UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA FLORESTAL CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

LAURA MARIANA NASCIMENTO DE SANTANA

INFLUÊNCIA DE GRANITOS ANOROGÊNICOS (TIPO A) NA GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

RECIFE-PE 2023

LAURA MARIANA NASCIMENTO DE SANTANA

INFLUÊNCIA DE GRANITOS ANOROGÊNICOS (TIPO A) NA GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte das exigências para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva Co-orientador: Rennan Cabral Nascimento

RECIFE-PE 2023

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

S232i Santana, Laura Mariana Nascimento de

Influência de granitos anorogênicos (Tipo A) na geoquímica de elementos terras raras em solo no semiárido brasileiro / Laura Mariana Nascimento de Santana. - 2023. 49 f. : il.

Orientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva. Coorientador: Rennan Cabral Nascimento. Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia Florestal, Recife, 2023.

1. série dos lantanídeos. 2. granitóides. 3. geoquímica do solo. I. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, orient. II. Nascimento, Rennan Cabral, coorient. III. Título

CDD 634.9

LAURA MARIANA NASCIMENTO DE SANTANA

INFLUÊNCIA DE GRANITOS ANOROGÊNICOS (TIPO A) NA GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Aprovado em: 24 de fevereiro de 2023

BANCA EXAMINADORA

Ms. Artur Henrique Nascimento da Silva (Universidade Federal Rural de Pernambuco)

Ms. Géssyca Fernanda de Sena Oliveira Mergulhão (Universidade Federal Rural de Pernambuco)

Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva (Universidade Federal Rural de Pernambuco)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação durante a realização da minha graduação e deste trabalho de conclusão de curso.

Aos meus pais, Jeanne e Max, agradeço por todo o apoio que foi essencial para a realização de tudo. Obrigada por todo amor, incentivo e orações. Vocês foram essenciais ao longo de todo o percurso.

Aos meus familiares próximos que acompanharam tudo (Márcia, Beto, Fillipe, Camila, Larissa, Wilma e Alberto), serei eternamente grata pelo suporte incondicional de cada um. Todos fazem parte desta conquista.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, pela disponibilidade e encorajamento que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo. Saliento o incentivo incondicional prestado e a forma atenciosa como acompanhou a realização deste e de outros trabalhos. As suas críticas construtivas, discussões e conselhos foram essenciais ao longo de todo o percurso, especialmente para o meu crescimento pessoal e profissional. Eternamente grata por todo o apoio.

Agradeço ao meu co-orientador, Dr. Rennan Cabral Nascimento, pelos ensinamentos e disponibilidade.

Agradeço aos membros que compuseram a banca avaliadora, Artur Nascimento, Géssyca Sena, Luiz Henrique e Luiza Lucena, por todas as valiosas contribuições para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Grupo de Pesquisa em Química Ambiental de Solos (GQAS), ao Laboratório de Mineralogia do Solo e ao Prof. Dr. Valdomiro Severino pelo suporte e incentivos prestados.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE) pelo financiamento deste projeto.

Agradeço aos membros do Grupo de Pesquisa em Geologia Aplicada a Solos e ao Meio Ambiente (GPGASA) pelo suporte prestado.

Agradeço a todos os meus amigos, Amanda Barbosa, Cláudio Clementino, Gabriela Agra, Giulia Ribeiro, Lucas Figueiras, Matheus Dutra, Milane Barbachan e Thalyta Brito, que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado em todos os momentos. Obrigada pelos sorrisos arrancados nos dias difíceis e por sempre acreditarem em mim, até mesmo quando eu não acreditava. Obrigada pelos momentos de descontração, cuidado e amizade.

Agradeço de forma especial à Rayanna Jacques, que esteve ao meu lado em um dos processos mais difíceis da minha vida e me deu um suporte que jamais vou esquecer. Obrigada por todo tempo dedicado a mim e a realização deste trabalho. Serei eternamente grata pelo apoio, amizade e companheirismo.

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a conclusão da minha graduação e realização deste trabalho.

