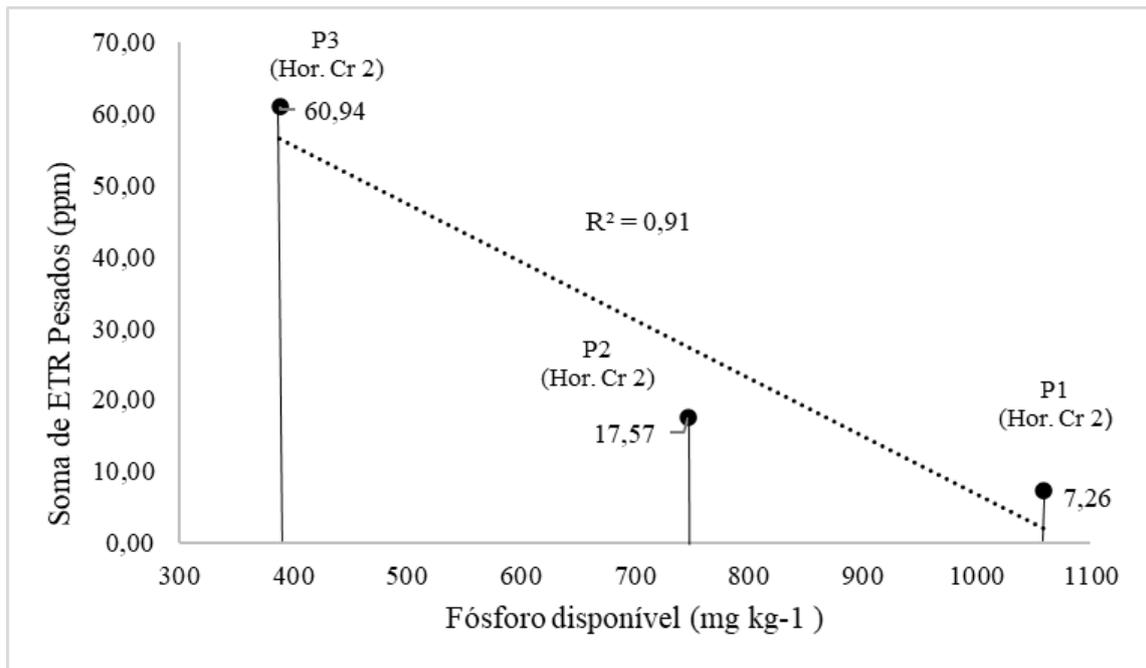


Figura 24 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras pesados nos horizontes Cr2



A relação de ETRP e P identificou uma forte correlação negativa em Cr1, e uma fraca correlação positiva em CR2.

Figura 25 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras totais nos horizontes Cr1

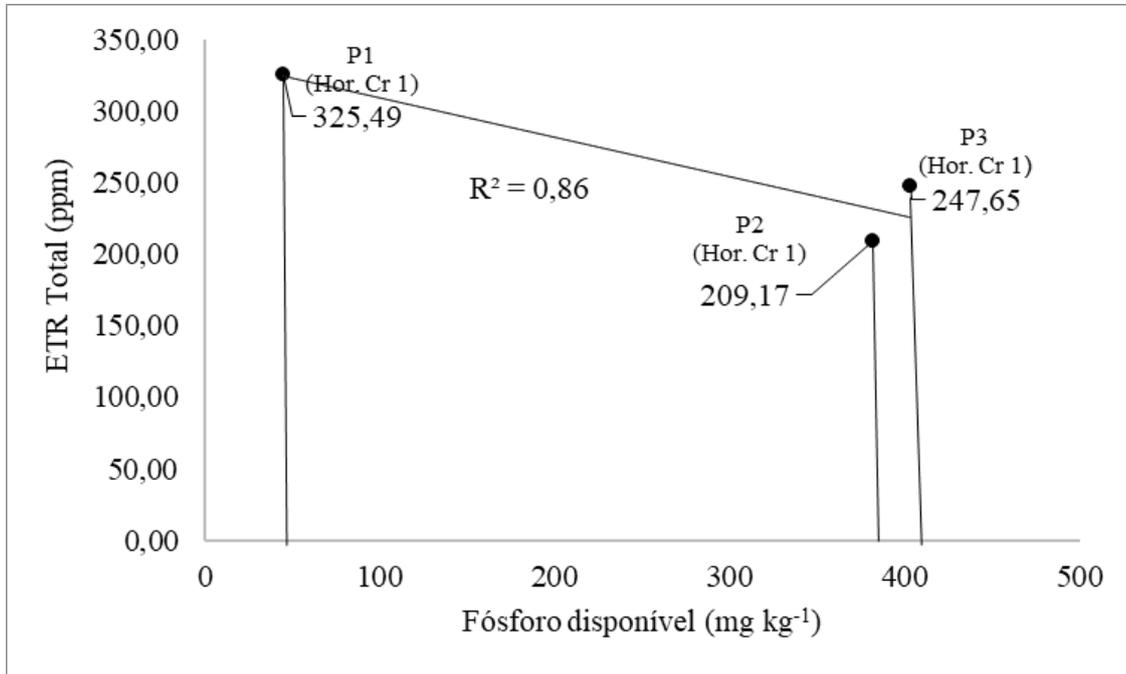
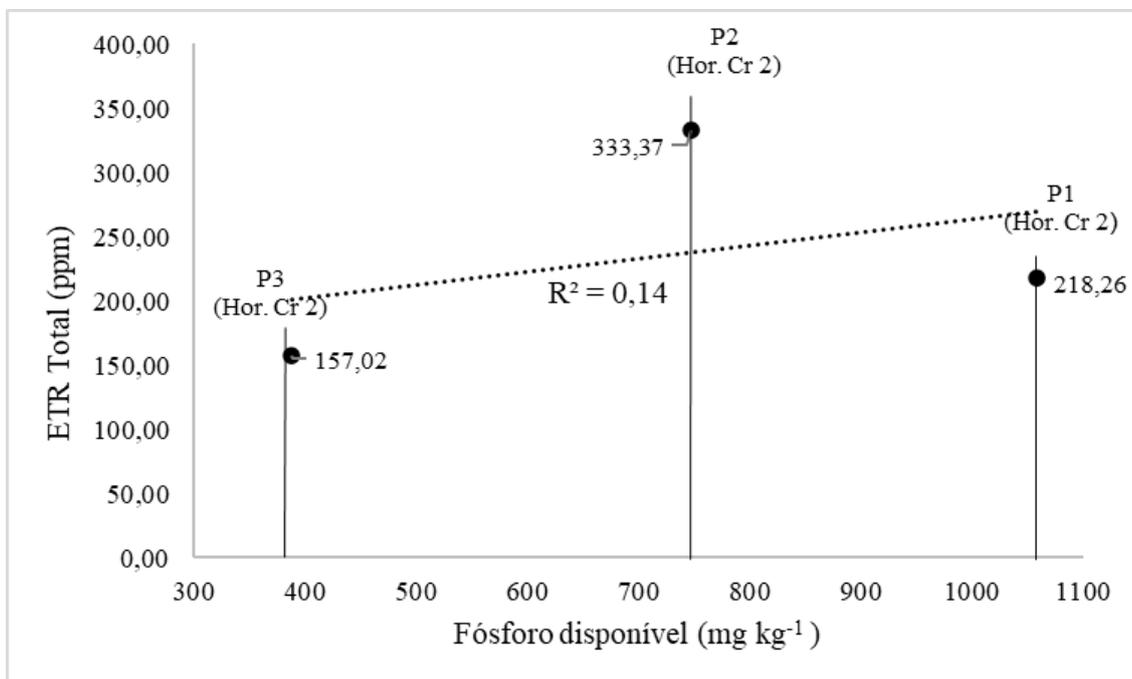


Figura 26 - Correlação entre o fósforo disponível e os elementos terras raras totais nos horizontes Cr2



Os resultados visualizados nas figuras indicam que nos Horizontes Cr2 à medida que o teor de fósforo disponível aumenta, há um aumento do teor de ETRL e uma depleção nos Teores de ETRP. O que confirmaria que nos horizontes em que há maior concentração de P disponível há um aumento no teor de ETR.

