

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

MARINA MONTEIRO FEITOSA

**GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PERFIS DE
SOLO DO ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA**

**RECIFE
2019**

Marina Monteiro Feitosa

Engenheira Agrônoma

Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha

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. Clístenes Williams Araújo do Nascimento.

Coorientadores: Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi

Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.

**Recife
2019**

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 à fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Central, Recife-PE, Brasil

F311g Feitosa, Marina Monteiro.
 Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo do Arquipélago de
Fernando de Noronha / Marina Monteiro Feitosa. – Recife, 2019.
 115 f.: il.

 Orientador(a): Clístenes Williams Araújo do Nascimento.
 Coorientador(a): Caroline Miranda Biondi, Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.
 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa
de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2019.
 Inclui referências.

 1. Elementos traços 2. Pedogênese 3. Poluição do solo I. Ilhas do Oceano
Atlântico II. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, orient. II. Biondi, Caroline
Miranda, coorient. III. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. IV. Título

CDD 631.4

MARINA MONTEIRO FEITOSA

Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha

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 19 de fevereiro de 2019

Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Orientador
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Dra. Josângela do Carmo Trezena de Araújo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior
Universidade Federal Rural de Pernambuco

*À Deus por iluminar meu caminho e dar-me forças para seguir em frente.
À minha mãe e irmã por todo apoio, amor e carinho mesmo com a distância.
E a todos os meus amigos por sempre acreditarem em mim.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus por sempre me guiar e colocar no meu caminho pessoas maravilhosas.

Ao grande amor da minha vida, minha mãe, Norma Suely de Freitas Monteiro, por todo o amor e apoio. Exemplo de mulher forte, determinada, batalhadora, honesta e incrivelmente linda. Agradeço por tudo!

À minha irmã, Milena Monteiro Feitosa, por ter sempre acreditado no meu potencial e sempre apoiar meus sonhos.

À toda família Monteiro por ter sempre me incentivado a estudar e a correr atrás dos meus sonhos, principalmente, meu avô Valmir Monteiro Barbosa, que é exemplo de honestidade, determinação e disciplina.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pela orientação, apoio, confiança e ensinamentos. Sou muito grata por tudo que o senhor fez na minha vida. Tenho muito orgulho de fazer parte do grupo de pesquisa em Química Ambiental.

Ao meu coorientador e amigo, Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, pela coorientação, disponibilidade, incentivo, apoio e ensinamentos de vida e profissional. Obrigada pela amizade e por todo carinho. Você é uma pessoa iluminada.

À minha coorientadora, Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi, pela coorientação, apoio, ensinamentos e amizade.

Ao meu professor e membro da banca, Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior, por todo o apoio, disponibilidade e ensinamentos.

À PNPd e membro da banca, Dra. Josângela do Carmo Trezena de Araújo, por todo o apoio, incentivo, amizade e ensinamentos.

A todos os professores da área de Solos do Departamento de Agronomia da UFRPE, pelos ensinamentos e amizade.

À funcionária da secretaria Maria do Socorro de Santana por todo o carinho e dedicação.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco, por possibilitar a realização do meu aperfeiçoamento, experiências e acolhimento.

A FACEPE pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus amigos do laboratório de Química Ambiental da UFRPE, prof. Clístenes e profa. Carol, Ygor, Simone, Jô, Adriana, Bruno, Paula, Will, Kath, Luiz, Venâncio, Paula Carol, Greici, Arthur, Djennyfer, Ray, Aline, Frank, Diogo, Rafa e Taci, por todo o apoio e por todos os momentos de alegria.

Aos meus amigos que moraram comigo em Recife, Layane Silva, Érica Calvet, Tamara Carvalho, Francisco Ítalo, Antônio Paz e ao nosso fiel cachorro Leão, por todo o amor, confiança e ajuda emocional.

Aos meus amigos de infância, Kamile Girão, Otânia Freire, Carolina Alencar, Allison Macambira, Flávison Almada, Flaviano Almada e Ivo Ricardo, por todo o amor, carinho e incentivo.

Aos meus amigos da UFC, Ageu, Caio, Fátima, Maíra, Marcelo, Rafaela, Raiza, Érica, Mário, Marrom, Danyelle, Lidiane, Jharine, Carol, David, Mariana, Mayara, Higor, Valéria e Paulo, por estarem do meu lado em todos os momentos e me darem forças pra seguir.

Ao Marllon Martins, pelo amor, compreensão e paciência.

Aos meus amigos da UFRPE, da graduação e da pós-graduação, Marllon Martins, Fernanda Santos, Djennyfer Ferreira, Franklone Lima, Bruno Souza, James Andrade, Jessyca Gomes, Joais Silva, Layane Silva, Francisco Ítalo e a todos que fizeram parte do meu crescimento pessoal e profissional durante o mestrado, pelos diversos momentos de descontração, companheirismo e amizade.

*“Quando te sentires perdida
fecha os olhos e sorri.
Não tenhas medo da Vida
que a Vida vive por si.
Tu és como a doce brisa, a verde seara e o solo fecundo
que sabem tudo desde o princípio do mundo.
Tu és como a água clara, a fofoa nuvem e o sol agudo.
A tua inocência sabe tudo.”*

*Poema Rosa Branca ao peito
(Antônio Gedeão, Portugal, 1906-1997)*

Geoquímica de elementos terras raras em perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha

RESUMO

As Ilhas Oceânicas Vulcânicas do Atlântico Sul apresentam uma particularidade pedogenética devido a sua ampla variedade de materiais de origem e seu isolamento geográfico. Diversos estudos têm sido realizados no arquipélago de Fernando de Noronha, porém pouco se conhece sobre os teores naturais de elementos terras raras (ETRs). Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da mineralogia e geoquímica de diferentes rochas vulcânicas de Fernando de Noronha sobre os teores naturais, mobilidade e fracionamento de ETRs em nove perfis de solos da ilha principal homônima e da ilha Rata. A composição mineralógica das rochas foi feita pela análise de lâminas petrográficas e analisadas qualitativa e semiquantificativamente por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS). As amostras de rochas e solos foram submetidas à digestão total e os ETRs foram determinados por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) e normalizados em relação à rocha de origem de cada perfil. Os elementos maiores das amostras foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (FRX); estas concentrações serviram de base para o cálculo dos índices de intemperismo, de alteração químico (CIA) e máfico (MIA). O enriquecimento ou depleção de ETRs nos perfis de solo foram analisados a partir do fracionamento entre ETRLs e ETRPs e anomalias de Ce e Eu foram calculadas. Os cálculos dos fatores de enriquecimento (FE) e dos balanços geoquímicos de massa dos ETRs e elementos maiores foram realizados para se observar assinaturas geoquímicas. Os resultados mostraram que as rochas ultrabásicas originaram solos com maiores concentrações de ETRs, devido à sua riqueza em minerais máficos e acessórios. Monazita e clinopiroxênio são as principais fontes de ETRs em amostras de rocha. A concentração de ETRs nas rochas e nos perfis de solo decresceu na seguinte ordem: basanitos/ankaratritos > ankaratritos > fonolitos > sedimentos marinhos. Apesar do forte intemperismo químico, solos desenvolvidos de distintas litologias do arquipélago de Fernando de Noronha apresentaram diferentes assinaturas geoquímicas de ETRs. A relação $\Sigma\text{ETRL} / \Sigma\text{ETRP}$ mostraram que os processos de intemperismo tiveram um impacto significativo no fracionamento de ETR nos perfis de solo. Em geral, desenvolveu-se solos tipicamente caulíníticos. Assim, o maior fracionamento de ETRL / ETRP foi principalmente associado à abundância de caulinitas, que preferencialmente adsorvem ETRLs. Em geral, houve um leve enriquecimento de ETRLs em detrimento dos ETRPs e uma anomalia negativa de Ce e positiva de Eu. As concentrações de Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 e ETRs mais altas foram encontrados em solos desenvolvidos a partir de rochas ultrabásicas do que intermediárias e sedimentares. As diferenças na composição de minerais primários entre rochas ultrabásicas e intermediárias, bem como o grau de intemperismo resultou em mobilização diferente de ETRs durante intemperismo. Assim, a composição mineralógica do material de origem é fator para o entendimento da mobilidade do ETR durante o intemperismo.

Palavras-chave: Elementos traços, Pedogênese, Ilhas oceânicas. Poluição do solo.

Geochemistry of rare earth elements in soil profiles of the Fernando de Noronha Archipelago

ABSTRACT

The South Atlantic Oceanic Volcanic Islands present a pedogenetic singularity due to their wide variety of soil parent materials and their geographic isolation. Several studies have been carried out in the Fernando de Noronha archipelago, but little is known about the natural contents of rare earth elements (REEs). In this way, this work has as objective to evaluate the influence of mineralogy and geochemistry of different volcanic rocks of Fernando de Noronha on the natural contents, mobility and fractionation of REEs in nine soil profiles of the homonymous main island and Rata island. The mineralogical composition of the rocks was made by the analysis of petrographic slides and analyzed qualitatively and semiquantitatively by scanning electron microscope (SEM) and X-ray dispersive energy (EDS) spectrometer. The samples of rocks and soils were subjected to total digestion for metals and the REEs were determined by optical emission (ICP-OES) and normalized with respect to the rock of origin of each profile. The major elements of the samples were determined by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry (XFR), these concentrations were used as the basis for the calculation of the indexes of weathering, chemical alteration (CIA) and mafic index (MIA). The enrichment or depletion of REEs and major elements in the soil profiles were analyzed from the fractionation between light and heavy REEs. Additionally, Ce and Eu anomalies were calculated. In addition to the calculations of the enrichment factors (EF) and mass geochemical balances of the REEs and larger elements to observe geochemical signatures. The results showed that ultrabasic rocks originated soils with higher concentrations of REEs due to their richness in mafic minerals and accessories. Monazite and clinopyroxene are the main sources of REEs in rock samples. The concentration of REEs in rocks and soil profiles decreased in the following order: basanites / ankaratritos > ankaratritos > phonoliths > marine sediments. Despite the strong chemical weathering, soils developed from different lithologies of the Fernando de Noronha archipelago presented different geochemical signatures of REEs. The relationship $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$ showed that the processes of weathering had a significant impact on the fractionation of REE in the soil profiles. In general, typically kaolinite soils have been developed. Thus, the greater fractionation of LREE / HREE was mainly associated to the abundance of kaolinites, which preferentially adsorb LREEs. In general, there was a slight enrichment of LREEs to the detriment of HREEs and a negative anomaly of Ce and Eu positive. Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 and higher REE concentrations were found in soils developed from ultrabasic rocks and intermediate and sedimentary rocks. Differences in the composition of primary minerals between ultrabasic and intermediate rocks, as well as the degree of weathering resulted in different mobilization of REEs during weathering. Thus, the mineralogical composition of the source material is a factor for understanding the mobility of the REE during weathering.

Keywords: Trace elements, Pedogenesis, Oceanic islands. Soil pollution.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Mapa geológico do Arquipélago de Fernando de Noronha e os pontos de amostragem dos perfis de solo (ALMEIDA, 1955).....37
- Figura 2.** Características petrográficas selecionadas de uma nefelina basanita do perfil 1 e 5 (CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico e CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico). Aspectos gerais (a). Clinopiroxênio e Nefelina (b). Carbonato (c). Olivina (d). Apatita (e).....50
- Figura 3.** Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 3 (CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico). Aspectos gerais (a). Fenocristais de sanidina (b). Noseana (c). Aegirina-augita (d). Titanita (e).....51
- Figura 4.** Características petrográficas selecionadas de um ankaratrito do perfil 6 (CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico). Aspectos gerais (a). Plagioclásio e minerais opacos (b). Olivina (c). Augita (d)53
- Figura 5.** Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 4 e 9 (VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico e VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico, respectivamente). Aspectos gerais (a). Minerais de clinoproxênio (b). Sanadina (c). Nefelina e piroxênio com pleocroísmo laranja a verde (d).....54
- Figura 6.** Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 7 e 8 (CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico e CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico, respectivamente). Aspectos gerais (a). Minerais de sodalita (b). Sanidina (c). Nefelina (d). Aegirina-augita com cristal no centro (e).....55
- Figura 7.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais nas rochas ultrabásicas (perfis 1 e 5 originada de basanita/ankaratrito (a) e perfil 6 de ankaratrito (b)) e rochas intermediárias (perfil 3 (c), perfis 4 e 9 (d) e perfis 7 e 8 (e) originados de fonolitos) e sua respectiva composição elementar por espectro de dispersão de raios X (EDS). (a) Composição química do apatita (Espectro 97: Si - 32 %, Ca - 21 %, Al - 18 %, Mg - 8 %, Na - 7 %, K - 6 %, Fe - 5 %, P - 2 %, Ti - 1 %), clinopiroxênio (Espectro 100: Fe - 82 %, Mn - 14 %, Cr - 2 %, Si -1 %, Al - 0,6 %, Ca - 0,4 %); (b) Composição química do clinopiroxênio (Espectro 131: Fe - 70 %, Ti - 18 %, Mg - 7 %, Al - 2 %, Ca - 2 %, Mn - 0,9 %, Si - 0,7 %), olivina (Espectro 132: Mg - 36 %, Fe - 31 %, Si - 31 %, Ca - 0,7 %, Mn - 0,7 %) e plagioclásio (Espectro 133: Si - 43 %, Fe - 26 %, Ca - 22 %, Ti - 5 %, K - 4 %); (c) Composição química do aegirina-augita (Espectro 113: Si - 34 %, Ca - 23 %, Fe - 19 %, Al -

9 %, Na – 6 %, K - 4 %, Ti - 4 %, Mn – 1 %), sanidina (Espectro 111: Si – 42 %, Al – 30 %, Na – 19 %, K – 7 %, Fe - 1,4 %), clinopiroxênio (Espectro 110: Ca – 35 %, Fe – 31 %, Si – 23 %, Ti – 8 %, Mn – 2 %, Al - 1,2 %); (d) Composição química da nefelina (Espectro 78: O – 53 %, Si -18 %, Al – 14 %, Na – 12 %, K – 3 %, Fe - 0,8 %) e caulinita (Espectro 79: Si – 64 %, Al – 36 %) e (e) Composição química da nefelina (Espectro 381: Si -52 %, Al – 25 %, Na – 14 %, K – 8 %, Fe - 0,7 %), feldspato (Espectro 380: Si – 39 %, Ca – 23 %, Na – 10 %, Al – 10 %, Ti – 5 %, Ce – 4,4 %, La – 3,6 %, Nb – 3,2 %, K – 0,5 %) e clinopiroxênio (Espectro 130, Si – 34 %, Al – 24 %, Ce – 9 %, La – 8,5 %, Fe – 7 %, P – 6,6 %, K – 4 %, Na – 3 %, Cl – 1,6 %, Ca – 1 %)..... 60

Figura 8. Corte transversal de apatitas das rochas ultrabásicas usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 47 (monazita, La – 25 %; Ce – 24 %; Si – 15 %; P – 15 %; Al – 8 %; Na – 6 %; Th – 5 %; Ca – 3 %), Espectro 48 (monazita, La – 23 %; Ce – 20 %; Si – 18 %; P – 12 %; Al – 7 %; Ca – 7 %; Na – 6 %; Th – 3 %; K – 2 %; S – 2 %) e Espectro 61 (niobato de urânio, U – 35 %, Nb – 24, Ca – 17 %, Ti – 16 %, Si – 2 %, Al – 2 %, Na – 1 %, Fe – 1 %, Ta – 1 %, Mg – 0,5 %) . Mapa elementar semiquantitativo (b, c) de uma seção transversal de apatita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) ...66

Figura 9. Corte transversal do fonolito dos perfis 7 e 8 usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 141 (apatita, Si – 24 %; La – 21 %; Ce – 20 %; P – 13 %; Al – 9 %; K – 5 %; Nd – 3 %; Pr – 2 %; Ca – 1,6 %; Na – 1,3 %), Espectro 145 (clinopiroxênio, Al – 38 %, Si – 37 %, Ce – 9 %, La – 7 %, P – 5 %, Fe – 1,2 %, Cl – 0,6 %, K – 0,4 %), Espectro 380 (feldspato, Si – 39 %, Ca – 23 %, Na – 10 %, Al – 10 %, Ti – 5 %, Ce – 4,4 %, La – 3,6 %, Nb – 3,2 %, K – 0,5 %), Espectro 130 (clinopiroxênio, Si – 34 %, Al – 24 %, Ce – 9 %, La – 8,5 %, Fe – 7 %, P – 6,6 %, K – 4 %, Na – 3 %, Cl – 1,6 %, Ca – 1 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c, d, e) de uma seção transversal de clinopiroxênio na forma de aegirina-augita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)..... 69

Figura 10. Concentração de ETRL e ETRP em solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil 73

Figura 11. Corte transversal de clinopiroxênio na forma de aegirina-augita do perfil 3, derivado de fonolito, usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 309 (aegirina-augita, Si – 30 %; Zn – 16 %; Al – 15 %; Na – 11 %; S – 8 %; Ca – 5 %; Fe – 4 %; La – 3 %; Ce – 3 %; Ti – 2 %; K – 1 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c) de uma seção transversal de clinopiroxênio na forma

de aegirina-augita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)	74
Figura 12. Relação entre $\Sigma\text{ETRL} / \Sigma\text{ETRP}$ (mg kg^{-1}) e os índices de alteração químico (CIA) e máfico (MIA) em perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	77
Figura 13. Relação entre ΣETRL e ΣETRP (mg kg^{-1}) e os teores de Fe_2O_3 (%) em perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	78
Figura 14. Corte transversal do fonolito do perfil 4 e 9 usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 38 (La – 11 %; Ce – 8 %; P – 5 %; Si – 3 %; Al – 2 %; S – 1,6 %; Ca – 1,5 %; K – 0,6 %; Pr – 0,6 %; Nd – 0,6 %) e Espectro 39 (La – 11 %; Ce – 9 %; P – 5 %; Si – 2 %; S – 2 %; Ca – 2 %; Al – 1 %; Nd – 1 %; K – 0,4 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c, d, e) de uma seção transversal usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)	79
Figura 15. Concentração de ETRs em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha normalizado para a concentração de ETRs no material de origem de cada perfil. Linha vermelha: valores inferiores a "1" implicam esgotamento e maior que "1" enriquecimento em comparação com o material de origem.....	83
Figura 16. Fator de enriquecimento (FE) dos elementos maiores em relação aos solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	89
Figura 17. Fator de enriquecimento (FE) dos ETRs em relação aos solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil.....	92
Figura 18. Componentes de transporte de massa ($\tau_{j,w}$) em relação ao elemento imóvel titânio para os principais elementos maiores dos perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil.....	95
Figura 19. Componentes de transporte de massa ($\tau_{j,w}$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs dos perfis de solo do Arquipélago de Fenando de Noronha, Brasil.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perfis, classificação, coordenadas UTM e material de origem das amostras de solos coletadas no Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	39
Tabela 2. Caracterização física e química das amostras dos perfis de solos coletadas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	42
Tabela 3. Valores médios da composição mineralógica (%) das litologias estudadas no Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	49
Tabela 4. Concentração dos elementos maiores (%), perda ao fogo (PF %) e índices de intemperismo CIA e MIA (%) em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	56
Tabela 5. Correlação dos ETRs com as principais propriedades do solo e com os elementos maiores nos solos de diferentes materiais de origem do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil.....	62
Tabela 6. Soma de ETRLs, ETRPs, ETRs, e relação ETRL/ETRP (mg kg^{-1}) em diferentes materiais de origem do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	64
Tabela 7. Concentrações de ETRs (mg kg^{-1}) em diferentes materiais de origem do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil	65
Tabela 8. Soma de ETR, ETRL, ETRP e relação ETRL/ETRP (mg kg^{-1}) em perfis de solo desenvolvidos de diferentes litologias do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil.....	68
Tabela 9. Fracionamento e anomalias de ETR com dados normalizados pelo material de origem em solos de uma litossequência do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil.....	85

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
1.2. Hipóteses.....	24
1.2. Objetivo geral	24
1.3. Objetivos específicos	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. Caracterização do meio físico do Arquipélago de Fernando de Noronha	24
2.2. Elementos Terras Raras (ETRs) e sua importância econômica e ambiental	27
2.3. Geoquímica de ETRs em solos.....	30
2.4. Influência da litologia na dinâmica de ETRs em solos.....	33
2.5. Influência das propriedades do solo na distribuição e fracionamento de ETRs	35
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1. Área de estudo	37
3.2. Cenário geológico.....	38
3.3. Amostragem de solo e rocha	38
3.4. Métodos analíticos	40
3.4.1. Petrografia	40
3.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDS)	40
3.4.3. Caracterização física e química dos solos	40
3.4.4. Análise de ETRs	44
3.4.5. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX).....	45
3.5. Índice de Alteração Químico (CIA)	45
3.6. Índice de Alteração Máfico (MIA).....	46
3.7. Fator de Enriquecimento (FE)	46
3.8. Balanço Geoquímico de Massa	47
3.9. Análise estatística	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1. Mineralogia dos materiais de origem	48
4.2. Geoquímica dos elementos maiores em solos	55

4.3. Geoquímica de ETRs em materiais de origem	63
4.4. Geoquímica de ETRs em perfis de solo	67
4.5. Enriquecimento e depleção de ETR durante o intemperismo	80
4.6. Fator de Enriquecimento de elementos principais e ETRs em solos	86
4.7. Balanço geoquímico de massas de elementos principais e ETRs em solos	93
5. CONCLUSÕES	99
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

O arquipélago de Fernando de Noronha faz parte das Ilhas Oceânicas Vulcânicas do Atlântico Sul, sendo constituído por uma ilha principal homônima e por mais de 20 ilhotas ou rochedos, com área total de 26 km². O arquipélago possui uma diversidade de rochas vulcânicas, variando desde rochas ígneas de composição intermediária a ultrabásica até depósitos sedimentares. Geralmente, solos originados de rochas vulcânicas apresentam teores elevados de elementos potencialmente tóxicos, como metais pesados e elementos terras raras – ETRs. Portanto, estudar os teores naturais desses elementos nos solos do arquipélago e sua distribuição ao longo de perfis originados de diferentes materiais de origem pode fornecer informações importantes para o monitoramento ambiental.

Os ETRs compreendem um grupo de quinze elementos químicos, com características físicas e químicas semelhantes, pertencentes à série dos lantanídeos (grupo IIIB da tabela periódica, do lantânio ao lutécio). Eles podem ser divididos de acordo com seu número atômico e massa em ETR leves (lantânio ao európio) e pesados (gadolínio ao lutécio). Por serem elementos litófilos, podem ser encontrados em mais de 270 minerais, principalmente fosfatos, carbonatos, silicatos e óxidos de ferro e manganês. Assim, a denominação “rara”, devido a sua abundância em rochas, minerais e solos, não é sempre adequada.

Os ETRs são matérias-primas muito utilizadas na indústria tecnológica. Portanto, a demanda por ETRs tem crescido, e continuará crescendo nos próximos anos, o que acarreta maiores quantidades de resíduos contendo ETRs descartados e torna importante a discussão e preocupação com a persistência de ETRs no ambiente e com os riscos associados à toxicidade crônica. Sendo o solo o receptor final principal desses produtos, é necessário a realização de estudos sobre os teores naturais de ETRs para a criação de políticas públicas que visem à proteção da qualidade dos solos e avaliação de risco à saúde humana e dos ecossistemas.

Neste cenário, a integração de dados geológicos, mineralógicos e químicos visando compreender a dinâmica de ETRs em solos é fundamental para compreender os fatores que controlam a distribuição e mobilidade desses elementos em perfis de solos, bem como sua solubilidade e biodisponibilidade. Logo, a caracterização detalhada da mineralogia e geoquímica das rochas de Fernando de Noronha, e de seus respectivos solos, é fundamental para avaliar possíveis enriquecimentos ou depleções de ETRs em perfis de solos e para fundamentar a hipótese de que distintos ambientes geo-pedológicos da ilha proporcionam diferentes assinaturas geoquímicas de ETRs e variada dinamicidade desses elementos.

Desta forma, este trabalho tem como objetivos avaliar a influência da mineralogia e geoquímica de diferentes rochas vulcânicas de Fernando de Noronha sobre os teores naturais, a mobilidade e o fracionamento de ETRs em perfis de solos do arquipélago. Em uma perspectiva ambiental, o conhecimento dos teores de ETRs nesses solos contribuirá para dar suporte ao desenvolvimento de legislações específicas quanto aos limites de ETR em solos e para tomadas de decisão futuras relacionadas ao uso dos solos do arquipélago.

1.1. Hipótese

As assinaturas geoquímicas de ETRs em perfis de solos de Fernando de Noronha são dependentes das litologias, sendo essenciais para entender a dinâmica desses elementos em solos originados de rochas vulcânicas.

1.2. Objetivo geral

Avaliar como a mineralogia e a geoquímica de diferentes litologias do arquipélago de Fernando de Noronha atua sobre os teores naturais, mobilidade e fracionamento de elementos terras raras em perfis de solos visando entender a dinâmica desses elementos.

1.3. Objetivos específicos

Identificar as principais fontes mineralógicas de ETRs em solos originados de diferentes litologias do arquipélago;

Analisar o efeito da mineralogia das rochas na geoquímica de ETRs em perfis de solos derivados de distintas litologias do arquipélago;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Caracterização do meio físico do Arquipélago de Fernando de Noronha

O arquipélago de Fernando de Noronha faz parte das ilhas oceânicas do Brasil e está localizado entre as coordenadas 3°51'S e 32°25'W, no Atlântico Sul Equatorial (BATISTELLA, 1993). É constituído por uma ilha principal homônima, com 16,4 km², e mais 20 ilhotas ou rochedos, das quais a maior é a Ilha Rata com 6,8 km², localizada no extremo nordeste do arquipélago, situado a 360 km de Natal-RN e 545 km de Recife-PE, totalizando

uma área de 26 km² (IBGE, 2010). Atualmente, o arquipélago é Distrito Estadual de Pernambuco e possui uma população de 2.630 habitantes que tem como principal atividade econômica o turismo (IBGE, 2010).

Segundo a classificação de Köppen (1931), o arquipélago possui clima do tipo Aw', quente e úmido, caracterizado, principalmente, pela pequena variação da temperatura média anual e repartição uniforme da umidade relativa do ar durante o ano, marcado pelo domínio oceânico. As médias de precipitação são de 1.300 mm ano⁻¹, com temperatura média de 25 °C (TEIXEIRA et al., 2003; CASTRO, 2010). A média anual da evapotranspiração potencial alcança um valor de 1.942 mm (ROCHA, 1995). O arquipélago também tem constante atuação dos ventos alísios de sul e sudeste que provocam alterações na temperatura e na vegetação (BATISTELLA, 1993).

A vegetação do arquipélago é basicamente caducifólia, principalmente, devido ao seu isolamento geográfico e intensa atuação antrópica, com predomínio de vegetação sub-xerófila, semelhante às encontradas no Agreste Nordestino (ROCHA, 1995). O revestimento vegetal possui estruturas arbóreas na parte central da ilha principal, principalmente, nos planaltos, enquanto que no litoral encontra-se espécies arbustivas de pequeno porte, como gramíneas, devido à exposição de ventos (MARQUES, 2004).

O relevo é irregular e caracteriza-se por planaltos, morros, baixadas litorâneas e depósitos fluviais (MARQUES, 2004). Na parte central, encontra-se altitude de 30 a 45 m, marcada por uma superfície de erosão de tufos e brechas vulcânicas. A partir deles, surgem os morros de rochas fonolíticas, com o ponto mais alto da ilha localizado no Morro do Pico à 321 m de altitude. Além dos planaltos de 150 a 200 m de altitude, constituídos de rochas piroclásticas encobertas com derrames ankaratritos (ALMEIDA, 2002).

A formação morfológica do arquipélago deu-se a partir da movimentação da placa Sul-Americana e da atuação de 'hot spots' (CASTRO, 2010). O arquipélago está localizado no topo de vulcões extintos a 4.000 m de profundidade (ROCHA, 1995). Mesmo sendo um dos menores arquipélagos do Oceano Atlântico, Fernando de Noronha apresenta grande diversidade de rochas vulcânicas, variando de rochas ígneas de composição intermediária (fonolitos e traquitos) a ultrabásica (ankaratritos) e depósitos sedimentares (ALMEIDA, 1955; MARQUES et al., 2014).

Dois principais eventos vulcânicos, conhecidos como formações Remédios e Quixaba, deram origem as rochas do arquipélago, além dos recentes Depósitos Quaternários, de 12,5-8; 3-1,7 e 1,8-0,01 milhões de anos, respectivamente (ALMEIDA, 1955; ALMEIDA, 2006). A

Formação Remédios, representada por elevações na área central da ilha principal, é descrita contendo fonolitos, tefritos fonolíticos e traquitos, enquanto a Formação Quixaba, que está sobreposta a essas rochas, é representada por derrames ankaratritos, nefelinitos, nefelina basanitos e olivina nefelinitos (ULBRICH; MARQUES; LOPES, 2004; HOROTA; WILDNER, 2011). Os depósitos sedimentares quaternários representam aproximadamente 8 % da ilha, constituídos predominantemente por material bioclástico e fragmentos de rochas de origem calcária (CASTRO, 2010).

Na formação Remédios, os fonolitos são as rochas mais abundantes. Eles podem ser classificados de acordo com sua textura em: fonolitos porfiríticos, com teores variáveis de fenocristais de minerais máficos e félsicos e os afíricos, rochas maciças de granulação finíssima que se quebram com fraturas conchoidais (ALMEIDA, 1955, ULBRICH, 1993). Os de caráter porfirítico apresentam fenocristais idiomórficos imersos em matriz vítrea, onde estão localizados os cristalitos de piroxênio sódico aegirina, aegirina-augita, imersos em uma nuvem holocristalina de plagioclásio (ULBRICH; MARQUES; LOPES, 2004; HOROTA; WILDNER, 2011). Os tefritos fonolíticos e traquitos apresentam granulação mais grossa que os fonolitos, e apresentam fenocristais bem desenvolvidos de feldspato alcalino (sanidina) e nefelina, imersos em matriz de plagioclásio e/ou sanidina com textura lamprofírica (HOROTA; WILDNER, 2011).

Na formação Quixaba, os ankaratritos apresentam textura holocristalina porfirítica, sendo que os pequenos fenocristais de titano augita, perovskita e opacos estão imersos em matriz constituída de nefelina (HOROTA; WILDNER, 2011). Já os nefelinitos, nefelina basanitos e olivina nefelinitos são rochas de granulação grossa, com cristais de piroxênio de grão grosso em matriz composta por nefelina (HOROTA; WILDNER, 2011).

As ilhas do arquipélago são consideradas as mais alcalinas dentre todas as ilhas vulcânicas oceânicas, devido principalmente a predominância de rochas sódico-alcalinas e ausência de quartzo na sua composição (ALMEIDA, 2002; ULBRICH; MARQUES; LOPES, 2004). Com isso, devido à forte influência do relevo e da geologia na formação do arquipélago, os solos mais representativos e, conseqüentemente, os mais estudados são os de suas duas maiores ilhas, Fernando de Noronha e Rata (MARQUES, 2004; OLIVEIRA et al., 2009). Embora exista variações no material de origem do arquipélago, as classes de solos apresentam pouca diversificação.

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2018), os solos predominantes nestas ilhas são das ordens Neossolo, Cambissolo e Vertissolo, sendo este último inexistente na Ilha Rata (RIBEIRO et al., 2005). Por sua vez, os solos da Ilha

Rata são bastante distintos da ilha principal, devido à fosfatização que ocorreu pela interação entre os excrementos de aves (guanós) com rochas, sedimentos e solos preexistentes (OLIVEIRA et al., 2014), além da sua geologia, predominantemente constituída pela formação Quixaba, recoberta por depósitos sedimentares (ALMEIDA, 1955).

Os Neossolos do arquipélago apresentam grande diversidade pedológica. Na Ilha Fernando de Noronha é encontrado desde solos rasos e formado em áreas declivosas, como Neossolos Litólicos, originados de ankaratritos ou tufos e fonolitos, até solos profundos e formados de sedimentos arenosos de origem marinha, localizados em dunas e praias, como Neossolos Regolíticos (MARQUES et al., 2007b). Os que ocorrem na ilha Rata, predominantes nas partes mais baixas do relevo, são formados de grãos calcários de origem biogênica, proveniente de conchas de moluscos, crustáceos, corais e algas carbonáticas (OLIVEIRA et al., 2009).

Os Cambissolos da ilha principal são formados de rochas basálticas e fonolitos, os primeiros possuem elevada fertilidade natural, por causa dos elevados teores de fósforo, potássio, cálcio e magnésio e baixos teores de alumínio, e os fonolitos possuem, geralmente, poucas bases e altos teores de alumínio em profundidade (MARQUES et al., 2007a). Na Ilha Rata, em geral, os Cambissolos são formados de arenitos carbonáticos e sedimentos de derrames ankaratríticos (ALMEIDA, 1955; OLIVEIRA et al., 2014).

Os Vertissolos ocorrem em 10,6 % da ilha principal, principalmente, em áreas de baixada e imperfeitamente drenados, com alagamento temporário no período chuvoso (MARQUES et al., 2014). Em geral, são solos profundos com material de origem de rochas básicas, tufos vulcânicos e sedimentos aluviâres. Apresentam textura argilosa a muito argilosa, superfícies de fricção (slickensides) e o fendilhamento horizontal e vertical, quando secos, além de apresentar propensão natural à acumulação de sais (MARQUES et al., 2014).

2.2. Elementos Terras Raras (ETRs) e sua importância econômica e ambiental

Os ETRs compreendem um grupo de quinze elementos químicos, com características físicas e químicas semelhantes, pertencentes à série dos lantanídeos e seus raios iônicos diminuem com aumento do número atômico, de 103 a 86 picômetros (elementos com número atômico entre 57 a 71, do grupo IIIB da tabela periódica) (CHENG et al., 2012). Eles são encontrados na forma de cátions trivalentes, exceto para os elementos cério (Ce) e európio (Eu), que podem ocorrer nos estados tetravalentes ou divalentes, respectivamente (TYLER, 2004; MIAO et al., 2007).

Os ETRs podem ser divididos de acordo com seu raio iônico e massa atômica em dois grupos: leves (ETRL), compostos por lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu); e pesados (ETRP) por gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprosio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), sendo que o Pm não ocorre naturalmente (SADEGHI et al., 2013).

O termo “terra rara” surgiu devido esses elementos serem encontrados no ambiente na forma de óxidos, misturados e dispersos em minerais, e pela sua dificuldade de extração e separação dos minérios de ETRs, principalmente, por causa da similaridade de suas características físicas e químicas (TYLER, 2004). Assim, a denominação “rara” pode levar a interpretações equivocadas, visto que eles são amplamente distribuídos no ambiente (EL-RAMADY, 2010). O Ce, por exemplo, é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre (concentração média de 64 mg kg⁻¹), podendo chegar a valores próximos ou superiores aos do cobre e zinco; enquanto o Tm é o menos abundante, com concentração média de 0,28 mg kg⁻¹ (TAYLOR; McLENNAN, 1985; MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015).

Os ETRs têm grande importância na indústria eletroeletrônica, devido sua maciez, maleabilidade e capacidade de conduzir energia, que fazem deles matérias-primas muito utilizadas na fabricação de produtos de alta tecnologia agregada, como computadores, reatores nucleares, geradores de energia eólica e ímãs (LIM et al., 2013; WANG; LIANG, 2015). Outra importante aplicação de ETRs é no sistema de saúde, visto que Gd é usado em agentes de contraste para ressonância magnética e La é usado como aglutinante de fosfato durante a hemodiálise (KULAKSIZ; BAU, 2011). ETRs podem ser utilizados como elementos benéficos em fertilizantes agrícolas, como Ce e La (PANG; LI; PENG, 2002; RAMOS et al, 2016), apesar de poder causar efeitos tóxicos (HU et al, 2004; LI et al., 2013), e como traçadores em estudos pedogenéticos (LAVEUF; CORNU, 2009; ZHU et al., 2010).

Os teores naturais dos ETRs em solos dependem do material de origem, nível de intemperismo, processos pedogenéticos e biológicos, minerais de argila, textura e teor de matéria orgânica do solo (HU et al., 2006; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). ETRs são elementos litófilos, ou seja, apresentam alta afinidade com silicatos, por isso existem em grande parte da crosta terrestre (RAMOS et al., 2016). São encontrados em mais de 270 minerais (primários e secundários), principalmente associados a rochas ígneas alcalinas carbonáticas, argilas lateríticas e depósitos de areia contendo monazita-xenotima (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Nas áreas agrícolas, as principais entradas de ETRs em solos ocorre pela incorporação de fertilização fosfatada e corretivos de solo, mas os níveis de ETRs nos fertilizantes fosfatados

vão variar dependendo da matéria-prima utilizada na indústria e nos processos industriais relacionados à sua fabricação (SILVA et al., 2019). Adubos derivados de carbonatitos de origem ígnea possuem a maior concentração de ETRs, especialmente superfosfato simples, que é o fertilizante mais consumido no Brasil (SILVA et al., 2019). A apatita ($\text{Ca}_5[\text{F},\text{OH},\text{Cl}](\text{PO}_4)_3$), principal mineral explorado na produção desses fertilizantes, pode substituir, principalmente, o cálcio na sua estrutura por íons de ETRs trivalentes, principalmente ETRLs (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). No Brasil, a adição de ETRs pela aplicação contínua de altas doses de fertilizantes fosfatos e corretivos do solo podem representar um risco potencial para a agricultura e sustentabilidade ambiental, uma vez que 13 mil toneladas de ETRs são incorporadas anualmente aos solos (SILVA et al., 2019).