Agradeço à Jussara Rodrigues e Jorge Bernardo por todo apoio, carinho e amizade.

Agradeço, por fim, à Isabela Bernardo, por todo suporte emocional, encorajamento, paciência, compreensão, disponibilidade, carinho e amor demonstrados durante anos. Muito obrigada pelo apoio incondicional nas grandes e pequenas conquistas. Obrigada por sempre acreditar em mim e na minha trajetória acadêmica. Sem você ao meu lado, nada seria possível.

A ciência, meu rapaz, é feita de erros, mas de erros benéficos, já que conduzem pouco a pouco à verdade.

Júlio Verne

RESUMO

As demandas globais pelos elementos terras raras (ETRs) estão aumentando anualmente e, consequentemente, o acúmulo desses elementos no solo e no ambiente tem provocado impactos adversos na saúde humana e ambiental, causando preocupação crescente não apenas na comunidade científica, mas em toda sociedade. A geoquímica de ETRs em solos permanece pouco compreendida, principalmente em ambientes semiáridos. Estudos sobre a dinâmica de ETRs em diferentes contextos geológicos, pedológicos e climáticos são necessários para entender os diferentes comportamentos biogeoquímicos desses elementos. Porém, ainda não há estudos sobre o efeito de granitos tipo A nos atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos localizados em distintas condições ambientais. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da mineralogia de granitos anorogênicos (Tipo A) na mineralogia e geoquímica de elementos terras raras no semiárido brasileiro. O perfil de solo foi selecionado com base no mapa geológico de Pernambuco. O granito tipo A foi analisado em microscópio petrográfico, por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X. A morfologia do solo foi descrita com base no Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo e a classificação do perfil de solo foi feita conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. As leituras de ETRs foram feitas por espectrometria de emissão óptica. Um difratômetro de raios X foi usado para identificar os minerais nas frações do solo. O perfil de solo derivado de granito tipo A no semiárido foi classificado como CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico Típico, definido pela presença de horizonte diagnóstico B incipiente (Bi), sendo profundo, não pedregoso, não cascalhento e não rochoso. Com base no manual de recomendação de adubação para o estado de Pernambuco, a fertilidade natural do perfil de solo originado de granito tipo A foi considerada moderada. O granito tipo A apresentou alta proporção de minerais máficos e acessórios, principalmente biotita, hornblenda, allanita, granada, minerais opacos e apatita. O intemperismo da bastnasita e da monazita foram as principais fontes de ETRs no solo. A concentração média total de ETRs no perfil de solo originado de granito tipo A foi muito alta (394,2 mg kg⁻¹), sendo superior à média dos solos derivados de outros tipos de granitos (Tipos I e S), bem como da média dos solos da Europa, China, Japão, Suécia e dos solos de referência do Brasil. O solo derivado de granito tipo A apresentou enriquecimento de ETRs, com leve fracionamento entre os ETRLs e ETRPs. A razão LaN/YbN um pouco superior a um também confirmou o leve fracionamento entre ETRLs/ETRPs. Não houve fracionamento entre os ETRLs (razão LaN/SmN <1). Contudo, houve leve fracionamento entre os ETRPs (razão GdN/YbN > 1) devido a esses metais serem mais móveis do que os ETRLs. A anomalia positiva de cério (Ce) é justificada pela condição oxidante do perfil, em que o Ce³⁺ transforma-se em Ce⁴⁺, apresentando baixa solubilidade e maior tendência ao enriquecimento. A anomalia positiva de európio (Eu) é explicada pela substituição do Eu pelo estrôncio (Sr²⁺) nos plagioclásios. Logo, a anomalia positiva do Eu no solo é reflexo dessa mesma assinatura geoquímica no seu material de origem. A composição mineralógica do granito tipo A, assim como a mineralogia do solo apresentou forte influência na geoquímica de ETRs no solo. Este estudo fornece evidências da influência do granito tipo A na geoquímica de ETRs em solo situado no semiárido brasileiro.

Palavras-chave: série dos lantanídeos, granitóides e geoquímica do solo.