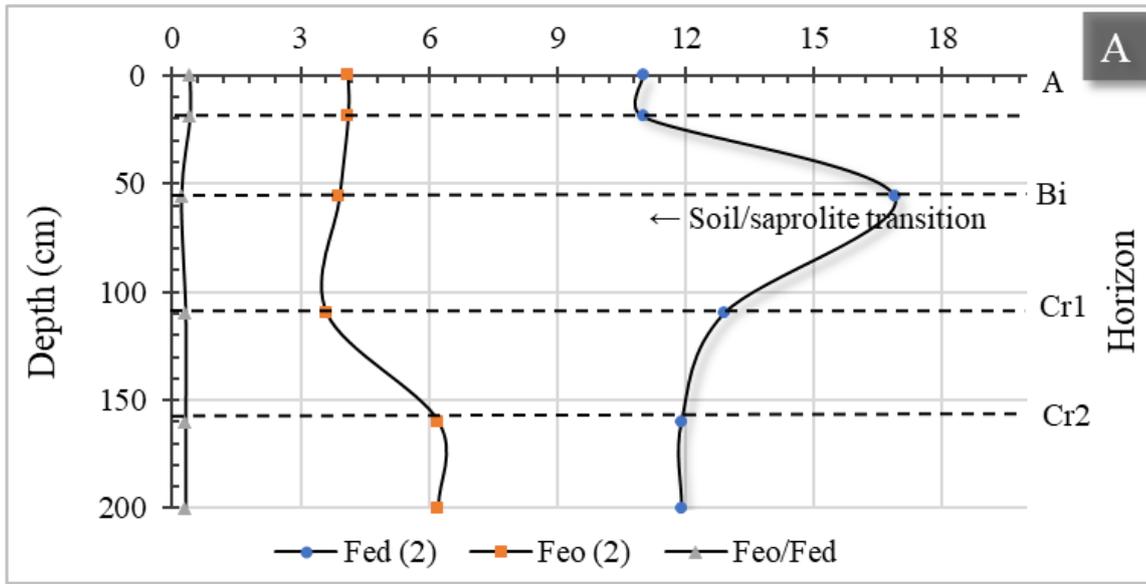
Entretanto, com um número limitado de pontos, é importante salientar que existem limitações na interpretação dos resultados, dado que análises de correlação e regressão baseadas em amostras menores podem ter maior variabilidade e menor poder estatístico, o que significa que os resultados podem não ser generalizáveis para toda a população (JENKIS; QUINTANA-ASCENCIO, 2020).

Quanto menor a amostra, menos confiável que a relação seja verdadeiramente encontrada, uma vez que a população não foi bem representada. Esta constatação pode ser observada a partir da visualização do coeficiente de correlação de todas as correlações positivas, que indicam que não é possível confirmar a confiabilidade total dos dados.

4.4 Mineralogia

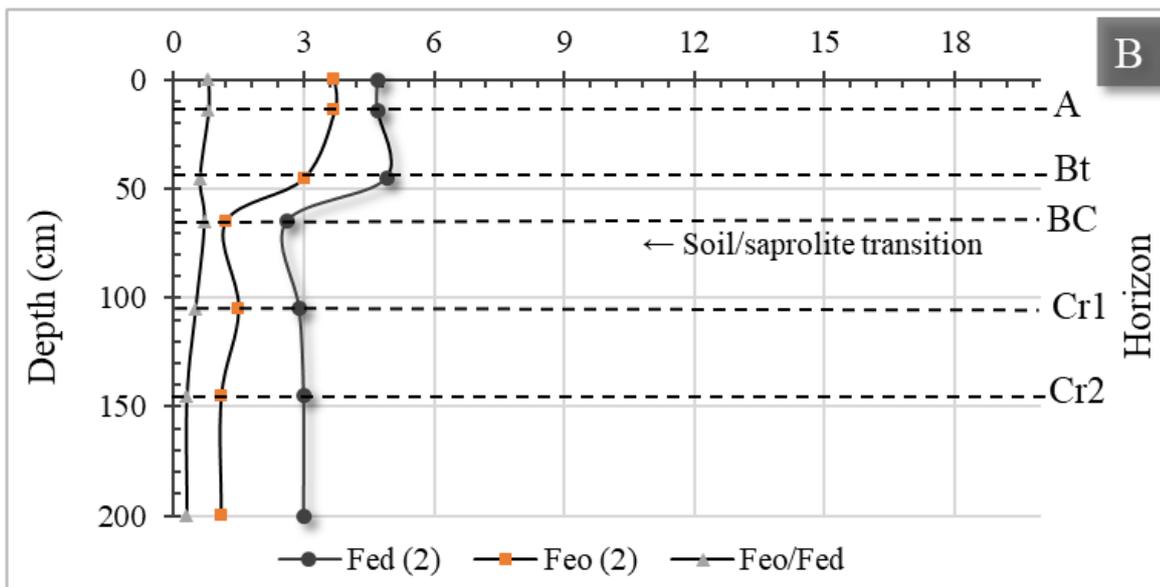
Os teores de ferro no solo foram avaliados separando o ferro em duas formas: ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato, correspondente às formas de ferro nos óxidos pedogenéticos (Fe_d), e o ferro extraído por oxalato ácido de amônia, correspondente às formas de óxido de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o). Também foram estabelecidas as relações entre as formas através da razão Fe_o/Fe_d . Os resultados estão dispostos nas figuras 27, 28 e 29.

Figura 27 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 1



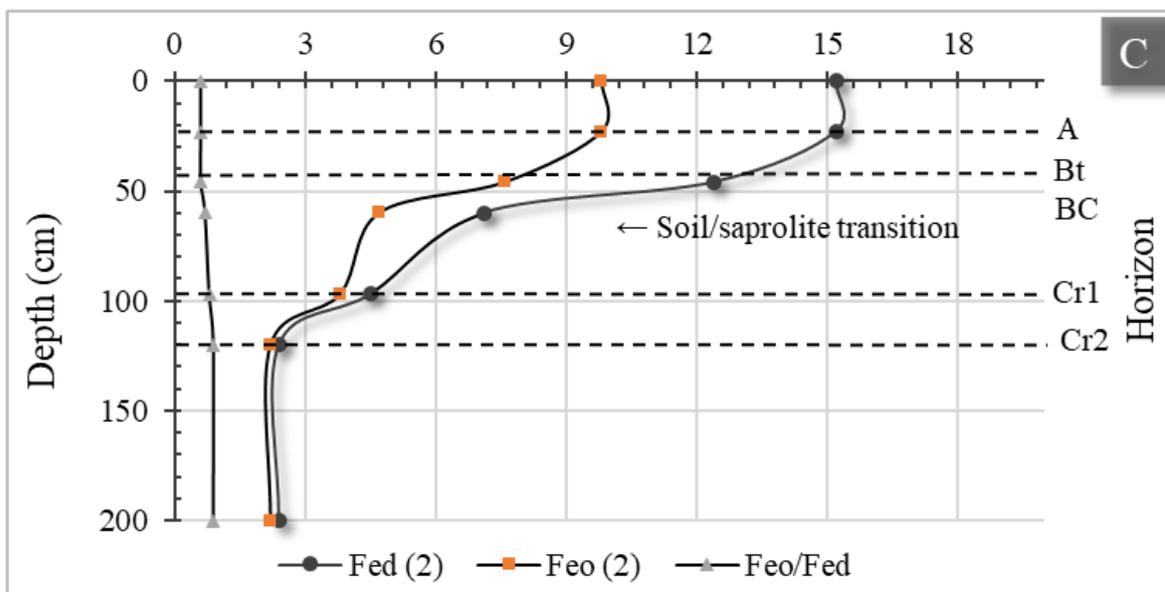
⁽²⁾ Valores em g kg⁻¹ de Fe₂O₃.

Figura 28 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 2



⁽²⁾ Valores em g kg⁻¹ de Fe₂O₃.