Nas últimas décadas, os fertilizantes de micronutrientes têm sido enriquecidos propositalmente com ETRs e são comumente aplicados na agricultura, principalmente na China, para aumentar a germinação das sementes, o crescimento das raízes, a síntese da clorofila, a resistência das plantas e a produtividade agrícola (BOYKO et al., 2011; XIANGSHENG et al., 2006; ZHUANG et al., 2017). No entanto, estudos têm mostrado o efeito deletério desses elementos nas plantas. Martinez et al. (2018) estudaram plantas de arroz em sistema hidropônico expostas a todos os ETRs, os resultados mostraram uma diminuição significativa na altura da planta e na biomassa das raízes após a adição de concentrações crescentes de ETRs, de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e 1 mg L^{-1} . Hu et al. (2002) também observaram que o acúmulo de ETRs nas raízes levou à inibição do alongamento da raiz primária e à diminuição da biomassa seca das plantas, bem como a uma diminuição acentuada no conteúdo de nutrientes minerais.

Relativamente poucos estudos abordam as funções dos ETRs nos organismos, especialmente seu papel em inúmeros processos bioquímicos (RIM et al., 2013; RAMOS et al., 2016; PAGANO et al., 2016). Mas sabe-se que eles não são elementos essenciais à vida, altos teores de ETRs podem ser prejudiciais ao ecossistema (BARRY; MEEHAN, 2000, EL-RAMADY, 2010), e a sua exposição ao longo do tempo pode ser prejudicial à saúde humana (GONZALEZ et al., 2014), comprometendo os sistemas respiratório (CENSI et al., 2011), nervoso (HE et al., 2008), digestivo, circulatório e imunológico (ZHANG et al., 2000), bem como afetando o QI de crianças (FAN et al., 2004).

Uma das principais preocupações ambientais em relação à extração de minérios de ETRs é a associação estrutural desses com elementos radioativos, como tório e urânio (ZHU; PRANOLO; CHENG, 2015). A mineração tem produzido uma grande quantidade de rejeito e

escória, pois geralmente ocorrem várias lavagens com solutos inorgânicos concentrados (ácido sulfúrico, clorídrico ou nítrico) para extração e separação desses elementos (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; ROYEN; FORTKAMP, 2016; BELOVA, 2017). A mina Bayan Obo, por exemplo, produz aproximadamente 8 milhões de toneladas de rejeitos por ano (WANG; LIANG, 2015). Com isso, algumas agências de proteção ambiental têm feito regulamentos rigorosos sobre mineração, processamento e eliminação de resíduos de ETRs, bem como fabricação de commodities contendo ETRs (EPA, 1997; EPA, 2011).

Dessa forma, é importante o estudo dos solos desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas de Fernando de Noronha, pois, conseqüentemente, eles exibem maior conteúdo de ETR (MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018). Como o solo é o principal destino para a maioria dos produtos e subprodutos contendo ETRs, é importante entender o comportamento químico desses elementos no ambiente natural. Embora existam vários estudos de determinação de ETRs no mundo (VÁZQUEZ-ORTEGA et al, 2015; PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2016; MAO et al., 2017; ALFARO et al., 2018), são necessários estudos adicionais sobre o comportamento de ETRs em diferentes ambientes pedológicos, a fim de quantificar o comportamento geoquímico desses elementos.

2.3. Geoquímica de ETRs em solos

A geoquímica estuda o comportamento dos elementos químicos na Terra, incluindo a crosta terrestre, a biosfera, a litosfera, a pedosfera, a hidrosfera e a atmosfera (MASON; MOORE, 1982). Dentre os principais objetivos destes estudos, destacam-se a quantificação da composição química do globo terrestre e a avaliação do fluxo de elementos durante os processos geológicos internos, como vulcanismo e terremotos, e externos, como intemperismo. Os elementos químicos podem ser classificados de acordo com a sua abundância na crosta terrestre, sendo divididos em elementos maiores, com concentrações superiores a 1,0 %; elementos menores, entre 1,0 e 0,1 %; e elementos traços, abaixo de 0,1 % (HANCOCK; SKINNER, 2000).

Nas últimas décadas, os elementos maiores têm sido os mais utilizados na interpretação de processos geoquímicos e pedogenéticos. Contudo, muitas vezes é difícil quantificar esses diferentes processos com apenas esses dados, pois elementos maiores são muito mobilizados no decorrer da evolução do solo (LAVEUF; CORNU, 2009). Neste contexto, devido ao seu fracionamento mínimo nos processos de intemperismo, de transporte e sedimentares (NESBITT, 1979; RAN; LIU, 1999; HUANG; GONG, 2001), os ETRs têm sido usados para

traçar processos diagenéticos (FRANCHI et al., 2016), geoquímicos (LEYBOURNE; JOHANNESSON, 2008), erosivos (LIU et al., 2016), pedogenéticos (LAVEUF; CORNU, 2009; SILVA et al., 2017a) e hidrológicos (ZHOU et al., 2012).

Na distribuição natural, os ETRs seguem a regra de Oddo-Harkins, na qual elementos com número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) tendem a ser mais abundantes que os ímpares (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu), apresentando um padrão zigue-zague no diagrama de abundância (HU et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2011). Assim, a normalização das concentrações elementares pelo uso de padrões reconhecidos elimina ou diminui essa inconstância, identifica anormalidades e determina o fracionamento entre esses elementos. Os padrões mais utilizados são os meteoritos condríticos (ANDERS; GREVESSE, 1989), crosta continental superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985) ou as concentrações de ETR no próprio material de origem em solos autóctones (SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2017). Então, a escolha da referência é crucial para a interpretação subsequente dos fracionamentos e anomalias. Normalmente, a referência escolhida é a interna (litologia) ao sistema de solo sob investigação, pois esta normalização evidencia fracionamentos de ETRs e anomalias durante a pedogênese (BONNOT-COURTOIS, 1981).

Os ETRs são um grupo geoquimicamente coerente, têm afinidade por oxigênio e formam preferencialmente ligações iônicas, podendo também formar ligações covalentes com os minerais, por isso apresentam comportamento similar no ambiente (TYLER, 2004; HU et al., 2006). São altamente eletropositivos e predominantemente trivalentes, com exceção do Ce^{4+} e do Eu^{2+} , que podem modificar sua configuração eletrônica em condições de oxirredução e do Pr e Tb são conhecidos por formar óxidos de valência mais elevada (HU et al., 2006). Os ETRs têm em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e ocupação variável do nível 4f, que pode ser expressa por: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (COTTON, 2006).

Os processos de intemperismo controlam a mobilização, redistribuição e fracionamento de ETRs no solo (TYLER, 2004). Durante o intemperismo, as principais rotas de migração de ETRs nos solos são absorção pelas plantas; erosão; lixiviação de complexos inorgânicos por percolação de água; complexação orgânica que pode resultar na mobilização ou imobilização dos ETR; eluviação-iluviação; remoção de ETR com água percolada atribuída a reações de precipitação e adsorção de ETR por colóides inorgânicos, como filossilicatos e óxidos (AIDE; AIDE, 2012).

A redistribuição de ETRs no solo é determinada pela estabilidade dos minerais, pelas propriedades dos diferentes elementos na solução e pelo grau de intemperismo do solo

(LAVEUF; CORNU, 2009). Estudos indicam que os ETRPs são preferencialmente transportados em solução, enquanto os ETRLs são facilmente adsorvidos por óxidos/hidróxidos ou colóides na fase sólida do solo, sendo que os primeiros possuem tendência a serem imobilizados durante a pedogênese (ÖHLANDER et al., 1996; LAVEUF; CORNU, 2009).

A geoquímica de ETRs nos solos é dependente do material de origem e do tipo de solo (HU et al., 2006). A compreensão da mineralogia das rochas é crucial para entender a dinâmica de ETRs na pedosfera. Solos formados a partir de rochas ígneas, como alcalinas e carbonáticas geralmente contêm teores de ETRs superiores em comparação aos originados de outros materiais (LAVEUF; CORNU, 2009).

As rochas de origem vulcânica são responsáveis pela adição de elevados teores de elementos potencialmente tóxicos nos solos (CORTIZAS, 2003; DOELSCH; KERCHOVE; MACARY, 2006, PARELHO et al., 2014). No entanto, poucos estudos abordam a influência das rochas vulcânicas na geoquímica dos ETRs em solos (ALFARO et al., 2018; WEI et al., 2017). Alfaro et al. (2018) estudaram a geoquímica de solos desenvolvidos de rochas vulcânicas de Cuba e observaram que os solos derivados de rochas carbonáticas apresentaram enriquecimento dos ETRPs. Por outro lado, Wei et al. (2017) encontraram enriquecimento dos ETRLs em solos originados de rochas vulcânicas de composição basálticas na China. Essas diferenças de fracionamento entre os ETRs leves e pesados em solos vulcânicos estão provavelmente relacionadas às diferenças da composição mineralógica do material de origem.

Os teores naturais de ETRs devem ser conhecidos, também, para estabelecimento de valores de qualidade do solo e para identificar possíveis contaminações. Esses teores são de importância para a criação de políticas públicas que visem à proteção da qualidade dos solos e avaliação de risco à saúde humana de áreas contaminadas (PAYE et al., 2016). Nesse sentido, embora não exista ainda legislação específica sobre o tema, alguns estudos determinaram os teores naturais de ETRs em solos do Brasil (SILVA et al., 2016; SILVA, 2017b; PAYE et al., 2016). Neste cenário, dados relativos aos ETRs em solos do arquipélago de Fernando de Noronha são escassos (OLIVEIRA et al., 2011). Além disso, é fundamental conhecer não apenas os teores totais de ETRs, mas também compreender a mobilidade, distribuição e fracionamento em solos dessa ilha vulcânica, bem como avaliar seu risco ambiental (SILVA et al., 2016).

A mineralogia e geoquímica do material de origem, bem como os vários processos pedogenéticos que ocorrem durante a formação do solo, controlam a distribuição e a abundância dos ETRs no perfil de solo. Portanto, o comportamento geoquímico de ETRs durante processos de intemperismo químico não pode ser generalizado, devido a variações específicas de cada

local em fatores físico e químicos e ambientes de intemperismo, além da diferença na composição mineralógica de cada material de origem (SHARMA; RAJAMANI, 2000; LING et al., 2015). Assim, associações geoquímicas entre os elementos maiores e ETRs em diferentes condições geopedológicas são importantes para entender o comportamento e quantificar esses elementos nos solos.

2.4. Influência da litologia na dinâmica de ETRs em solos

A dinâmica dos ETRs em solos é influenciada por processos pedogenéticos e pela interação química desses elementos entre as fases do solo (MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014; PÉDROT et al., 2015). Nos solos, os ETRs são predominantemente concentrados em minerais acessórios, como fluorcarbonatos, fosfatos, silicatos e óxidos (HU et al., 2006; EMSBO et al., 2015). No entanto, devido à atuação dos fatores de formação do solo, a relação entre os conteúdos de ETRs nas rochas e nos solos torna-se cada vez menos evidente (HENDERSON, 1984; CAO; WU; CAO, 2016).

Durante o intemperismo, o comportamento dos ETRs é controlado principalmente pela dissolução de minerais primários e pela adsorção em minerais secundários, como argilominerais, óxidos de Fe e Mn, e na matéria orgânica (LAVEUF; CORNU, 2009; EHRLICH; LISICHKIN, 2017).

Os fosfatos, normalmente, são enriquecidos com ETRLs e suas concentrações dependem de seu material de origem (TYLER, 2004). No Brasil, os depósitos de rochas fosfatadas são constituídos por diferentes minerais, dentre os quais a apatita é a mais abundante (CUNHA et al., 2018). Entre as apatitas, o grupo estrutural dos fosfatos de monazita possuem altas concentrações de ETRs em sua constituição (TOLEDO et al., 2004). Com isso, devido ao seu intemperismo, libera quantidades significativas de ETRs no solo, influenciando na sua assinatura geoquímica e no seu estoque no solo (GALÁN et al., 2007). No entanto, à medida que o intemperismo se intensifica, os fosfatos secundários dissolvem-se, levando à remobilização dos ETRs (TAUNTON; WELCH; BANFIELD, 2000).

A distribuição de ETRs durante a pedogênese ocorre pela ordem de intemperismo e pela relativa concentração de ETRs nos diferentes silicatos. De acordo com a sequência de Goldich (1938), sabe-se que os silicatos primários apresentam temperaturas diferentes de cristalização, em ordem inversa de sua precipitação (LAVEUF; CORNU, 2009). Consequentemente, minerais de quartzo, pobres em ETRs e relativamente resistentes ao intemperismo, agem como diluente no solo, como observado em elementos traços. Assim, a composição em minerais

primários é responsável pela mobilização diferencial de um ETR ou de um grupo de ETRs durante o intemperismo (RAMOS et al., 2016). A solubilidade diferenciada de ETRs na solução do solo é regulada pelo intemperismo de silicatos comuns, como feldspato e mica; de fosfatos, como a apatita; ou de minerais ricos em ETRs, como alanita e monazita (ÖHLANDER et al., 1996).

Com a formação de minerais secundários, a composição química e estrutural desses minerais pode afetar na distribuição de ETRs em perfis de intemperismo. As argilas, por exemplo, adsorvem e atuam como estoques de ETRs em perfis de intemperismo (ÖHLANDER et al., 1996; GALÁN et al., 2007). A extensão da adsorção varia com o tipo de argila, com a clorita supostamente mostrando maiores teores (LAVEUF; CORNU, 2009). Óxidos de Fe e Mn são importantes na distribuição de ETRs, pois eles recuperam os ETRs por vários processos, incluindo co-precipitação, adsorção e troca iônica, mas não por substituição isomórfica.

A atividade biológica também desempenha um papel importante na ciclagem de ETRs. As plantas reciclam esses elementos dentro da zona de raiz, embora os níveis de absorção sejam baixos e, em geral, as plantas não fracionam ETRs (TYLER, 2004). Entretanto, Stille et al. (2006) observaram que a vegetação tende a preferencialmente reciclar ETRs, levando a águas fluviais que estão esgotadas em ETRs em bacias hidrográficas com densa cobertura vegetal. Bactérias e hifas fúngicas também podem mobilizar ETRs através de complexação orgânica e dissolução de minerais contendo ETR e, portanto, controlam a distribuição vertical dos ETRs nos perfis de intemperismo (TAUNTON; WELCH; BANFIELD; FENG et al., 2010).

Solos desenvolvidos no Brasil a partir de rochas ígneas alcalinas apresentaram os maiores teores médios de ETRs, seguidos por rochas sedimentares, sedimentos de argila não consolidada, rochas metamórficas e rochas ígneas básicas (PAYE et al., 2016). Além do material de origem; propriedades do solo (por exemplo, textura); grau de intemperismo; processos pedogênicos; matéria orgânica e alteração antrópicas influenciam no conteúdo total de ETR no solo (AIDE; AIDE, 2012; JOWITT; MEDLIN; CAS, 2017).

Os minerais clinopiroxênios e anfibólios cálcicos possuem os teores mais elevados de ETRs nas rochas ígneas. Os feldspatos, micas, ortopiroxênios e olivinas decrescem respectivamente as concentrações de ETRs, sendo que minerais de feldspatos constantemente mostram uma pronunciada anomalia positiva de Eu. Quando reduzido a Eu^{2+} , ele pode ser incorporado na estrutura do feldspato quase que exclusivamente, resultando em excesso de Eu nos feldspatos e em alteração do padrão de fracionamento de ETRs nas rochas ígneas (HENDERSON, 1984; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

A distribuição e abundância dos elementos nos solos são amplamente controladas pela composição química e mineralógica dos materiais originais e vários processos pedogênicos envolvidos durante a pedogênese. Contudo, para entender a dinâmica dos ETRs no solo, é necessário conhecer as características próprias do elemento e, principalmente, a capacidade do solo para liberá-los da fase mineral durante a pedogênese ou da fração coloidal de minerais secundários e matéria orgânica.

2.5. Influência das propriedades do solo na distribuição e fracionamento de ETRs

As concentrações de ETRs em solos podem ser influenciadas pelas propriedades do solo, como teor da matéria orgânica, pH, potencial redox, capacidade de troca de cátions, tipo e conteúdo de argila e óxi-hidróxidos de Fe, Mn e Al (RAMOS et al., 2016). Em solos de regiões tropicais, vários estudos têm mostrado elevadas correlações entre os ETRs e as propriedades do solo, principalmente, com os óxidos de Fe, pois com o intemperismo dos óxidos ocorre uma forte liberação de ETRs (SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2017; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

O tipo e conteúdo de argila influenciam na concentração de ETRs em solos, principalmente, em silicatos e óxidos de Fe e Mn. Estes últimos podem co-precipitar e adsorver cátions da solução devido à sua carga dependente do pH (ALLOWAY, 1990). Assim, os óxidos de Fe e Mn, principalmente, podem ser os principais responsáveis pela acumulação de ETRs em solos (PENG, WANG; 1995). Além deles, os filossilicatos (caulinita, ilita e esmectita) possuem capacidade de adsorver ETRs liberados durante o intemperismo (BAO; ZHAO, 2008).

A textura do solo pode promover diferença de comportamento entre os ETRLs e ETRPs, pois em solos argilosos há enriquecimento mais dos leves, enquanto que em solos arenosos, dos pesados, por estes últimos estarem mais associados aos minerais resistentes ao intemperismo (AYRES; HARRIS, 1997; CASPARI et al., 2006; HU et al., 2006). Além disso, os valores de potencial redox (Eh) e pH do solo podem influenciar nas concentrações de ETRs nos solos, devido influenciarem nas propriedades físicas e químicas do solo. A adsorção de La, Y, Pr e Gd dependem do pH e da capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e a disponibilidade de La, Ce, Gd e Y aumenta com diminuição do pH e potencial redox (CAO et al., 2001).

O pH é outro fator que influencia a mobilidade dos ETRs, visto que a adsorção de ETRs aumenta com a elevação do pH, devido a geração de cargas e ao fato da superfície das partículas do solo serem carregadas com íons OH⁻, de modo que os íons dissolvidos na solução do solo podem facilmente serem adsorvidos (AJA, 1998; COPPIN, 2002; HU et al., 2006). Assim, o

pH e a força iônica podem controlar a força de adsorção e a quantidade de elementos adsorvidos em minerais de argila. Em solos de pH ácido e com baixa força iônica, os ETRs são adsorvidos em complexos de esfera externa em superfícies basais, relacionados com a carga estrutural permanente, enquanto em pH alcalino adsorvem como complexos de esfera interna nas bordas das partículas, com a carga variável dependente do pH.

Os ETRs podem ser fracionados por vários processos relacionados às condições redox do solo. Casos envolvendo a secagem e umedecimento de solos e a atividade microbiana podem mobilizar os ETRs através das flutuações de potencial redox (Eh), devido à dispersão coloidal de nanopartículas enriquecidas em ETRs (THOMPSON et al. 2013). As condições redox fracionam diretamente os ETRs que possuem mais de um estado de valência, como Ce e Eu. Assim, o Ce^{3+} , em condições oxidantes, é oxidado a Ce^{4+} a valores Eh de 0,3 V, sendo mais fortemente adsorvido nessa forma (DAVRANCHE et al. 2005). Além disso, o Ce^{4+} pode precipitar como cerianita muito insolúvel (CeO_2), o que pode resultar em anomalias de Ce positivas, encontradas em vários perfis de solo com diferentes materiais de origem (LAVEUF; CORNU, 2009; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). Enquanto a redução de Eu, requer fortes condições de redução para chegar a Eu^{2+} , situação raramente encontrada em solos (BONNOT-COURTOIS, 1981; PANAHI; YOUNG; RAINBIRD, 2000).

A matéria orgânica dissocia prótons de seus grupos carboxílicos e fenólicos de polímeros húmicos no solo, imobilizando ETRs em complexos orgânicos (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015). Então, quanto maior a quantidade de matéria orgânica nos solos e menor o tamanho das partículas de minerais de argila, maior a adsorção de ETRs (MICHAELIDES et al., 2010). Os ETRs comportam-se de forma semelhante a elementos-traço e, portanto, podem ser complexados tanto pela matéria orgânica quanto pela fração mineral. A matéria orgânica do solo tem uma forte capacidade de complexação de moléculas, por isso é mais eficiente que os óxidos de Fe na concentração de ETR (DAVRANCHE et al., 2011).

Silva et al. (2017), estudando a influência da mineralogia de granitos tipo I e S na geoquímica de ETRs em rochas e solos ao longo de uma climossequência no Brasil, não mostraram correlação entre ETRs e a concentração de carbono orgânico. No entanto, outros estudos têm corroborado que o carbono orgânico pode influenciar o fracionamento de ETRs no solo (TYLER, 2004; SILVA et al. 2016). Assim, a composição química da matéria orgânica e a interação dos compartimentos químicos desta com os ETRs pode modificar a concentração desses elementos no solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

O arquipélago de Fernando de Noronha é formado pela Ilha Fernando de Noronha (18,4 km²), Ilha Rata (6,8 km²) e mais 19 ilhas ou rochedos, totalizando uma área de 26 km² (Figura 1) (MARQUES, 2004). Localiza-se a nordeste de Pernambuco, aproximadamente a 545 km de Recife. O relevo pode ser caracterizado por planaltos, morros, baixadas litorâneas e depósitos fluviais (MARQUES, 2004). A vegetação é predominantemente caducifolia (ALMEIDA, 2002). O clima, segundo a classificação de Köppen (1931), é do tipo Aw', quente e úmido, com estação seca nos meses de agosto a janeiro e estação úmida de março a julho. As médias de precipitação são de 1.300 mm ano⁻¹, com temperatura média de 25°C (CASTRO, 2010).

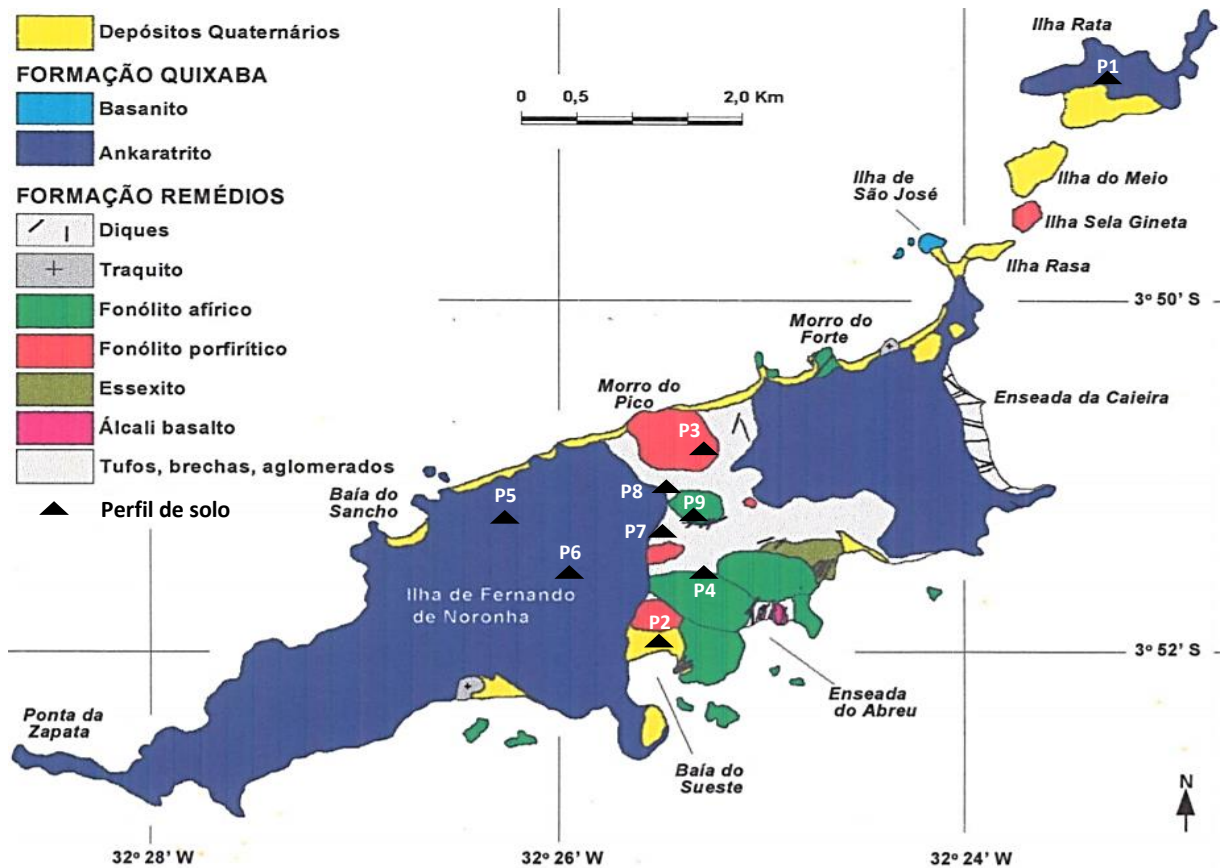


Figura 1. Mapa geológico do Arquipélago de Fernando de Noronha e os pontos de amostragem dos perfis de solo (ALMEIDA, 1955)

3.2. Cenário geológico

O arquipélago de Fernando de Noronha apresenta uma grande diversidade de rochas vulcânicas, com predomínio de duas formações, Remédios e Quixaba, de 12,5 milhões e 1,3 milhão de anos, respectivamente (MARQUES, 2004). A Formação Remédios foi descrita como plugs e domos de fonolitos, traquitos e álcali-basaltos, cortados por diques basaníticos e lamprofíricos, enquanto a Formação Quixaba, que está sobreposta a essas rochas, é constituída por lavas de nefelina basaltos, onde está localizada a maior parte das áreas urbanas do arquipélago (ALMEIDA, 1955; MARQUES, 2004).

Na ilha principal homônima são encontradas rochas piroclásticas, alcalinas e subsaturadas, das formações Remédios e Quixaba, além de inclusões de rochas magmáticas alcalinas que com o tempo foram recobertas por ankaratritos e piroclastos (ALMEIDA, 2002). Na Ilha Rata, a geologia predominante é constituída pela formação Quixaba, recoberta por depósitos sedimentares na porção norte e por arenito calcário, de origem eólica, denominado Arenito das Caracas, na porção sul (ALMEIDA, 1955).

3.3. Amostragem de solo e rocha

Os solos utilizados neste trabalho fazem parte do Banco de Solos do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco. A seleção dos solos do arquipélago de Fernando de Noronha baseou-se na representatividade dos perfis em relação à área e diferença do material de origem entre as ordens de solo (MARQUES, 2004). Neste estudo, foram selecionadas 31 amostras de solo divididas em nove perfis e sete amostras de rochas, sendo o primeiro ponto na Ilha Rata e os restantes distribuídos na ilha principal homônima (Tabela 1). Nos perfis 7 e 8, utilizou-se a mesma amostra de rocha, devido a proximidade dos pontos. Esse material contempla todas as ordens de solo existente no arquipélago (Cambissolo, Neossolo e Vertissolo), com seus diferentes materiais de origem. As amostras de solos foram secas ao ar e passadas em peneira de nylon com abertura de 2 mm (EMBRAPA, 2009). Em seguida, parte desta amostra foi macerada em almofariz de ágata e passada em peneira de aço inox com abertura de 0,150 mm. As amostras de rocha foram reduzidas por britagem e pulverizadas em moinho de disco.

Tabela 1. Perfis, classificação, coordenadas UTM e material de origem das amostras de solos coletadas no Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Perfil	Horizonte/Prof. (cm)	Classificação de solo	Coordenadas UTM	Material de Origem
1	A (0-14) Bi (14-51)	CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico	3°48'43.16" S 32°23'13.03" W (50-70m)	Basanita/ Ankaratrito
2	Ak (0-20) Ckn1 (20-50) Ckn2 (50-150)	NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático	03°52'0.4" S 32°25'16.8" W (7m)	Sedimento arenoso marinho
3	A (0-15) BA (15-40) Bin1 (40-90) Bin2 (90-130)	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico	03°50'53.7" S 32°25'16" W (82m)	Fonolito
4	Ap (0-15) Cvn1 (15-40) Cvn2 (40-95) Cvn3 (95-150)	VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico	3°51'21.75" S 32°25'12.14" W (50m)	Fonolito
5	A (0-15) AB (15-45)	CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico	3°51'3.69" S 32°26'16.06" W (50-70m)	Basanita/ Ankaratrito
6	Ap (0-10) BA (10-35) Bi1 (35-65) Bi2 (65-130)	CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico	03°51'12.7" S 32°26'1.4" W (73m)	Ankaratrito
7	Ap (0-15) BA (15-40) Bi1 (40-73) Bi2 (73-110) 2Cvgn (110-134)	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutroférico vértico	3°51'20.65" S 32°26'10.40" W (50-70m)	Fonolito
8	Ap (0-11) Bi (11-43) 2Cnv1 (43-68) 2Cnv2 (68-95) 2Cr/R (95-130)	CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico	03°51'26.3" S 32°25'48" W (58m)	Fonolito
9	Apn (0-14) ACn (14-32)	VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico	3°51'00" S 32°25'24"W (50m)	Fonolito

Fonte: Ribeiro et al. (2005); Marques (2004)

3.4. Métodos analíticos

3.4.1. Petrografia

A identificação mineralógica das rochas foi feita em Microscópio Olympus BX 51, Câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3 (8B21549) Modelo Infinity 1 (Programa Image-Pro Express) a partir da descrição de lâminas feitas por cortes finos polidos de acordo com Murphy (1986). Esse estudo permite identificar a natureza ou tipo de rocha, os minerais presentes e suas inter-relações, o grau de alteração, o estado microfissural dos cristais, sua granulação e textura, além de outras características que possam influenciar na durabilidade da rocha.

3.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

Após descrições petrográficas, as amostras contidas nas lâminas foram então revestidas com uma camada de Au de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologies) para identificar e analisar as características micro e nanoestruturais dos minerais usando microscópio eletrônico de varredura (MEV) (TESCAN, modelo: VEGA-3 LMU), com tensão de aceleração de 15 kV. O MEV caracteriza os minerais por observação direta de bordas ou contornos de grãos e, também, em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular. Em seguida, o espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) foi usado acoplado ao MEV para semiquantificar a composição química dos minerais. Com o MEV-EDS, foi possível determinar a composição química pontual das fases minerais que compõem o mineral.

3.4.3. Caracterização física e química dos solos

Na caracterização física, a composição granulométrica foi realizada pelo método do densímetro, utilizando Calgon à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (hidróxido de sódio e hexametáfosfato) como dispersante químico (EMBRAPA, 1997). A densidade do solo (D_s) foi determinada pelos métodos da proveta com volume interno de 100 mL para solos arenosos, do anel volumétrico de Kopeck (250 cm^3) e do torrão impermeabilizado com parafina para os mais argilosos. A densidade das partículas (D_p) pelo método do balão volumétrico, utilizando-se o álcool etílico como líquido penetrante (EMBRAPA, 1997). A densidade da rocha foi pelo método do torrão parafinado e a condutividade elétrica dos solos por pasta saturada (EMBRAPA, 1997).

Na caracterização química, o pH do solo foi determinado em potenciômetro com eletrodo combinado, utilizando água destilada (1:2,5; solo: relação da solução). O sódio e

potássio trocáveis e fósforo disponível foram extraídos com Mehlich-1 (1:10 solo: relação de solução), sendo Na^+ e K^+ determinados por fotometria de chama e P por colorimetria. O cálcio, magnésio e alumínio trocáveis foram extraídos com 1 mol L^{-1} KCl (razão 1:10; solo: solução) e titulados. A acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) foi determinada por método de acetato de cálcio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0) e o carbono orgânico (CO) por via úmida com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (YEOMANS; BREMNER, 1988). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi calculada a partir da soma dos cátions trocáveis e da acidez total.

Tabela 2. Caracterização física e química das amostras dos perfis de solos coletadas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

(Continua)

Perfil	Horizonte/Prof. (cm)	pH (H ₂ O) (1:2,5)	Ca+Mg	K ⁺	Na ⁺	H ⁺	Al ³⁺	CTC	P	Pasta	C.O.	Areia Total	Silte	Argila	Densidade	
										satura da CE					Solo	Partículas
			-----cmolcdm ⁻³ -----						mg kg ⁻¹	dS m ⁻¹	-----g kg ⁻¹ -----			----- g cm ⁻³ -----		
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico (litologia: Basanita/Ankaratrito)																
1	A (0-14)	5,2	9,2	2,04	0,85	5,6	0	17,69	1.365	-	51,18	382	318	300	0,9	2,43
	Bi (14-51)	5,2	3,3	0,97	0,72	4,3	0,8	10,09	838	-	19,89	332	281	387	1	2,56
NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático (litologia: Sedimentos de origem marinha)																
2	Ak (0-20)	8,6	5,3	0,21	0,17	0	0	5,8	32	0,36	7,83	866	47	87	1,4	2,76
	Ckn1 (20-50)	8,7	2,9	0,01	0,18	0	0	3,1	50	0,29	3,14	927	29	44	1,6	2,87
	Ckn2 (50-150)	8,9	2,5	0,02	0,25	0	0	2,8	44	0,35	2,32	921	33	46	1,6	2,9
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico (litologia: Fonolito)																
3	A (0-15)	5,4	8,4	0,83	0,39	5,8	0,3	15,72	910	0,2	46,27	252	283	465	0,8	2,42
	BA (15-40)	4,9	2,2	0,11	0,22	4,1	1,9	8,53	1.010	0,11	24,06	331	286	382	0,9	2,44
	Bin1 (40-90)	4,6	0,9	0,16	0,72	1,8	3,2	6,78	33	0,14	16,51	380	339	281	0,9	2,36
	Bin2 (90-130)	4,6	0,9	0,05	0,56	2,1	4,6	8,21	47	0,1	7,22	385	287	328	1	2,42
VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico (litologia: Fonolito)																
4	Ap (0-15)	6,3	17,6	0,21	0,77	2,3	0	20,88	218	0,24	13,94	222	170	608	1,5	2,63
	Cvn1 (15-40)	6,5	22,1	0,51	2,03	1,6	0,1	26,34	107	0,2	4,64	149	113	738	1,6	2,62
	Cvn2 (40-95)	5,5	20	0,36	3,45	1,3	0,3	25,41	78	0,53	4,16	123	126	751	1,7	2,61
	Cvn3 (95-150)	4,8	20,3	0,33	2,85	1,1	0,6	25,18	52	2,41	3,36	143	113	745	1,8	2,62

Tabela 2. Caracterização física e química das amostras dos perfis de solos coletadas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

(Conclusão)																
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico (litologia: Basanito/Ankaratrito)																
5	A (0-15)	6,6	59,8	3,16	1,28	5,1	0	69,34	1.201	-	42,67	308	353	340	0,7	2,59
	AB (15-45)	6,2	35,8	1,32	1,06	6,2	0,3	44,68	1.631	-	10,13	355	229	416	0,9	2,74
CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico (litologia: Ankaratrito)																
6	Ap (0-10)	6,2	18,8	2	0,49	3	0	24,29	1.100	0,17	47,03	370	264	366	1	2,7
	BA (10-35)	6	9	1,25	0,25	3,1	0	13,6	1.407	0,09	8,61	436	238	325	1,1	2,94
	Bi (35-65)	5,6	8,1	0,83	0,3	3,1	0,2	12,53	1.396	0,06	5,89	462	231	307	1,1	2,8
	Bi/R (65-130)	5,4	10,3	0,61	0,44	3,1	0,2	14,65	997	0,12	4,34	139	259	602	1,1	2,88
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico (litologia: Fonolito)																
7	Ap (0-15)	5,2	8,56	0,43	0,26	4,3	0,4	9,65	350	-	12,2	190	240	570	1,1	2,82
	BA (15-40)	5,3	5,87	0,17	0,29	5,2	0,5	6,83	270	-	10,5	250	240	510	1,3	2,78
	Bi1 (40-73)	5,4	9,40	0,03	0,14	1,8	0,15	9,57	131,5	-	4,8	268	249	541	1,5	2,76
	Bi2 (73-110)	5,6	9,10	0,02	0,21	1,6	0,10	9,33	63,0	-	4,5	256	257	514	1,6	2,49
	2Cvgn (110-134)	5,6	9,10	0,02	0,21	1,5	0,10	9,33	9,9	-	4,2	259	236	521	1,6	2,74
CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico (litologia: Fonolito)																
8	Ap (0-11)	5,8	22,8	0,72	0,45	9,8	0,1	33,87	332	0,3	18,18	257	235	508	1,2	2,86
	Bi (11-43)	6,3	15,8	0,14	0,93	7,3	0	24,17	306	0,27	4,96	183	93	724	1,3	3,03
	2Cnv1 (43-68)	6,4	84,7	0,05	7,12	3,5	0	95,37	38	0,71	3,55	81	182	737	1,1	2,82
	2Cnv2 (68-95)	6,3	37,2	0,05	14,59	1,4	0	53,24	1.203	2,25	2,88	122	238	640	1,1	2,86
	2Cr/R (95-130)	6,3	36,1	0,05	13,6	1,3	0	51,05	1020	2,05	1,79	134	258	675	1,1	2,86
VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico (litologia: Fonolito)																
9	Apn (0-14)	6,9	12,8	0,31	3,83	5,3	0	22,24	270	1,8	21,2	250	181	569	1,1	2,66
	ACn (14-32)	7,9	12,5	0,09	7,29	1,4	0	21,28	212	3,9	6,42	172	71	758	1,4	2,67

Fonte: Ribeiro et al. (2005); Marques (2004)

3.4.4. Análise de ETRs

As amostras dos perfis de solo e das rochas foram maceradas e passadas em peneira de aço inox com abertura de 0,150 mm. Em seguida, 0,5 g de amostra foi transferida para béquer de teflon e 10 ml de ácido fluorídrico concentrado foi adicionado. Após evaporação do ácido fluorídrico, foram adicionadas 5 ml de ácido nítrico concentrado e 3 ml de ácido perclórico, os quais foram deixadas em refluxo até dissolução completa dos sólidos. Por fim, o resíduo foi dissolvido em 5 ml de ácido clorídrico e 5 ml de água deionizada, e o conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 25 ml (ALVAREZ, 2001).