ABSTRACT

The global demands for rare earth elements (REEs) are continuously increasing and, consequently, the accumulation of these elements in the soil and the environment has caused adverse effects on human and environmental health, causing growing concern not only in the scientific community, but throughout society. The geochemistry of REEs in soils remains poorly understood, particularly in semi-arid environments. Studies on the dynamics of REEs in different geological, pedological and climatic contexts are necessary to understand the different biogeochemical behaviors of these elements. However, there are still no studies on the effect of type A granites on the physical, chemical and mineralogical attributes of soils located in different environmental conditions. Thus, the present work aimed to evaluate the influence of the mineralogy of anorogenic granites (A Type) on the mineralogy and geochemistry of rare earth elements in the Brazilian semi-arid region. The soil profile was selected based on the geological map of Pernambuco. A Type granite was analyzed using a petrographic microscope, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Soil morphology was described based on the Soil Description and Collection Manual in the Field and the soil profile classification was according to the Brazilian Soil Classification System. REEs readings were made by optical emission spectrometry. An Xray diffractometer was used to identify the minerals in the soil fractions. The soil profile derived from type A granite in the semi-arid region was classified as CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico Típico, defined by the presence of an incipient B diagnostic horizon (Bi), being deep, not stony, not gravelly and not rocky. Based on the fertilizer recommendation manual for the state of Pernambuco, the natural fertility of the soil profile originating from type A granite was considered moderate. A Type granite showed a high proportion of mafic and accessory minerals, mainly biotite, hornblende, allanite, garnet, opaque minerals and apatite. Bastnasite and monazite weathering were the main sources of REEs in the soil. The average total concentration of REEs in the soil profile originating from A type granite was very high (394.2 mg kg⁻¹), being higher than the average of soils derived from other granite types (I and S Types), as well as from average of the soils of Europe, China, Japan, Sweden and the reference soils of Brazil. Soil derived from A type granite showed REE enrichment, with slight fractionation between LREEs and HREEs. The LaN/YbN ratio slightly higher than one also confirmed the slight fractionation between LREEs/HREEs. There was no fractionation between LREEs (LaN/SmN ratio <1). However, there was a slight fractionation among the HREEs (GdN/YbN ratio > 1) due to these metals being more mobile than the LREEs. The positive cerium (Ce) anomaly is explained by the oxidizing condition of the profile, in which Ce^{3+} transforms into Ce^{4+} , presenting low solubility and a greater tendency to enrichment. The positive europium (Eu) anomaly is explained by the substitution of Eu by strontium (Sr²⁺) in plagioclase. Therefore, the positive Eu anomaly in the soil reflects the same geochemical signature in its parent material. The mineralogical composition of A type granite, as well as the mineralogy of the soil, had a strong influence on the geochemistry of REEs in the soil. This study provides evidence of the influence of A type granite on the geochemistry of REEs in soil located in the Brazilian semi-arid region.

Keywords: lanthanide series, granitoids and soil geochemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Localização do perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no
semiárido brasileiro19
Figura 2 – Descrição petrográfica de granito anorogênico (Tipo A) do Nordeste do
Brasil
Figura 3 – DRX da fração areia fina, analisadas na forma de pó não orientado, no
perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no semiárido
brasileiro

Figura 8 – Fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio em perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro......40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Co	ncentraçõe	s médias de E'	TRs na Cros	sta Continei	ntal Superi	or (CCS) (mg
kg ⁻¹)						
Tabela 2 – Ca	aracterizaçã	io morfológica	a do perfil c	le solo orig	inado de g	granito tipo A
no semiárido t	orasileiro					26
Tabela 3 – C	aracterizaç	ão química e	granulomet	tria do perf	ïl de solo	originado de
granito	tip	0	А	no		semiárido
brasileiro						29
Tabela 4 – Co	mposição r	nineralógica (%) dos gran	itos tipos A	, I e S da z	ona subúmida
do Nordeste de	o Brasil					32
Tabela 5 – C	Concentraçõ	ões de elemer	ntos terras i	raras (mg]	kg ⁻¹) em ا	perfil de solo
originado	de	granito	tipo	А	no	semiárido
brasileiro			••••••			37
Tabela 6 – C	concentraçã	ões médias do	o somatório	dos eleme	entos terra	s raras leves,
pesados e tot	ais em po	erfil de solo	originado	de granito	tipo A	no semiárido
brasileiro						