Figura 29 - Teores de Fe extraídos por DCB e Oxalato de amônio no perfil 3



⁽²⁾ Valores em g kg⁻¹ de Fe₂O₃.

Os teores Fe_d variaram de 2,4 a 16,9 g kg⁻¹, enquanto os teores extraíveis de Fe_o variaram de 1,1 a 9,8 g kg⁻¹. As relações entre estas formas de ferro variam de 0,9 a 0,2 entre todos os horizontes avaliados. Valores maiores que 0,1 são comuns e indicam a presença de quantidades significativas de óxido de ferro de baixa cristalinidade. Isto sugere que nos ambientes do semiárido e zona da mata, a dinâmica de transformação dos compostos de ferro é ativa, indicando processos de formação e dissolução dos óxidos de ferro presentes no solo.

As menores amplitudes de Fe_d são observadas em P2 (figura 27), classificado como Planossolo Nátrico, o que indica condições de solo menos intemperizado. Isto pode estar relacionado ao material de origem, onde rochas mais ácidas, como os gnaisses, tendem a apresentar valores de Fe_d mais baixos em comparação com as rochas básicas (KÄMPF; DICK, 1984). Além disso, a má drenagem característica dos Planossolos contribui para a redução da mobilidade e perda de ferro nessa classe de solo (DUIKER et al., 2003). A cristalinidade de óxidos de ferro pedogenético, e consequente aumento no Fe_d, está relacionada à boa drenagem vertical do regolito e acentuado intemperismo (SILVA et al., 2020).

Algo que deve ser observado em P2 são os maiores valores de Fe_d nos horizontes superficiais, o que pode indicar uma entrada de material que impactou nos valores de superfície. O incremento do valor de Fe_d em Bt se relaciona à gênese, devido a ocorrência de maior processo intempérico neste horizonte. Os valores de ferro de baixa cristalinidade contribuem nessa percepção por apresentarem os menores valores nesses horizontes.

Em P1 (figura 28), os valores observados de Fe_d para a extração com ditionito e bicarbonato mostram-se, aproximadamente, duas vezes maiores que os observados em P2. Fe_o e Fe_d apresentam dinâmica similar, não diminuindo ao longo do perfil, sendo o menor valor observado no horizonte A, e o maior no horizonte Bi, o que está relacionado a um maior desenvolvimento neste horizonte.

No que se refere aos valores obtidos através da relação Fe_o/Fe_d , nenhum dos horizontes apresentou valores abaixo de 0,05, o que é indicativo de que estes solos são menos desenvolvidos, dado que apresentam menores teores de óxidos cristalinos (INDA JUNIOR; KÄMPF, 2003). Entretanto, vale destacar que P1 apresenta valores menores desta relação, sugerindo um maior desenvolvimento deste perfil comparado a P2, resultado já esperado, dado a sua localização, que fornecem condições favoráveis ao intemperismo químico.

Em P3 (figura 29), o Fe_d apresenta diminuição contínua com a profundidade. A sua relação Fe_o/Fe_d sugere que há um predomínio acentuado de ferro com maior cristalinidade, sendo este o perfil entre os três com maiores valores de forma contínua no perfil condizente com a evolução pedológica dos Luvisolos.

Para a realização das análises mineralógicas, foram selecionados três horizontes de cada perfil, sendo eles os horizontes diagnósticos e os horizontes saprolíticos dos três perfis. Os resultados das análises mineralógicas das frações granulométricas dos regolitos de P1, P2 e P3 podem ser observados nas tabelas 5 e 6.

A análise da fração areia (tabela 4), indicou a prevalência dos minerais de quartzo e minerais primários do grupo dos feldspatos. Estes resultados foram consistentes em ambos os perfis e em todos os horizontes analisados. Essa observação indica que, mesmo sob condições propícias para um aumento da intensidade do intemperismo químico em P1, os dois perfis apresentam composição mineralógica semelhante nesta fração em todos os horizontes. A explicação para a prevalência destes minerais na fração areia é a maior resistência do quartzo e dos feldspatos ao intemperismo em relação a outros minerais.

Segundo a série de Goldich (1938) citado por Guerra (2000), o quartzo, a muscovita, e os feldspatos potássicos são mais resistentes ao intemperismo que os demais minerais silicatados. A partir da mineralogia da fração areia, torna-se possível inferir a respeito do material de origem do solo, já que nesta fração são encontrados minerais mais resistentes ao intemperismo, conforme apontado por Mahaney (2002).

A fração silte é constituída por partículas de tamanho intermediário entre a areia e a argila. Sua composição mineralógica, em conjunto com a areia, é importante para as características químicas dos solos, visto que os feldspatos e quartzos, principais constituintes

destas frações (BRADY, 1989), podem liberar elementos que contribuem para a formação de minerais de argila, ou que são nutrientes vegetais. No caso dos regolitos estudados destacam-se os feldspatos que junto com o quartzo, são os principais constituintes da fração silte.

A presença de feldspatos na fração silte reflete o baixo grau de desenvolvimento destes perfis, como evidenciado pela profundidade dos solos, que possuíam entre 55 e 65 cm de profundidade, nos regolitos estudados. Como o silte apresenta tanto os minerais geralmente encontrados na fração areia, quanto os presentes na fração argila em processo de alteração, ele pode ser considerado uma espécie de reserva de nutrientes que serão liberados a curto e médio prazo (PEDRON, 2009).

Quanto à argila, fração do solo em que ocorrem importantes reações químicas, esta pode apresentar os mais diversos minerais sejam eles primários ou secundários, embora os mais comumente encontrados sejam os minerais secundários em solos mais intemperizados, o que não se aplica aos regolitos estudados. Na fração argila analisada na forma de pó (argila natural) (tabela 5), foram identificados minerais como goethita, hematita, caulinita e feldspatos.

Em P2 houve a identificação de ocorrência de hematita, goethita e caulinita, enquanto em P1 foram identificados todos os minerais citados anteriormente, com exceção da goethita. Estes minerais são tipicamente encontrados nesta fração e sua proporção varia com o material de origem e o nível de intemperismo.

Tabela 4 - Minerais presentes nas frações areia e silte analisadas nos perfis estudados

Horizonte	Minerais na fração areia		Minerais na fração silte	
P1 – Cambissolo Háptico Tb Distrófico léptico sobre Gneiss Schistarap				
Bi	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr1	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr2	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
P2 – Planossolo Nátrico Sáfico típico sobre Gneiss Schistarap				
Bt	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr1	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr2	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
P3 – Luvisolo Crômico Órtico típico sobre Gneiss Schistidap				
Bt	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr1	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)
Cr2	Qtz (0.42 e 0.33 nm)	Fds (0.35 e 0.30 nm)	Qtz (0.33 nm)	Fds (0.39)

Qtz = quartzo; Fds = feldspato.

A caulinita, mineral identificado em todos os perfis, pode ser formada através do processo de monossilização, em que ocorre a hidrólise parcial com intensa perda de silício. Esse processo é mais comum em ambientes em que há alta precipitação, ou através do processo de neoformação devido à intemperização de micas e feldspatos, este último ocorre comumente em regiões semiáridas, em que há a ocorrência de longos períodos de estiagem (DIXON, 1989).

A presença de minerais primários na fração argila é comum em solos menos intemperizados. Ao avaliar os resultados de ambos os perfis, é possível inferir que os principais minerais constituintes deste material sejam micas (como a biotita), feldspatos e quartzo. Parahyba et al. (2009) identificaram a presença de biotitas em Planossolos no semiárido e atribuíram a formação das argilas do tipo esmectita e caulinitas a alterações *in situ*, demonstrando o caráter autóctone do material. O estudo de Silva (2022), avaliando Luvisolos,

identificou este mineral na fração argila, indicando um alto grau de alteração e um processo de transformação em vermiculita.