Em seguida, foi preparado uma curva de calibração de seis pontos a partir de uma solução padrão contendo 1.000 mg L⁻¹ (Titrisol®, Merck) de cada ETRs. Para a qualidade dos dados analíticos, a análise só foi realizada quando o coeficiente de determinação (r^2) da curva de calibração foi superior a 0,99 e foram realizados procedimentos de operação padrão, como a recalibração da curva, análises de amostras em branco e material de referência padrão SRM 2709 San Joaquin (NIST, 2002). Além disso, todas as análises foram realizadas em duplicata. As concentrações de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES / Optima DV7000 Perkin Elmer). Para melhorar a sensibilidade aos ETRs, foi acoplada uma câmara/nebulizador de pulverização ciclônica ao ICP-OES. As taxas de recuperação de ETR (%) na amostra certificada de solo (SMR 2709, San Joaquin Soil) foram os seguintes: Gd (112,5) > Dy (108,0) > Ce (79,6) > La (71,9) > Nd (67,2) > Lu (66,7) > Sm (62,5) > Yb (59,6) > Eu (54,2). Os valores de referência para o Pr, Er, Ho, Tm e Tb não foram estabelecidos para amostra certificada (NIST, 2002).

As concentrações de ETRs foram normalizadas usando a concentração correspondente à rocha de origem de cada perfil, exceto para perfil 2, devido a ausência de material de origem, que foi normalizado em relação ao sedimento, usando os valores da rocha sedimentar australiana média pós-arqueana (PAAS), conforme Nance e Taylor (1976) (La: 38 mg kg⁻¹; Ce: 80; Pr: 8,9; Nd: 32; Sm: 5,6; Eu: 1,1; Gd: 4,7; Yb: 2,8; Lu: 0,5; Dy: 4,4; Er: 2,9; Ho: 1; Tb: 0,77; Tm: 0,5).

O fracionamento de ETRs entre leves e pesados foi quantificado de acordo com a relação La_N/Yb_N , respectivamente, para interpretar os padrões ETRs. As anomalias Ce [$(Ce_N / (La_N * Pr_N)^{0,5})$] e Eu [$(Eu_N / (Sm_N * Gd_N)^{0,5})$] foram calculadas de acordo com Compton et al. (2003), onde N implica valores normalizados. Um valor abaixo de "1" (anomalia negativa) representa depleção, um valor acima de "1" (anomalia positiva) enriquecimento em comparação com a

rocha de origem ou sedimento.

3.4.5. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras de solo foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 0,15 mm, enquanto as de rocha foram pulverizadas em moinho de disco. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 110°C e depois prensadas em prensa hidráulica com pressão de 30 toneladas para formar pastilhas. As pastilhas prensadas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores e determinadas as proporções moleculares de óxidos de elementos maiores (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO, TiO₂, SO₃, ZrO, SrO e ZnO). Um grama da amostra foi colocado em cadinho em mufla durante duas horas a 1000 °C para ser determinada a perda ao fogo. Os resultados da varredura semi-quantitativa foram recalculados para 100 % após a incorporação do valor da perda ao fogo e estão expressos em peso %. O controle de qualidade dos resultados foi verificado usando um padrão geoquímico internacional SRM 2709, San Joaquin Soil (NIST, 2002).

3.5. Índice Químico de Alteração (CIA)

Com base nos resultados da composição química total do solo por FRX, foram calculados o grau de intemperismo com o índice de alteração químico (CIA), de acordo com Nesbitt e Young (1982):

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

Os índices de intemperismo medem o grau de depleção de componentes móveis em relação aos componentes imobilizados durante a intempérie. O CIA rastreia predominantemente a dissolução de feldspato e a liberação concomitante de Ca, Na e K em relação ao Al, uma vez que este é tipicamente retido em argilas pedogenéticas. O CIA usa K₂O como um componente móvel, limitando sua aplicação a solos em que o potássio foi realmente lixiviado. Um resultado igual a 100 é considerado alto e indica solos com elevado intemperismo. Solos não afetados pelo intemperismo químico possuem CIA igual a 50 (RASMUSSEN; DAHLGREN; SOUTHARD, 2010).

3.6. Índice de Alteração Máfico (MIA)

O índice de alteração máfico (MIA) estende a equação da CIA para incluir os elementos máficos Mg e Fe. Muitos dos minerais máficos (piroxênio, olivina) são susceptíveis ao intemperismo químico, resultando na perda de Mg dos perfis. A perda de Mg pode ser monitorada de forma independente usando o índice Mg (MAYNARD, 1992). No entanto, o destino de Fe durante o intemperismo da maioria dos minerais máficos é dependente do potencial redox.

Em ambientes de oxidação, o Fe é geralmente retido pela formação de óxidos ou oxihidróxidos, na forma de ferro férrico (Fe^{3+}) altamente insolúveis e, assim, enriquecidos juntamente com Al. Quando o ambiente de alteração é oxidante e o Fe é retido, o Fe total é considerado um elemento imóvel juntamente com Al (Al_2O_3) e o cálculo do MIA, de acordo com Babechuk, Widdowson e Kamber (2014), é:

$$\text{MIA}_{(O)} = 100 \times [(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_{3(T)}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_{3(T)} + \text{MgO} + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$$

Assim, o aumento dos valores dos índices representa uma rocha progressivamente mais alterada, como é o caso da CIA. Um valor de 100 indica remoção completa dos elementos móveis. O CaO molar é corrigido quanto à presença de carbonato e apatita como para a CIA para considerar apenas o Ca (CaO^*) ligado a silicato.

3.7. Fator de Enriquecimento (FE)

As comparações dos perfis do solo foram realizadas utilizando o cálculo do FE (BLASER et al., 2000). O FE é um parâmetro geoquímico amplamente utilizado para avaliar os processos pedogenéticos que influenciam a distribuição de elementos nos perfis de solo (HU et al. 2013; SHI; WANG, 2012; SZOLNOKI; FARSANG; PUSKÁS, 2013). Geralmente, Ti, Al, Cs, Sc, Fe e Zr podem ser utilizados como elementos de referência, ou seja, usam-se aqueles que não foram muito afetados por atividades antropogênicas e processos de intemperismo (N'GUESSAN et al., 2009; BRIMHALL; DIETRICH, 1987; NESBITT, 1979). Portanto, Ti foi escolhido como o elemento de referência. Os valores de FE foram calculados pela fórmula (N'GUESSAN et al., 2009):

$$\text{FE} = \frac{\left(\frac{E}{Z}\right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{E}{Z}\right)_{\text{background (material de origem)}}$$

Onde:

FE = Fator de enriquecimento;

E = concentrações do elemento considerado;

Z = concentrações do elemento de referência (material de origem).

De acordo com os valores do FE, o nível de enriquecimento dos ETRs pode ser classificado em seis classes (SUTHERLAND, 2000): não enriquecido ($FE < 1$), ligeiramente enriquecido ($1 \leq FE < 2$), moderadamente enriquecido ($2 \leq FE < 5$), significativamente enriquecido ($5 \leq FE < 20$), fortemente enriquecido ($20 \leq FE < 40$), extremamente enriquecido ($40 \leq FE$).

3.8. Balanço geoquímico de massa

A mobilidade de Ti, Zr e V nos perfis de solo foi determinada usando os cálculos de balanço geoquímico de massa propostos por Brimhall e Dietrich (1987). O balanço geoquímico de massa estima ganhos e perdas químicos de elementos em uma amostra de solo em comparação com o seu material de origem. A tensão volumétrica ($\epsilon_{i,w}$) do material resistido relativo à rocha-mãe é a proporção de mudança de volume durante a intempérie e a formação do solo para o volume inicial (BRIMHALL; DIETRICH 1987; CHADWICK et al., 1990). Valores de tensão positivos revelam dilatação de massa do solo e depleção de elementos, enquanto os valores negativos refletem o colapso e o enriquecimento residual do elemento. A tensão do solo será estimada usando a seguinte equação:

$$\epsilon_{i,w} = (\rho_p C_{i,p} / \rho_w C_{i,w}) - 1$$

Onde:

densidade do solo (ρ_w) e da rocha (ρ_p) em $g\ cm^{-3}$; concentração do elemento imóvel i no solo ($C_{i,w}$) e na rocha ($C_{i,p}$).

A perda de massa química ou o ganho do elemento j através do perfil do solo como um sistema aberto ($\tau_{j,w}$) que será calculado da seguinte forma:

$$\tau_{j,w} = (\rho_w C_{j,w} / \rho_p C_{j,p}) (\epsilon_{i,w} + 1) - 1$$

Onde:

concentração do elemento móvel j (Na, K, Mg, e Ca) ou ETR no solo ($C_{j,w}$) e na rocha ($C_{j,p}$).

O valor positivo de $\tau_{j,w}$ reflete o ganho líquido ou o enriquecimento residual por precipitação ou sorção, enquanto os valores negativos indicam que o elemento j tem perda líquida do transporte de massa ao longo do perfil e se $\tau_{j,w}$ é -1, o elemento j foi completamente lixiviado do sistema. Um cálculo real do transporte de massa em sistemas abertos, como o solo, precisa de estimativa de mudanças volumétricas com estas condições: um elemento como componente imobilizado e um material parental homogêneo (OH; RICHTER, 2005).

3.9. Análise Estatística

Os resultados foram avaliados por estatística descritiva, incluindo o coeficiente de correlação de Pearson (r) (com nível de significância de $p < 0,05$) e análise de regressão linear. A correlação de Pearson foi utilizada para identificar a relação entre ETRs, propriedades do solo (pH, CTC, argila, C.O.) e elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , MnO e TiO_2). As análises de regressão linear entre $\sum\text{ETRL} / \sum\text{ETRP}$ -CIA e -MIA foram testadas para fornecer uma ferramenta para estimar o fracionamento de ETR de acordo com o grau de intemperismo das rochas vulcânicas e entre $\sum\text{ETRL}$ e $\sum\text{ETRP-Fe}_2\text{O}_3$ para estimar o conteúdo de ETRLs e ETRPs de acordo com as concentrações de ferro total das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Mineralogia dos materiais de origem

A composição mineralógica das litologias estudadas no Arquipélago de Fernando de Noronha (Tabela 3) é consistente com os resultados petrográficos de Lopes (2002). Feldspato potássico e plagioclásio são os componentes dominantes da composição total dos fonolitos e ankaratritos, com médias de 59 % e 65 %, respectivamente (Tabela 3). Enquanto nos basanitos/ankaratritos, os minerais máficos e acessórios, como clinopiroxênio, nefelina, olivina e opacos, são os mais abundantes, com percentuais médios de 31, 29, 21 e 17, respectivamente. Apatita e carbonato foram observados apenas nas rochas dos perfis 1 e 5 (Tabela 3).

Tabela 3. Valores médios da composição mineralógica (%) das litologias estudadas no Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Mineral	Litologia							
	Basanita/ Ankaratrito		Ankaratrito	Fonolito				
	P1	P5	P6	P3	P4	P7	P8	P9
Feldspatos-K	-	-	-	52	65	53	53	71
Plagioclásio	<1	<1	65	-	-	-	-	-
Clinopiroxênio	30	32	14	-	3	23	23	1
Nefelina	32	25	-	-	25	7	7	20
Olivina	20	22	10	-	-	-	-	-
Minerais opacos	15	18	11	3	-	-	-	-
Sanidina	-	-	-	11	7	7	7	8
Aegirina augita	-	-	-	23	-	-	-	-
Sodalita	-	-	-	-	-	10	10	-
Noseana	-	-	-	10	-	-	-	-
Apatita	2	1	-	-	-	-	-	-
Carbonato	1	2	-	-	-	-	-	-
Titanita	-	-	-	1	-	-	-	-
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Onde: -, não detectado; P1, CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico; P2, NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático; P3, CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico; P4, VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico; P5, CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico; P6, CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico; P7, CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico; P8, CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico; P9, VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico.

Com base nos estudos petrográficos, os basanitos/ankaratritos, referentes aos materiais de origem dos perfis 1 e 5, são semelhantes e foram classificados como nefelinas basanitos, que são rochas ígneas vulcânicas, de coloração cinza escura, com textura porfirítica seriada, composta por matriz fina e uns poucos cristais félsicos em granulação média (Figura 2). A olivina apresenta alteração para iddingsita (Figura 2d). Essas rochas apresentam forte magnetismo e são compostas principalmente por minerais de clinopiroxênio (30 e 32 %), nefelina (32 e 25 %), olivina (20 e 22 %), minerais opacos (15 e 18 %), apatita (2 e 1 %), carbonato (1 e 2%) e plagioclásios (<1 %) para os perfis 1 e 5, respectivamente (Tabela 3).

O aspecto geral das rochas ígneas ultrabásicas dos perfis 1 e 5 é apresentado na figura 2a. A matriz da rocha é formada por cristais máficos de clinopiroxênio (Figura 2b), na forma de ripas verde-amarronzadas e por cristais de feldspatóides do tipo nefelina (Figura 2b), com cristais de 6 lados. A incorporação de ETRs no clinopiroxênio é influenciada por parâmetros físicos e de composição, controladas por mecanismos de equilíbrio de carga e é enriquecido em

ETRLs (PÁL-MOLNÁR et al., 2015); por exemplo, os ETRs particionam o clinopiroxênio com carga balanceada por Al^{3+} substituindo Si^{4+} no sítio tetraédrico (MOLLO et al., 2016).

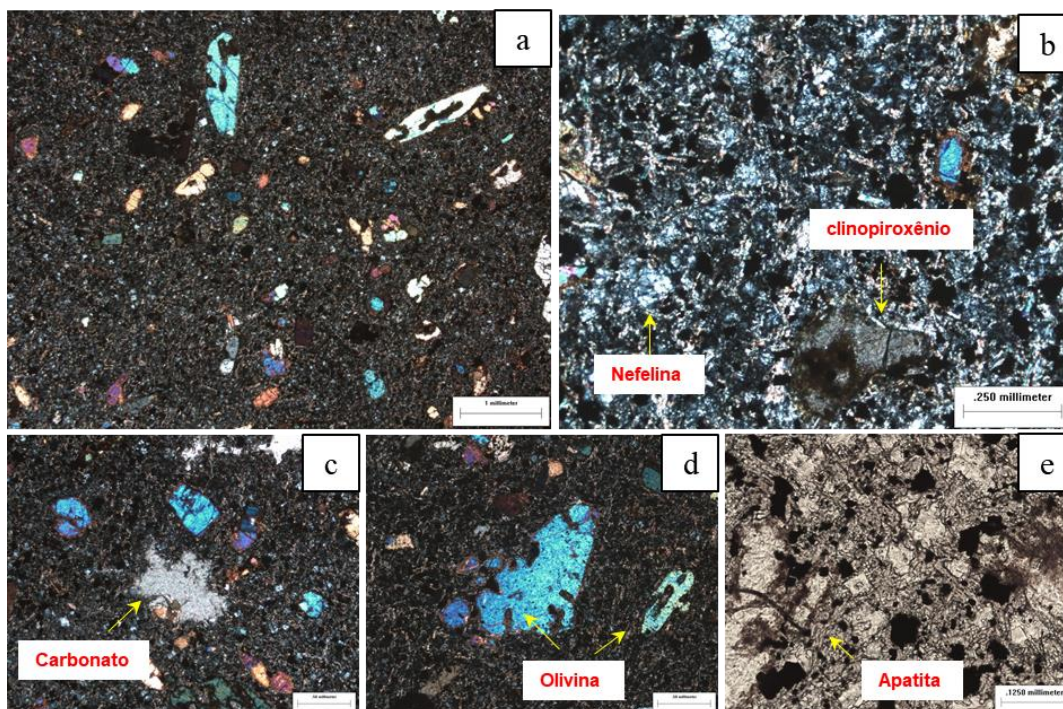


Figura 2. Características petrográficas selecionadas de uma nefelina basanita do perfil 1 e 5 (CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico e CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico). Aspectos gerais (a). Clinopiroxênio e Nefelina (b). Carbonato (c). Olivina (d). Apatita (e)

Nos basanitos/ankaratritos, os minerais opacos ocorrem em dimensões iguais e superiores às de outros componentes da matriz. A olivina encontra-se alterada para iddingsita nos bordos e em irregularidades (Figura 2d). A olivina é facilmente alterada hidrotermalmente em rochas máficas vulcânicas. O mineral fosfato apatita (Figura 2e) ocorre em pequenos cristais em formas de agulha e é frequentemente associada a minerais máficos. A apatita contém ETRs como composições principais e é geralmente enriquecida em ETRLs, devido a sua grande coordenação poliédrica (HENDERSON, 1984; KANAZAWA; KAMITANI, 2006; TYLER, 2004). Alguns interstícios são preenchidos por carbonatos (Figura 2c) que também facilmente se associam aos ETRs (ALFARO et al., 2018; RAMOS et al., 2016). Embora cristais de plagioclásio não tenham sido observados, sabe-se que eles existem em dimensões muito pequenas, pois plagioclásio é um mineral comum neste tipo litológico.

Em geral, os fonolitos encontrados no arquipélago de Fernando de Noronha são classificados como fonolitos tefríticos. São rochas ígneas vulcânicas, de coloração cinza a verde

acinzentado, compostas por matriz fina a média e cristais félsicos em granulação média (Figura 3). Apresentam leve foliação e podem conter minerais magnéticos ou não. Compostos principalmente por minerais de feldspatos potássicos (variando de 52 a 71 %), nefelinas (de 7 a 25 %), clinopiroxênios (de 1 a 23 %) e sanidinas (de 7 a 11 %), podendo também apresentar sodalitas (10 %), minerais opacos (3 %), noseanas (10 %) e titanitas (1 %) (Tabela 3).

O fonolito tefrítico encontrado no perfil 3 (Figura 3) distingue-se dos outros fonolitos (perfil 4, 7, 8 e 9) e são classificados como noseana sanidina fonolito tefrítico. São rochas de coloração cinza, mesocrática, composta por matriz fina e cristais félsicos em granulação média. Apresentam estrutura com discreta foliação magmática, textura porfírica e mosqueada. Constituídos por matriz rica em ripas de feldspato e pequenos cristais de piroxênio (Figura 3a). Dispersos na matriz encontram-se cristais de clinopiroxênio (Figura 3d) e sanidina (Figura 3b), ambos de granulação média. A sanidina é um feldspato alcalino de alta temperatura (K-Na monoclinico), que geralmente contém cerca de 30 % de sódio (HALDAR; TIŠLJAR, 2014). A estrutura dos feldspatos alcalinos consiste em ligações tridimensionais de SiO_4 e Al_2O_3 em unidades tetraédricas, isso permite que os cátions K^+ e Na^+ sejam substituídos por cátions, como Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^+ , Ba^{2+} e ETR^{3+} (TANG et al., 2018).

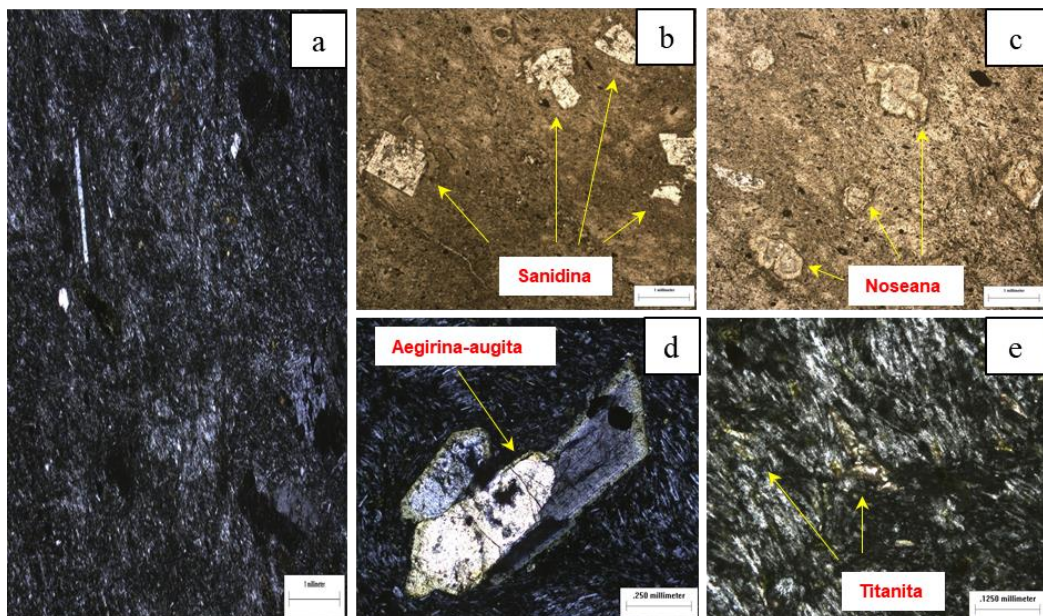


Figura 3. Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 3 (CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico). Aspectos gerais (a). Fenocristais de sanidina (b). Noseana (c). Aegirina-augita (d). Titanita (e)

No fonolito tefrítico (perfil 3), a noseana (Figura 3c), minerais que podem conter até 8 % de SO₃ na sua composição, são incolores, isotrópicos, em formas euédricas a subédricas de 4 ou 6 lados, frequentemente ocorrem em aglomerados de 2 a 4 cristais com várias inclusões que deixam a cor cinza ou parcialmente preta. Além da titanita (Figura 3e), que é moderadamente enriquecida em ETRLs, devido ao seu relativamente alto coeficiente de partição entre titanita e fundidos (GREEN; PEARSON, 1986; PROWATKE; KLEMME, 2005).

Os feldspatos potássicos dos fonolitos tefríticos (Perfil 3) ocorrem na matriz, porém sua granulação é muito fina. Os minerais máficos presentes, como clinopiroxênio, estão na forma de minerais de aegirina augita e ocorrem em grãos e na matriz, sendo encontrados comumente na forma alongada. Os fenocristais de aegirina augita podem ser encontrados na forma redonda/ovalada ou prismática, alongada, na cor verde com pleocroísmo de verde oliva a verde bandeira. Estes minerais máficos podem também ser encontrados com alterações que formam zonações no cristal (Figura 3d). A augita é um mineral primário que contém ETRs na sua composição, principalmente ETRLs (AIDE, AIDE, 2012). Os piroxênios encontram-se alinhados segundo foliação de fluxo magmático. O piroxênio tem alta afinidade por oligoelementos incompatíveis em relação a outros minerais do manto, como ETRs (SUN; LIANG, 2013).

A rocha ankaratrítica, da formação Quixaba, referente ao perfil 6 (Figura 4a) foi classificada como olivina basalto, que é uma rocha ígnea vulcânica ultramáfica, com magnetismo forte, de coloração cinza escura, composta por matriz com granulação fina, em meio à qual ocorrem cristais de tamanhos fino a médio (Figura 4). A olivina basalto é composta por ripas de plagioclásio (65 %) e minerais opacos (11 %), com cristais de olivina (10 %) e de augita (14 %) que se sobressaem junto à matriz, com granulações maiores, variando de fina a média (Tabela 3). Biotita e óxido de ferro apresentam leves alterações que ocorrem em meio a matriz e no contorno de olivina e piroxênio.

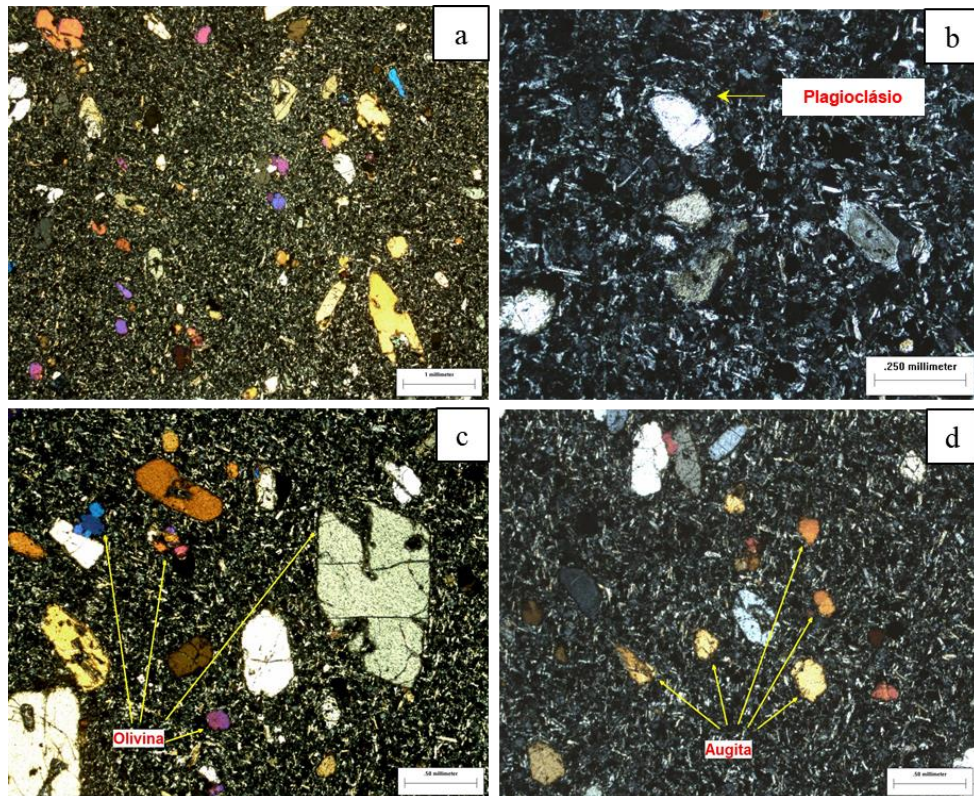


Figura 4. Características petrográficas selecionadas de um ankaratrito do perfil 6 (CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico). Aspectos gerais (a). Plagioclásio e minerais opacos (b). Olivina (c). Augita (d)

A rocha ankaratritica (Perfil 6) possui matriz muito fina, composta de ripas de plagioclásio (Figura 4b) e minerais opacos. Cristais de olivina (Figura 4c) e de augita (Figura 4d) se sobressaem junto à matriz, com granulações maiores, variando de fina a média. Praticamente, todas as rochas pertencentes às séries alcalinas são quimicamente subsaturadas em sílica. Embora tenha baixa afinidade com os ETRLs, a olivina pode desempenhar um papel importante no fracionamento do ETRP devido à sua alta abundância modal no manto superior da Terra (SUN; LIANG, 2013). Contudo, o plagioclásio é o mineral félsico representativo das rochas máficas e ultramáficas e a olivina e o clinopiroxênio são os minerais máficos desidratados mais comuns.

As rochas fonolíticas encontradas nos perfis 4 e 9 (Figura 5a) são semelhantes e sua matriz é composta principalmente por minerais félsicos de granulação fina. Na matriz de feldspatos, encontram-se cristais félsicos de nefelina (Figura 5d), em formas quadradas e sem clivagens. O clinopiroxênio (Figura 5b) ocorre em cores verdes, prismático, em pontas piramidais, e também em cor alaranjada com bordos pretos, em granulação fina. A sanidina (Figura 5c) apresenta-se em cristais de tamanhos médios, com destaque sobre a matriz. Então,

dada a presença do feldspato potássico (sanidina) e pela fina granulação da matriz, não sabe se existe a presença de plagioclásio e sua proporção, mas considerando que a rocha tem feldspatóides e escassos minerais máficos, resta a classificação como fonolito tefrítico.

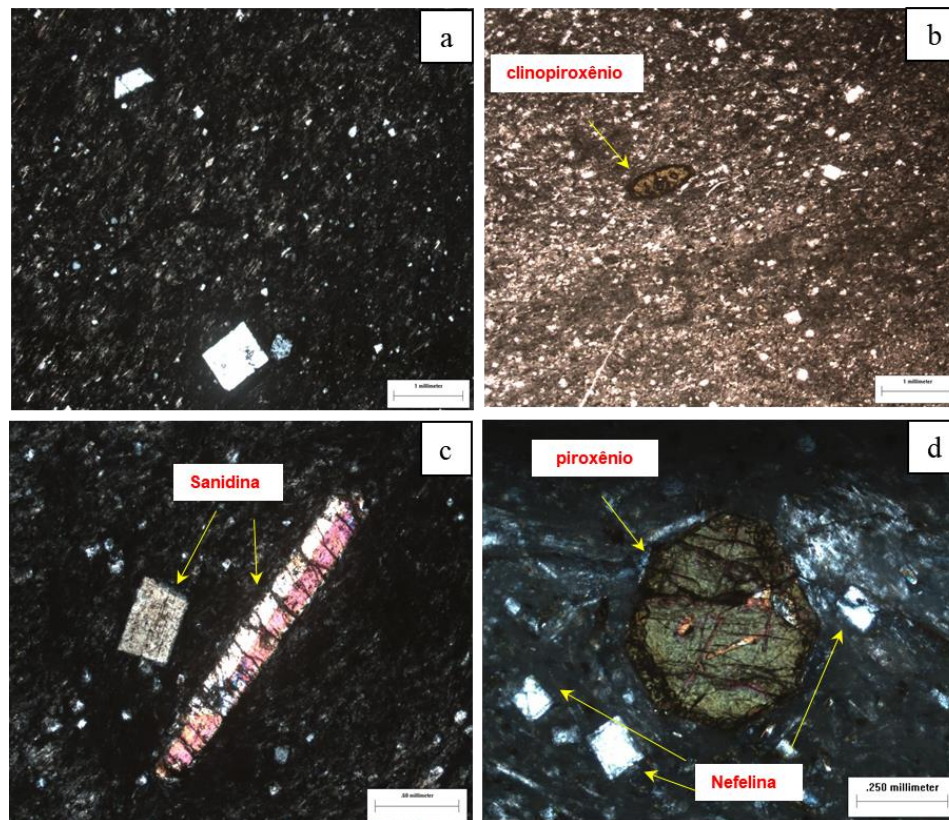


Figura 5. Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 4 e 9 (VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico e VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico, respectivamente). Aspectos gerais (a). Minerais de clinoproxênio (b). Sanadina (c). Nefelina e piroxênio com pleocroísmo laranja a verde (d)

As rochas dos perfis 7 e 8 são classificadas em sanidina nefelina sodalita fonolito tefrítico. São constituídos por matriz rica em ripas de feldspato e pequenos cristais de sodalita (Figura 6b). Encontram-se aglomerados de piroxênio e sanidina (Figura 6c) dispersos na matriz e apresentam granulação média, com foliação de fluxo. O aspecto geral da rocha pode ser visto na figura 6a. A sanidina (Figura 6c) ocorre com forma e geminação características. A sodalita (Figura 6b) é um mineral incolor observada em cristais bem pequenos, isotrópico, em formas euédricas a subédricas de quadrados ou polígonos de 6 lados. Não apresentam inclusões como os outros minerais do grupo da sodalita. A nefelina (Figura 6d) ocorre em fenocristais euédricos a subédricos, similares à sanidina, mas menores. O piroxênio (Figura 6e) são todos finamente granulados e se encontram alterados, o que dificulta sua identificação, apresentam cor verde

forte, ocorre como cristais alongados, quase fibrosos, em aglomerados radiais, com textura esferulítica.

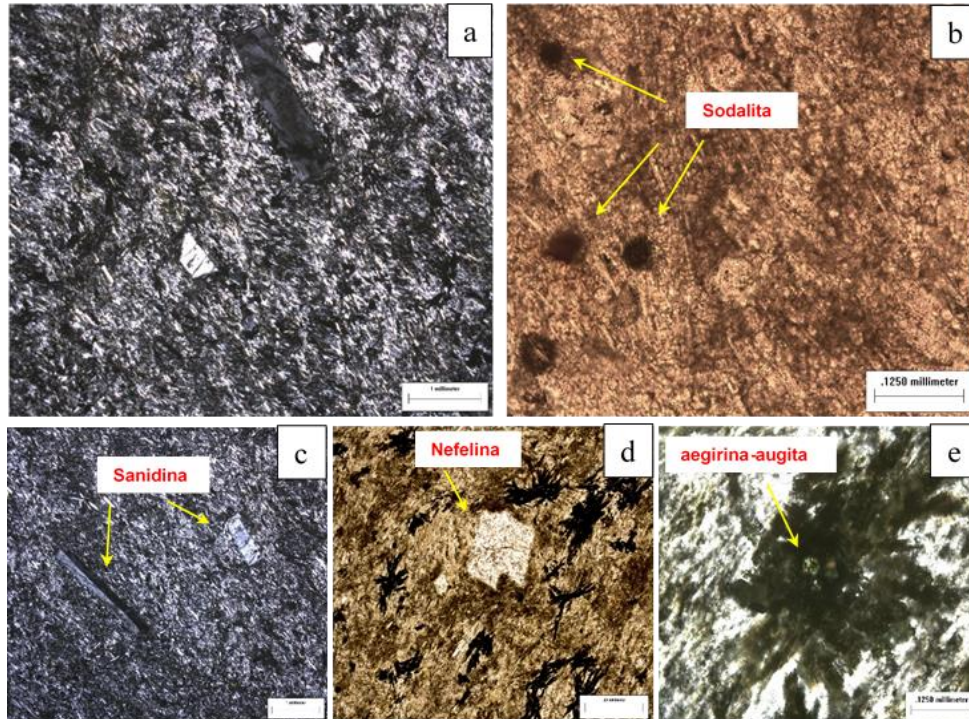


Figura 6. Características petrográficas selecionadas de um fonolito tefrítico do perfil 7 e 8 (CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico e CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico, respectivamente). Aspectos gerais (a). Minerais de sodalita (b). Sanidina (c). Nefelina (d). Aegirina-augita com cristal no centro (e)

4.2. Geoquímica dos elementos maiores em solos

A concentração de elementos maiores nos perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas ígneas ultrabásicas (basanita/ankaratrito e ankaratrito) mostra um padrão distinto quando comparado com os derivados de rochas intermediárias (fonolitos) (Tabela 4). Isso era esperado principalmente porque as rochas ultrabásicas apresentam os menores teores de SiO_2 (em média 38 %), enquanto as intermediárias apresentam os maiores, com teores médios de 54 % de SiO_2 (Tabela 4). Consequentemente, os perfis de solo refletem a mesma tendência com os menores valores de SiO_2 nos perfis 1, 5 e 6 (em média 18 %), quando comparados com os de origem fonolítica, em média de 38 % de SiO_2 .