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ETRs Elementos terras raras
- ETRLs Elementos terras raras leves
- ETRPs Elementos terras raras pesados
- SiBCS Sistema Brasileiro de Classificação de Solos
- TFSA Terra Fina Seca ao Ar
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- EDS Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X
- COT Carbono orgânico total
- DRX Difratometria de raios X
- ICP OES Espectrometria de emissão óptica
- CCS Crosta Continental Superior
- CTC Capacidade de troca de cátions

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. GERAL	17
2.2. ESPECÍFICOS	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	18
3.2. COLETA E PREPARO DO SOLO E MATERIAL DE ORIGEM	20
3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	20
3.3.1. ANÁLISES MINERALÓGICAS DO MATERIAL DE ORIGEM	20
3.3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SOLO) 21
3.3.3. ANÁLISES MINERALÓGICAS DO SOLO	21
3.3.4. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO	22
3.3.5. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) NO SO)LO 22
3.3.6. NORMALIZAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) E CÁLCULO DA ANOMALIA DE CÉRIO E EURÓPIO	22
3.3.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO	23
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	27
4.3. PETROGRAFIA DO GRANITO ANOROGÊNICO (TIPO A)	30
4.4. MINERALOGIA DO SOLO	33
4.5. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs)	35
5. CONCLUSÃO	41
6. REFERÊNCIAS	42

1. INTRODUÇÃO

Estudos geoquímicos visam compreender a origem e a concentração dos elementos químicos que controlam a distribuição e a migração de elementos em diferentes ambientes (MASON; MOORE, 1982). Entender a geoquímica do solo é essencial para avaliar o potencial de ocorrência de problemas nutricionais nos solos (CAO et al., 2019; SILVA et al., 2019), tanto para culturas agrícolas quanto florestais, e compreender os riscos ambientais e à saúde humana associados aos elementos potencialmente tóxicos (WANG et al., 2019; GEBEYEHU et al., 2020). O material de origem é um dos principais fatores que influenciam na pedogênese (JENNY, 1994). Solos formados em diferentes contextos geológicos apresentam diferentes propriedades físicas, químicas e mineralógicas (THIOMBANE et al., 2019; ZINN et al., 2020), dando origem a diferentes ordens de solo (WILSON, 2019). Portanto, a composição química e mineralógica do material de origem também afeta a geoquímica dos solos (VAN STRAATEN, 2007; SILVA et al., 2020).

Os granitos estão entre os tipos de rochas mais comuns que ocorrem na crosta continental (FROST et al., 2001). No Brasil, os terrenos graníticos se estendem por vastas áreas e funcionam como base para uma grande variedade de ecossistemas tropicais, desde a vegetação da caatinga, no semiárido, até a Mata Atlântica, em regiões tropicais úmidas. Portanto, os solos desenvolvidos a partir desses materiais influenciam em diversos serviços ecossistêmicos, como o controle da qualidade da água, sequestro de carbono, ciclagem de nutrientes, fornecimento de habitat natural e retenção de contaminantes (BLUM et al., 2006).

As rochas graníticas variam em suas composições mineralógicas e químicas, pois se originam de diferentes processos petrogenéticos (CHAPPELL; WHITE, 1974, 2001). Para simplificar as subcategorias de granitos, a classificação do tipo I, S e A tem sido amplamente adotada (VILALVA et al., 2016; SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018). Em geral, os granitos tipo I são derivados do protólito ígneo (ou material infracrustal) e os tipos S são formados a partir de rochas sedimentares (ou material supracrustal) (CHAPPELL; WHITE, 2001). Enquanto os granitos tipo A são anidros, cristalizados a partir de magmas alcalinos e posicionados em ambientes anorogênicos (LOISELLE; WONES, 1979).