Para a argila orientada em lâminas, nos três perfis foi identificada a presença de esmectita, comprovada por seu comportamento expansivo quando submetida ao tratamento com Mg-glicerol. A formação das esmectitas está associada a bissialitização, processo em que também ocorre a hidrólise parcial, entretanto, a perda de sílica é menor do que no processo de monossialitização. Ademais, as esmectitas podem ser neoformadas quando há alta concentração de silício e magnésio na solução (CHAMLEY, 1989). Associado ao processo, as condições de má drenagem que ocorrem em ambos os perfis, devido à sua profundidade, favorecem a pouca transformação dessas esmectitas (BORCHARDT, 1989).

A goethita foi identificada nas três frações analisadas em ambos os perfis. Sua ocorrência pode estar relacionada à dissolução de minerais primários, argilominerais 2:1 e caulinita pela ferrólise. A formação deste mineral ocorre no início dos processos pedogenéticos, sendo favorecida em condições de drenagem moderada a imperfeita, promovendo a formação desses óxidos.

A relação Fe_o/Fe_d é utilizada como medida do grau de cristalinidade dos óxidos no mesmo horizonte, indicando a prevalência de formas mais cristalinas do óxido. No entanto, os picos observados apresentaram formas menos definidas, o que indica a natureza mais amorfa dos óxidos devido às influências dos processos de secagem e umedecimento dos perfis, juntamente com a oxidação do ferro (KÄMPF; CURI, 2009).

A hematita tem seu desenvolvimento em solos sob condições específicas. Essas condições incluem um clima quente, alto teor de ferro, boa drenagem do solo, pH próximo a 7 e baixo teor de matéria orgânica. A presença de hematita somente ocorreu na fração argila dos dois perfis (BUOL et al., 1997; KÄMPF; CURI, 2000). A assembleia mineralógica observada nos regolitos estudados condiz com o esperado após a observação das propriedades físicas, químicas e geoquímicas.

Tabela 5 – Fração argila analisada na forma de pó e orientada sobre lâminas de vidro

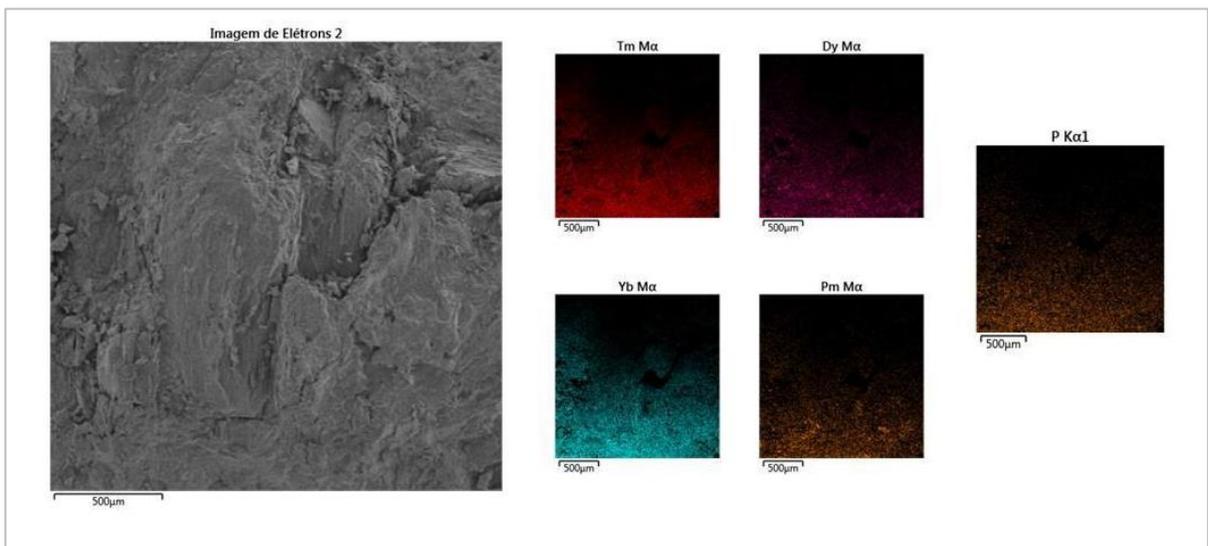
Hor.	Argila na forma de pó				Argila orientada		
P1 – Cambissolo Háptico Tb Distrófico léptico sobre Gneiss Schistarap							
Bi	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.32 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	-	Smt (1.78 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.35 nm)
Cr1	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.32 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	-	Smt (1.78 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.75 e 0.35 nm)
Cr2	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.32 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	-	Smt (1.52 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.35 nm)
P2 – Planossolo Nátrico Sáfico típico sobre Gneiss Schistarap							
Bt	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.81 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.73 e 0.36 nm)
Cr1	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.68 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.36 nm)
Cr2	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.82 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.36 nm)
P3 – Luvissole Crômico Órtico típico sobre Gneiss Schistidap							
Bt	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.81 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.73 e 0.36 nm)
Cr1	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.68 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.36 nm)
Cr2	Klt (0.76 nm)	Fds (0.36 e 0.34 nm)	Hm (0.169 e 0.269)	Gt (0.24)	Smt (1.82 nm)	Ilt (1.01 e 0.33 nm)	Klt (0.74 e 0.36 nm)

Hor. = horizonte; Klt = caulinita; Fds = feldspato; Hm = hematita; Gt = goetita; Smt = esmectita; Ilt = illita.

4.5 MEV-EDS

No horizonte Cr2 do P1 (figura 30), foi observado que os ETR pesados Tm e Yb apresentam a mesma distribuição, assim como Pm, Dy e Sm também podem ser encontrados em um único ponto, entretanto, estes pontos não coincidem com a presença do fósforo. O Tm e o Yb podem ser encontrados na composição do xenótimo, que pertence ao grupo dos fosfatos, e apresenta usualmente o ítrio como principal elemento terras raras em sua composição mineral. O xenótimo, é geralmente, encontrado junto com a monazita em depósitos de ETR (BORAI; EID; ALY, 2002).

Figura 30 - MEV-EDS do horizonte Cr2 do perfil 1

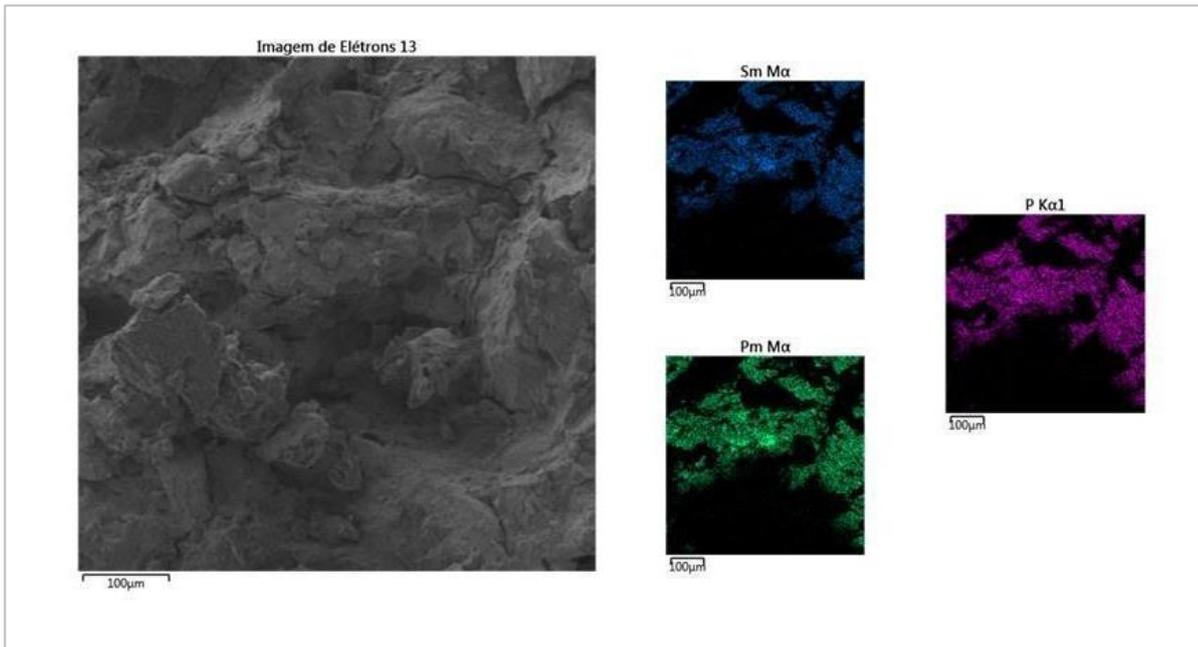


Na microscopia eletrônica de varredura, foram utilizados os horizontes Cr2 de P1 e P2, visto que estes foram os horizontes que apresentaram maior quantidade de fósforo disponível em seu material de origem. No horizonte Cr2 de P2 (figura 31), é possível identificar que os ETR Pm e Sm, classificados como ETRL, estão concentrados nos mesmos pontos.