Tabela 4. Concentração dos elementos maiores (%), perda ao fogo (PF %) e índices de intemperismo CIA e MIA (%) em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

(continua)

Perfil	Horizonte/Prof. (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	SO ₃	ZrO	SrO	ZnO	PF	CIA	MIA	
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico (litologia: Basanita/Ankaratrilo)																			
1	A (0-14)	1,0	18,0	28,6	0,2	4,6	0,1	5,8	35,6	0,1	6,8	0,2	0,1	0,9	0,0	17,6	63	81	
	Bi (14-51)	0,9	15,0	23,9	0,1	3,9	0,1	4,8	29,7	0,1	5,6	0,2	0,1	0,8	0,0	14,7	63	81	
	R	39,4	12,9	11,7	10,7	13,0	3,6	2,5	1,4	0,2	2,8	0,1	0,0	0,1	0,0	1,5	-	-	
NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático (litologia: Sedimentos de origem marinha)																			
2	Ak (0-20)	7,7	3,2	6,4	6,0	40,1	0,3	0,2	1,1	0,1	1,5	0,4	0,1	0,2	0,0	32,7	-	-	
	Ckn1 (20-50)	4,8	2,2	3,7	4,7	43,4	0,3	0,1	1,0	0,1	1,0	0,4	0,0	0,2	0,0	38,1	-	-	
	Ckn2 (50-150)	8,5	3,2	6,4	6,9	39,9	0,4	0,2	0,8	0,1	1,5	0,4	0,0	0,2	0,0	31,5	-	-	
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico (litologia: Fonolito)																			
3	A (0-15)	33,1	31,7	6,1	0,3	1,2	0,2	0,9	5,0	0,2	1,1	0,3	0,1	0,2	0,0	19,5	93	94	
	BA (15-40)	42,5	32,6	5,1	0,4	0,4	0,4	1,4	1,3	0,6	1,7	0,1	0,1	0,1	0,0	13,2	94	94	
	Bin1 (40-90)	30,0	37,1	5,2	0,2	0,6	0,1	0,3	2,7	0,1	0,7	0,3	0,2	0,2	0,0	22,4	98	97	
	Bin2 (90-130)	35,4	36,8	5,6	0,2	0,4	0,1	0,3	1,9	0,0	0,8	0,2	0,2	0,1	0,0	17,8	98	98	
	R	52,5	25,2	2,3	0,1	1,2	6,6	7,1	0,6	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	3,6	-	-	
VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico (litologia: Fonolito)																			
4	Ap (0-15)	42,2	29,2	8,0	0,7	0,5	0,3	1,4	1,0	0,4	1,8	0,1	0,3	0,1	0,0	13,9	93	93	
	Cvn1 (15-40)	45,8	29,4	7,1	0,9	0,4	0,3	1,4	0,4	0,1	1,5	0,1	0,2	0,0	0,0	12,3	93	92	
	Cvn2 (40-95)	46,7	28,9	7,2	0,9	0,3	0,4	1,6	0,4	0,1	1,5	0,1	0,2	0,1	0,0	11,7	93	92	
	Cvn3 (95-150)	47,4	28,6	7,1	0,9	0,2	0,6	1,7	0,3	0,1	1,4	0,1	0,2	0,1	0,0	11,2	92	91	
	R	54,4	22,8	2,2	0,1	0,9	8,5	6,7	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	3,6	-	-	

Tabela 4. Concentração dos elementos maiores (%), perda ao fogo (PF %) e índices de intemperismo CIA e MIA (%) em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

																			(continua)
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico (litologia: Basanita/Ankaratrito)																			
5	A (0-15)	26,7	17,8	20,3	1,0	2,5	0,1	0,4	5,7	0,2	5,3	0,2	0,1	0,1	0,0	19,3	86	90	
	AB (15-45)	27,8	18,4	21,8	1,0	1,5	0,1	0,3	6,4	0,2	5,8	0,1	0,1	0,1	0,0	16,3	91	93	
	R	36,7	16,2	12,6	8,8	13,6	1,1	0,8	2,8	0,2	3,1	0,0	0,0	0,1	0,0	3,7	-	-	
CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico (litologia: Ankaratrito)																			
6	Ap (0-10)	24,3	23,5	21,8	0,5	0,9	0,1	0,3	4,0	0,2	5,6	0,2	0,0	0,1	0,0	18,8	95	96	
	BA (10-35)	26,9	26,1	21,9	0,3	0,5	0,1	0,2	3,8	0,2	5,6	0,1	0,1	0,1	0,0	13,9	97	98	
	Bi1 (35-65)	28,8	26,9	20,9	0,3	0,4	0,0	0,2	3,2	0,2	5,0	0,0	0,1	0,1	0,0	13,8	98	98	
	Bi2 (65-130)	30,3	27,0	20,6	0,4	0,3	0,1	0,1	2,5	0,1	5,1	0,0	0,1	0,1	0,0	13,1	98	98	
	R	38,5	12,8	12,0	10,7	13,8	4,1	1,9	1,4	0,2	3,0	0,0	0,0	0,1	0,0	1,4	-	-	
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico (litologia: Fonolito)																			
7	Ap (0-15)	30,9	26,6	18,6	0,3	0,2	0,1	0,3	1,6	0,4	5,3	0,1	0,1	0,1	0,0	15,1	98	98	
	BA (15-40)	31,4	27,2	18,5	0,3	0,2	0,1	0,3	1,6	0,4	5,1	0,1	0,1	0,1	0,0	14,4	98	98	
	Bi1 (40-73)	32,9	28,4	17,9	0,3	0,2	0,1	0,2	1,2	0,1	5,0	0,0	0,1	0,0	0,0	13,5	99	98	
	Bi2 (73-110)	36,1	30,2	13,8	0,4	0,2	0,1	0,2	0,8	0,0	4,2	0,1	0,1	0,1	0,0	13,7	99	98	
	2Cvgn (110-134)	37,7	23,8	19,7	1,1	0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	5,2	0,0	0,1	0,0	0,0	11,1	97	96	
R	54,0	24,1	2,6	0,1	0,6	7,7	5,6	1,6	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	2,9	-	-		

Tabela 4. Concentração dos elementos maiores (%), perda ao fogo (PF %) e índices de intemperismo CIA e MIA (%) em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

																			(conclusão)
CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico (litologia: Fonolito)																			
8	Ap (0-11)	25,9	22,1	25,3	0,5	0,4	0,1	0,2	2,1	0,4	7,0	0,1	0,1	0,0	0,0	15,5	97	97	
	Bi (11-43)	26,8	22,9	26,7	0,5	0,3	0,1	0,1	1,6	0,4	7,5	0,0	0,1	0,0	0,0	12,8	98	98	
	2Cnv1 (43-68)	39,5	19,2	21,3	1,5	1,0	0,3	0,1	0,5	0,3	5,5	0,0	0,1	0,0	0,0	10,5	93	93	
	2Cnv2 (68-95)	45,9	16,3	17,1	2,6	2,3	0,6	0,1	0,9	0,2	4,6	0,1	0,1	0,0	0,0	9,0	85	86	
	2Cr/R (95-130)	42,9	18,0	16,5	2,9	3,2	0,9	0,1	1,5	0,2	4,6	0,1	0,0	0,1	0,0	8,7	81	83	
	R	54,0	24,1	2,6	0,1	0,6	7,7	5,6	1,6	0,2	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	2,9	-	-	
VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico (litologia: Fonolito)																			
9	Apn (0-14)	39,2	28,4	8,4	0,6	0,7	0,5	1,4	1,9	0,2	2,4	0,2	0,1	0,1	0,0	15,8	91	92	
	ACn (14-32)	39,4	28,3	8,4	0,6	0,7	0,5	1,4	1,8	0,2	2,5	0,2	0,2	0,1	0,0	15,6	92	92	
		R	54,3	24,6	2,5	0,1	0,9	4,5	8,1	1,7	0,2	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	5,5	-	-

Em solos, as maiores concentrações médias de elementos maiores (exceto para Si) foram encontradas em solo derivados de rochas ultrabásicas (perfis 1, 5 e 6) (Tabela 4). Destacando-se os maiores valores médios de Fe_2O_3 (22,6 %), P_2O_5 (14 %) e TiO_2 (5,6 %), para os perfis originados de basanita/ankaratrito e ankaratrito, em comparação com os de fonolitos, com valores médios de 12 %, 1,6 % e 1,6 % para Fe_2O_3 , P_2O_5 e TiO_2 , respectivamente (Tabela 4). Estes resultados são impulsionados pelas características mineralógicas das rochas ultrabásicas, que apresentam uma maior proporção de minerais máficos e acessórios, como clinopiroxênio, olivina, apatita monazita e opacos, em comparação com as fonolíticas (Tabela 3). Em geral, os solos derivados de fonolitos são mais abundantes em SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e K_2O , devido principalmente as altas concentrações de feldspatos potássicos e minerais acessórios, como sanidina, noseana e sodalita (Tabela 3). As composições químicas de alguns desses minerais nos dois grupos de rochas são mostradas na Figura 7.

As concentrações médias dos elementos maiores nos solos derivados de rochas ultrabásicas e intermediárias variaram entre eles de acordo com sua mineralogia (Figura 7). Em média, os perfis de solo das rochas ultrabásicas (perfis 1, 5 e 6) exibiram a seguinte ordem decrescente: Fe_2O_3 (23 %) > Al_2O_3 (20 %) > SiO_2 (19 %) > P_2O_5 (14 %) > TiO_2 (6 %) > CaO (2 %) > K_2O (2 %) > MgO (0,5 %) > SrO (0,3 %) > Na_2O - MnO - SO_3 - ZrO (0,1 %) > ZnO (0 %) (Tabela 4). Enquanto os de rochas intermediárias (perfis 3, 4, 7, 8 e 9) a ordem é: SiO_2 (38 %) > Al_2O_3 (28 %) > Fe_2O_3 (12 %) > TiO_2 (3 %) > P_2O_5 (1,5 %) > MgO - K_2O (0,8 %) > CaO (0,7 %) > Na_2O (0,3 %) > MnO (0,2 %) > SO_3 - ZrO - SrO (0,1 %) > ZnO (0%) (Tabela 4). Observa-se que, em geral, os elementos maiores mais móveis foram removidos dos solos (Tabela 4). Sabe-se que metais alcalinos e alcalino-terrosos são facilmente removidos dos minerais primários durante o intemperismo químico (NESBITT; MARKOVICS, 1997). Alguns outros elementos, como Al, Fe e Ti tendem a ser combinados com minerais secundários e a serem retidos no perfil do solo durante o intemperismo químico (NESBITT; WILSON, 1992, NESBITT; MARKOVICS, 1997). Contudo, os perfis de solo apresentaram um alto grau de intemperismo, comprovados pelos valores de CIA (variando de 63 a 99 %) e MIA (de 81 a 98 %), dando base para estes resultados (Tabela 4). Em geral, neste trabalho, não houve diferença entre os índices de intemperismo. O intenso intemperismo dos minerais também é favorecido pela alta temperatura e precipitação pluvial no arquipélago de Fernando de Noronha, que pode contribuir para a lixiviação desses elementos. Assim, os teores de elementos principais nos perfis de solo estão diretamente relacionados com grau de intemperismo dos solos e com a composição mineralógica das rochas, exceto para os solos originados de sedimentos (perfil 2).

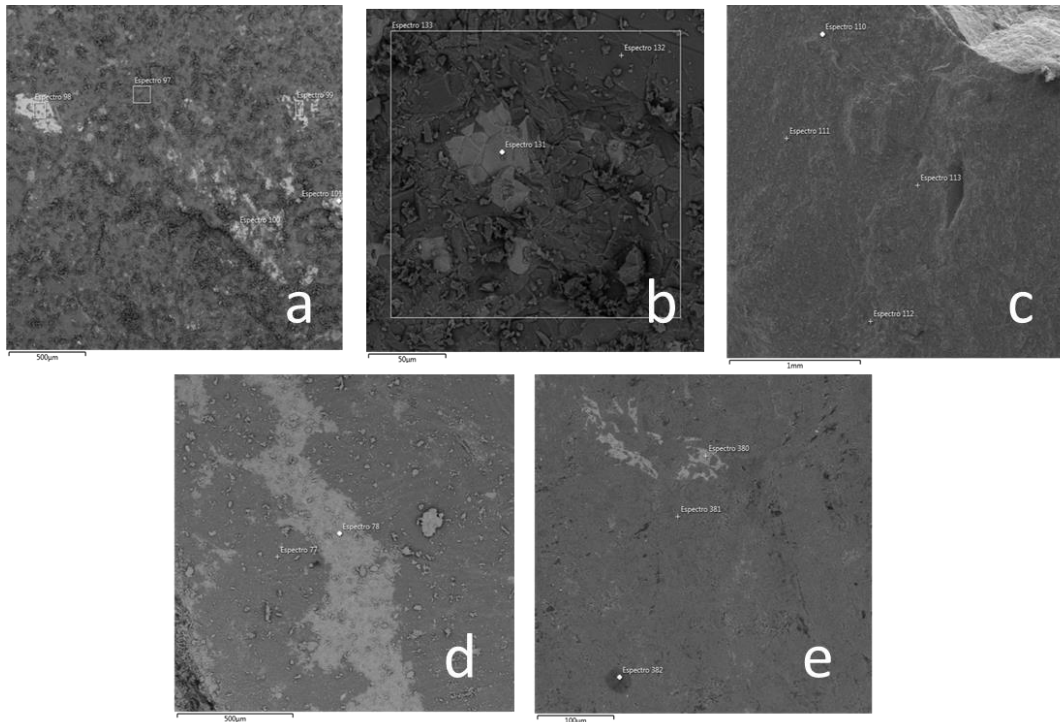


Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais nas rochas ultrabásicas (perfis 1 e 5 originada de basanita/ankaratrito (a) e perfil 6 de ankaratrito (b) e rochas intermediárias (perfil 3 (c), perfis 4 e 9 (d) e perfis 7 e 8 (e) originados de fonolitos) e sua respectiva composição elementar por espectro de dispersão de raios X (EDS). (a) Composição química do apatita (Espectro 97: Si - 32 %, Ca - 21 %, Al - 18 %, Mg - 8 %, Na - 7 %, K - 6 %, Fe - 5 %, P - 2 %, Ti - 1 %), clinopiroxênio (Espectro 100: Fe - 82 %, Mn - 14 %, Cr - 2 %, Si - 1 %, Al - 0,6 %, Ca - 0,4 %); (b) Composição química do clinopiroxênio (Espectro 131: Fe - 70 %, Ti - 18 %, Mg - 7 %, Al - 2 %, Ca - 2 %, Mn - 0,9 %, Si - 0,7 %), olivina (Espectro 132: Mg - 36 %, Fe - 31 %, Si - 31 %, Ca - 0,7 %, Mn - 0,7 %) e plagioclásio (Espectro 133: Si - 43 %, Fe - 26 %, Ca - 22 %, Ti - 5 %, K - 4 %); (c) Composição química do aegirina-augita (Espectro 113: Si - 34 %, Ca - 23 %, Fe - 19 %, Al - 9 %, Na - 6 %, K - 4 %, Ti - 4 %, Mn - 1 %), sanidina (Espectro 111: Si - 42 %, Al - 30 %, Na - 19 %, K - 7 %, Fe - 1,4 %), clinopiroxênio (Espectro 110: Ca - 35 %, Fe - 31 %, Si - 23 %, Ti - 8 %, Mn - 2 %, Al - 1,2 %); (d) Composição química da nefelina (Espectro 78: O - 53 %, Si - 18 %, Al - 14 %, Na - 12 %, K - 3 %, Fe - 0,8 %) e caulinita (Espectro 79: Si - 64 %, Al - 36 %) e (e) Composição química da nefelina (Espectro 381: Si - 52 %, Al - 25 %, Na - 14 %, K - 8 %, Fe - 0,7 %), feldspato (Espectro 380: Si - 39 %, Ca - 23 %, Na - 10 %, Al - 10 %, Ti - 5 %, Ce - 4,4 %, La - 3,6 %, Nb - 3,2 %, K - 0,5 %) e clinopiroxênio (Espectro 130, Si - 34 %, Al - 24 %, Ce - 9 %, La - 8,5 %, Fe - 7 %, P - 6,6 %, K - 4 %, Na - 3 %, Cl - 1,6 %, Ca - 1 %)

No perfil de solo originado de sedimentos marinhos (perfil 2), as principais concentrações dos elementos diminuiram na seguinte ordem: CaO (40 %) > SiO₂ (8,5 %) > MgO (7 %) > Fe₂O₃ (6 %) > Al₂O₃ (3 %) > TiO₂ (1,5 %) > P₂O₅ (0,8 %) > Na₂O - SO₃ (0,4 %) > K₂O - SrO (0,2 %) > MnO (0,1 %) (Tabela 4). Em geral, esse perfil possui baixas concentrações de elementos maiores, no entanto, destacam-se altos teores de CaO (40 %). Isso

ocorre porque o Neossolo Regolítico Psamítico bioclástico carbonático (perfil 2) apresenta textura uniforme e muito arenosa em todos os horizontes, tornando-o excessivamente drenado, e é um solo predominantemente constituído por material bioclástico (fragmentos de conchas de moluscos, crustáceos, corais, foraminíferos e algas carbonáticas) e fragmentos de rochas de origem calcária (TEIXEIRA et al., 2003; CASTRO, 2010). Por isso, justifica os expressivos teores de carbonato de Ca em todos os horizontes dos perfis, com valores de até 754 g kg⁻¹ (MARQUES et al., 2007b). Os índices de intemperismos (CIA e MIA) não foram adequados para avaliar os solos originados de sedimentos marinhos, pois esses índices foram desenvolvidos com bases nos minerais silicatados.

O perfil de solo 1, originado de basanita/ankaratrito, apresenta os maiores teores médios de P₂O₅ (33%) e K₂O (5%), com os maiores valores em superfície (Tabela 4). Este resultado provavelmente é devido a interação entre os excrementos de aves (guanós) com rochas, sedimentos e solos preexistentes, comuns na Ilha Rata (OLIVEIRA et al., 2014). A correlação de Pearson ($r = 0,5$) do P₂O₅ e K₂O com o carbono orgânico (Tabelas 2 e 5), bem como a maior concentração na superfície do solo, confirma essa observação, indicando que estes altos teores têm origem principalmente orgânica. Além disso, este solo apresenta intensa perda de sílica (dessilicatização), com resultante acúmulo de Fe₂O₃ e Al₂O₃ (Tabela 4), devido principalmente ao avançado estado de intemperismo deste solo associado as altas precipitações pluviométricas.

Tabela 5. Correlação dos ETRs com as principais propriedades do solo e com os elementos maiores nos solos de diferentes materiais de origem do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Var.	Σ ETRL	Σ ETRP	pH	CTC	Argila	C.O.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂
Σ ETRL	1,0															
Σ ETRP	0,8	1,0														
pH	-0,6	-0,2	1,0													
CTC	0,2	0,4	0,1	1,0												
Argila	0,2	0,0	-0,3	0,4	1,0											
C.O.	0,3	0,2	-0,3	0,1	-0,2	1,0										
SiO ₂	-0,1	-0,3	-0,3	0,3	0,8	-0,2	1,0									
Al ₂ O ₃	0,2	-0,2	-0,7	-0,1	0,5	0,1	0,7	1,0								
Fe ₂ O ₃	0,8	0,9	-0,3	0,3	0,1	0,1	-0,3	-0,1	1,0							
MgO	-0,7	-0,2	0,8	0,0	-0,5	-0,3	-0,4	-0,8	-0,3	1,0						
CaO	-0,6	-0,3	0,8	-0,3	-0,7	-0,2	-0,6	-0,8	-0,4	0,9	1,0					
Na ₂ O	-0,5	-0,2	0,3	0,3	0,3	-0,2	0,5	-0,1	-0,4	0,4	0,1	1,0				
K ₂ O	0,5	0,3	-0,2	-0,1	0,0	0,5	-0,3	0,0	0,1	-0,3	-0,1	0,0	1,0			
P ₂ O ₅	0,7	0,5	-0,2	-0,1	-0,2	0,5	-0,6	-0,2	0,5	-0,2	-0,1	-0,3	0,9	1,0		
MnO	0,1	0,2	-0,1	0,2	0,1	0,0	0,2	0,1	0,1	-0,2	-0,2	0,0	-0,2	-0,2	1,0	
TiO ₂	0,7	0,8	-0,2	0,3	0,2	0,1	-0,2	-0,1	1,0	-0,3	-0,4	-0,4	0,1	0,3	0,2	1,0

Todos foram significativos a 1 %.

Ao longo dos perfis de solo 4 e 9 derivados de fonolitos, não se observaram grandes variações nos teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , MnO e TiO_2 , o que foi indicativo da homogeneidade dos materiais de origem (Tabela 4). Segundo Marques et al. (2014), a distribuição uniforme de argila (Tabela 2) nos perfis estudados pode ser atribuída ao processo de pedoturbação. A natureza do material de origem, com minerais ricos em Na^+ , como feldspatos e piroxênios sódicos (Tabela 3), associada às condições de relevo abaciado e drenagem impedida, é o principal fator que leva à acumulação de sais nestes solos.

Nos perfis de solo 7 e 8, originados de fonolitos, destacam-se as altas concentrações de Fe total, com valores médios de 18 e 21 %, respectivamente (Tabela 4). Valores superiores aos encontrados em outros perfis derivados de rochas intermediárias (perfis 3, 4 e 9; tabela 4). Isto ocorre porque a composição mineralógica dos perfis 7 e 8 apresenta em média 23 % de clinopiroxênio (Tabela 3), mineral máfico que pode conter quantidades significativas de Fe e Ti em rochas vulcânicas derivadas de magmas basálticos (BARBERI; BIZOUARD; VARET, 1971; NISBET; PEARCE, 1977). A figura 7 mostra a composição química do clinopiroxênio presentes nestas rochas e comprova a presença de Fe nestes minerais.

Os altos valores em Fe_2O_3 e TiO_2 nos perfis de solo 1, 5, 6, 7 e 8 (Tabela 4) são características herdadas das rochas (Figura 7), que são naturalmente enriquecidas em minerais máficos e acessórios, como clinopiroxênio, com valores variando de 14 a 32 % (Tabela 3). Ambos se comportam residualmente durante o intemperismo (Figura 4). A alta correlação entre TiO_2 e Fe_2O_3 ($r = 1,0$) nos perfis de solo confirma essa observação, indicando que estes altos teores têm origem na rocha (Tabela 5). Isto ocorre porque os clinopiroxênios são progressivamente depletados em Si, Ca e Mg com o aumento da taxa de resfriamento do magma, sendo contrabalançado principalmente por Ti (MOLLO et al., 2016). Assim, o teor de Ti no clinopiroxênio derivado de basaltos alcalinos está relacionado às condições de cristalização, e não reflete apenas a composição química inicial do magma (NISBET; PEARCE, 1977).

4.3. Geoquímica de ETRs em materiais de origem

As concentrações médias de ETRs nos diferentes materiais de origem do arquipélago de Fernando de Noronha variaram de 102,9 a 261,6 mg kg^{-1} (Tabela 6), resultado da composição mineralógica e química diversa desses materiais (Tabelas 3 e 4). Entre as rochas, o conteúdo total de ETRs seguiu a ordem: basanita/ankaratrito (perfil 1, 261,6 e perfil 5, 251,9 mg kg^{-1}) > ankaratrito (perfil 6, 241,0 mg kg^{-1}) > fonolito (perfil 7 e 8, 179,7; perfil 9, 127,2; perfil 4,

117,7; perfil 3, 102,9 mg kg⁻¹) > depósitos sedimentares de origem marinha (perfil 2, 76,8 mg kg⁻¹) (Tabela 6). Como os sedimentos marinhos não possuem uma rocha como material de origem, neste trabalho, utilizamos o saprólito (horizonte Ckn2) como referência ao material de origem (Tabela 6).

Tabela 6. Soma de ETRLs, ETRPs, ETRs, e relação ETRL/ETRP (mg kg⁻¹) em diferentes materiais de origem do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Perfil	Litologia	ΣETRL	ΣETRP	ΣETR	ΣETRL/ΣETRP
1	Basanita/ Ankaratrilo	228,5	33,1	261,6	6,9
2	Sedimentos de origem marinha	66,8	9,9	76,8	6,7
3	Fonolito	97,2	5,7	102,9	17,2
4	Fonolito	111,8	5,9	117,7	18,8
5	Basanita/ Ankaratrilo	221,3	30,6	251,9	7,2
6	Ankaratrilo	208,0	33,0	241,1	6,3
7	Fonolito	169,6	10,1	179,7	16,8
8	Fonolito	169,6	10,1	179,7	16,8
9	Fonolito	121,4	5,7	127,2	21,2

Os materiais de origem dos nove perfis de solo estudados apresentaram a seguinte ordem de concentração de ETRs: Ce > La > Nd > Gd > Sm > Pr > Dy > Eu = Ho > Er > Yb > Tb > Lu no perfil 1 originado de basanita/ankaratrilo; Ce > La > Nd > Gd > Pr > Sm > Dy > Ho > Eu = Yb > Er > Lu > Tb no perfil 2 originado de sedimentos de origem marinha; Ce > La > Nd > Dy > Pr > Sm > Yb > Gd = Er > Ho = Eu > Lu > Tb no perfil 3 originado de fonolito; Ce > La > Nd > Dy > Pr = Yb > Er > Sm > Gd > Ho > Eu = Lu > Tb no perfil 4 originado de fonolito; Ce > La > Nd > Gd > Pr > Sm > Dy > Eu > Ho > Er > Yb > Tb > Lu no perfil 5 originado de basanita/ankaratrilo; Ce > La > Nd > Gd > Sm > Pr > Dy > Ho > Eu > Er > Yb > Tb > Lu no perfil 6 originado de ankaratrilo; Ce > La > Nd > Dy > Pr = Yb > Er > Sm > Gd > Ho > Eu > Lu > Tb nos perfis 7 e 8 originado de fonolito; Ce > La > Nd > Dy > Pr > Yb > Er = Sm > Ho > Gd > Eu = Lu > Tb no perfil 9 originado de fonolito (Tabela 7). Como o Tm é o segundo

ETR menos abundante da crosta terrestre, ele não foi encontrado nas rochas e consequentemente nos solos. Percebe-se uma tendência de padrões de distribuição dos ETRs similar entre o grupo formado por rochas ígneas intermediária (fonolito) e outro padrão para rochas ígneas ultrabásicas (basanita/ankaratrito e ankaratrito) e sedimentos marinhos, devido, principalmente, as altas concentrações inesperadas de Gd nestas últimas rochas, provavelmente pela sua substituição em minerais fosfatados (CLAVIER et al., 2018).

Tabela 7. Concentrações de ETRs (mg kg^{-1}) em diferentes materiais de origem do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Perfil	Litologia	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu
1	Basanita/ Ankaratrito	54,7	103,9	10,8	44,7	12,0	2,4	17,5	0,9	8,3	2,4	2,0	1,5	0,5
2	Sedimentos de origem marinha	17,3	31,7	4,9	9,9	2,5	0,5	6,0	0,0	2,4	0,9	0,2	0,5	0,1
3	Fonolito	39,6	47,9	1,3	7,3	0,9	0,3	0,7	0,0	3,0	0,3	0,7	0,8	0,2
4	Fonolito	47,6	55,6	1,0	6,8	0,6	0,2	0,5	0,0	3,3	0,3	0,8	1,0	0,2
5	Basanita/ Ankaratrito	50,8	106,1	10,4	41,4	10,3	2,4	16,0	0,9	8,0	2,2	1,7	1,3	0,5
6	Ankaratrito	48,6	98,3	9,7	37,9	11,4	2,2	19,0	0,9	7,7	2,3	1,4	1,2	0,5
7	Fonolito	71,9	83,4	1,9	11,1	0,8	0,4	0,7	0,1	5,1	0,6	1,5	1,9	0,3
8	Fonolito	71,9	83,4	1,9	11,1	0,8	0,4	0,7	0,1	5,1	0,6	1,5	1,9	0,3
9	Fonolito	50,4	60,6	1,5	8,0	0,6	0,2	0,4	0,0	3,2	0,5	0,6	0,9	0,2

A concentração média total de ETRs em rochas de basanita/ankaratrito, ankaratrito e fonolito é de 256,8, 241,1 e 141,4 mg kg^{-1} , respectivamente (Tabela 6). Em geral, as concentrações totais de ETRs encontradas nas litologias são inferiores aos encontrados na crosta terrestre (210,7 mg kg^{-1} , TYLER; OLSSON, 2002), exceto para os basanitos/ankaratritos e o ankaratrito (Tabela 6). Os altos teores encontrados nessas rochas ígneas ultrabásicas são devidos a sua composição mineralógica abundante em elementos máficos e acessórios, como clinopiroxênio, olivina, apatita e opacos (Tabela 3). O clinopiroxênio incorpora em sua estrutura ETRs por equilíbrio de cargas (MOLLO et al., 2016). A apatita é um mineral fosfatado que contém ETRs e é geralmente enriquecida em ETRLs, devido a sua grande coordenação

poliédrica (HENDERSON, 1984; KANAZAWA; KAMITANI, 2006; TYLER, 2004). As imagens de MEV-EDS nestas rochas ultrabásicas comprovaram as altas concentrações de ETRs, com valores médios de 24 % de La e 22 % de Ce, associadas, principalmente, a minerais fosfatados, como monazita (Figura 8).

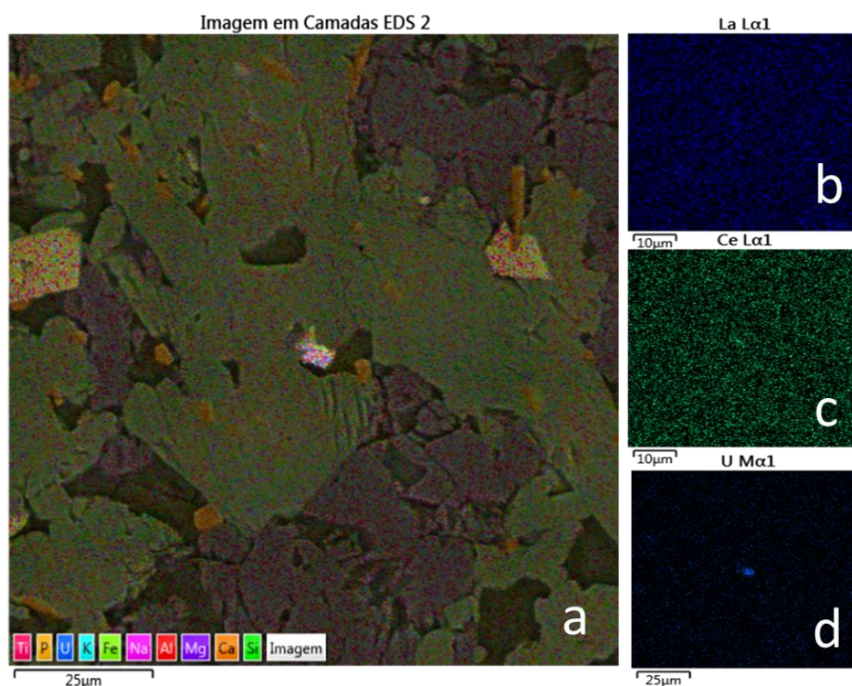


Figura 8. Corte transversal de apatitas das rochas ultrabásicas usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 47 (monazita, La – 25 %; Ce – 24 %; Si – 15 %; P – 15 %; Al – 8 %; Na – 6 %; Th – 5 %; Ca – 3 %), Espectro 48 (monazita, La – 23 %; Ce – 20 %; Si – 18 %; P – 12 %; Al – 7 %; Ca – 7 %; Na – 6 %; Th – 3 %; K – 2 %; S – 2 %) e Espectro 61 (niobato de urânio, U – 35 %, Nb – 24, Ca – 17 %, Ti – 16 %, Si – 2 %, Al – 2 %, Na – 1 %, Fe – 1 %, Ta – 1 %, Mg – 0,5 %) . Mapa elementar semiquantitativo (b, c) de uma seção transversal de apatita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

Na MEV-EDS das rochas ultrabásicas (perfis 1, 5 e 6) foram observadas entre as apatitas, o grupo estrutural dos fosfatos de monazita que possuem altas concentrações de ETRs em sua constituição (TOLEDO et al., 2004), como mostrado na figura 8. A monazita é um mineral de fosfato com um teor de aproximadamente 70 % de óxido de terra rara que é, de forma semelhante ao bastnesita, principalmente Ce, La, Pr e Nd (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Embora a monazita seja um mineral acessório comum em granitóides (SPEAR; PYLE, 2002), é muito raro em rochas máficas e ultramáficas (WILLIAMS et al., 2007). Devido a ocorrência incomum, sua presença é atribuída à introdução por magmas alcalinos (RUDNICK et al., 1993) ou fluidos hidrotermais (GORTON; SCHANDAL, 1995).

Em geral, as Σ ETRL e Σ ETRP nas rochas seguem a mesma tendência da concentração total de ETRs de acordo com os materiais de origem, com os maiores valores em basanitos/ankaratritos e os menores em sedimentos marinhos (Tabela 6). Os padrões de distribuição dos ETRs entre as rochas ígneas vulcânicas do arquipélago demonstram enriquecimento de ETRLs em detrimento dos ETRPs, como pode ser observado pela relação ETRL/ETRP (Tabela 6). Wei et al. (2017) estudaram rochas vulcânicas de origem basáltica alcalina no norte de Xinjiang e na Bacia Songliao, na China, e também encontraram enriquecimento dos ETRLs, devido a composição mineralógica dessas rochas.

As maiores concentrações de ETRs nas rochas estão concentradas nos elementos Ce ($74,6 \text{ mg kg}^{-1}$), La (50 mg kg^{-1}) e Nd ($19,8 \text{ mg kg}^{-1}$); o somatório desses ETRs representam 85 % do conteúdo total de ETRs nas rochas (Tabela 7). De acordo com Herrmann (1969), o somatório dos teores de La, Ce e Nd nas rochas ígneas, normalmente, apresentam valores maiores a 70 % do conteúdo total de ETRs, sendo esta porcentagem ainda mais elevada nas rochas ígneas máficas e ultramáficas-alcálicas, muito enriquecidas em ETRLs (HERRMANN 1969, CULLERS; GRAF 1984). Brilhante (2018), estudando uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea na Bacia Cabo, nordeste do Brasil, também observou o predomínio de ETRLs em rochas ígneas abundantes em minerais máficos (rochas intermediárias e básicas), com o Σ ETRL representando mais de 70 % do conteúdo total de ETRs.

4.4. Geoquímica de ETRs em perfis de solo

Em geral, os perfis de solo estudados, exceto os originados de depósitos sedimentares marinhos (perfil 2), apresentam teores totais de ETRs mais altos que o material de origem (Tabelas 6 e 8), indicando que os processos pedogenéticos alteraram os padrões de distribuição de ETR no solo em relação ao material de origem (LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008). As concentrações de ETRs no solo são essencialmente a média ponderada das concentrações de ETRs dos minerais no solo e as abundâncias em minerais associadas ao ETR (AIDE, AIDE, 2012). Mazhari e Attar (2015) estudaram a geoquímica de ETRs em solos e seus materiais de origem na região de Davarzan, nordeste do Irã, e também observaram que o conteúdo total de ETRs nas amostras de solos proveniente de rochas vulcânicas ultramáficas foi maior do que nas rochas parentais, por causa dos minerais argilosos. Os minerais argilosos podem adsorver quantidades significativas de ETRs (HENDERSON, 1984, LI et al., 2006) e agir como novos portadores de ETRs no solo (JIAN; RUIDONG, 2010).

Tabela 8. Soma de ETR, ETRL, ETRP e relação ETRL/ETRP (mg kg^{-1}) em perfis de solo desenvolvidos de diferentes litologias do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Perfil	Horizonte/Prof. (cm)	$\Sigma\text{ETR}^{(a)}$	$\Sigma\text{ETRL}^{(b)}$	$\Sigma\text{ETRP}^{(c)}$	$\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico (litologia: Basanito/Ankaratrito)					
1	A (0-14)	575,46	543,45	32,02	16,97
	Bi (14-51)	547,84	516,02	31,82	16,22
NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático (litologia: Sedimentos de origem marinha)					
2	Ak (0-20)	84,36	74,05	10,32	7,18
	Ckn1 (20-50)	42,80	36,47	6,33	5,77
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico (litologia: Fonolito)					
3	A (0-15)	230,11	221,67	8,44	26,26
	BA (15-40)	277,46	262,57	14,89	17,63
	Bin1 (40-90)	217,21	211,65	5,57	38,03
	Bin2 (90-130)	226,29	219,47	6,82	32,20
VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico (litologia: Fonolito)					
4	Ap (0-15)	226,76	216,32	10,44	20,72
	Cvn1 (15-40)	244,49	235,52	8,97	26,27
	Cvn2 (40-95)	226,19	217,92	8,27	26,37
	Cvn3 (95-150)	215,24	207,95	7,29	28,52
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico (litologia: Basanito/Ankaratrito)					
5	A (0-15)	315,19	294,02	21,17	13,89
	AB (15-45)	358,24	334,60	23,64	14,15
CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico (litologia: Ankaratrito)					
6	Ap (0-10)	410,01	383,62	26,39	14,54
	BA (10-35)	436,31	407,85	28,47	14,33
	Bi1 (35-65)	398,81	373,02	25,79	14,46
	Bi2 (65-130)	322,49	301,42	21,07	14,31
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico (litologia: Fonolito)					
7	Ap (0-15)	343,81	327,60	16,22	20,20
	BA (15-40)	299,64	287,42	12,22	23,53
	Bi1 (40-73)	340,36	328,95	11,42	28,82
	Bi2 (73-110)	355,24	343,80	11,44	30,05
	2Cvgn (110-134)	234,34	219,20	15,14	14,48
CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico (litologia: Fonolito)					
8	Ap (0-11)	329,29	309,52	19,77	15,66
	Bi (11-43)	326,14	305,35	20,79	14,69
	2Cnv1 (43-68)	421,79	390,60	31,19	12,52
	2Cnv2 (68-95)	269,49	245,77	23,72	10,36
	2Cr/R (95-130)	235,89	215,25	20,64	10,43
VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico (litologia: Fonolito)					
9	Apn (0-14)	219,61	209,82	9,79	21,43
	ACn (14-32)	232,76	223,70	9,07	24,68

Onde: ^(a) $\Sigma\text{ETR} = \Sigma\text{ETRL} + \Sigma\text{ETRP}$; ^(b) $\Sigma\text{ETRL} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$; ^(c) $\Sigma\text{ETRP} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Yb} + \text{Lu}$

Os ETRs nos solos possuem a tendência a diminuir sua concentração com o aumento do número atômico, de acordo com o Regra de Oddo-Harkins (LAVEUF; CORNU, 2009): $Ce > Nd / La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu$. Nesse estudo, em média, as concentrações totais de ETRs ($mg\ kg^{-1}$) nos perfis de solo do arquipélago de Fernando de Noronha seguiram a seguinte ordem: $Ce (135,2) > La (78,6) > Nd (44,4) > Pr (13,4) > Sm (8,4) > Dy (7,1) > Gd (2,7) > Eu (2,2) > Ho (2,1) > Er (1,8) > Yb (1,4) > Tb (1,0) > Lu (0,4)$ (Figura 9). As composições químicas de alguns minerais contendo os quatro primeiros ETRs (Ce, La, Nd e Pr) mais abundantes podem ser vistas na Figura 9.