Loiselle e Wones (1979) descreveram, pela primeira vez, a classe de granitos tipo A como as rochas graníticas com elevados teores de Na₂O + K₂O, altos teores de Zr, Nb, Ta, alta razão Fe (Fe + Mg) e baixa quantidades de Mg, Fe, Cr, V, Ni, Cu, Sc, Ba, Sr e Eu, assim como baixas quantidades de H₂O e de fugacidade de oxigênio, divergindo, dessa forma, de rochas cálcio-alcalinas típicas (granito tipo I). Os granitos tipo A podem ser

caracterizados, segundo Loiselle e Wones (1979), como rochas peralcalinas (aquelas em que existe excesso de álcalis sobre a alumina: $Na_20 + K_20 > Al_20_3$), metaluminosas (rochas que apresentam a seguinte relação entre os óxidos: $Na_20 + K_20 < Al_20_3 < Na_20 + K_20 + CaO$, causando a formação de alguns minerais ferromagnesianos moderadamente aluminosos) e fracamente peraluminosas (as quais apresentam excesso de alumina, de modo que: $Al_20_3 > Na_20 + K_20 + CaO$). Altos teores de SiO₂, Ga, Y, Ce e Zn, alta razão de Ga/Al e baixos teores de Al₂O₃ e CaO foram descritos como características comuns de granitos tipo A por Whalen, Curie e Chappell (1987). Os granitos tipo A podem variar desde altamente alcalinos até subalcalinos, indicando razões isotópicas Rb-Sr e Sm-Nd variáveis refletindo provavelmente a heterogeneidade de fonte (BARROS et al., 2011). Além disso, podem apresentar altos teores de elementos terras raras (ETRs).

São denominados elementos terras raras (ETRs) um grupo de dezessete elementos químicos da tabela periódica, constituído pelos 15 elementos da série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio) (CONNELY et al., 2005), mais o ítrio e o escândio que, por ocorrerem frequentemente nos mesmos depósitos minerais que os lantanídeos e apresentarem propriedades químicas semelhantes, são também considerados ETRs (JAIRETH et al., 2014). De acordo com as propriedades físicas, químicas e de raio iônico, o grupo dos lantanídeos pode ser dividido em elementos terras raras leves - ETRLs (número atômico do 57 ao 63) e elementos terras raras pesados - ETRPs (número atômico do 64 ao 71). Os ETRs ocorrem naturalmente no solo, em quantidades variáveis com o material de origem, região de ocorrência e propriedades do solo, como o grau de intemperismo, mineralogia da argila, pH e matéria orgânica (MIHAJLOVIC et. al., 2019), e o comportamento desses elementos em perfis de solo depende de fatores como condições físico-químicas do ambiente de alteração e a estabilidade relativa de minerais primários contendo ETRs no material de origem (GALÁN et al., 2007).

A geoquímica de ETRs em solos permanece pouco compreendida, principalmente em ambientes tropicais. Estudos sobre a dinâmica de ETRs em diferentes contextos geológicos, pedológicos e climáticos são necessários para entender os diferentes comportamentos biogeoquímicos desses elementos (LAVEUF et al., 2012). Os processos biogeoquímicos que influenciam nas concentrações de ETRs em solos são complexos e não foram estudados em detalhes para a grande maioria dos materiais de origem (JOWITT et al., 2017).

Alguns autores têm abordado a influência da mineralogia de granitos tipos I e S nas propriedades dos solos em Pernambuco (SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018). Usando os critérios para recomendações de fertilizantes em solos de Pernambuco (IPA, 2008), a fertilidade natural de solos originados de granitos tipo S é considerada muito baixa, precisando receber grandes quantidades de fertilizantes minerais. Por outro lado, solos derivados de granitos tipo I apresentam fertilidade moderada (SILVA et al., 2017). Porém, ainda não há estudos sobre o efeito de granitos tipo A nos atributos físicos, químicos e mineralógicos de solos localizados em distintas condições ambientais.