O promécio tem uma meia vida de 2,62 anos, sendo sua presença em ambientes naturais quase inexistente (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997), e embora este elemento tenha sido identificado na microscopia eletrônica de varredura, sua identificação não foi realizada durante a i. O fósforo, de maneira geral, foi encontrado distribuído de forma aleatória em toda a matriz, assim como os demais ETR identificados neste perfil. Em relação ao material de origem do P2 (figuras 32, 33 e 34), foram identificados os seguintes ETR: Tb, Dy, Gd, Tm, Yb, Sc, Pm e Sm. Foi encontrada uma maior variedade de ETR pesados em relação aos leves, entretanto, como

visto na tabela 2, embora os elementos terras raras pesados se apresentem mais nos perfis, a quantidade de cada elemento é bastante inferior ao encontrado dos elementos terras raras leves.

Figura 31 - MEV-EDS do horizonte Cr2 do perfil 2



No solo, os elementos terras raras leves tendem a ser encontrados em maior quantidade do que os pesados (AIDE; AIDE, 2012). O magnésio, o Tb, o Dy e o Gd foram visualizados no mesmo ponto, assim como para Pm e Sm, enquanto no ponto em que o Sc foi identificado, o Tm e o Yb estavam ausentes. O Tb, o Dy e o Gd podem ser encontrados na monazita (HEUSER, et al., 2019), e sua visualização no material de origem deste perfil pode ser evidência de que no local em que estes elementos foram encontrados há monazita e/ou apatita alterada.

Figura 32 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença de Tm, Yb, Sc, Tb, Dy e Gd

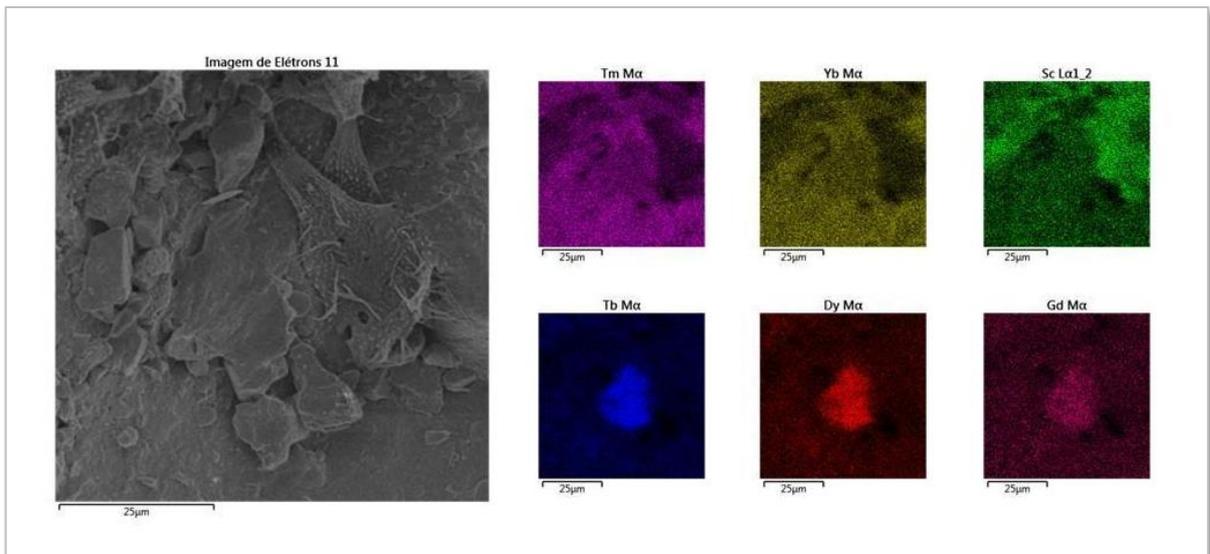
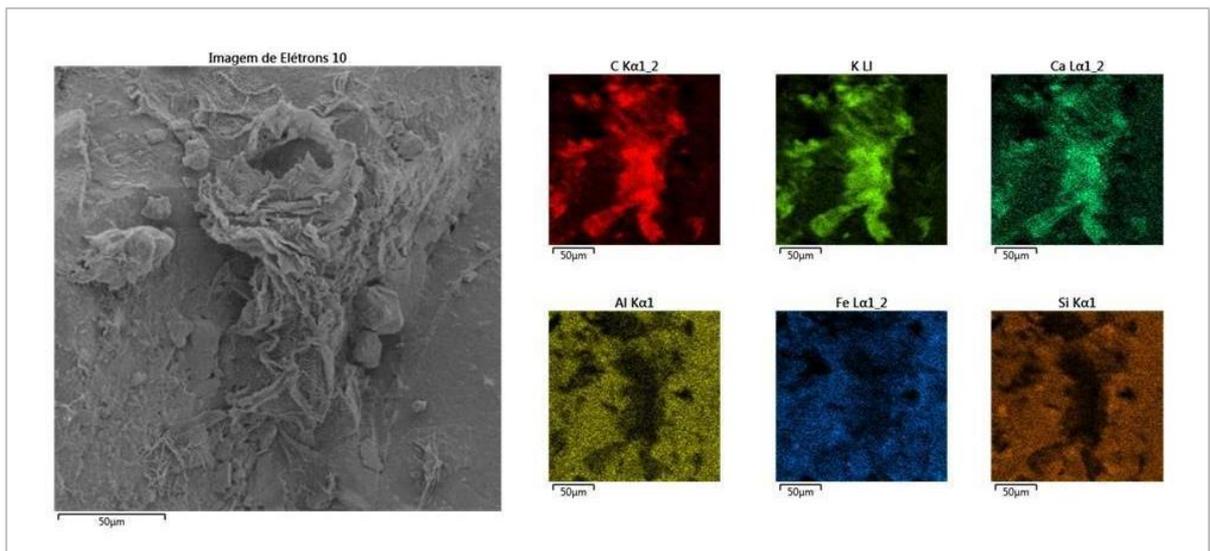


Figura 33 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença C, K, Ca, Al, Fe e Si



O carbono, o potássio e o cálcio foram identificados nos mesmos pontos, o que pode indicar a presença de sais como carbonatos nessa região. Por outro lado, o ferro, silício e alumínio estavam ausentes destes locais, formando um nítido contraste entre a distribuição desses grupos de elementos. O ferro e o magnésio foram identificados juntos, o que é indício da presença de minerais ferromagnesianos como a biotita. Neste material também foi

visualizado de forma clara o sódio, derivado dos feldspatos presentes no gnaiss (SALAZAR, 1983).