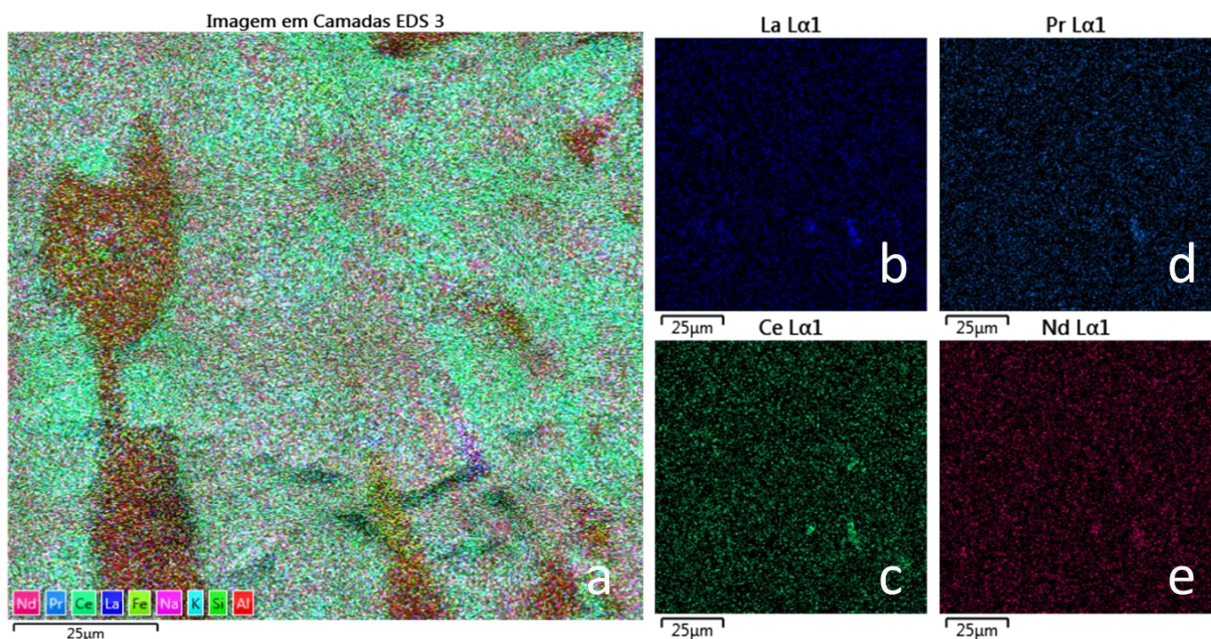


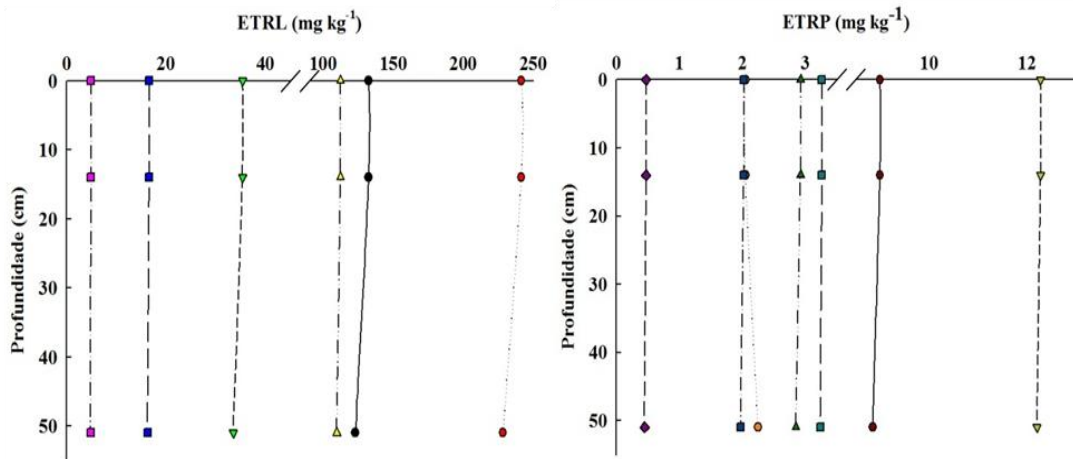
Figura 9. Corte transversal do fonolito dos perfis 7 e 8 usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 141 (apatita, Si – 24 %; La – 21 %; Ce – 20 %; P – 13 %; Al – 9 %; K – 5 %; Nd – 3 %; Pr – 2 %; Ca – 1,6 %; Na – 1,3 %), Espectro 145 (clinopiroxênio, Al – 38 %, Si – 37 %, Ce – 9 %, La – 7 %, P – 5 %, Fe – 1,2 %, Cl – 0,6 %, K – 0,4 %), Espectro 380 (feldspato, Si – 39 %, Ca – 23 %, Na – 10 %, Al – 10 %, Ti – 5 %, Ce – 4,4 %, La – 3,6 %, Nb – 3,2 %, K – 0,5 %), Espectro 130 (clinopiroxênio, Si – 34 %, Al – 24 %, Ce – 9 %, La – 8,5 %, Fe – 7 %, P – 6,6 %, K – 4 %, Na – 3 %, Cl – 1,6 %, Ca – 1 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c, d, e) de uma seção transversal de clinopiroxênio na forma de aegirina-augita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

As maiores concentrações de ETRs foram observadas nos perfis de solo desenvolvidos de rochas ultramáficas, seguidos de intermediárias e sedimentares (Tabela 8), com a seguinte ordem decrescente, em $mg\ kg^{-1}$: perfil 1 (561,6) > perfil 6 (391,9) > perfil 5 (336,7) > perfil 8 (316,5) > perfil 7 (314,7) > perfil 3 (237,8) > perfil 4 (228,2) > perfil 9 (226,2) > perfil 2 (63,6)

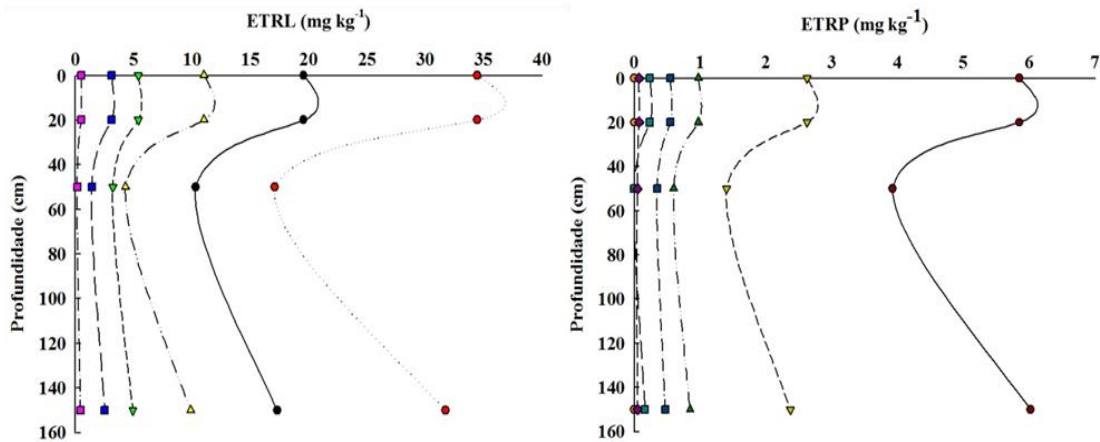
(Tabela 8). De acordo com as classes de solos, os teores médios de ETRs seguiram a seguinte ordem decrescente: Cambissolos (perfis 1, 6, 5, 8, 7 e 3) > Vertissolos (perfis 4 e 9) > Neossolo (perfil 2) (Tabela 8). Por isso, devido à riqueza em minerais máficos e acessórios, como clinopiroxênio, apatita, monazita, olivina, titanita e opacos, os Cambissolos apresentaram os maiores teores de ETRs (Tabela 3; figuras 7, 8 e 9). Assim, os minerais de monazita e clinopiroxênio, por serem mais ricos em ETRs e ocorrem em maiores quantidades no material de origem, respectivamente, são mais suscetíveis a afetar a assinatura de ETRs do material parental, bem como a assinatura de ETR do solo subsequente (AIDE, AIDE, 2012), sendo as principais fontes de ETRs no arquipélago de Fernando de Noronha (Tabela 3).

Em geral, na figura 10, observa-se que as concentrações de ETRLs e ETRPs não variaram ao longo do perfil. No entanto, houve um leve enriquecimento de ETRLs nos horizontes que apresentaram os maiores teores de Fe_2O_3 e TiO_2 (Tabela 4). Este resultado mostra que provavelmente nestes horizontes ocorre a maior presença de minerais máficos, como clinopiroxênio, que podem reter esses elementos na sua estrutura. Sabe-se que no clinopiroxênio o Al substitui o Si com o aumento da taxa de resfriamento do magma, com isso, o número de configurações balanceadas de carga capazes de acomodar o ETR na rede cristalina aumenta (SCARLATO et al., 2014). Isso implica que o valor do ETR aumenta devido a uma maior facilidade de equilibrar localmente o excesso de carga no site M2 (SCARLATO et al., 2014). Assim, os clinopiroxênios podem acomodar o ETR simplesmente ajustando suas relações Al / Si, sem produzir uma carga energeticamente desfavorável (HILL et al., 2000). No perfil 3, podemos comprovar que o clinopiroxênio na forma de aegirina-augita pode adsorver mais ETRLs, como La e Ce, na sua constituição (Figura 11).

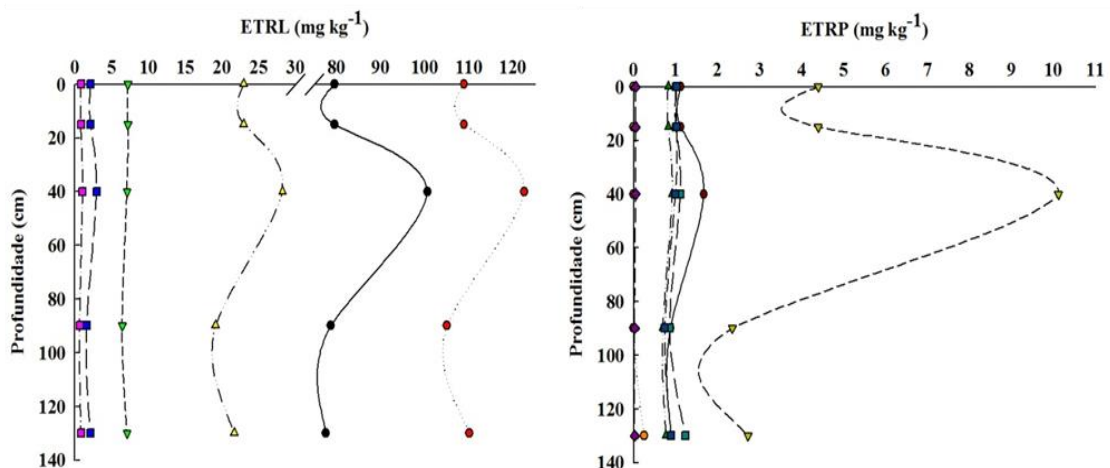
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico originado de basanita/ankaratrilo



Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático originado de sedimentos marinhos

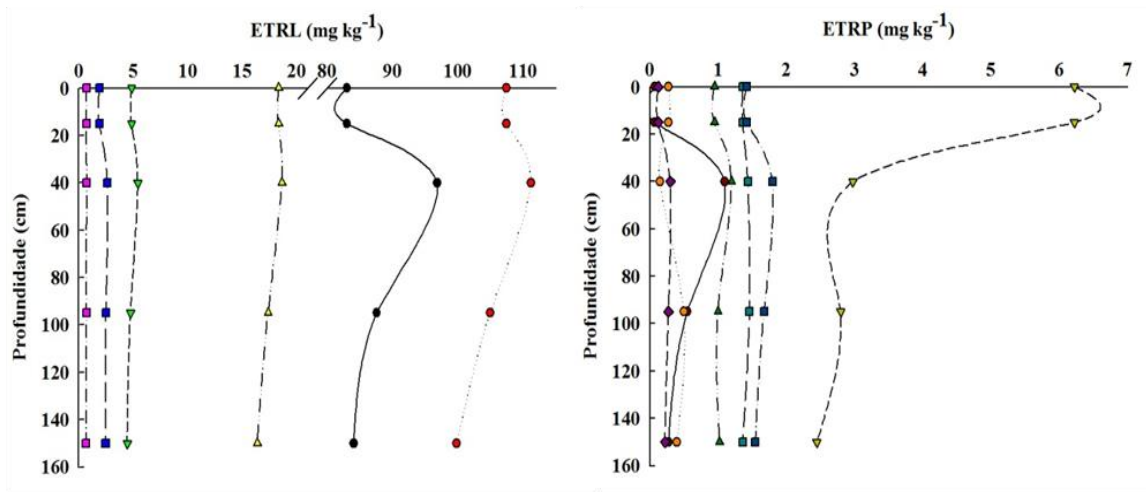


Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico originado de fonolito

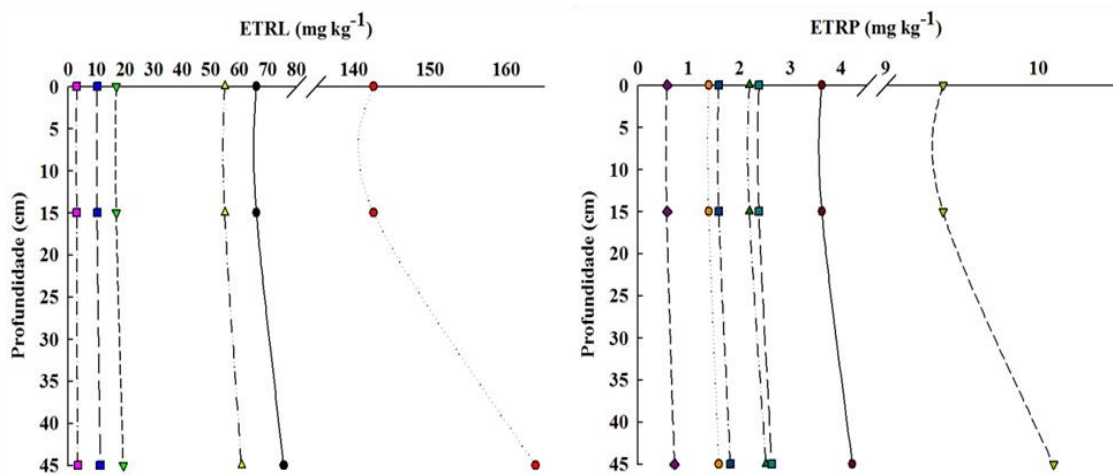


Continua na próxima página

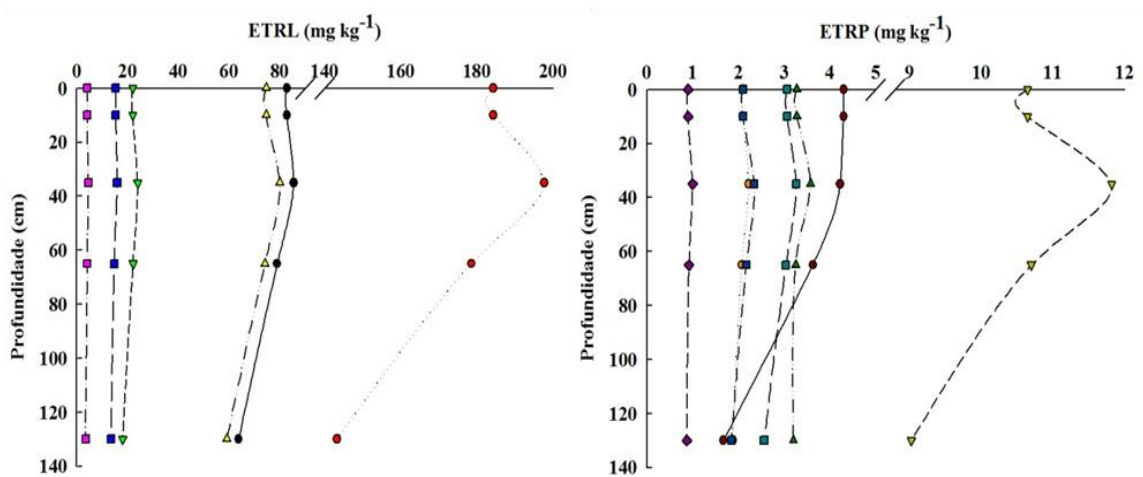
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico originado de basanita/anekartrito

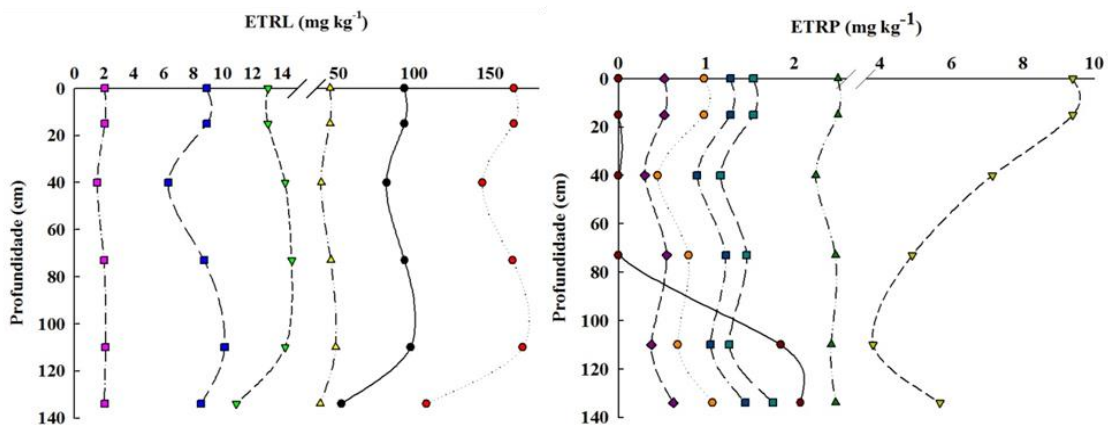


Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico originado de anekartrito

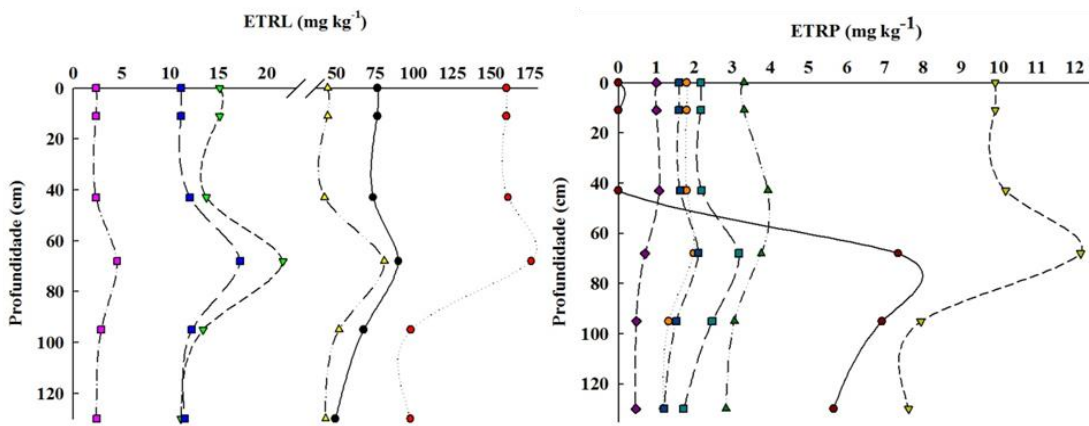


Continua na próxima página

Perfil 7 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico originado de fonolito



Perfil 8 - CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico originado de fonolito



Perfil 9 - VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico originado de fonolito

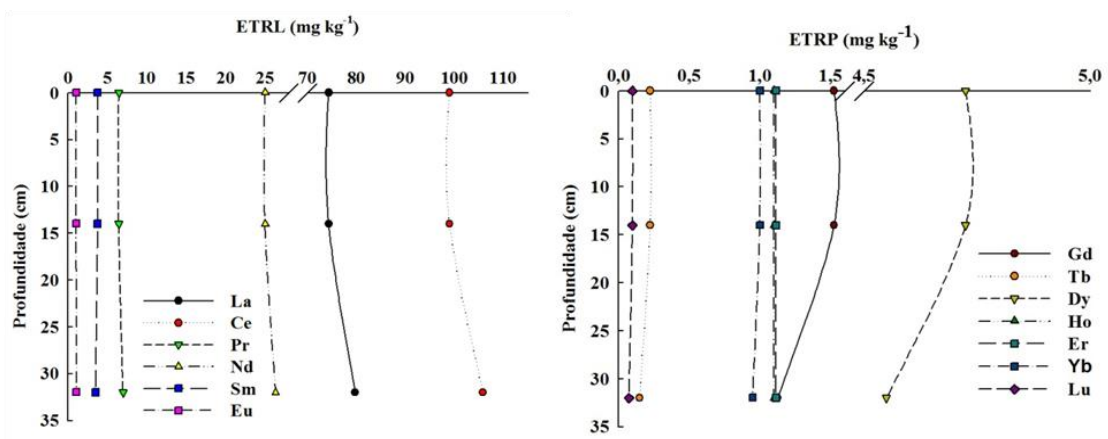


Figura 10. Concentração de ETRL e ETRP em solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

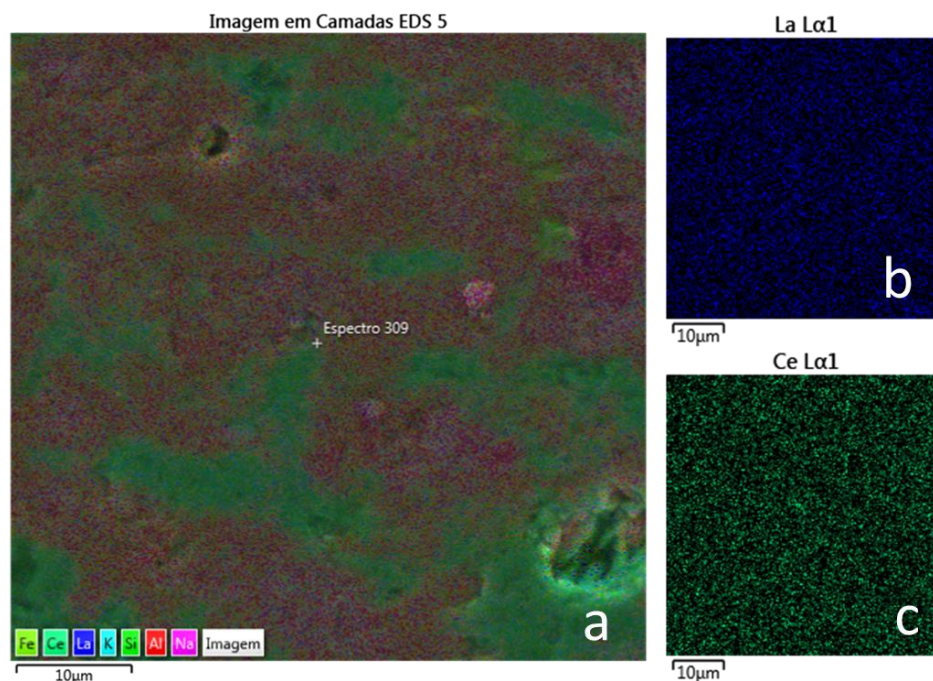


Figura 11. Corte transversal de clinopiroxênio na forma de aegirina-augita do perfil 3, derivado de fonolito, usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 309 (aegirina-augita, Si – 30 %; Zn – 16 %; Al – 15 %; Na – 11 %; S – 8 %; Ca – 5 %; Fe – 4 %; La – 3 %; Ce – 3 %; Ti – 2 %; K – 1 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c) de uma seção transversal de clinopiroxênio na forma de aegirina-augita usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

O perfil de solo originado de depósitos sedimentares arenosos marinhos (perfil 2) apresentou os menores teores de ETRs (Tabela 8), devido ser formado basicamente de areia (Areia total, 921 g kg⁻¹, Tabela 3). A fração areia do Neossolo Regolítico (perfil 2) é constituída de 80 a 87 % por grãos calcários, subarredondados e pouco alterados, provenientes de fragmentos de conchas de moluscos, crustáceos, corais, foraminíferos e algas carbonáticas (MARQUES et al., 2007b). Em menor quantidade ocorrem ainda fragmentos de rochas vulcânicas intermediárias afaníticas (8 a 14 %), além de feldspatos (2 a 4 %), anfibólios e piroxênios (2 a 3 %) e minerais opacos (magnetita e hematita) (MARQUES et al., 2007b). Solos provenientes de materiais muito arenosos retêm menos cátions na sua superfície, consequentemente são mais empobrecidos em ETRs (RAMOS et al., 2016). Tyler e Olsson (2005) afirmam que solos arenosos possuem concentrações de ETRs frequentemente mais baixas do que solos argilosos (TYLER; OLSSON, 2005), devido aos minerais de argila atuarem como portadores de ETRs nos solos (LAVEUF; CORNU, 2009). Mihajlovic et al. (2014) estudaram a geoquímicas de ETRs em dois perfis de solo de várzea no rio Wupper, na

Alemanha, e encontraram uma correlação negativa entre as concentrações de ETRs e o teor de areia e uma correlação positiva entre ETRs e os teores de argila e silte, concluindo que a distribuição granulométrica desempenha um papel crucial para as concentrações de ETRs nos perfis de solo.

A concentração do somatório de ETRs em solos de cada perfil estudado de Fernando de Noronha (em média de 298,8 mg kg⁻¹, tabela 8) é superior às concentrações médias presentes nos solos do Brasil (108 mg kg⁻¹, SILVA et al., 2016), Cuba (74,1 mg kg⁻¹, ALFARO et al., 2018), Europa (125,3 mg kg⁻¹, SADEGHI et al., 2013), Japão (98,4 mg kg⁻¹, YOSHIDA et al., 1998), Suécia (89,3 mg kg⁻¹, SADEGHI et al., 2013) e crosta continental superior (210,7 mg kg⁻¹, TYLER; OLSSON 2002), com exceção do solo originado de sedimento marinho (perfil 2, 63,6 mg kg⁻¹) (Tabela 8). Este resultado está relacionado provavelmente com a mineralogia deste perfil predominante formado de grãos calcários, porque os carbonatos apresentam baixos teores de ETRs em comparação com os silicatos e fosfatos (LAVEUF; CORNU, 2009).

As grandes concentrações de ETRs encontradas nos perfis de solo do arquipélago de Fernando de Noronha são devido às altas concentrações de ETRs encontradas nessas rochas vulcânicas (Tabela 6), provavelmente, resultado da presença de minerais acessórios, como apatitas, monazitas, piroxênios, titanitas, olivinas e opacos, bem como de minerais essenciais como os plagioclásios e feldspatos alcalinos (sanidina), todos observados na petrografia e MEV-EDS (Figura 7, 8, 9 e 11). Estes resultados contradizem parcialmente Zhu e Liu (1988) em solos chineses, onde o conteúdo de ETR diminuiu na seguinte ordem: granito > sedimentos quaternários > basalto > arenito. No entanto, Mihajlovic e Rinklebe (2018) estudaram os teores naturais de ETRs em solos da Alemanha e também observaram que solos desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas exibiram maior conteúdo de ETRs. No Brasil, Paye et al. (2016) também encontraram que solos desenvolvidos a partir de rochas ígneas vulcânicas alcalinas apresentaram os maiores teores médios de ETRs. Além destes trabalhos, podemos ainda considerar que a presença incomum do mineral monazita nas rochas ultramáficas do arquipélago de Fernando de Noronha pode justificar esta contradição, pois o intemperismo destas rochas contendo esse mineral rico em ETRs libera quantidades significativas de ETRs no solo, influenciando tanto na assinatura geoquímica quanto no estoque destes elementos no solo (GALÁN et al., 2007).

O perfil originado de basanita/ankaratrito (perfil 1) apresenta os maiores teores de ETRs (Tabela 8, Figura 10), devido principalmente as altas concentrações de ETRs do material de origem (Tabela 6, Figura 8). As altas concentrações de ETRs nesses solos é principalmente

devido a presença de minerais fosfatados, como apatita e monazita, na sua constituição, provenientes do intemperismo da rocha e da deposição de excrementos de aves (Figura 8 e tabela 3). Estes resultados podem ser confirmados pela alta correlação entre ETRLs e P_2O_5 ($r = 0,7$) (Tabela 5) e pelas imagens de MEV-EDS (Figura 8). Chen e Yang (2010) estudaram os teores de ETRs em solos originados de rochas vulcânicas basálticas, na China, e também observaram que pequenas quantidades de minerais de fosfatos nos solos eram capazes de precipitar significativas concentrações de ETRLs nos solos.

Os perfis de solo apresentaram os teores de ETRLs variando de 86 a 96 % da concentração total de ETRs (Tabela 8). Cério, Nd e La são os mais abundantes ETRs na maioria dos solos, representando em média 76 a 93 % da concentração total de ETR (Figura 9). Loell et al. (2011) estudaram solos originados de diferentes materiais de origem da bacia de Nidda, em Hesse (Alemanha Central), e também observaram que, em solos derivados de basalto, os ETRLs representaram aproximadamente 80% da concentração total de ETRs. As altas concentrações de Ce são devidas aos seus dois estados de valência (+3 e +4) e sua acumulação no solo na forma insolúvel de cerianita (CeO_2) (CAO et al., 2001).

As $\Sigma ETRP$ variaram de 8,3 a 31,9 $mg\ kg^{-1}$ (Tabela 8), compreendendo 5,5 % do ΣETR , metade da porcentagem encontrada na ilha de Cuba (ALFARO et al., 2018). A alta relação $\Sigma ETRL$ e $\Sigma ETRP$, principalmente nos solos originados de rochas intermediárias, indica que a taxa de lixiviação de ETRP é maior que a de ETRL, devido provavelmente o alto grau de intemperismo desses solos, como mostra os valores de CIA e MIA, em média de 94 % (Tabela 4). Resultados semelhantes foram encontrados por Chen e Yang (2010), que analisaram três tipos de solo formados pelo intemperismo do basalto, rocha carbonática e rocha fosfática, em solos ricos em ETR na província de Guizhou, na China. Estes autores também encontraram altas concentrações de ETRLs em relação aos ETRPs nos solos, devido ao alto grau de intemperismo desses solos que, conseqüentemente, aumentou a relação entre ETRL e ETRP, indicando que a taxa de lixiviação de ETRPs é maior que a de ETRLs em solos altamente intemperizados.

Análises de regressão linear foram realizadas para fornecer mais informações sobre como os padrões de fracionamento dos ETRs estão relacionados à intensidade de intemperismo (Figura 12). Houve correlações positivas ($r = 0,4$; $n = 22$; $p < 0,0001$) entre a relação ETRL e ETRP e os índices CIA e MIA, isso pode ser indicativo que quanto maior a intensidade de intemperismo, maior o fracionamento entre ETRLs e ETRPs (Figura 12). Na maioria dos casos, o intemperismo resulta em um enriquecimento relativo de ETRL em relação aos ETRP no perfil

de intemperismo (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; SILVA et al., 2017).

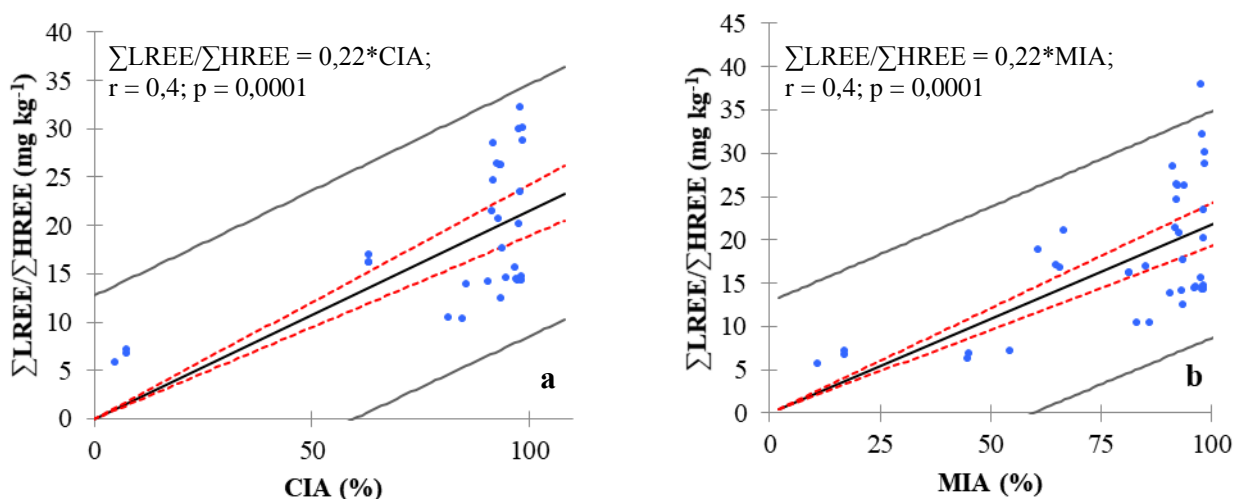


Figura 12. Relação entre $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$ (mg kg^{-1}) e os índices de alteração químico (CIA) e máfico (MIA) em perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Em geral, as concentrações de ΣETRL e ΣETRP aumentaram juntamente com os teores de Fe_2O_3 , P_2O_5 e TiO_2 nos perfis de solo do arquipélago de Fernando de Noronha (Tabela 4 e 8). Estes resultados podem ser confirmados pela correlação de Person que verificou uma alta correlação positiva entre os ΣETRL e ΣETRP com Fe_2O_3 ($r = 0,8$ e $0,9$), P_2O_5 ($r = 0,7$ e $0,5$) e TiO_2 ($r = 0,7$ e $0,8$, respectivamente) (Tabela 5). Isto ocorre, provavelmente, porque minerais ricos em Fe (clinopiroxênio, olivina e opacos) são importantes fixadores de ETRs em solos, pois podem coordenar como ETR^{3+} ou $\text{ETR}(\text{OH})_2^-$ com óxido de Fe superficial (MIHAJLOVIC et al. 2014). Os minerais de fosfato (apatita e monazita) podem conter altos níveis de ETRs (mg kg^{-1}), pois facilmente precipitam ETRL com íons fosfato (HENDERSON, 1984; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Além disso, os minerais de fosfato têm uma baixa solubilidade, resultando em baixa lixiviação e alto acúmulo de ETRs em solos (ZHANG et al., 2016). Como resultado, pequenas quantidades de minerais de fosfato podem influenciar o conteúdo de ETR em solos de Fernando de Noronha (Tabela 4). Isso indica que a distribuição de ETRs em solos desse arquipélago é parcialmente governada por minerais ricos em Fe, Ti e P, como clinopiroxênio, apatita e monazita. Batki et al. (2018) estudaram a evolução de um sistema magmático alcalino em rochas vulcânicas do Maciço Alcalino Ditrău, Cárpatos Orientais,

Romênia, e também encontraram altos teores de TiO_2 , P_2O_5 e Fe_2O_3 nos clinopiroxênios e eles foram associados as altas concentrações de ETRLs.

Como os teores de ETRs tiveram as maiores correlações positivas ($r = 0,8$ e $0,9$, ΣETRL e ΣETRP , respectivamente) com os teores de Fe total nos solos, foi realizada análises de regressão linear para fornecer mais informações sobre como os ΣETRLs e ΣETRP s estavam relacionados aos teores de Fe_2O_3 (Figura 13). Com isso, pode-se observar uma tendência crescente entre as concentrações de ETRs e de Fe_2O_3 , confirmando a hipótese que solos provenientes de rochas ultrabásicas, com os maiores teores de Fe_2O_3 na sua constituição, apresentarem os maiores conteúdos de ETRs em comparação com os solos formados de rochas intermediárias e sedimentares.

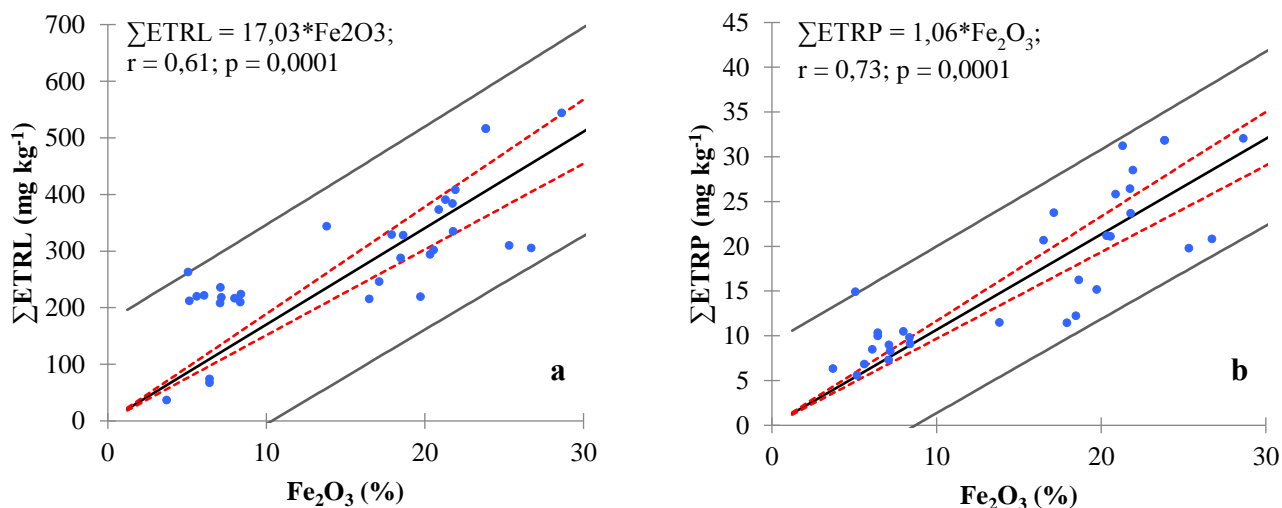


Figura 13. Relação entre ΣETRL e ΣETRP (mg kg⁻¹) e os teores de Fe_2O_3 (%) em perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas do arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Em geral, as propriedades do solo não influenciaram nas concentrações de ETRs nos perfis de solo de Fernando de Noronha, confirmada pelas baixas correlações de Pearson entre as ΣETRL e ΣETRP e as principais propriedades do solo (Tabela 5). O arquipélago é caracterizado por uma pequena diversidade de tipos de solo, apesar de ser formado por uma grande variedade de materiais de origem e localizado em diferentes posições da paisagem, pois ele está inserido em um mesmo contexto climático e com baixa diversidade de organismos, ao longo de um mesmo tempo. Em geral, são solos muito intemperizados com predomínio de caulinita na fração argila (valores de CIA e MIA maiores de 63 e 81 %, respectivamente).

O material de origem foi um fator determinante para a distribuição dos teores de ETRs para os solos derivados de rochas vulcânicas de Fernando de Noronha. Estes resultados podem ser explicados pela composição mineralógica do material de origem, principalmente pela presença de minerais acessórios ricos em ETRs e resistentes ao intemperismo (CLARK, 1984). A posição na paisagem é outro fator que pode influenciar na distribuição de ETRs nos solos de Fernando de Noronha. Os perfis 4 e 9, originados de fonolitos, apresentaram os menores valores de ETRs nos solos, devido apresentarem os menores teores de ETRs nas rochas, e também por estarem localizados na parte mais baixa do relevo (Tabela 1), onde ocorre constante estagnação de água, caracterizando até um caráter gleico aos solos. A secagem e umedecimento de solos podem mobilizar os ETRs através das flutuações de potencial redox (Eh), devido à dispersão coloidal de nanopartículas enriquecidas em ETRs (THOMPSON et al. 2013). Os resultados da composição química dos minerais presentes nas rochas destes perfis, contendo teores de ETRLs, podem ser observados na figura 14.

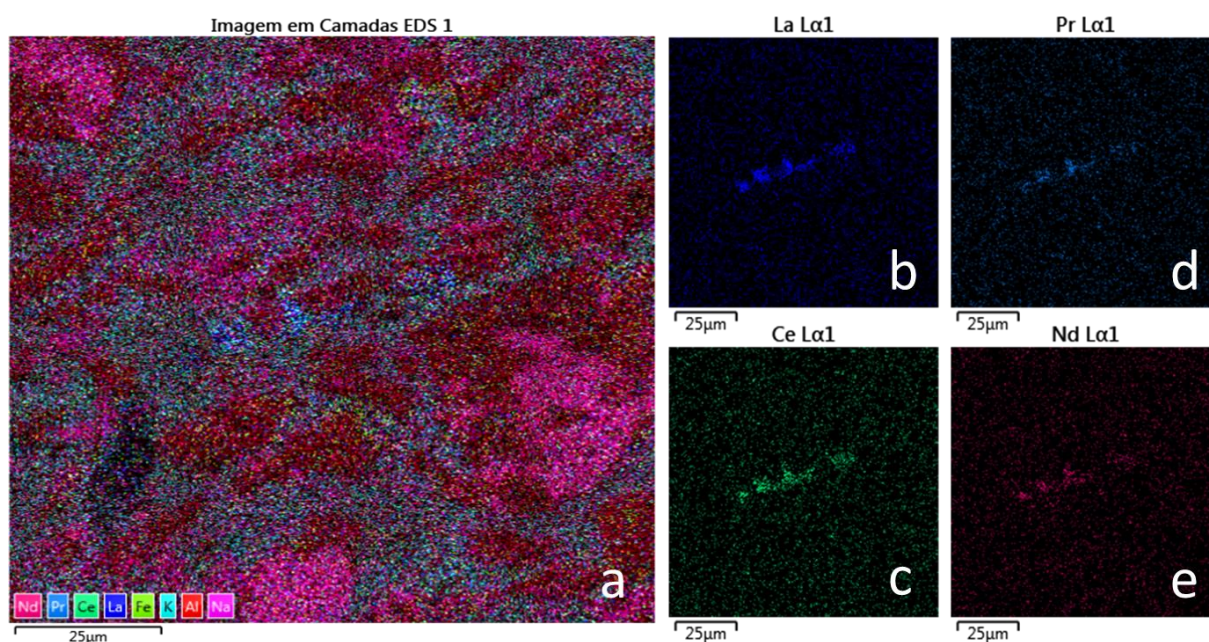
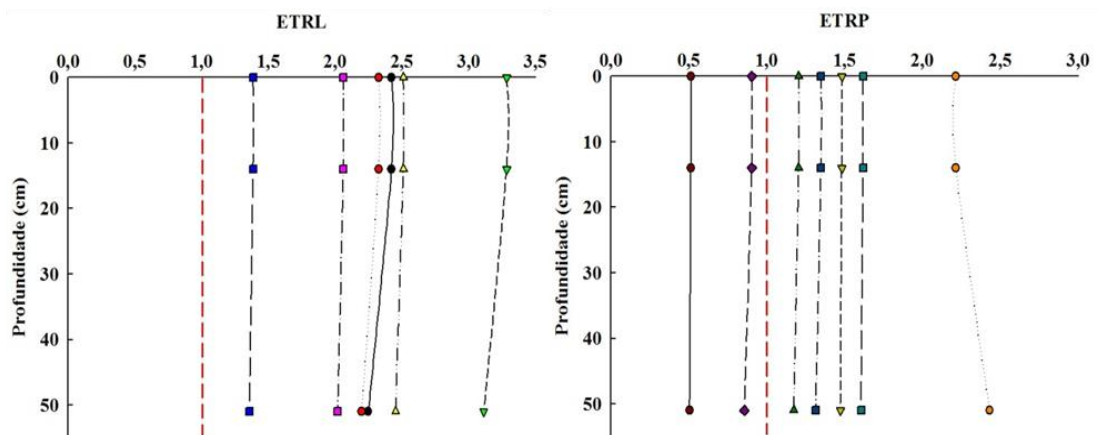


Figura 14. Corte transversal do fonolito do perfil 4 e 9 usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) (a): Espectro 38 (La – 11 %; Ce – 8 %; P – 5 %; Si – 3 %; Al – 2 %; S – 1,6 %; Ca – 1,5 %; K – 0,6 %; Pr – 0,6 %; Nd – 0,6 %) e Espectro 39 (La – 11 %; Ce – 9 %; P – 5 %; Si – 2 %; S – 2 %; Ca – 2 %; Al – 1 %; Nd – 1 %; K – 0,4 %). Mapa elementar semiquantitativo (b, c, d, e) de uma seção transversal usando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

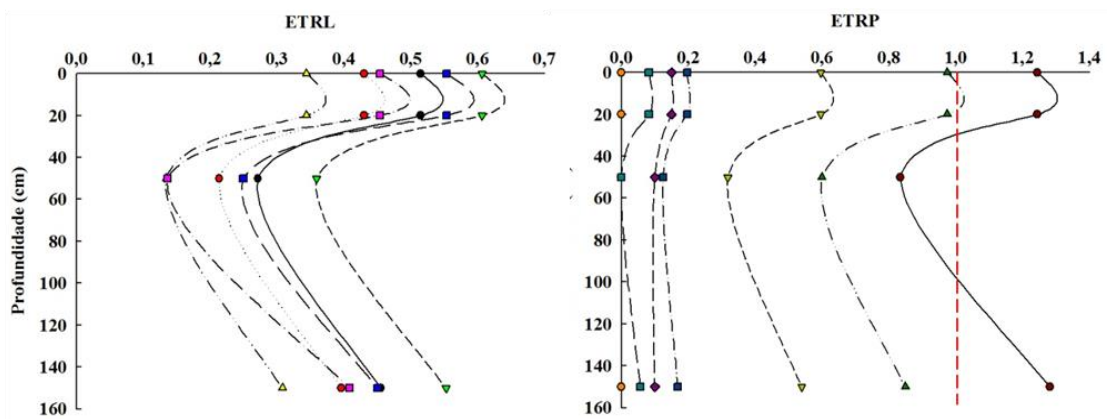
4.5. Enriquecimento e depleção de ETR durante o intemperismo

As concentrações de ETRs nos solos do arquipélago de Fernando de Noronha foram normalizadas em relação ao material de origem de cada perfil de solo para eliminar o padrão Oddo-Harkins e investigar os padrões de ETRs de solos. (Figura 12). A regra Oddo-Harkins sustenta que um elemento com um mesmo número atômico é mais comum que os dois elementos com os números atômicos ímpares menores e maiores adjacentes (HENDERSON, 1984). Os ETRs mostraram grandes variações em comparação com o material de origem (Figura 15). Em geral, os padrões de distribuição de ETRs dos solos derivados de rochas ultrabásicas (perfis 1, 5 e 6) foram caracterizados por um leve enriquecimento ETRLs e ETRPs (valores superiores à unidade), exceto no perfil 6, pela depleção do Gd (Figura 15). Isto ocorre porque estes solos apresentam uma maior quantidade de minerais resistentes ao intemperismo, como fosfatos. Enquanto os de solos originados de rochas intermediárias (perfis 3, 4, 7, 8 e 9) apresentaram um significativo enriquecimento de ETRLs e ETRPs, principalmente para os elementos Pr, Nd, Sm, Eu, Tb e Ho, com valores médios de ETRs normalizados variando de 2,7 a 8,7 (Figura 15). Em geral, o solo originado de sedimentos marinhos (perfil 2) apresentou uma leve depleção de ETRLs e ETRPs (Figura 15), devido principalmente sua textura arenosa e sua composição mineralógica rica em grãos calcários de baixa capacidade de retenção de ETRs. Silva et al. (2016) e Sadeghi et al. (2013) também encontraram depleções de ETRs em solos desenvolvidos de sedimentos arenosos e arenitos, respectivamente.

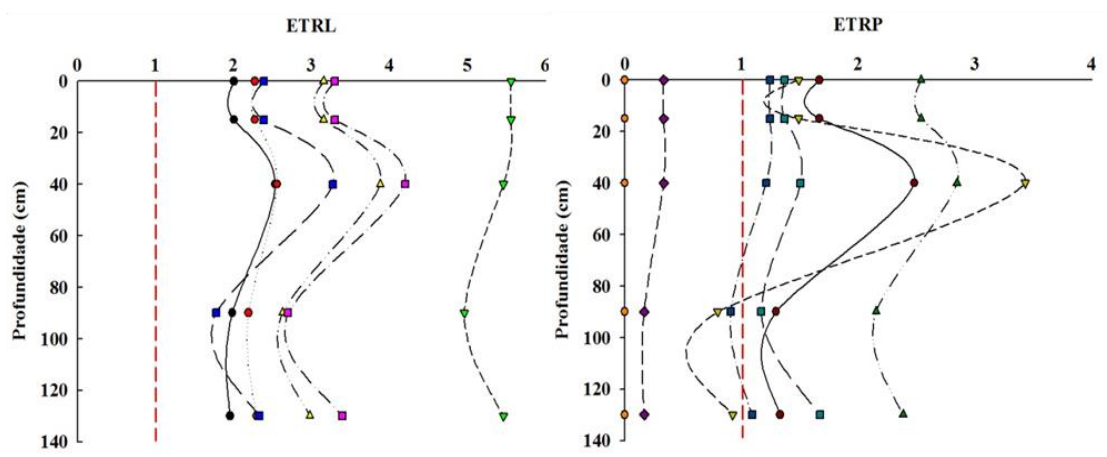
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico originado de basanita/ankaratrito



Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático originado de sedimentos marinhos

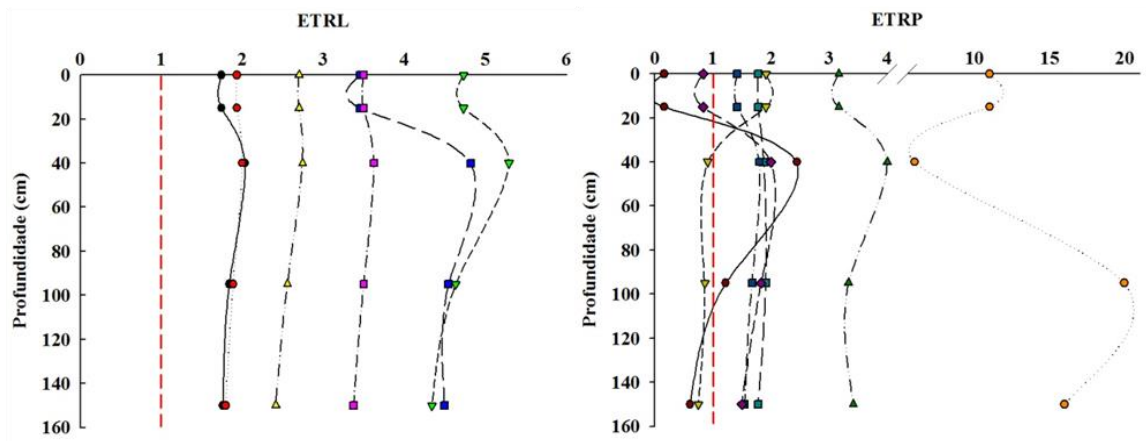


Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico originado de fonolito

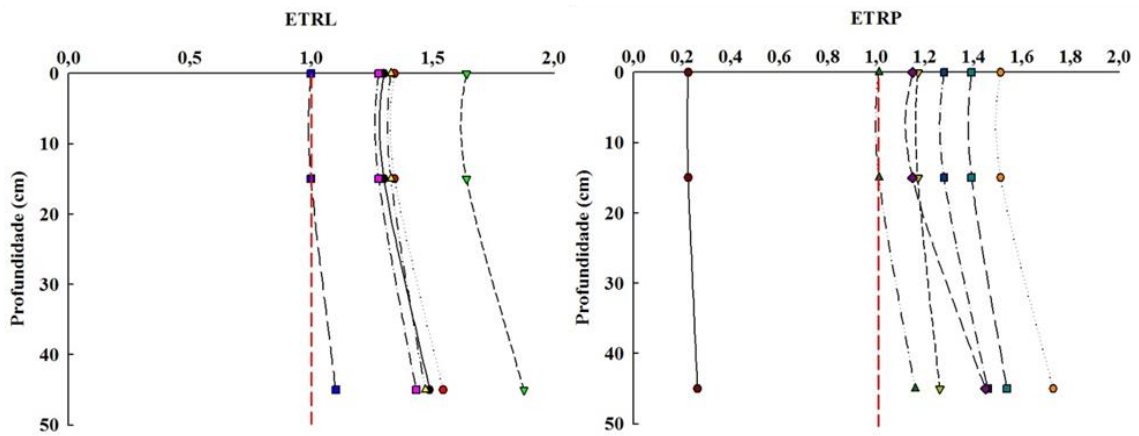


Continua na próxima página

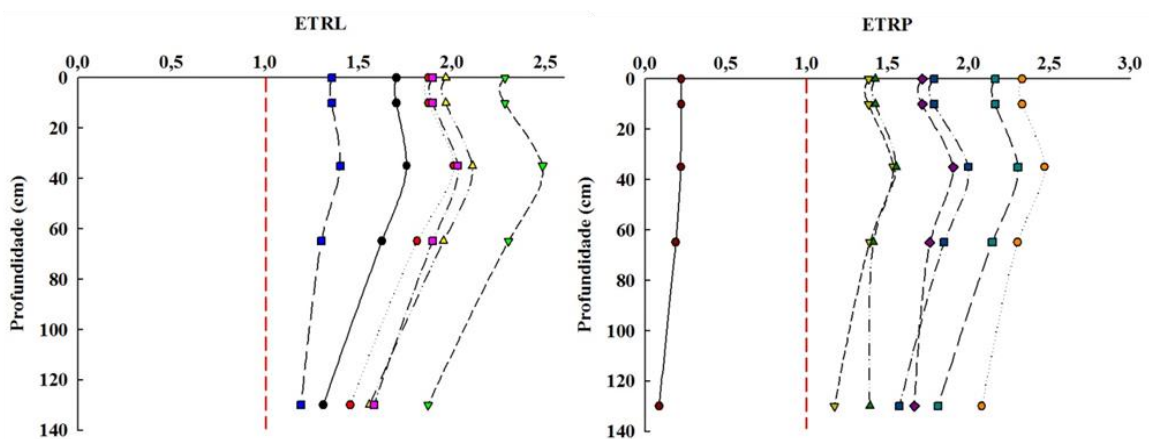
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutroférico léptico originado de basanita/ankaratrito

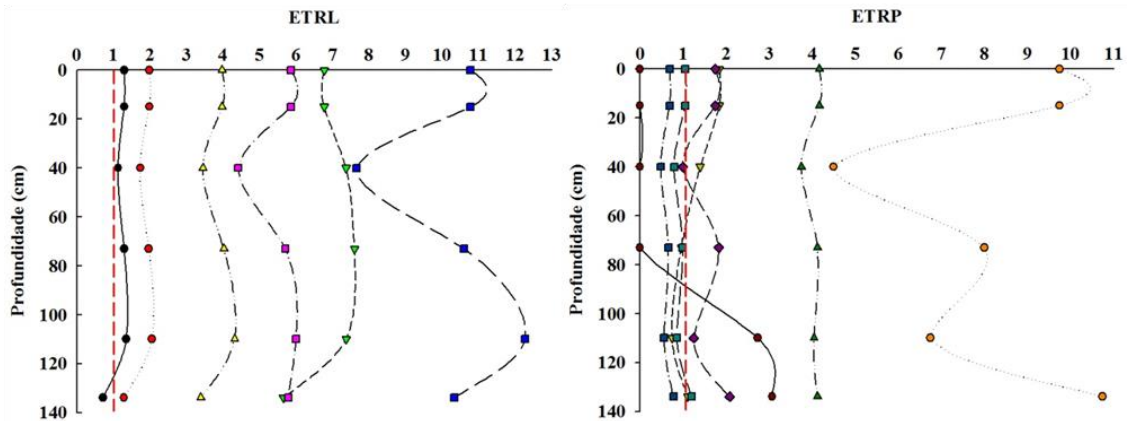


Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico típico originado de ankaratrito

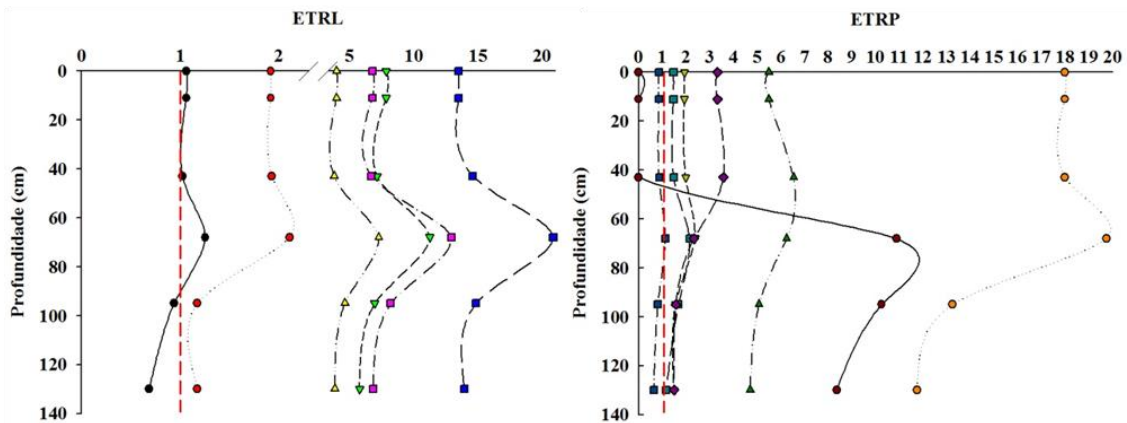


Continua na próxima página

Perfil 7 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico originado de fonolito



Perfil 8 - CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico originado de fonolito



Perfil 9 - VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico originado de fonolito

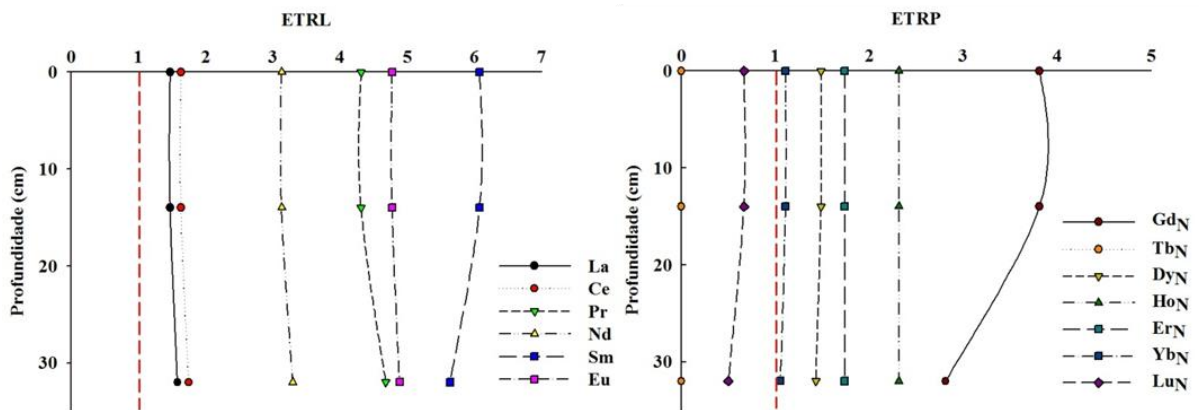


Figura 15. Concentração de ETRs em perfis de solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha normalizado para a concentração de ETRs no material de origem de cada perfil. Linha vermelha: valores inferiores a "1" implicam esgotamento e maior que "1" enriquecimento em comparação com o material de origem

O leve enriquecimento de ETRs nos perfis de solo (Figura 15), provavelmente, pode ser associado ao processo de desenvolvimento dos solos, pois quanto maior o grau de intemperismo, maior é a perda de elementos móveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) por lixiviação e, conseqüentemente, acúmulo de elementos que tem uma capacidade relativamente fraca de migração, como Fe^{3+} e ETR^{3+} , assim, eles parecem ser relativamente enriquecidos nos solos (CAO et al., 2016). É do conhecimento comum que a menor mobilidade de ETRLs comparado ao ETRPs causa o enriquecimento do ETRLs (CAO et al., 2016; SILVA et al., 2017). Além disso, como os ETRLs podem ser possivelmente adsorvido pelas partículas de caulinita, em solos altamente intemperizados, os ETRLs foram altamente enriquecidos nos processos de desorção, migração e readsorção, principalmente nos perfis de solo originados de rochas intermediárias (perfis 3, 4, 7, 8 e 9) com alto grau de intemperismo, como pode ser visto na figura 15 (YUSOFF et al., 2013; SILVA et al., 2017). Isto pode ser confirmado pelos resultados de DRX da fração argila que mostram elevados picos de caulinita nos perfis derivados de fonolitos (dados não apresentados).

O fracionamento entre ETRLs e ETRPs em perfis de solo reflete a composição mineralógica dessas rochas, ricas em ETRLs, e confirmam o enriquecimento de ETRLs em detrimento os ETRPs (Tabela 9). Além disso, os processos pedogenéticos podem ter fracionado e redistribuído ETRs através do perfil de intemperismo de acordo com processos físicos e químicos, resultando em depleção em algumas partes do perfil do solo e enriquecimento em outros (LAVEUF; CORNU, 2009). Os minerais ferromagnesianos presentes em grandes quantidades nos perfis de Fernando de Noronha (Tabela 3) são facilmente alteráveis, o que pode também ter influenciado neste fracionamento, ou ele pode ocorrer durante a cristalização dos minerais a partir do magma (AIDE; AIDE, 2012; VERMEIRE et al., 2016).

A alta intensidade de intemperismo (valores de MIA > 80) (Tabela 4), os teores semelhantes de argila e de elementos maiores (Tabelas 3 e 4) e pequenas diferenças nas características físicas e químicas (pH e CTC) (Tabela 3) entre os horizontes foram provavelmente os principais fatores que influenciaram na distribuição homogênea dos ETRs ao longo dos perfis de solos. Paye et al. (2016) estudando o comportamento de ETRs nos perfis de solo do Brasil também encontraram uma distribuição homogênea dentro dos perfis em solos derivados de rochas ígneas alcalinas.

Tabela 9. Fracionamento e anomalias de ETR com dados normalizados pelo material de origem em solos de uma litossequência do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Perfil	Horizonte/Prof. (cm)	LaN/YbN	Anomalia de Ce*	Anomalia de Eu*
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta eutrófico léptico (litologia: Basanita/Ankaratrito)				
1	A (0-14)	1,8	0,8	2,4
	Bi (14-51)	1,7	0,8	2,4
NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico bioclástico carbonático (litologia: Sedimentos de origem marinha)				
2	Ak (0-20)	2,6	0,8	0,5
	Ckn1 (20-50)	2,2	0,7	0,3
	Ckn2 (50-150)	2,7	0,8	0,5
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb distrófico típico (litologia: Fonolito)				
3	A (0-15)	1,6	0,7	1,7
	BA (15-40)	2,1	0,7	1,5
	Bin1 (40-90)	2,2	0,7	1,8
	Bin2 (90-130)	1,8	0,7	1,9
VERTISSOLO HÁPLICO órtico solódico (litologia: Fonolito)				
4	Ap (0-15)	1,2	0,7	4,6
	Cvn1 (15-40)	1,1	0,6	1,1
	Cvn2 (40-95)	1,1	0,6	1,5
	Cvn3 (95-150)	1,1	0,6	2,0
CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico léptico (litologia: Basanita/Ankaratrito)				
5	A (0-15)	1,0	0,9	2,7
	AB (15-45)	1,0	0,9	2,7
CAMBISSOLO HÁPLICO Eutrófico típico (litologia: Ankaratrito)				
6	Ap (0-10)	1,0	1,0	3,4
	BA (10-35)	0,9	1,0	3,6
	Bi1 (35-65)	0,9	0,9	3,8
	Bi2 (65-130)	0,8	0,9	4,9
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico vértico (litologia: Fonolito)				
7	Ap (0-15)	1,9	0,7	1,0
	BA (15-40)	2,3	0,6	1,0
	Bi1 (40-73)	2,0	0,6	1,0
	Bi2 (73-110)	2,4	0,7	1,0
	2Cvgn (110-134)	0,9	0,6	1,0
CAMBISSOLO HÁPLICO sódico vertissólico (litologia: Fonolito)				
8	Ap (0-11)	1,2	0,7	0,9
	Bi (11-43)	1,2	0,7	0,8
	2Cnv1 (43-68)	1,1	0,6	0,9
	2Cnv2 (68-95)	1,1	0,5	0,7
	2Cr/R (95-130)	1,1	0,6	0,6
VERTISSOLO HÁPLICO sódico gleissólico (litologia: Fonolito)				
9	Apn (0-14)	1,3	0,6	1,0
	ACn (14-32)	1,5	0,6	1,2

As anomalias ligeiramente negativas de Ce em solos originários de rochas ultrabásicas e intermediárias em Fernando de Noronha, com valores médios de 0,9 e 0,6 (Tabela 9), respectivamente, refletem o enriquecimento relativo de La e Pr. Tal enriquecimento é geralmente relacionados com a depleção de Ce no solo superficial (YUSOFF et al., 2013). Além de, em solos derivados de rochas ultrabásicas, provavelmente pela presença de minerais de fosfato nessas rochas naturalmente apresentam anomalias negativas para Ce (CONDIE et al., 1995). Portanto, a apatita (Tabela 3 e Figura 2) pode ter sido o mineral primário responsável pela anomalia negativa para Ce em solos originados de rochas ultrabásicas (perfil 1, 5 e 6).

As maiores anomalias positivas de Eu foram observadas nos perfis de solo originados de rochas ultrabásicas, com valor médio de três (Tabela 9). Em geral, estes valores se mantiveram constantes em profundidade, exceto para o solo derivado de ankaratrito (perfil 6), que apresentou leve aumento com a profundidade. Isso pode ser explicado devido aos maiores valores de Gd que interferem no cálculo da anomalia de Eu. O maior valor médio para a anomalia positiva de Eu (3,9) nos perfis de solo originados de ankaratritos é explicada pela maior proporção de plagioclásio (65 %) nessas rochas ultrabásicas (Tabela 3). O processo de intemperismo causa um colapso de plagioclásio e o subsequente acúmulo de Eu em caulinita (GALÁN et al., 2007), produzindo a maior anomalia positiva de perfil do solo. Vários estudos relataram anomalias de Eu positivas em solos e atribuíram isso ao intemperismo preferencial plagioclásios (MA et al., 2011; BRIOSCHI et al., 2013).

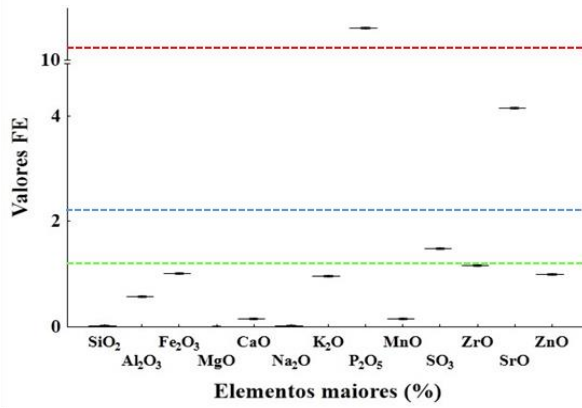
Os feldspatos normalmente contêm quantidades desprezíveis de ETRs, exceto Eu (CONDIE et al., 1995). Este comportamento específico do Eu comparado com os outros ETRs (WALTER, 1991) é devido à substituição de Eu^{2+} por Ca^{2+} , Sr^{2+} e Na^+ (NAGASAWA, 1971; PANAHI et al., 2000). Assim, os feldspatos são os únicos minerais de silicato primários a apresentar sistematicamente uma anomalia positiva de Eu (COMPTON et al., 2003; GALÁN et al., 2007; ALFARO et al., 2018) e outros silicatos cristalizados simultaneamente com feldspatos em materiais geogênicos, como augita, biotita ou clinopiroxênio, podem exibir anomalias negativas de Eu (CHASE et al., 1963; PHILPOTTS, 1970).

4.6. Fator de Enriquecimento de elementos principais e ETRs em solos

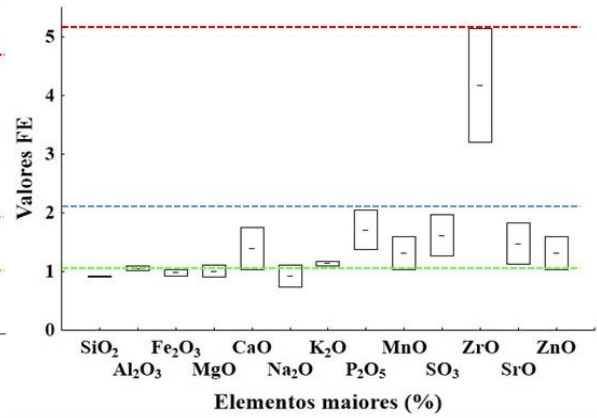
Em geral, os perfis de solo originados de rochas intermediárias não foram enriquecidos em elementos principais, exceto pelo ligeiro enriquecimento de P_2O_5 (1,7) no Cambissolo Háplico Tb distrófico típico (perfil 3) e pelo ligeiro a moderado enriquecimento de MgO ao longo do Vertissolo Háplico órtico solódico (perfil 4), com valores variando de 1,3 a 2,4 em

profundidade (Figura 16). Em contraste, os maiores enriquecimentos de elementos principais foram evidenciados em solos originados de rochas ultrabásicas (Figura 16). Em geral, o Cambissolo Háptico Eutroférico típico (perfil 6) foi ligeiramente enriquecido por Al_2O_3 (variando de 1,1 a 1,3), ao longo do perfil e P_2O_5 (variando de 1,1 a 1,6), com os maiores valores em superfície, além de ZrO e ZnO, variando de 1,1 a 1,4 (Figura 16). Em adição, os solos derivados de rochas ultrabásicas foram de ligeiro a moderadamente enriquecidos com SO_3 no horizonte superficial, com valores de 1,5, 4,8 e 3,2, para os perfis 1, 5 e 6, respectivamente (Figura 16). No perfil 1, o P_2O_5 foi significativamente enriquecido (10,6) e o SrO é moderadamente enriquecido (4,1), além de também enriquecer ligeiramente em ZrO (1,2) (Figura 16). No perfil 5, eles também foram ligeiramente enriquecidos em P_2O_5 (1,2) em superfície (Figura 16).

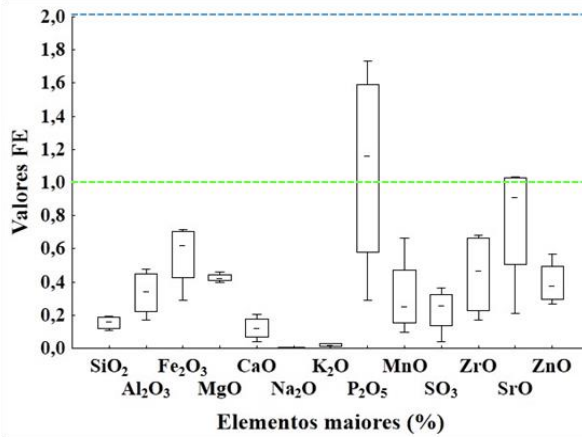
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
eutrófico léptico originado de
basanita/ankartrito



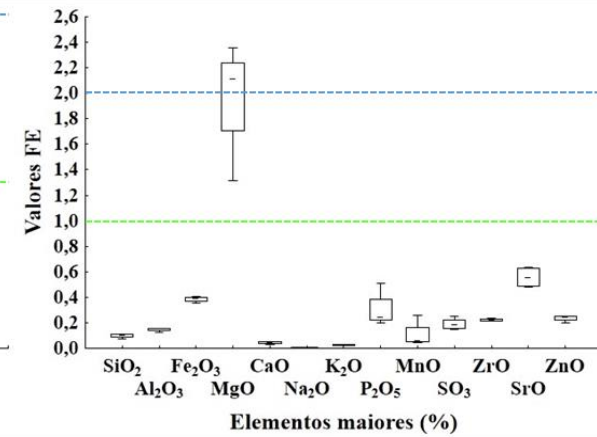
Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico
bioclástico carbonático originado de sedimentos
marinhos



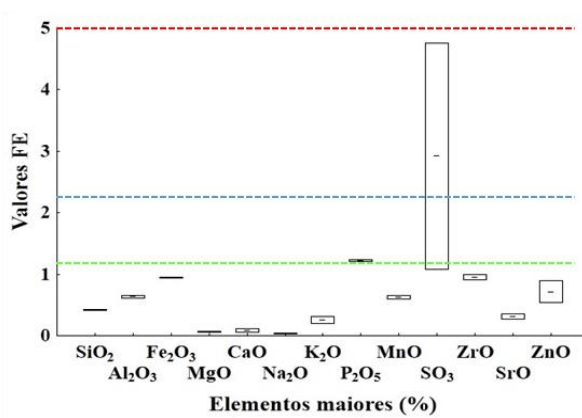
Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb
distrófico típico originado de fonolito



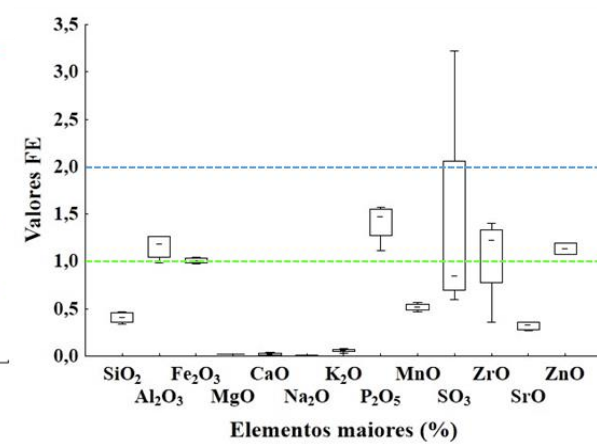
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico
solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
Eutroférico léptico originado de
basanita/ankartrito



Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico
típico originado de ankartrito



Continua na próxima página

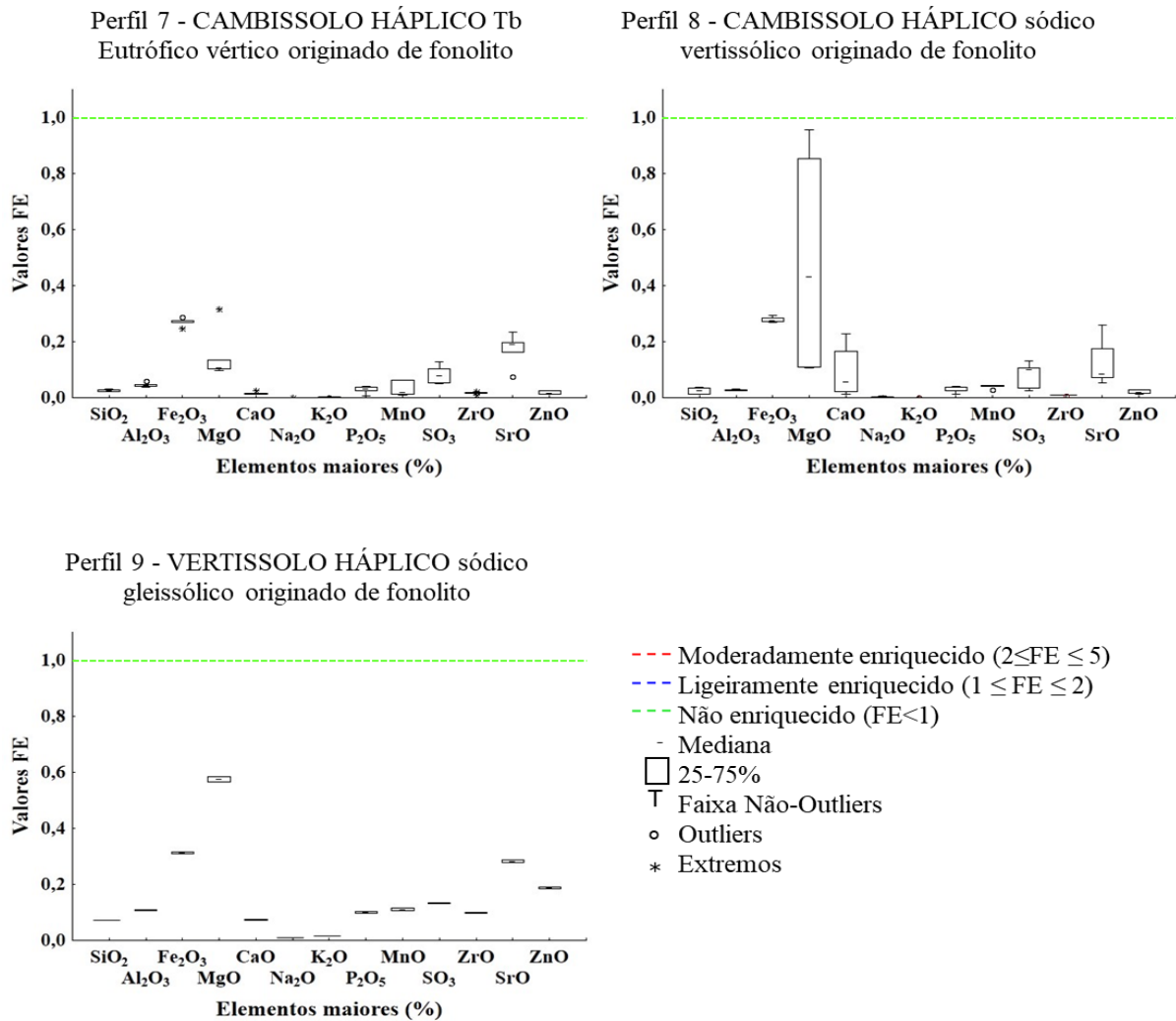


Figura 16. Fator de enriquecimento (FE) dos elementos maiores em relação aos solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Os valores de FE variando de 0,5 a 2 são atribuídos à variabilidade natural (HERNANDEZ et al., 2003). O Al e o Fe são geralmente enriquecidos em solos (EGLI et al., 2001). Então, o leve enriquecimento de Al_2O_3 ao longo do solo originado de rochas ankaratrítitas (perfil 6) foi evidenciado em solos com maior intensidade de intemperismo (CIA = 97 %) (Tabela 4). Os maiores teores de argila em profundidade neste perfil 6 (Tabela 2) provavelmente respondem a esse enriquecimento.