Figura 34 - MEV-EDS do material de origem do perfil 2 demonstrando a presença de Mg, Fe, C, K e Na

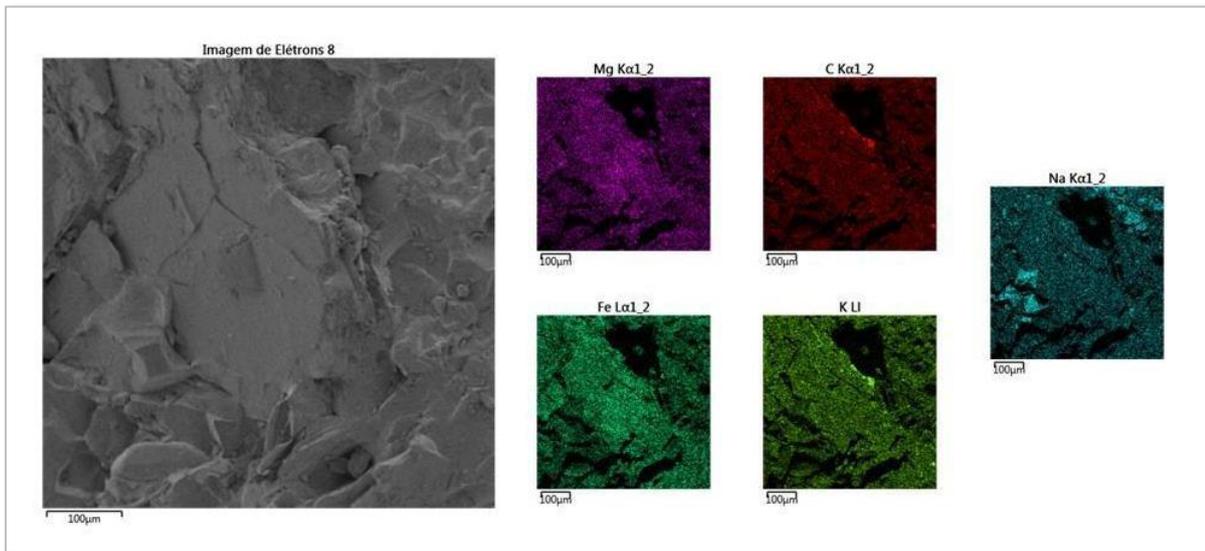
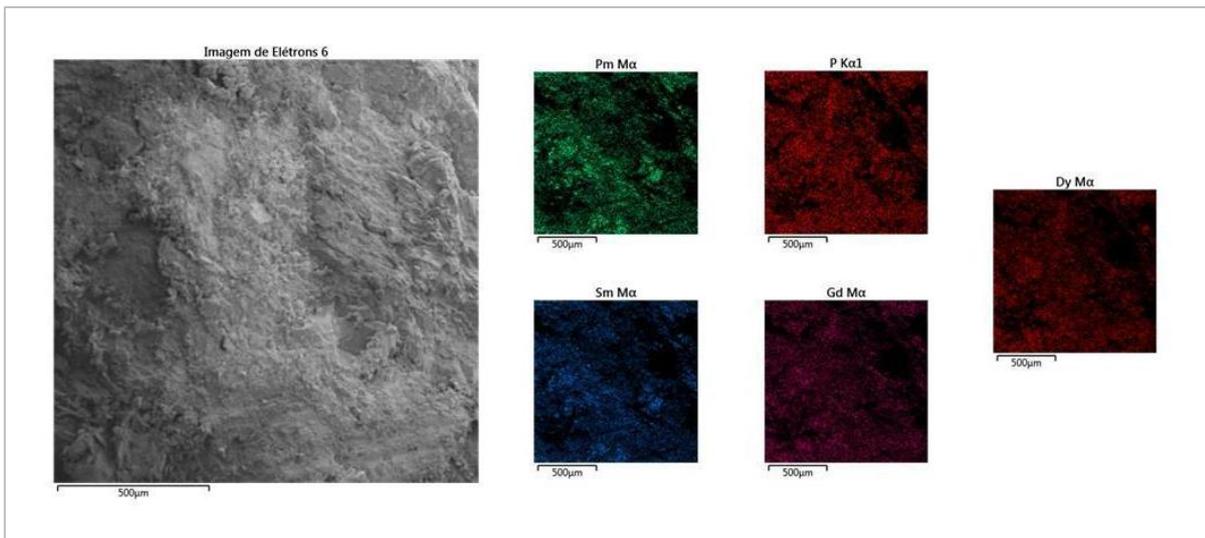


Figura 35 - MEV-EDS do material de origem do perfil 1



O material de origem do P1 (figura 35) foi o único local em que o fósforo foi encontrado concentrado com outros elementos, neste caso, o Dy e o Gd, o que corrobora a hipótese de que

os elevados teores de fósforo disponível no saprolito destes perfis, advém da dissolução de minerais fosfatados.

5 CONCLUSÕES

Os atributos químicos dos três perfis apresentam bom potencial, com exceção de P2, que apresenta acúmulo de sódio. Destaca-se o teor de fósforo disponível no saprolito que se apresenta em uma proporção muito maior ao esperado na região.

Os índices de intemperismo aplicados identificaram um grau médio de intemperismo em todos os perfis e não expressam bem o efeito do clima sobre o grau de intemperização dos perfis de regolito, com avanço do intemperismo sendo mais expressivo nos horizontes do solo, notadamente, nos horizontes diagnósticos.

Em todos os perfis houve enriquecimento de ETRL, contudo, P3 apresentou também enriquecimento de ETRP.

Associações de ETR com minerais fosfatados como possivelmente a monazita, xenótimo e apatita foram detectadas pelo estudo com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.

Há boa correlação negativa entre os óxidos de ferro bem cristalizados e os ETR leves, bem como da matéria orgânica com estes mesmos elementos nos perfis estudados.

Há boa correlação positiva entre os elementos terras raras leves e o fósforo disponível nos perfis estudados.

A partir dos resultados é possível inferir que o alto teor de fósforo disponível tem correlação com os ETR, principalmente os leves, que podem estar associados à minerais fosfatados como a monazita, a apatita e o xenótimo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare Earth Elements: their importance in understanding soil genesis. **Isrn Soil Science**, v. 2012, p. 1-11, 9 maio 2012. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/783876>.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, p. 711-728, 2013. <https://doi.org/10.1127/0941-2984/2013/0507>.
- ANTONIASSI, J. L. **Caracterização tecnológica de recursos minerais de Terras Raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil**. 2017. 207 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mineral, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- ARAÚJO, E. B. G.; SÁ, F. V. S.; OLIVEIRA, F. A.; SOUTO, L. S.; PAIVA, E. P.; SILVA, M. K. N., MESQUITA, E. F.; BRITO, M. E. B. Crescimento inicial e tolerância de cultivares de meloeiro a salinidade. **Revista Ambiente & Água**, 11, 463-471, 2016. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1726>.
- 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>.
- BECKER, G. F. **A reconnaissance of the goldfields of the Southern Appalachians**. Lansing: Universidade de Michigan; U.S. Government Printing Office, 1895. 85 p.
- BORAI, E.; EID, M.; ALY, H. Determination of REEs distribution in monazite and xenotime minerals by ion chromatography and ICP-AES. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, v. 372, n. 4, p. 537-541, 2002. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-001-1204-8>.
- BORCHARDT, G. Smectites. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. **Mineral in soil environment**. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.675-728.
- BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. New York: Livraria Freitas Bastos, 1989. 878 p.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, Viçosa, v.21, p.73-85, 1974.
- BRISSON, V. L.; ZHUANG, W. Q.; ALVAREZ-COHEN, L. Biorecovery of rare earth elements from monazite sand. **Biotechnology and bioengineering**, v. 113, p. 339-348, 2016. <https://doi.org/10.1002/bit.25823>.
- BROOKES, P. C.; POWLSON, D. S. Preventing phosphorus losses during perchloric acid digestion of sodium bicarbonate soil extracts. **Journal of the Science Food Agriculture**, v.32, p. 671-674, 1981. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740320707>.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. *In*: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. (Ed.). **Cristal structures of clay minerals and their X ray identification**. London: **Mineralogical Society**, 1980. Chap. 5, p. 305-360.

BUOL, S. W. Saprolite-regolith taxonomy: an approximation. *In*: Cremeens DL, Brown RB, Huddleston JH (eds), **Whole regolith pedology**. SSSA Special Publication 34. Madison: Soil Science Society of America, 1994. P. 119–132.

CAO, X.; CHEN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 655-661, ago. 2001. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00492-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00492-6).

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**, v. 35, p. 445-462, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0116-4>.

CARVALHO, R. R. **Estudos geoquímicos, sedimentológicos e estratigráficos dos sedimentos ocorrentes nos municípios de Lagoa do Carro e Carpina, Estado de Pernambuco**. 2019. 161 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geociências, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

CHAMLEY, H. **Clay sedimentology**. Germany: Springer. 1989.

CHANG, S. C.; JACKSON, M. L. Fractionation of soil phosphorus. **Soil Science**, v. 84, p.133-144, 1957.

CLAVIER, N.; PODOR, R.; DACHEUX, N. Crystal chemistry of the monazite structure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 6, p. 941-976, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.019>.

CORBETT, M. K.; EKSTEEN, J. J.; NIU, X. Z.; CROUE, J. P.; WATKIN, E. L. Interactions of phosphate solubilising microorganisms with natural rare-earth phosphate minerals: a study utilizing Western Australian monazite. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 40, p. 929-942, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1757-3>.

DANTOSVA, K. M.; HAYES, C.; PENNINGTON, J. C.; PORTER, B. Sorption of high explosives to water dispersible clay: influence of organic carbon aluminosilicate clay, and extractable iron. **Journal of environmental quality**, v. 38, p 1458-1465, 2009. <https://doi.org/10.2134/jeq2008.0183>.

DICK, W. A.; TABATABAI, M. A. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. **Journal of Environmental Quality**, v. 6, p. 82-85, 1977. <https://doi.org/10.2134/jeq1977.00472425000600010018x>.

DIXON, J. B. Kaolin and Serpentine Group Minerals. *In*: DIXON, J. B; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. 2. eds. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p. 439-525.

- DUIKER, S. W., RHOTON, F. E., TORRENT, J., SMECK, N. E., AND LAL, R. Iron(hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation. **Soil Science Society of America Journal**, vol. 67, p. 606–61, 2003. <https://doi:10.2136/sssaj2003.6060>.
- EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 4. ed. Brasília: Embrapa, 2018. 353 p.
- ERNANI, P.R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes**. Lages, O autor, 2008. 230p.
- 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).
- FEITOSA, A., FECHINE, J. A. L., FERREIRA, C. W. S., & DE ARAÚJO, M. DO S. B. Modelagem dinâmica de escoamento superficial influenciando a susceptibilidade à erosão dos solos num município do semiárido de Pernambuco. **Revista Brasileira De Geomorfologia**, vol. 11. 2010. <https://doi.org/10.20502/rbg.v11i2.154>.
- FEITOSA, M. M. **Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha**. (Dissertação de Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 115 p., 2019.
- GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. D. S.; BRUNETTO, G. Fósforo da biomassa microbiana e atividade de fosfatases ácidas durante a diminuição do fósforo disponível no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, p. 1085-1091, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2008000800019>.
- GATIBONI, L. C. **Disponibilidade de formas de fósforo do solo às plantas**. (Tese de Doutorado). Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 245 p., 2003.
- GENEYTON, A.; FILIPPOV, L. O.; HEINIG, T.; BUARON, N.; MENAD, N. E. Towards the efficient flotation of monazite from silicate-rich tailings with fatty acids collectors using a lanthanum salt as a selective phosphate activator. **Minerals Engineering**, v. 160, p. 106704, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106704>.
- GHEYI, H. R.; MEDEIROS, J. F. Prevenção, manejo e recuperação de solos salino e sódico. *In*: CONGRESSO NACIONAL DE IRRIGAÇÃO E DRENAGEM, 9; Natal, 1991.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. New York: Pergamon Press, 1997.
- GUERRA, A.J.T. **Geomorfologia e Meio Ambiente**. 3.ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 2000.
- 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>.

HEUSER, J. M.; NEUMEIER, S.; PETERS, L.; SCHLENZ, H.; BOSBACH, D.; DEISSMANN, G. Structural characterisation of metastable Tb- and Dy-monazites. **Journal Of Solid State Chemistry**, v. 273, p. 45-52, maio 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2019.02.028>.

HU, X.; WANG, X. R.; WANG, C. Bioaccumulation of lanthanum and its effect on growth of maize seedlings in a red loamy soil. **Pedosphere**, vol. 16, p. 799–805, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(06\)60116-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(06)60116-1).

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, dez. 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832003000600018>.

JACKSON, M. L. **Soil Chemical analysis: advanced course**. 2nd. Madison University of Wisconsin, 1975. 895 p.

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

JENKINS, D. G.; QUINTANA-ASCENCIO, P. F. A solution to minimum sample size for regressions. **PloS one**, v. 15, n. 2, p. e0229345, 2020. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229345>.

KAMPF, N.; CURI, N. Formação e Evolução do Solo: Pedogênese. In: KER, J. C.; Curi, N.; Schaefer, C.E.G.R. & Vidal-Torrado, P. (Eds.). **Pedologia; Fundamentos**. Viçosa, MG, SBCS, 2009.343p.

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

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

KUMAR, A.; KUMAR, A.; PATEL, H. Role of microbes in phosphorus availability and acquisition by plants. **International journal of current microbiology and applied Sciences**, v. 7, p. 1344-1347, 2018. <https://doi.org/10.20546/ijemas.2018.705.161>.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, p. 1-12, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>.

LEINZ, V.; CAMPOS, J. E. S. **Guia para determinação de minerais**. 8. ed. São Paulo: Nacional, 1979. 149 p.

LI, X., H., Z.; YANG, D.; CHEN, Y. REE geochemistry of Xiashu Loess in Zhenjiang, Jiangsu Province. **Acta Pedologia Sinica**, vol. 43, p. 1–7, 2006.

LIBARDI, PAULO LEONEL. **Dinâmica da água no solo**. São Paulo: EDUSP. 2005

- LIU, Y.; COMODI, P. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. **Mineralogical Magazine**, v. 57, n. 389, p. 709-719, 1993.
<http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1993.057.389.15>.
- LONG, K. R.; GOSEN, B. S. V.; FOLEY, N. K.; CORDIER, D. The principal rare earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective. *In: Non-renewable resource issues*. Springer, Dordrecht, 2012. p. 131-155.
https://doi.org/10.1007/978-90-481-8679-2_7.
- LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, L. C. Terras raras: do monopólio da produção primária ao oligopólio tecnológico. *In: Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 216p. p.5-62.
- MAHANEY, W. **Atlas of sand grain surface textures and applications**. New York: Oxford University Press, 2002. 256 p.
- MAHOWALD, N.; JICKELLS, T. D.; BAKER, A. R.; ARTAXO, P.; BENITEZ-NELSON, C. R.; BERGAMETTI, G.; BOND, T. C.; CHEN, Y.; DAVID D. COHEN, D. D.; KUBILAY, B. H. N.; LOSNO, R.; LUO, C.; MAENHAUT, W.; MCGEE, K. A.; OKIN, G. S.; SIEFERT, R. L.; TSUKUDA, S. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 22, n. 4, 2008. <https://doi.org/10.1029/2008GB003240>.
- MARQUES, F. A.; RIBEIRO, M. R.; BITTAR, S. M. B.; LIMA NETO, J. A.; LIMA, J. F. W. F. Caracterização e classificação de Cambissolos do arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1023-1034, 2007.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832007000500019>.
- MCKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal Of Soil Science**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966. <http://dx.doi.org/10.4141/cjss66-003>.
- MCLENNAN, S.M.; TAYLOR, S.R.; HEMMING, S.R. Composition, differentiation, and evolution of continental crust: constraints from sedimentary rocks and heat flow. *In: BROWN M. RUSHMER T. (Eds.). Evolution and differentiation of the continental crust*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2006. pp. 92–134.
- MCVAY, K. A.; RADCLIFFE, D. E.; WEST, L. T.; CABRERA, M. L. Anion exchange in sapolite. **Vadose Zone Journal**, v. 3, p. 668-675, 2004. <https://doi.org/10.2113/3.2.668>.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite–citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays And Clay Minerals**, p. 317-327, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-009235-5.50026-7>.
- MEKARU, T.; UEHARA, G. Anion Adsorption in Ferruginous Tropical Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 36, n. 2, p. 296-300, mar. 1972.
<http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600020027x>.
- MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in Germain soils – A review. **Chemosphere**, v. 205, p. 514-223, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.059>.