No perfil 1, encontram-se altas concentrações de P_2O_5 no horizonte A (36 %) e um significativo enriquecimento desse elemento, com valor de 10,6 (Figura 16). Este resultado claramente está relacionado aos solos ricos em minerais de fosfato, como a monazita e apatita, encontrados na Ilha Rata, no Arquipélago de Fernando de Noronha, formados pela reação dos excrementos de aves marinhas com as rochas ultramáficas intemperizadas da Formação

Quixaba (OLIVEIRA et al, 2011). Então, o enriquecimento dos cátions pode estar relacionado com a alta concentração desses minerais de fosfato no solo, que facilmente substituem o Ca^{2+} da sua estrutura por Sr^{2+} e ETRs. A notável semelhança no comportamento de Sr e Ca revela a substituição de Ca por Sr em plagioclásio-Ca e a liberação simultânea de ambos os elementos durante o intemperismo (CAMPODONICO et al., 2019). Além disso, as maiores concentrações de carbono orgânico (51 g kg^{-1}) e CTC ($18 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) estão nesse horizonte superficial (Tabela 2), o que pode também ter impulsionado os maiores valores de FE em solos derivados de rochas ultramáficas (Figura 16).

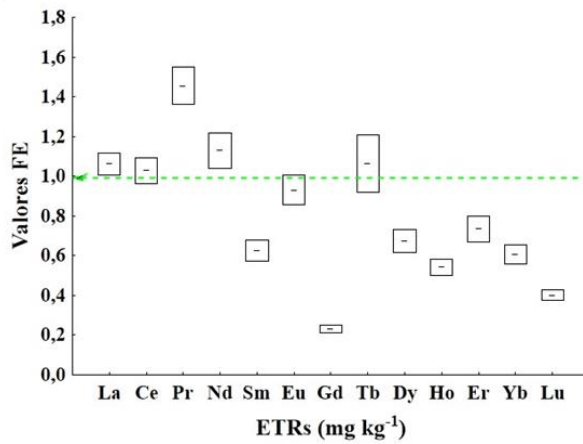
O ligeiro a moderado enriquecimento de SO_3 na superfície dos perfis formados de rochas ultramáficas (Figura 16) pode estar relacionado com os altos teores de carbono orgânico encontrados nestes solos (Tabela 2). A matéria orgânica é a principal fonte de enxofre nos solos.

No solo originado de rochas intermediárias (perfil 4), houve moderado enriquecimento de MgO, provavelmente relacionado aos altos teores de argila neste perfil, com constante crescimento em profundidade. Estes resultados estão claramente relacionados com altos teores de argila (Tabela 2), provavelmente em resposta à capacidade dos minerais argilosos em adsorver e acumular elementos principais. Além disso, não caracterizam a influência antropogênica, pois os valores altos são encontrados nos horizontes mais baixos do perfil do solo.

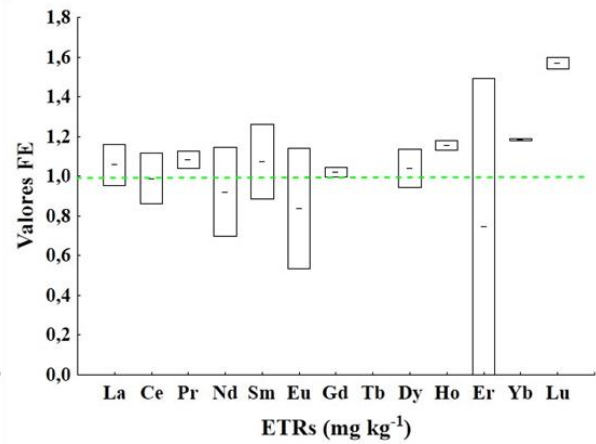
Em geral, o perfil 2, originado de sedimentos arenosos marinhos, foi ligeiramente enriquecido com elementos principais, sendo significativamente enriquecido com ZrO (5,1) no horizonte Ak e moderadamente enriquecido no horizonte subsuperficial Ckn1 (3,2). Estes resultados podem ser explicados porque o zircão é um mineral pesado altamente recalcitrante e resistente ao intemperismo.

O cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) de ETR nos solos foram utilizados para facilitar a compreensão do balanço geoquímico ao longo de um perfil de solo. Os FE nos perfis de solo do arquipélago de Fernando de Noronha são em geral menores que 2 (Figura 17), e de acordo com a classificação para FE por Loska e Wiechula (2003), esses elementos possuem um enriquecimento mínimo. Devido aos maiores acúmulos de ETRs em profundidade possivelmente não houve contribuição antrópica nos solos. O elemento Tb é o único que possui o maior enriquecimento em profundidade (variando de 2,0 a 2,5) em comparação com outros elementos. Logo, observa-se que todos os ETR se originam principalmente de fontes naturais, como o intemperismo de rochas (XIAO et al., 2015).

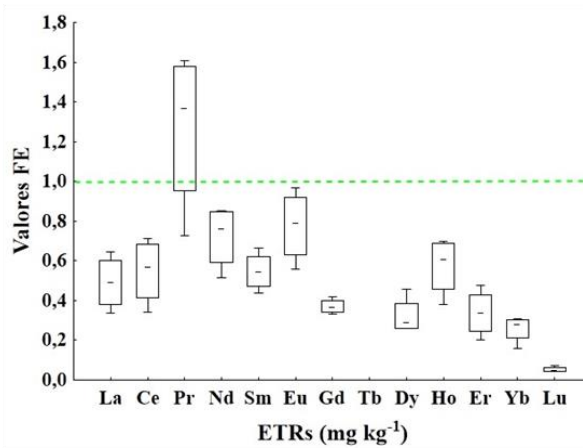
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
eutrófico léptico originado de
basanita/ankaratrito



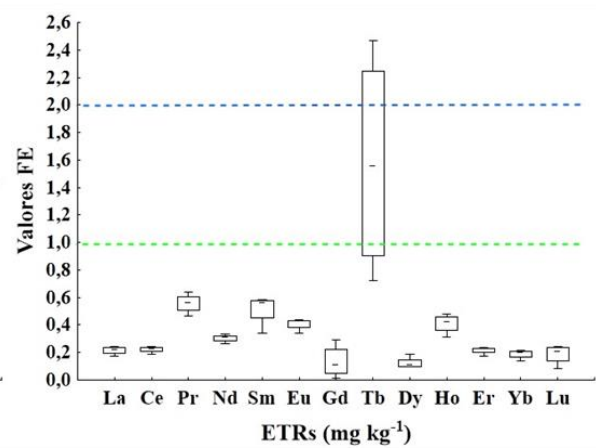
Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico
bioclástico carbonático originado de sedimentos
marinhos



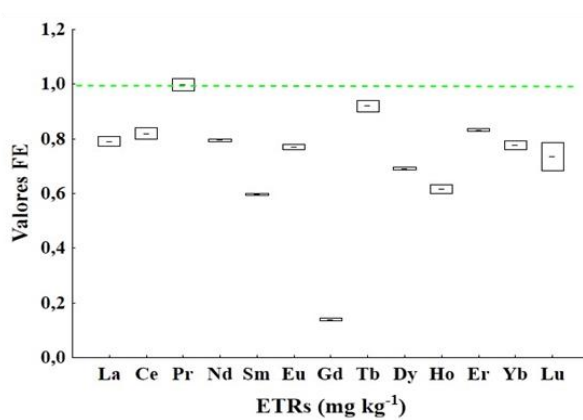
Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb
distrófico típico originado de fonolito



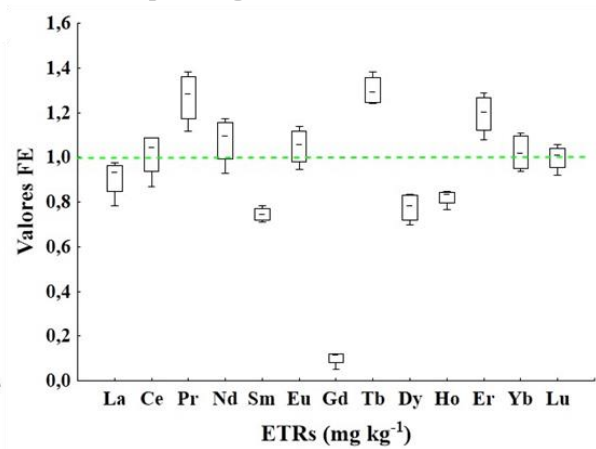
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico
solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
Eutroférico léptico originado de
basanita/ankaratrito



Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico
típico originado de ankaratrito



Continua na próxima página

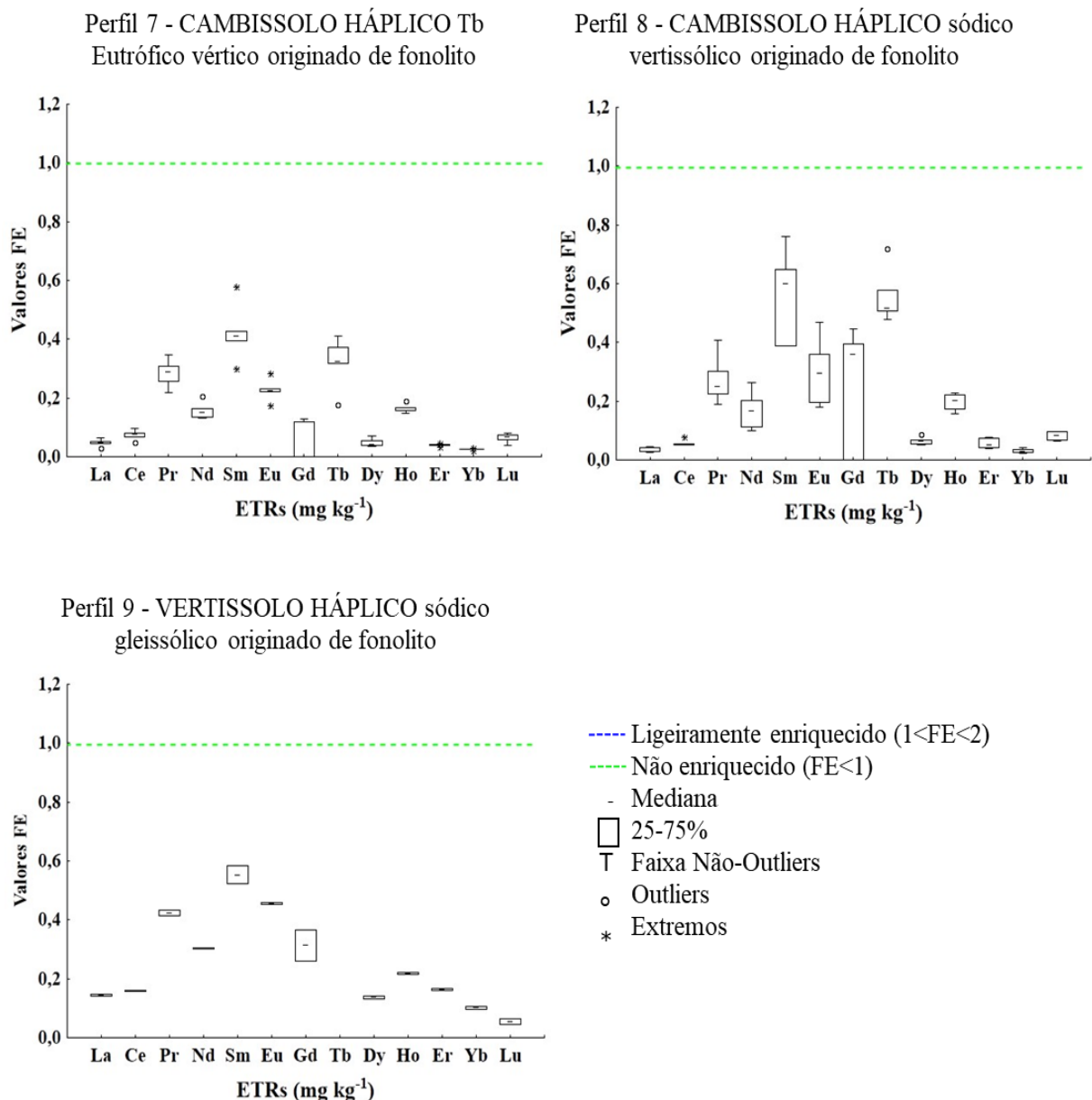


Figura 17. Fator de enriquecimento (FE) dos ETRs em relação aos solos derivados de diferentes rochas vulcânicas do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Em geral, o enriquecimento de ETRs não foi observado nos perfis de solo derivados dos fonolitos (FE <1), exceto pelo ligeiro enriquecimento de Pr no Cambissolo Háplico Tb distrófico típico (perfil 3) (variando de 1,2 a 1,6) e pelo moderado enriquecimento de Tb no Vertissolo Háplico órtico solódico (perfil 4) (variando de 1,1 a 2,5) (Figura 17). Em contraste, o solo originado de sedimentos arenosos marinhos (perfil 2), foi ligeiramente enriquecido na superfície por ETRL e ETRP, exceto Tb (Figura 17). O maior enriquecimento de ETR foi observado em perfis de solo sobre rochas ultrabásicas (Figura 17). O solo originado de basanita/ankaratrilo (perfil 1) acumulou mais ETRLs e Tb (1,2) em profundidade, exceto Sm

(Figura 17). O solo derivado de ankaratrito (perfil 6) ligeiramente enriqueceu em ETRLs e ETRPs na superfície, exceto Sm, Gd, Dy e Ho (Figura 17). Essas diferenças são visivelmente reguladas por suas características mineralógicas (Tabela 3) e geoquímicas (Figura 15).

Os maiores enriquecimentos de ETRs nos perfis originados de basanitos/ankaratritos e ankaratritos são provavelmente devidas as maiores concentrações de minerais fosfatados, como monazita, nesses solos que possuem uma alta afinidade em adsorver e acumular ETRs, principalmente ETRLs. Além desses solos apresentarem alta concentração de carbono orgânico (KABATA-PENDIAS, 2011).

Esses padrões são considerados como assinaturas de enriquecimento do solo derivadas de ambos os tipos de rochas do arquipélago de Fernando de Noronha. A litologia no enriquecimento de elementos principais e ETRs são mais evidentes em solos derivados de rochas ultrabásicas do que intermediárias. Esses achados resultam principalmente da composição mineral de ambos os materiais de origem que desenvolveram solos com maiores teores de Fe, Ti e P e valores de CO (Tabela 2), provavelmente em resposta à sua capacidade em adsorver ETRs.

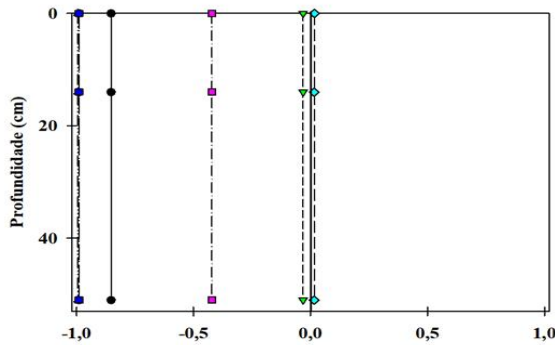
Nos perfis de Cambissolos (perfis 1, 3, 5, 6, 7 e 8) houve dois fatores principais que influenciaram o conteúdo dos ETRs, a composição química das rochas precursoras, devido aos altos teores minerais acessórios, e o grau de intemperismo do material de origem, devido as alterações dos minerais. Nos perfis de Vertissolos (perfis 4 e 9) houve também a influência do material de origem, mas o principal fator foi a posição na paisagem, pois por eles estarem localizados na parte mais baixa do terreno, houve uma maior deposição de colúvios das partes mais altas da Ilha, onde estão localizados, em geral, os Cambissolos.

4.7. Balanço geoquímico de massas de elementos principais e ETRs em solos

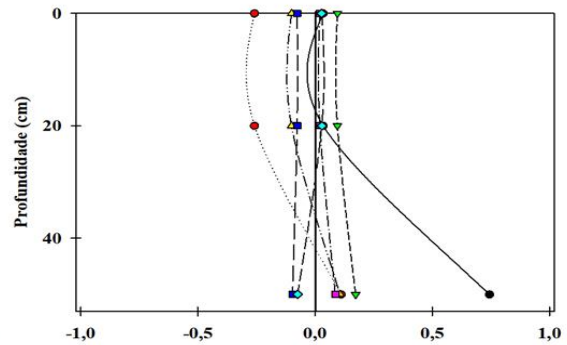
Normalmente, os minerais dominantes na parte superior da crosta são quartzo, plagioclásio e feldspato-K (NESBITT; MARKOVICS, 1997). Então, metais alcalinos e alcalino-terrosos no solo estão principalmente relacionados ao intemperismo de grãos de feldspato. A mobilidade e a perda de metais alcalinos e alcalino-terrosos fornecem uma boa indicação do estágio de intemperismo (NESBITT et al. 1980). Com o desenvolvimento do solo, os elementos lábeis (Na, K, Mg e Ca) se movem através dos horizontes do solo antes do Si. O balanço de massa foi utilizado para avaliar o enriquecimento e depleção dos elementos principais durante o desenvolvimento do solo. O valores de $\tau_{j,w}$ negativo e positivo

demonstram que um elemento possui perda (lixiviação) ou ganho (precipitação ou sorção) do perfil do solo, respectivamente (Figura 18).

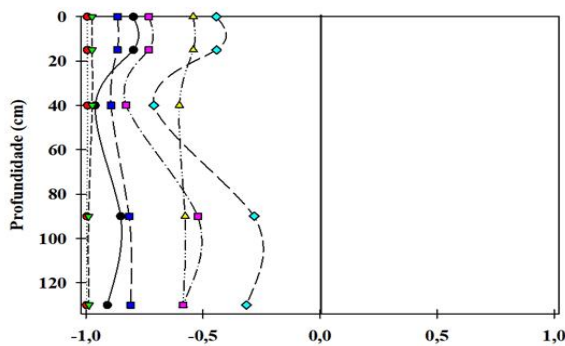
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
eutrófico léptico originado de
basanita/ankaratrito



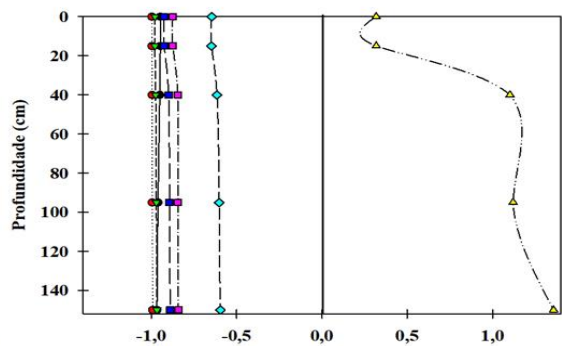
Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico
bioclástico carbonático originado de sedimentos
marinhos



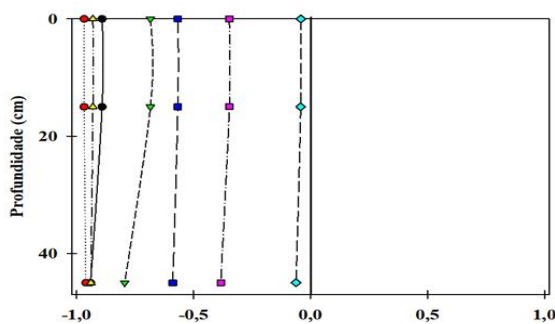
Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb
distrófico típico originado de fonolito



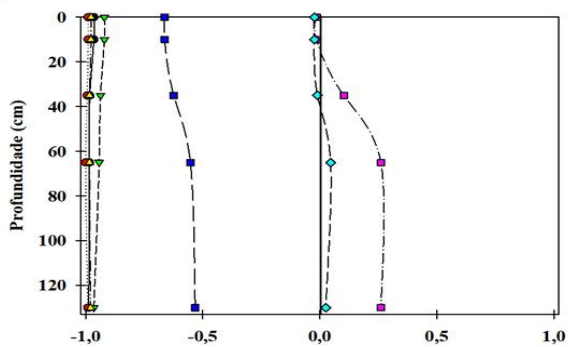
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico
solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
Eutroférico léptico originado de
basanita/ankaratrito



Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico
típico originado de ankaratrito



Continua na próxima página

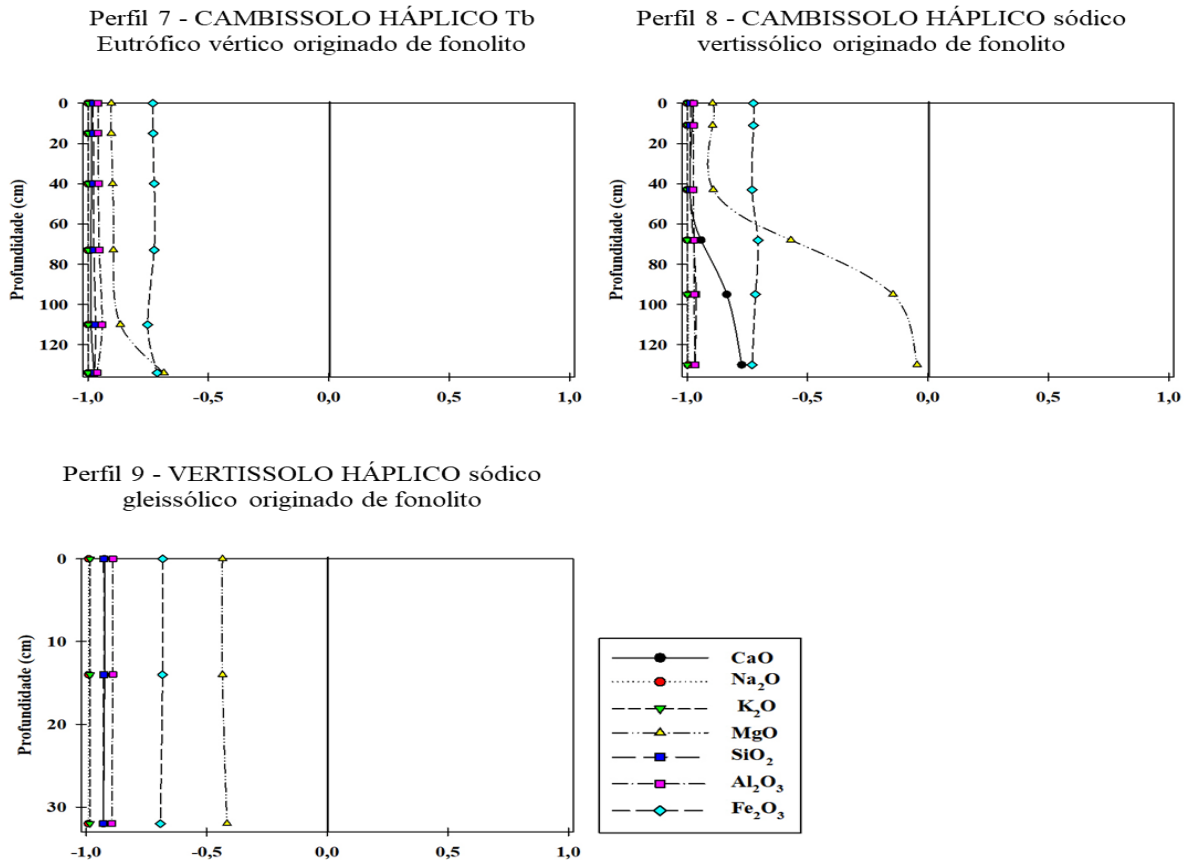


Figura 18. Componentes de transporte de massa ($\tau_{j,w}$) em relação ao elemento imóvel titânio para os principais elementos maiores dos perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

Entre todos os elementos principais, Ca, Na e K foram perdidos consideravelmente em todos os perfis, exceto para o solo originado de sedimentos marinhos (perfil 2) (Figura 18). O τ (Ca) e (Na) nos horizontes de solo originados de rochas vulcânicas variaram de -0,77 a -1,00, ou seja, o Ca e Na liberados dos minerais primários variaram de 77 a 100 % nestes perfis (Figura 18). Geralmente, a depleção de Na foi maior que a de Ca, e a perda de Ca e Na dos perfis deve-se, principalmente, ao intemperismo dos grãos de feldspato e plagioclásio (Figura 18). Contudo, é provável que o Ca seja liberado de outros minerais tais como clinopiroxênio e apatita. Em geral, o K também foi perdido na maioria dos solos (Figura 18).

Os perfis de solo originados de basanitos/ankaratritos tiveram os mais altos valores de τ (K), variando de -0,03 a -0,79, seguidos dos perfis originados de ankaratritos (-0,92 a -0,96) e de fonolitos (-0,97 a -1,00) (Figura 18). Este resultado demonstra que nos perfis de solo que apresentaram um maior grau de intemperismo e os menores teores de minerais acessórios, houve a maior depleção de elementos móveis (Tabela 14). Sua depleção é menor que a de Na

e especialmente de Ca, que indica intemperismo mais baixo em minerais K-feldspato em comparação com plagioclásios. Em geral, o K lançado durante o intemperismo do feldspato-K pode ser lixiviado ou fixado nos minerais de argila em solos menos intemperizados.

O Mg foi intensamente lixiviado nos perfis de solo originados de rochas ultrabásicas durante o intemperismo, variando de 93 a 99 % (Figura 18). Os valores de depleção de Mg nos perfis de solo originado de fonolitos são os menores (variando de 5 a 90 %) em comparação com outros metais alcalinos e alcalinos-terrosos, devido à quantidade apreciável de Mg fixado em minerais de argila secundária no solo (NESBITT et al., 1980). No entanto, no perfil 4 houve um enriquecimento em profundidade de MgO de até 136 %, esse acúmulo acompanha o incremento de argila nesse perfil (Tabela 2). Além disso, o perfil 4 está localizado nas partes mais baixas do terreno, possivelmente, os horizontes mais superficiais sofrem uma grande influência dos materiais coluvionares provenientes das partes mais altas do terreno.

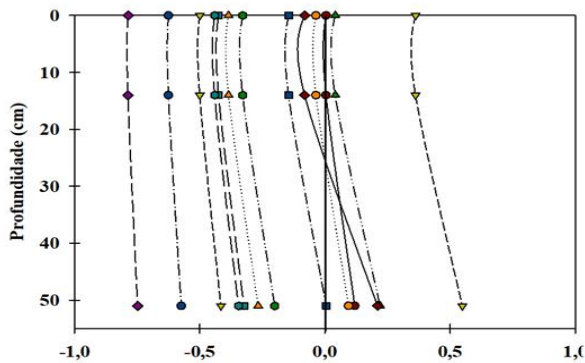
Em geral, os horizontes do solo mostram τ (Si) negativo, ou seja, ocorre depleção de Si (Figura 18). Os perfis de solo originados de basanitos/ankaratritos variaram τ (Si) de -0,57 a -0,99, de ankaratrilo varia de -0,53 a -0,66, de fonolitos variam de -0,81 a -0,99 e de sedimento de -0,08 a -0,10, indicando 8 a 99 % de perda de Si durante a formação do solo em diferentes materiais de origem (Figura 18). O menor τ (Al) (-0,97) foi encontrado em solo desenvolvido por fonolito (perfil 8) e o maior valor (-0,01) em pedon desenvolvido em rocha ankaratrítica ultrabásica (perfil 6). O alumínio é redistribuído durante os processos do solo (HILL et al. 2000; KURTZ et al. 2000) e enriquecido em estágios avançados de intemperismo. O alumínio foi mobilizado durante o pedogênese resultando na rede isovolumétrica de perda Al (Figura 18). Perda absoluta de Al durante o desenvolvimento do solo também foi documentado por outros pesquisadores usando cálculos isovolumétricos (JIN et al. 2010; TABOADA et al. 2006).

Um importante processo de intemperismo que afeta minerais contendo Fe, como a biotita, é a oxidação do Fe a forma férrica (GUAN et al. 2001). No entanto, nos perfis desenvolvidos a partir de rochas ultrabásicas e sedimentos, o Fe apresenta balanço de massa positiva indicando enriquecimento de ferro durante o desenvolvimento do solo, que está de acordo com os resultados relatados por outros pesquisadores (GUAN et al. 2001; TIJANI et al. 2006). Nestes perfis, os valores de τ (Fe) foram distribuídos em torno de zero (Figura 18). A maioria dos elementos conhecidos por alterar o estado de oxidação no ambiente de intemperismo (Fe, Pb, Cr, V, Mn) são parcialmente esgotados em solos de origem vulcânica em comparação com o material de origem.

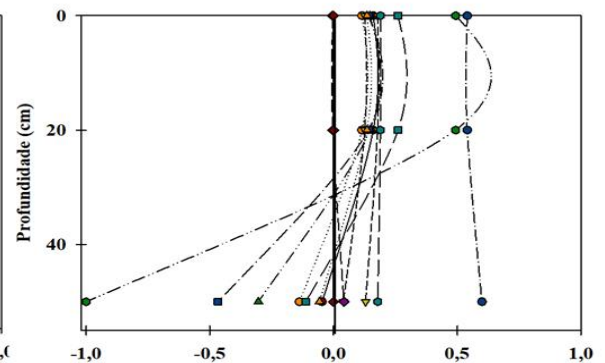
Em geral, os ETRs são liberados de minerais primários durante o intemperismo químico e são retidos em produtos de intemperismo (NESBITT, 1979, PRICE et al., 1991). Durante o

intemperismo extensivo, no entanto, os ETRs também são removidos dos produtos de intemperismo, com ETRLs sendo menos móveis do que os ETRPs (NESBITT, 1979). Além do comportamento do Ce é diferente de outros ETRs, porque é sensível a mudanças na condição redox (BRAUN et al., 1990).

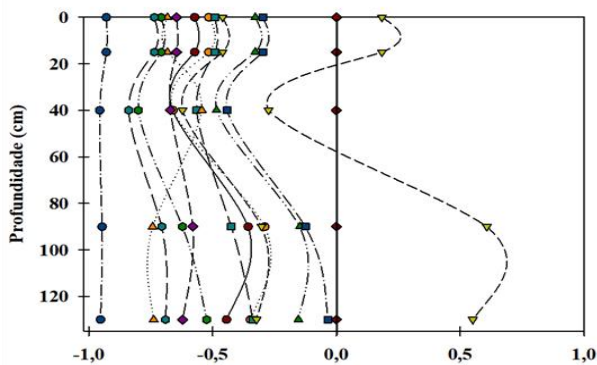
Perfil 1 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
eutrófico léptico originado de
basanita/ankaratrito



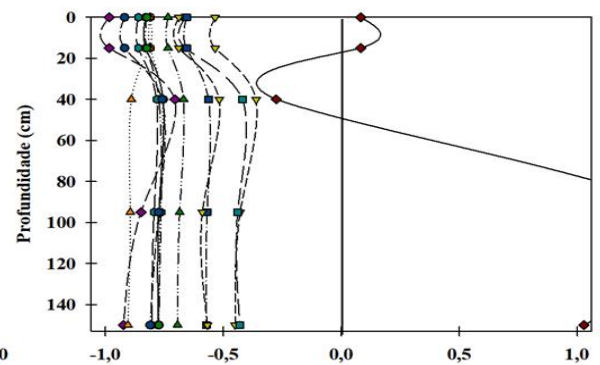
Perfil 2 - NEOSSOLO REGOLÍTICO psamítico
bioclástico carbonático originado de sedimentos
marinhos



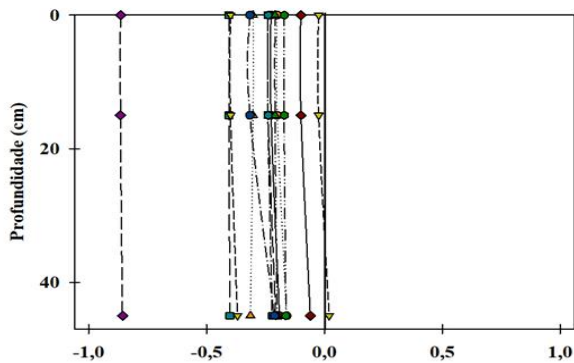
Perfil 3 - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb
distrófico típico originado de fonolito



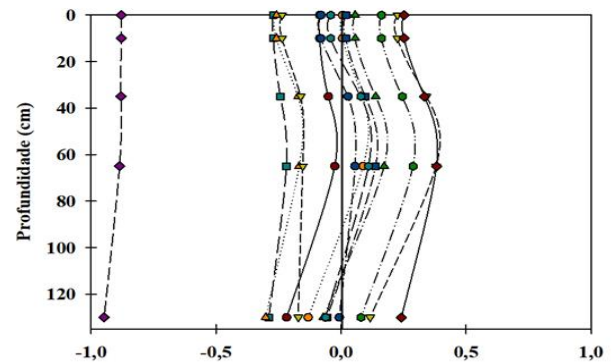
Perfil 4 - VERTISSOLO HÁPLICO órtico
solódico originado de fonolito



Perfil 5 - CAMBISSOLO HÁPLICO Ta
Eutroférico léptico originado de
basanita/ankaratrito



Perfil 6 - CAMBISSOLO HÁPLICO Eutroférico
típico originado de ankaratrito



Continua na próxima página

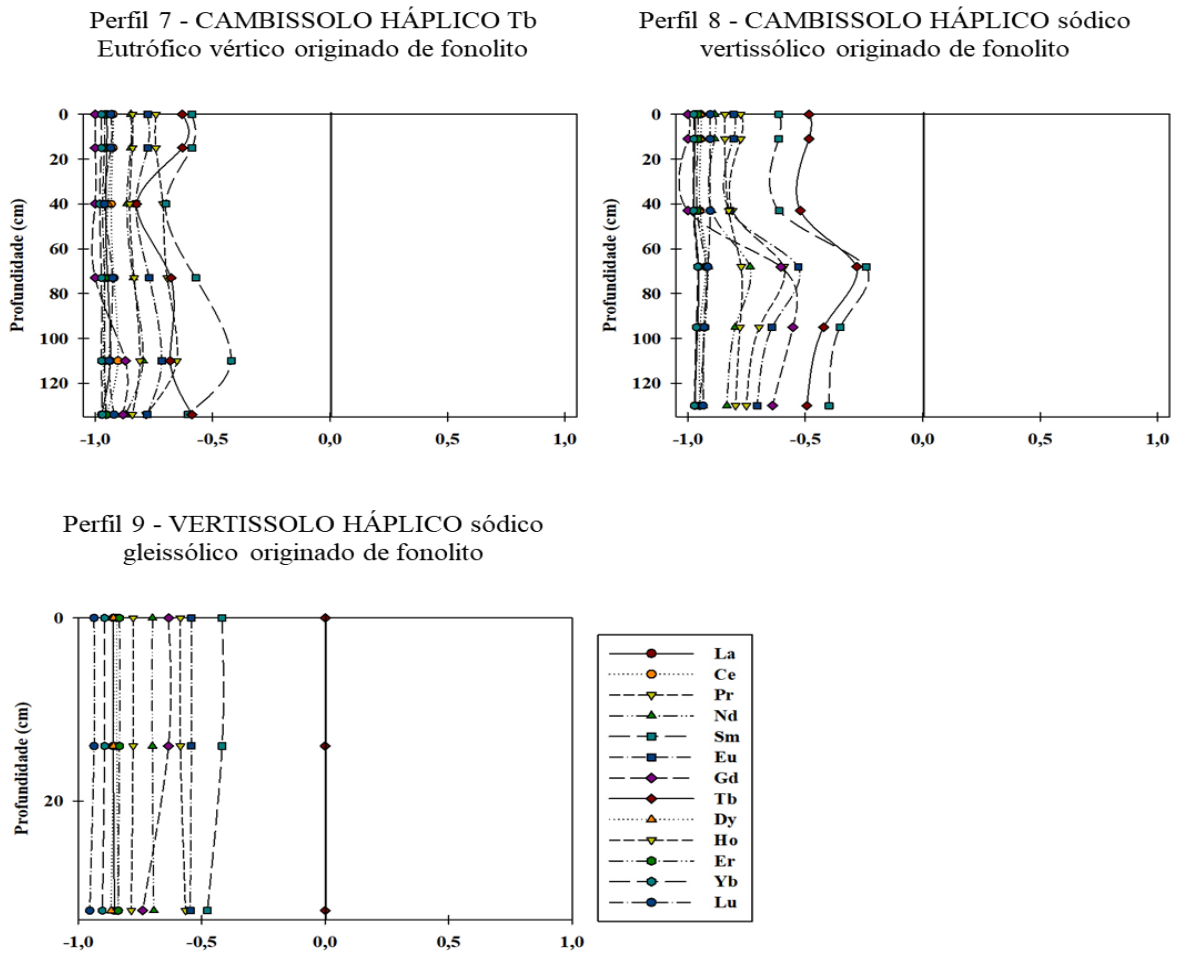


Figura 19. Componentes de transporte de massa ($\tau_{j,w}$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs dos perfis de solo do Arquipélago de Fernando de Noronha, Brasil

A forte depleção causada dos elementos principais leva a um aumento de elementos menos móveis como Al, ETRs, Y e Sc em relação ao material de origem. Portanto, o aumento aparente do conteúdo de ETR em solos em relação à rocha de origem não representa necessariamente o enriquecimento de ETR em relação a Ti como o elemento imóvel. O enriquecimento e depleção de ETR parece depender dos raios iônicos do ETR (MA et al., 2007). Em geral, os ETRs são mais fortemente esgotados no horizonte de superfície mais próximo de 0,3 m de profundidade, devido a influência das propriedades do solo. No entanto, nesse estudo as propriedades do solo não influenciaram significativamente nos ETRs (Tabela 5).