MIRANDA, D. A.; CHAVES, A. O. 2016. Idade U-Th-Pb da Monazita e Coroas de Reação Fosfato-Silicato de um Metacharnóenderbito Neoarqueano do sul do Cráton São Francisco (MG). **Geonomos**, v. 24, p. 1-10, 2016.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **X-ray diffraction and identifications and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 400 p.

MURPHY, J.; RILLEY, J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytic Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

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.

NIE, Y.; LIU, X.; EMSLIE, S. D. Distribution and sources of rare earth elements in ornithogenic sediments from the Ross Sea region, Antarctica. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 114, p. 247-260, 2014.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J.; NUNES, F. N. Fósforo. *In*: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.471-537, 2007.

O'BRIEN, E. L.; BUOL, S. W. Physical transformations in a vertical soil-saprolite Sequence. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48, p. 354-357, 1984.
<http://doi.org/10.2136/sssaj1984.03615995004800020026x>.

OLIVEIRA, L. B. D.; FONTES, M. P. F.; RIBEIRO, M. R.; KER, J. C. Morfologia e classificação de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido Brasileiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.33, p. 1333-1345, 2009.
<https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000500026>.

OLIVEIRA, L.B. **Mineralogia, micromorfologia, gênese e classificação de Luvisolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamórficas no semiárido do Nordeste Brasileiro**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2007. 169p. (Tese de Doutorado).

PAES, J. L. DE A.; RUIZ, H. A.; FERNANDES, R. B. A.; FREIRE, M. B. G. DOS S.; BARROS, M. DE F. C.; ROCHA, G. C. Hydraulic conductivity in response to exchangeable sodium percentage and solution salt concentration. **Revista Ceres**, vol. 61, p. 715–722, 2014.
<https://doi.org/10.1590/0034-737X201461050015>.

PARAHYBA, R.B.V.; SANTOS, M.C. & ROLIM NETO, F.C. Evolução quantitativa de Planossolos do Agreste do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 33, p. 991-999, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832009000400023>.

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>.

- PEDRON, F. A.; FINK, J. R.; RODRIGUES, M. F.; AZEVEDO, A. C. Hydraulic conductivity and water retention in leptosols-regosols and saprolite derived from sandstone, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4. 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000400018>.
- PENN, C. J.; CAMBERATO, J. J. A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. **Agriculture**, v. 9, p. 120, 2019. <https://doi.org/10.3390/agriculture9060120>.
- 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, R. A.; SOUTHARD, R. J. Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma**, v. 154, n. 3-4, p. 473-485, jan. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.019>.
- REICHARDT, K.; TIMM, L. C. **Solo, planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações**. Barueri: Manole, 2004.
- REICHERT, J.M.; REINERT, D.J. & BRAIDA, J.A. **Qualidade dos solos e sustentabilidade de sistemas agrícolas**. Ciência e Ambiente, vol. 27, p. 29-48, 2003.
- RIBEIRO, M. R. Origem e classificação dos solos afetados por sais. *In*: GHEYI, H. R.; DIAS, N. S.; LACERDA, C. F. (Eds.). **Manejo da Salinidade na Agricultura: Estudos Básicos e Aplicados**. Fortaleza: INCTSal, 2010. p.11-19.
- RICE, H. B.; KAMPRATH, E. J. Availability of Exchangeable and Nonexchangeable Mg in Sandy Coastal Plain Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 32, n. 3, p. 386-388, maio 1968. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1968.03615995003200030034x>.
- SALAZAR, Carlos Reeder Valdivieso. **Solos salinos: diagnóstico e recuperação**. Petrolina: Embrapa, 1983. 22 p.
- RUSHMER, T. (Ed.). **Evolution and differentiation of the continental crust**. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. p. 92-134.
- SANTOS, D. R. D.; GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J. Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural**, v. 38, p. 576-586, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782008000200049>.
- SANTOS, J. C. B. **Saprolitologia aplicada à genese e às implicações ambientais de regolitos do Estado de Pernambuco** (Tese de doutorado). Piracicaba, Universidade de São Paulo, 318 p., 2015.
- 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 JUNIOR, V. S.; OLIVEIRA, C. S.; JULLERET, J.; CORRÊA, M. M.; AZEVEDO, A. C. Porosity and genesis of clay in gneiss saprolites: The relevance of saprolithology to whole regolith pedology. **Geoderma**, v. 319, p. 1-13, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.031>.

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>.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C.; ANJOS, L. H.C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5. ed. Viçosa: SBCS; SNLCS, 2015. 100 p.

SHIN, D.; KIM, J.; KIM, B. S.; JEONG, J.; LEE, J. C. Use of phosphate solubilizing bacteria to leach rare earth elements from monazite-bearing ore. **Minerals**, v. 5, p. 189-202, 2015. <https://doi.org/10.3390/min5020189>.

SILVA, A. H. N. **Mineralogia de Luvisolos formados de anfíbólio, na região semiárida do Brasil**. (Dissertação de Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Departamento de solos, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 81 p., 2022.

SILVA, L. S.; MARQUES JÚNIOR, J.; BARRÓN, V.; GOMES, R. P.; TEIXEIRA, D. B.; SIQUEIRA, D. S.; VASCONCELOS, V. Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena**, v. 185, p. 104-258, fev. 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2019.104258>.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA, Y. J. A. B.; SANTOS, C. A.; 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>.

SOUZA JÚNIOR, R. F.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, H. C.; FREIRE, F. J.; ARRUDA, J. A. Frações de fósforo inorgânico do solo e suas correlações com o fósforo quantificado por extratores e pelo milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.36, p. 159-169, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000100017>.

SOUZA, A. C. S. de; LIMA, L. R. P. de A. Tratamento térmico para desfosfatização de monazita e recuperação dos elementos das terras raras. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 19, p. 0-0, 2022. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20222637>.

SOUZA, R. V. C. C.; RIBEIRO, M. R.; SOUZA JUNIOR, V. S.; CORRÊA, M. M.; ALMEIDA, M. C.; CAMPOS, M. C. C.; RIBEIRO FILHO, M. R.; SCHULZE, S. M. B. B. Caracterização de solos em uma topoclimossequência no maciço de triunfo - sertão de pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 4, p. 1259-1270, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-06832010000400024>.

SPOHN, M.; ZEIBIG, I.; BRUCKER, E.; WIDDIG, M.; LACHER, U.; ABURTO, F. Phosphorus solubilization in the rhizosphere in two saprolites with contrasting phosphorus fractions. **Geoderma**, v. 366, p. 114245, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114245>.

STOLT, M. H.; BAKER, J. C.; SIMPSON, T. W. Characterization and Genesis of Saprolite Derived from Gneissic Rocks of Virginia. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 56, n. 2, p. 531-539, 1992. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600020030x>.

SUN, S.S.; HANSON, G.N. Origin of Ross Island basanitoids and limitations upon the heterogeneity of sources for alkali basalts and nephelinites. **Contrib. Mineral. Petrol.**, vol. 52, p. 77-106, 1975. <https://doi.org/10.1007/BF00395006>.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. Ed. Brasília: Embrapa, 2017. 574 p.

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.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Methods of chemical analysis for water and wastes**. Cincinnati, 1971.

VIEIRA, C. M. F.; HENRIQUES, D. N.; PEITER, C. C.; CARVALHO, E. A.; MONTEIRO, S. N. Utilização de gnaiss fino em massa cerâmica para telhas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 11, n. 3, p. 211-216, set. 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-70762006000300007>.

VIEIRA, E.V.; LINS, F. F. **Concentração de Minérios de Terras Raras: uma revisão**. Série: Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 57 p.

WANG, Q.; HUANG, B.; GUAN, Z.; YANG, L.; LI, B. Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS detection. **Fresenius' Journal Of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 8, p. 1041-1047, 1 ago. 2001. <http://dx.doi.org/10.1007/s002160100775>.

ZHU, X. K.; O'NIONS, R. K. Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 137, n. 4, p. 351-363, 1999. <https://doi.org/10.1007/s004100050555>.