Em geral, os perfis de solo formados de fonolitos tiveram as maiores depleções de ETRs, variando em média de 50 a 80 % dos ETRLs, exceto Pr, e de 70 a 90 % para os ETRPs, exceto Tb (Figura 19). Estes resultados provavelmente estão correlacionados com os maiores graus de intemperismo e os menores teores de minerais acessórios nestes solos. Enquanto os originados de rochas ultrabásicas e sedimentos apresentaram as menores depleções, com um leve

enriquecimento em média no horizonte subsuperficial do perfil 1, variando de 4 a 55 % para a maioria dos ETRLs, exceto Sm, e uma alta depleção de ETRPs, variando de 10 a 80 %. Nos perfis 5 e 6 não houveram grandes depleções de ETRs, exceto Gd que apresentou 90 % de depleção. O perfil 6 apresentou um leve enriquecimento de 1 a 38 % de Ce, Pr, Nd e Eu. O comportamento para os ETRPs individuais (Tb para Lu, exceto Gd) é muito semelhante entre si durante o alto grau de intemperismo. Então, os ETRL são mais enriquecidos que os ETRPs (Figura 19). Este fracionamento de ETR é explicado pelo fato de que as ETRLs são menos facilmente complexadas por fluidos do que as ETRPs e se tornam enriquecidas nos produtos de intemperismo.

Este maior enriquecimento está associado aos vários grupos minerais hospedeiros de ETRs em produtos de intemperismo nestes solos, principalmente nos perfis 1, 5 e 6. Além deles, os minerais de fosfato, como a monazita e apatita, que são transformados a partir de importantes minerais que contêm o ETR, podem concentrar ETRs em produtos de intemperismo, com exceção do Ce (BRAUN et al., 1993).

5. CONCLUSÕES

Monazita e clinopiroxênio parecem ser as principais fontes de ETRs em solos derivados de rochas ultrabásicas e intermediárias, respectivamente. De acordo com as relações de La_N / Yb_N e $ETRL / ETRP$, os processos de intemperismo mostraram correlação significativa no fracionamento de solos derivados de ambos os tipos de rochas vulcânicas. Apesar do forte intemperismo químico, solos desenvolvidos de distintas litologias do arquipélago de Fernando de Noronha apresentaram diferentes assinaturas geoquímicas de ETRs. Em geral, houve um leve enriquecimento de ETRLs em detrimento dos ETRPs e uma anomalia negativa de Ce e positiva de Eu. Os valores mais altos da CIA e MIA estão relacionados as maiores razões $ETRL / ETRP$. As propriedades do solo (pH, CTC, argila, carbono orgânico) não influenciaram nos teores de ETRs nos perfis de solo. As concentrações de Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 e ETRs mais altas foram encontrados em solos desenvolvidos a partir de rochas ultrabásicas do que intermediárias e sedimentares, que refletem a assinatura petrológica, mineralógica e geoquímica das rochas vulcânicas. O FE e balanço geoquímico de massas foram ferramentas úteis para observar assinaturas de enriquecimento de solos derivados de rochas vulcânicas ultrabásicas a intermediárias e sedimentares. Os maiores valores de FE observados para os perfis de solo originado de rochas ultrabásicas são explicados principalmente pela sua composição mineral que origina solos com maiores teores de fosfato e pelos excrementos de aves. Assim, a

composição mineralógica do material de origem é fator para o entendimento da mobilidade do ETR durante o intemperismo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. **Soil Science**, Philadelphia, v. 11, 2012.

AJA, S.U. The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25 °C. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 46, p. 103–109, 1998.

ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; ACCIOLY, A. M. A. Rare earth element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, Amsterdam, v.162, p. 317–324, 2018.

ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. **John Wiley & Sons, Inc.**, New York. P. 339, 1990.

ALMEIDA, F. F. M. Arquipélago de Fernando de Noronha. SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A.; QUEIROZ, E. T.; WINGE, M.; BERBERT, B. M. (Eds.). **Serviço Geológico do Brasil-CPRM**, Brasília, 2002.

ALMEIDA, F. F. M. Geologia e petrologia do arquipélago de Fernando de Noronha. **Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM**, Rio de Janeiro, 1955.

ALMEIDA, F. F. M. Ilhas oceânicas brasileiras e suas relações com a tectônica atlântica. **Terra Didática**, v. 2, n. 1, p. 3-18, 2006.

ALVAREZ, J. R. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILLA, A. R.; MOLINA, R. J.; VERA, S. Q. de. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

ANDERS, E., GREVESSE, N. Abundances of the elements: meteoritic and solar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 53, p. 197–214, 1989.

AYRES, M.; HARRIS, N. REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 139, n. 1-4, p. 249–269, 1997.

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**, Amsterdam, v. 363, p. 56-75, 2014.

BAO, Z.W.; ZHAO, Z. H. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 33, p. 519-535, 2008

BARBERI, F.; BIZOUARD, H.; VARET, J. Nature of the clinopyroxene and iron enrichment in alkalic and transitional basaltic magmas. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, New York, v. 33, n. 2, p. 93-107, 1971.

BARRY, M.J., MEEHAN, B.J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere**, Oxford, v. 41, p. 1669–1674, 2000.

BATISTELLA, M. **Cartografia Ecológica do Arquipélago de Fernando de Noronha, PE**. Dissertação de Mestrado. USP, São Paulo, 1993.

BATKI, A., PÁL-MOLNÁR, E., JANKOVICS, M. É., KERR, A. C., KISS, B., MARKL, G., HARANGI, S. Insights into the evolution of an alkaline magmatic system: An in situ trace element study of clinopyroxenes from the Ditrău Alkaline Massif, Romania. **Lithos**, Amsterdam, v. 300, p. 51-71, 2018.

BELOVA, V.V. Development of solvent extraction methods for recovering rare earth metals. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, New York, v. 51, p. 599, 2017.

BLASER, P. ZIMMERMANN, S., LUSTER, J., SHOTYK, W. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 249, n. 1-3, p. 257-280, 2000.

BONNOT-COURTOIS, C. Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des galapagos-Comparaison avec les sediments metalliferes. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 39, p. 1-14, 1981

BOYKO, A.; MATSUOKA, A.; KOVALCHUK, I. Potassium chloride and rare earth elements improve plant growth and increase the frequency of the *Agrobacterium tumefaciens*-mediated plant transformation. **Plant Cell Reports**, New York, v. 30, n. 4, p. 505-518, 2011.

BRAUN, J.J., PAGEL, M., MULLER, J.P., BILONG, P., MICHARD, A., GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 781-795, 1990.

BRAUN, J.J., PAGEL, M., HERBILLON, A., ROSIN, C. Mobilization and redistribution of REE and thorium in a syenitic lateritic profile; a mass balance study. **Geochim. Cosmochim. Acta**, Oxford, v. 57, p. 4419–4434, 1993.

BRILHANTE, S. A. **Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil**. Tese (Doutorado) 170f. – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2018.

BRIMHALL, G. H; DIETRICH, W. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 51, n. 3, p.567-587, 1987.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, MC.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P. M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 366, p. 143–163. 2013.

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**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 655-661, 2001.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parente materials. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v. 35, n. 4, p. 445–462, 2016.

CAMPODONICO, V. A., PASQUINI, A. I., LECOMTE, K. L., GARCÍA, M. G., DEPETRIS, P. J. Chemical weathering in subtropical basalt-derived laterites: A mass balance interpretation (Misiones, NE Argentina). **Catena**, Amsterdam, v. 173, p. 352-366, 2019.

CASPARI, T. et al. Geochemical investigation of soils developed in diferente lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1-2, p. 436–458, Dec. 2006.

CASTRO, J.W.A. Ilhas oceânicas da Trindade e Fernando de Noronha, Brasil: Uma visão da geologia ambiental. **Revista de Gestão Costeira Integrada.**, p. 303-319, 2010.

CENSI, P., TAMBURO, E., SPEZIALE, S., ZUDDAS, P., RANDAZZO, L.A., PUNTURO, R., CUTTITAB, A., ARICÒA, P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, p. 1103–1110, 2011.

CHADWICK, O. A.; BRIMHALL, G. H.; HENDRICKS, D. M. From a black to a gray box — a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, Amsterdam, v. 3, n. 3-4, p. 369-390, 1990.

CHASE, J. W.; WINCHESTER, J. W.; CORYELL, C. D. Lanthanum, europium, and dysprosium distributions in igneous rocks and minerals. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 68, n. 2, p. 567-575, 1963.

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

CHENG, H.; HAO, F.; OUYANG, W.; LIU, S.; LIN, C.; YANG, W. Vertical distribution of rare earth elements in a wetland soil core from the Sanjiang Plain in China. **Journal Of Rare Earths**, Amsterdam, v. 30, n. 7, p.731-738, 2012.

CLARK, A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry**, Nova York, p. 33-54, 1984.

CLAVIER, N., MESBAH, A., SZENKNECT, S., DACHEUX, N. Monazite, rhabdophane, xenotime & churchite: Vibrational spectroscopy of gadolinium phosphate polymorphs. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Oxford, v. 205, p. 85-94, 2018.

- CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 59, p. 279-294, 1995.
- COMPTON, J. S.; WHITE, R. A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 201, n. 3-4, p.239-255, 2003.
- COPPIN, F., BERGER, G., BAUER, A., CASTET, S., LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 182, p. 57-68, 2002.
- CORTIZAS, A M. Distribution of some selected major and trace elements in four Italian soils developed from the deposits of the Gauro and Vico volcanoes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 117, n. 3-4, p. 215-224, 2003.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd., p. 117, 2006.
- CULLERS, R.L.; GRAF, J.L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. In: HENDERSON, P. (ed.) **Rare Earth Elements Geochemistry**, Amsterdam, p. 237-274. 1984.
- CUNHA, C. S. M., DA SILVA, Y. J. A. B., ESCOBAR, M. E. O., do NASCIMENTO, C. W. A. Spatial variability and geochemistry of rare earth elements in soils from the largest uranium-phosphate deposit of Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 40, p. 1, 2018.
- DAVRANCHE, M., POURRET, O., GRUAU, G., DIA, A., LE COZ-BOUHNİK, M. Adsorption of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 69, n. 20, p. 4825-4835, 2005.
- DAVRANCHE, M., GRYBOS, M., GRUAU, G., PÉDROT, M., DIA, A., MARSAC, R. Rare earth element patterns: a tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 284, p. 127-137, 2011.
- DOELSCH, E.; KERCHOVE, V. V. de; MACARY, H. S. Heavy metal content in soils of Réunion (Indian Ocean). **Geoderma**, Amsterdam, v. 134, n. 1-2, p.119-134, 2006.
- EGLI, M.; FITZE, P.; MIRABELLA, A. Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences of Swiss alpine environments. **Catena**, Amsterdam, v. 45, n. 1, p. 19-47, 2001.
- EHRlich, G. V.; LISICHKIN; G. V. Sorption in the Chemistry of Rare Earth Elements. **Russian Journal of General Chemistry**, New York, v. 87, n. 6, p. 1220-1245, 2017.
- EL-RAMADY, H. R. H. Ecotoxicology of rare earth elements: ecotoxicology of rare earth elements within soil and plant environments. KG: VDM Verlag Dr. Muller Aktiengesellschaft & Co; 2010.

EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a ed. Brasília, 2009.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, p. 212, 1997.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5^a ed. Rio de Janeiro, 2018.

EMSBO, P.; MCLOUGHLIN, P. I.; BREIT, G. N.; DU BRAY, E. A.; KOENIG, A. E. Rare Earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis? **Gondwana Research**, Amsterdam, v. 27, p. 776–785, 2015.

EPA/908/R11003. Investigating rare earth element mine development in EPA region 8 and potential environmental impacts, EPA Document - 908R11003, 2011.

EPA's National hardrock mining framework, Office of Water. Washington DC. EPA 833-B-97-003, 1997.

FAN, G.Q., YUAN, Z.K., ZHENG, H.L., LIU, Z.G. Study on the effects of exposure to rare earth elements and health-responses in children aged 7–10 years. **Journal of Hygiene Research**, Londres, v. 33, 23–28, 2004.

FENG, D.; CHEN, D.; PECKMANN, J.; BOHRMANN, G. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism. **Marine and Petroleum Geology**, Londres, v.27, p. 748–756, 2010.

FRANCHI, F.; TURETTA, C.; CAVALAZZI, B.; CORAMI F.; BARBIERI, R. Trace elements and REE geochemistry of Middle Devonian carbonate mounds (Maïder Basin, Eastern Anti-Atlas, Morocco): Implications for early diagenetic processes. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 343, p.56-71, 2016.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C.; MIRAS, A.; APARICIO, P.; MÁRQUEZ, M. G. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. **Clay Mineral**, Dordrecht, v. 42, p. 341-352, 2007.

GOLDICH, S.S. A study in rock-weathering. **Journal of Geology**, Londres, v. 46, p. 17–58, 1938.

GONZALEZ, V., VIGNATI, D.A., LEYVAL, C., GIAMBERINI, L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry? **Environment international**, Oxford, v. 71, p. 148-157, 2014.

GORTON, M. P.; SCHANDL, E. S. An unusual sink for rare elements; the rhyolite-basalt contact of the Archean Winston Lake volcanogenic massive sulfide deposit, Superior Province, Canada. **Economic Geology**, Littleton, v. 90, n. 7, p. 2065-2072, 1995.

GREEN, T. H., PEARSON, N. J. Rare earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 55, p. 105–119, 1986.

GUAN, P., NG, C. W. W., SUN, M., TANG, W. Weathering indices for rhyolitic tuff and granite in Hong Kong. **Engineering Geology**, Amsterdam, v. 59, n. 1-2, p. 147-159, 2001.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. (editores). **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC Press: Boca Raton, Florida. p. 480, 2005.

HALDAR, S. K.; TIŠLJAR, J. Chapter 5: Sedimentary rocks. **Introduction to Mineralogy and Petrology**, p. 121-212, 2014.

HANCOCK, P. L., SKINNER, B.J. **The Oxford Companion to the Earth**. Oxford, New York: Oxford University Press. p. 1174, 2000.

HE, X., ZHANG, Z.Y., ZHANG, H.F., ZHAO, Y.L., CHAI, Z.F. Neurotoxicological evaluation of long-term lanthanum chloride exposure in rats. **Toxicological Sciences**, Oxford, v. 103, p. 354–361, 2008.

HENDERSON, P. (Ed.). **Rare Earth Element Geochemistry**: Developments in geochemistry. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, v. 2, 510 p., 1984.

HERNANDEZ, L., PROBST, A., PROBST, J. L., ULRICH, E. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 312, n. 1-3, p. 195-219, 2003.

HERRMANN, A.G. Yttrium and lanthanides. Abundance in common igneous rock types. In: WEDEPOHL, ed. **Handbook of Geochemistry**. v. 49, p. 57-71, 1969.

HILL, I. G.; WORDEN, R. H.; MEIGHAN, I. G. Yttrium: the immobility-mobility transition during basaltic weathering. **Geology**, Boulde, v. 28, n. 10, p. 923-926, 2000.

HOROTA, R. K.; WILDNER, W. Caracterização geoquímica do Arquipélago de Fernando de Noronha. In: Anais, **XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica – III Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul**. Gramado, RS, p. 927 - 930, 2011.

HU, X., DING, Z., CHEN, Y., WANG, X., DAI, L. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, n. 6, p. 621-629, 2002.

HU, Y.; LIU, X.; BAI, J.; SHIH, K.; ZENG, E. Y.; CHENG, H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environmental Science And Pollution Research**, Heidelberg, v. 20, n. 9, p.6150-6159, 2013.

HU, Z., RICHTER, H., SPAROVEK, G., SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal of plant nutrition**, Philadelphia, v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.

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

HUANG, C. M., GONG, Z. T. Geochemical implication of rare earth elements in process of soil development. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 19, p. 57, 2001.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pe/fernando-de-noronha/panorama>>.

JIN, L., RAVELLA, R., KETCHUM, B., BIERMAN, P. R., HEANEY, P., WHITE, T., BRANTLEY, S. L. Mineral weathering and elemental transport during hillslope evolution at the Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 74, n. 13, p. 3669-3691, 2010.

JIYAN, C. H. E. N.; RUIDONG, Y. A. N. G. Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou Province, China. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 28, p. 517-522, 2010.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 41, p.97-114, 2013.

JOWITT, S. M.; MEDLIN, C. C.; CAS, R. A. The rare earth element (REE) mineralisation potential of highly fractionated rhyolites: A potential low-grade, bulk tonnage source of critical metals. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 86, p. 548–562, 2017.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**, 2011.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 408, p. 1339-1343, 2006.

KÖPPEN, W. **Climatologia**. México, Fundo de Cultura Econômica, 1931.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. **Environment International**, Oxford, v. 37, n. 5, p. 973-979, 2011.

KURTZ, A. C., DERRY, L. A., CHADWICK, O. A., ALFANO, M. J. Refractory element mobility in volcanic soils. **Geology**, Boulder, v. 28, n. 8, p. 683-686, 2000.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, Amsterdam, v. 154, n. 1-2, p.1-12, 2009.

LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, Issy-Les-Moulineaux, v. 340, n. 8, p. 523-532, 2008.

LEYBOURNE, M. I.; JOHANNESSON, K. H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 72, n. 24, p.5962-5983, 2008.

- LIU, G.; XIAO, H.; LIU, P., ZHANG, Q.; ZHANG, J. An improved method for tracing soil erosion using rare earth elements. **Journal Of Soils And Sediments**, Heidelberg, v. 16, n. 5, p.1670-1679, 2016.
- LIM, S. R.; KANG, D.; OGUNSEITAN, O. A.; SCHOENUNG, J. M. Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and lightemitting diode (LED) bulbs. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 47, p. 1040-1052, 2013.
- LING, S., WU, X., REN, Y., SUN, C., LIAO, X., LI, X., ZHU, B. Geochemistry of trace and rare earth elements during weathering of black shale profiles in Northeast Chongqing, Southwestern China: their mobilization, redistribution, and fractionation. **Chemie der Erde-Geochemistry**, Jena, v. 75, p. 403-417, 2015.
- LOELL, M.; REIHER, W.; HENNINGSSEN, P. F. Contents and bioavailability of rare Earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tokyo, v. 174, n. 4, p. 644-654, 2011.
- LOPES, R. P. **O vulcanismo do arquipélago de Fernando de Noronha, PE: química mineral e geoquímica**. 2002. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2002.
- LOSKA, K.; WIECHUŁA, D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 723. 2003.
- MA, L.; JIN, L.; BRANTLEY, S.L. Geochemical behaviors of different element groups during shale weathering at the Susquehanna/shale Hills Critical Zone Observatory. **Applied geochemistry**, Oxford, v. 26, p. 589-593, 2011.
- MA, J. L., WEI, G. J., XU, Y. G., LONG, W. G., SUN, W. D. Mobilization and re-distribution of major and trace elements during extreme weathering of basalt in Hainan Island, South China. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 71, n. 13, p. 3223-3237, 2007.
- MAO, H.; LIU, C.; ZHAO, Z.; YANG, J. Distribution of rare earth elements of granitic regolith under the influence of climate. **Acta of Geochimistry**, Canberra, v. 36, n. 3, p. 440-445, 2017.
- MARQUES, F. A. **Caracterização e classificação de solos da ilha de Fernando de Noronha (PE)**. 2004. 101f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2004.
- MARQUES, F. A.; RIBEIRO, M. R.; BITTAR, S. M. B.; FILHO, A. N. T.; LIMA, J. F. W. F. Caracterização e classificação de Neossolos da Ilha de Fernando de Noronha (PE). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 6, p.1553-1562, 2007b.
- MARQUES, F. A.; RIBEIRO, M. R.; BITTAR, S. M. B.; NETO, J. de A. L.; LIMA, J. F. W. F. Caracterização e classificação de cambissolos do arquipélago de Fernando de Noronha, Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 5, p.1023-1034, 2007a.

- MARQUES, F. A.; SOUZA, R. A. da S.; SOUZA, J. E. S. de; LIMA, J. F. W. F.; SOUZA JÚNIOR, V. S. de. Caracterização de vertissolos da ilha de Fernando de Noronha, Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 4, p.1051-1065, 2014.
- MASON, B.; MOORE, C. B. **Principles of Geochemistry**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- MARTINEZ, R. E., POURRET, O., FAUCON, M. P., DIAN, C. Effect of rare earth elements on rice plant growth. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 489, p. 28-37. 2018.
- MAYNARD, J. B. Chemistry of Modern Soils as a Guide to Interpreting Precambrian Paleosols. **Journal Of Geology**, Chicago, v. 100, n. 3, p.279-289, 1992.
- MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. Sharifiyan. Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran. **Geoderma**, Amsterdam, v. 5, p. 25-33, 2015.
- MIAO, L.; XU, R.; MA, Y.; ZHU, Z.; WANG, J.; CAI, R.; CHEN, Y. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China. **Environmental Geology**, New York, v. 56, n. 2, p.225-235, 2007.
- MICHAELIDES, K.; IBRAIM, I.; NORD, G.; ESTEVES, M. Tracing sediment redistribution across a break in slope using rare earth elements. **Earth Surface Processes and Landforms**, Hoboken, v. 35, p. 575–587, 2010.
- MIGASZEWSKI, Z. M.; GALUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 45, n. 5, p. 429-471, 2015.
- MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils-A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 205, p. 514-523, 2018.
- MIHAJLOVIC, J.; STARK, H. J.; RINKLEBE, J. Geochemical fractions of rare Earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. **Geoderma**, Amsterdam, v. 228-229, p. 160-172, 2014.
- MOLLO, S., FORNI, F., BACHMANN, O., BLUNDY, J.D., ASTIS, G. DE, SCARLATO, P. Trace element partitioning between clinopyroxene and trachy-phonolitic melts: a case study from the Campanian Ignimbrite (Campi Flegrei, Italy) **Lithos**, Amsterdam, v. 252, p. 160-172, 2016.
- MURPHY, C.P. Thin section preparation of soils and sediments. Berkhamsterd: Academic Publishing, p. 145, 1986.
- NAGASAWA, H. Partitioning of Eu and Sr between coexisting plagioclase and K-feldspar. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 13, n. 1, p. 139-144, 1971.
- NANCE, W. B.; TAYLOR, S. R. Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 40, n. 12, p. 1539-1551, 1976.

NESBITT, H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, London, v. 279, p. 206–210, 1979.

NESBITT, H. W.; WILSON, R. E. Recent chemical weathering of basalts. **American Journal of Science**, New Haven, v. 292, n. 10, p. 740-777, 1992.

NESBITT, H.W., MARKOVICS, G. Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 61, p. 1653–1670, 1997.

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.

N'GUESSAN, Y. M., PROBST, J. L., BUR, T., PROBST, A. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, SW France): where do they come from? **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 8, p. 2939-2952, 2009.

NISBET, E. G.; PEARCE, J. A. Clinopyroxene composition in mafic lavas from different tectonic settings. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, New York, v. 63, n. 2, p. 149-160, 1977.

NIST. Standard Reference Materials -SRM 2709. Addendum Issue, p. 2710-2711, 2002.

OH, N.; RICHTER, D. Elemental translocation and loss from three highly weathered soil–bedrock profiles in the southeastern United States. **Geoderma**, Amsterdam, v. 126, n. 1-2, p.5-25, 2005.

ÖHLANDER, B.; LAND, M.; INGRI, J.; WIDERLUND, A. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 11, n. 1-2, p. 93-99, 1996.

OLIVEIRA, F. S. DE, SCHAEFER, C. E. G., ABRAHÃO, W. A. P., de PAULA CLEMENTE, E., SIMAS, F. N. B. Soil–geomorphology interactions and paleoclimatic implications of an ornithogenic soil toposequence on Rata Island, Fernando de Noronha Archipelago, South Atlantic. **Journal of South American Earth Sciences**, Oxford, v. 52, p. 119-128, 2014.

OLIVEIRA, S. M. B. de, PESSENDA, L. C. R., GOUVEIA, S. E. M., FÁVARO, D. I. T., BABINSKI, M. Evidência geoquímica de solos formados pela interação de guanos com rochas vulcânicas, Ilha Rata, Fernando de Noronha (PE). **Revista do Instituto de Geociências – USP, Geol. USP, Sér. cient.**, São Paulo, v. 9, n. 3, p. 3-12, 2009.

OLIVEIRA, S.; PESSENDA, L.; BABINSKI, M.; GIOIA, S.; FÁVARO, D. Solos desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas da ilha de Fernando de Noronha: padrão de elementos terras raras e composição isotópica do chumbo. **Geologia USP. Série Científica**, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 97-105, 2011.

PAGANO, G., GUIDA, M., SICILIANO, A., ORAL, CHA R., KOÇBAŞ, F., PALUMBO, A., TRIFUOGGI, M. Comparative toxicities of selected rare earth elements: sea urchin embryogenesis and fertilization damage with redox and cytogenetic effects. **Environmental Research**, San Diego, v. 147, p. 453-460, 2016.

PÁL-MOLNÁR, E., BATKI, A., ALMÁSI, E., KISS, B., UPTON, B. G., MARKL, G., HARANGI, S. Origin of mafic and ultramafic cumulates from the Ditrău Alkaline Massif, Romania. **Lithos**, Amsterdam, v. 239, p. 1-18, 2015.

PANAHI, A.; YOUNG, G. M.; RAINBIRD, R. H. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 64, n. 13, p. 2199-2220, 2000.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 9, p. 143-148, 2002.

PARELHO, C.; RODRIGUES, A.S.; CRUZ, J.V.; GARCIA, P. Linking trace metals and agricultural land use in volcanic soils — A multivariate approach. **Science Of The Total Environment**, Amsterdam, v. 496, p.241-247, 2014.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. M.; MASCARENHAS, G. R. L. M. GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 161, p. 27–41, 2016.

PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater. **Geoderma**, Amsterdam, v. 239–240, p. 84–96, 2015.

PENG, A.; WANG, Z. Recent research progress on environmental chemistry of rare-earth elements. **Advances in Environmental Science**, Oxford, v. 3, n. 4, p. 22-32, 1995.

PHILPOTTS, J. A. Redox estimation from a calculation of Eu²⁺ and Eu³⁺ concentrations in natural phases. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 9, n. 3, p. 257-268, 1970.

PRICE, R.C., GRAY, C.M., WILSON, R.E., FREY, F.A., TAYLOR S.R. The effects of weathering on rare-earth element, Y and Ba abundances in tertiary basalts from Southeastern Australia **Chem. Geol.**, Amsterdam, v. 93, p. 245-265, 1991.

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

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, Oxford, v. 2, n. 1, p.28-50, 2016.

RAN, Y.; LIU, Z. Contents and distribution of rare earth elements in main types of soils in China. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 17, p. 213, 1999.

RASMUSSEN C.; DAHLGREN, R. A.; SOUTHARD, R. J. Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma**, Amsterdam v. 154, p. 473–485, 2010.

RIBEIRO, M. R.; MARQUES, F. A.; LIMA, J. F. W. F.; JACOMINE, P. K. T.; TAVARES FILHO, A. N.; LIMA NETO, J. A. Levantamento detalhado de solos do Distrito Estadual de Fernando de Noronha-PE. In: **Congresso Brasileiro de Ciência Do Solo**, 30, Recife, Anais. Recife, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005.

RIM, K. T.; KOO, K. H.; PARK, J. S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. **Safety and health at work**, v. 4, n. 1, p. 12-26, 2013.

ROCHA, W. J. S. da. **Características Hidrogeológicas e Hidroquímicas da Ilha de Fernando de Noronha**. 382 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

ROYEN, H.; FORTKAMP, U. Rare earth elements-purification, separation and recycling IVL Swedish **Environmental Research Institute**, Stockholm, Sweden, 2016.

RUDNICK, R. L.; MCDONOUGH, W. F.; CHAPPELL, B. W. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: petrographic and geochemical characteristics. **Earth and Planetary Science Letters**, Amsterdam, v. 114, n. 4, p. 463-475, 1993.

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal Of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 133, p.160-175, 2013.

SCARLATO, P. et al. The role of natural solidification paths on REE partitioning between clinopyroxene and melt. **Bulletin of Volcanology**, New York, v. 76, n. 3, p. 810, 2014.

SHARMA, A.; RAJAMANI, V. Major element, REE, and other trace element behavior in amphibolite weathering under semiarid conditions in southern India. **The Journal of geology**, Chicago, v. 108, n. 4, p. 487-496, 2000.

SHI, X.; WANG, J. Comparison of different methods for assessing heavy metal contamination in street dust of Xianyang City, NW China. **Environmental Earth Sciences**, New York, v. 68, n. 8, p.2409-2415, 2012.

SILVA, C. M. C. A. C. **Geoquímica e Variabilidade Espacial de Elementos Terras Raras em Solos com Diferentes Contextos Geológicos e Climáticos**. Dissertação de Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017b.

SILVA, F.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; ALVAREZ, A.M.; ARAÚJO, P.R.M.. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, London, v. 232, p. 90-96, 2019.

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; STRAATEN, P. van; JÚNIOR, V. S. de S.; SILVA, Y. J. A. B. da; SANTOS, C. A. dos, ARAÚJO, J. do C. T. de. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 306, p.28-39, 2017a.

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; BIONDI, C. M.; SILVA C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 40, p.1-13, 2016.

SILVA, Y. J. A. B., NASCIMENTO, C. W. A., VAN STRAATEN, P., BIONDI, C. M., SOUZA, V. S., SILVA, Y. J. A. B. Effect of I- and S-type granite parent material mineralogy and geochemistry on soil fertility: A multivariate statistical and Gis-based approach. **Catena**, Amsterdam, v. 149, p. 64–72, 2017b.

SPEAR, F.S., PYLE, J.M. Apatite, monazite and xenotime in metamorphic rocks, in Kohn, M.J., et al., eds., Phosphates: Geochemical, geobiological and materials importance: Mineralogical Society of America. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, Chantilly, v. 48, p. 293–335, 2002.

STILLE, P., STEINMANN, M., PIERRET, M. C., GAUTHIER-LAFAYE, F., CHABAUX, F., VIVILLE, D., AUBERT, D. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 70, p. 3217-3230, 2006.

SUN, C.; LIANG, Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning between mantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 358, p. 23-36, 2013.

SUTHERLAND, R. A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, New York, v. 39, n. 6, p. 611-627, 2000.

SZOLNOKI, Zs.; FARSANG, A.; PUSKÁS, I. Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: Origin and accumulation of metals. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 177, p.106-115, 2013.

TABOADA, T., CORTIZAS, A. M., GARCÍA, C., GARCÍA-RODEJA, E. Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, n. 1-2, p. 218-236, 2006.

TANG, Y., WANG, H., ZHANG, H., LV, Z. H. K-feldspar composition as an exploration tool for pegmatite-type rare metal deposits in Altay, NW China. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 185, p. 130-138, 2018.

TAUNTON, A. E.; WELCH, S. A.; BANFIELD, J. F. Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 169, n. 3-4, p. 371-382, 2000.

- TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. The Continental Crust, its Composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. **Blackwell**, Oxford, 1985.
- TEIXEIRA, W.; CORDANI, U. G.; MENOR, E. de A.; TEIXEIRA, M. G.; LINSKER, R. Arquipélago de Fernando de Noronha o paraíso do vulcão. São Paulo: **Terra Virgem**, p. 168, 2003.
- THOMPSON, A., AMISTADI, M. K., CHADWICK, O. A., CHOROVER, J. Fractionation of yttrium and holmium during basaltic soil weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 119, p. 18-30, 2013.
- TIJANI, M. N.; OKUNLOLA, O. A.; ABIMBOLA, A. F. Lithogenic concentrations of trace metals in soils and saprolites over crystalline basement rocks: A case study from SW Nigeria. **Journal of African Earth Sciences**, Oxford, v. 46, n. 5, p. 427-438, 2006.
- TOLEDO, M. C. M. de et al. Mineralogia, morfologia e cristalquímica da monazita de Catalão I (GO, Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 135–146, mar. 2004.
- TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 267, n. 1-2, p.191-206, 2004.
- TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Temuco, v. 165, p. 594-60, 2002.
- ULBRICH, M. N. C.; MARQUES, L. S.; LOPES, R. P. As ilhas vulcânicas brasileiras: Fernando de Noronha e Trindade. GEOLOGIA DO CONTINENTE SUL-AMERICANO: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida, **Editora Becca**, p. 554-571, 2004.
- ULBRICH, M. N C. Petrography of alkaline volcanic-subvolcanic rocks from the brazilian Fernando de Noronha archipelago, Southern Atlantic Ocean. **Boletim IG-USP**. Série Científica, v. 24, p. 77-94, 1993.
- VAZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RIOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, J.; SCHAAP, M.; PELLETIER, J. D.; BROOKS, P. D., AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 391, p. 19–32, 2015.
- VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNE´LIS, J. T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 446, p.163–174, 2016.
- WANG, L.; LIANG, T. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. **Scientific reports**, London, v. 5, p. 12483, 2015.
- WALTER, A.V. **Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil), comportement des terres rares dans les minéraux phosphatés**. 1991. Tese de Doutorado. Aix-Marseille 3.

WEI, Y.; ZHAO, X., LU, S., ZHAO, Z. Comparison of geochemical characteristics and forming environment of volcanic rocks in Northern Xinjiang and the Songliao Basin, China. **Journal of Natural Gas Geoscience**, Beijing, v. 2, n. 2, p.119-130, 2017.

WILLIAMS, M. L.; JERCINOVIC, M. J.; HETHERINGTON, C. J. Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, Oxford, v. 35, p. 137-175, 2007.

XIANGSHENG, L., JIACHEN, W., JUN, Y., YUBIN, F., YANPING, W., HE, Z. Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 24, n. 1, p. 423-426, 2006.

XIAO, Y. F.; LIU, X. S.; FENG, Z. Y.; HUANG, X. W.; HUANG, L.; CHEN, Y. Y. Role of minerals properties on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 33, n. 5, p. 545. 2015.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elementals, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, New York, v. 24, n. 3, p. 275-286, 1998.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Temuco, v.19. p. 1467-1476, 1988.

YUSOFF, Z. M.; NGWENYA B. T.; PARSONS, I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 349–350, p. 71–86, 2013.

ZHANG, H., FENG, J., ZHU, W.F., LIU, C.Q., XU, S.Q., SHAO, P.P., WU, D.S., YANG, W.J., GU, J.H. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. **Biological Trace Element Research**, Totowa, v. 73, p. 1-17, 2000.

ZHANG, Z., ZHENG, G., TAKAHASHI, Y., WU, C., ZHENG, C., YAO, J., XIAO, C. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 72, p. 191-212, 2016.

ZHOU, H.; GREIG, A.; TANG, J.; YOU, C.; YUAN, D.; TONG, X.; HUANG, Y. Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 83, p.1-18, 2012.

ZHU, Q., LIU, Z. Rare earth elements in soils of eastern part of China. **Journal of the Chinese Rare Earth Society**, Oxford, v. 6, p. 59-65, 1988.

ZHU, M. Y., TAN, S. D., LIU, W. Z., ZHANG, Q. F. A review of REE tracer method used in soil erosion studies. **Agricultural Sciences in China**, v. 9, n. 8, p. 116, 2010.

ZHU, Z.; PRANOLO, Y.; CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production—A review. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 77, p. 185-196, 2015.

ZHUANG, M., ZHAO, J., LI, S., LIU, D., WANG, K., XIAO, P., WANG, L. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. **Chemosphere**, Oxford, v. 168, p. 578-582, 2017.