A rocha selecionada para este estudo ocorre em várias partes dos trópicos e desempenha papel fundamental nos ecossistemas semiáridos, em termos de qualidade ambiental, ciclos biogeoquímicos, padrões de intemperismo global, armazenamento de carbono e produção de alimentos.

O estado de Pernambuco, por apresentar ampla diversidade geológica, pedológica e climática, representa uma situação adequada para estudar a influência do granito tipo A na pedogênese, mineralogia e geoquímica de ETRs. Pernambuco ocupa uma extensa faixa no sentido Leste-Oeste (próximo de 700 km), alcançando as regiões de clima mais úmido no Leste, até regiões de clima mais seco no Oeste. As variações da geomorfologia, combinadas às variações climáticas, exercem papel fundamental na diversificação da vegetação e dos solos do Estado (IPA, 2008). Portanto, estudos considerando essa diversidade são importantes para compreender os efeitos dos granitos tipo A nas propriedades dos solos em várias partes dos trópicos, onde ocorrem semelhantes contextos geológicos e condições climáticas, a exemplo do semiárido brasileiro.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Avaliar a influência de granitos anorogênicos (tipo A) na mineralogia e geoquímica de elementos terras raras em um perfil de solo localizado no semiárido brasileiro.

2.2. ESPECÍFICOS

- a) Caracterizar a mineralogia dos granitos anorogênicos;
- b) Descrever a morfologia e classificar o perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro;
- c) Caracterizar os atributos físicos, químicos e mineralógicos do perfil de solo originado de granito tipo A;
- d) Avaliar a influência da mineralogia do granito anorogênico (Tipo A) na geoquímica

de ETRs em solos;

e) Compreender como as transformações dos minerais de argila em solo originado de granito tipo A influenciam na geoquímica de ETRs em solo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado no semiárido de Pernambuco, Nordeste do Brasil (Figura 1). Do ponto de vista litológico, esta região está inserida na Província Borborema, que compreende um mosaico de blocos tectônicos, incluindo o embasamento paleoproterozóico e núcleos arqueanos dispersos, rochas supracrustais (Meso a Neoproterozóico) e grandes intrusões de granitos (VAN SCHMUS et al., 2008), a exemplo dos granitos anorogênicos (Tipo A).



Figura 1. Localização do perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no semiárido brasileiro.

O clima da região de estudo é descrito como zona subúmida e classificado como Aw (KOPPEN, 1931). Caracterizada por apresentar clima semiárido, com temperatura média anual de 24 °C e precipitação pluvial anual variando de 800 a 1.000 mm, essa região do Nordeste brasileiro é caracterizada por florestas tropicais secas que enfrentam desafios relativos à perda de biodiversidade, alterações climáticas, desertificação e pobreza (GARIGLIO; BARCELLOS, 2010; SOUZA et al., 2012). Esse tipo de vegetação ocupa aproximadamente 5/6 da área de Pernambuco (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

3.2. COLETA E PREPARO DO SOLO E MATERIAL DE ORIGEM

O perfil de solo foi selecionado com base no mapa geológico de Pernambuco (escala 1:500.000) (BRASIL, 2001), em área de mata nativa ou com mínima interferência antrópica e em relevo suave ondulado. O perfil de solo selecionado é originado de granito tipo A na zona climática subúmida de Pernambuco (semiárido brasileiro). Esse material de origem foi selecionado por ocorrer em várias partes dos trópicos e desempenhar papel fundamental nos ecossistemas tropicais, em termos de qualidade ambiental, ciclos biogeoquímicos, padrões de intemperismo global, armazenamento de carbono e produção de alimentos.

A coleta das amostras de solo foi realizada do horizonte superficial até o saprólito. A morfologia dos perfis coletados foi descrita com base no Manual de Descrição e Coleta de Solo (SANTOS et al., 2015). O perfil de solo coletado foi classificado conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (SANTOS et al., 2018). Em seguida, foram coletadas, em cada horizonte, amostras deformadas de solo para realização de análises químicas e mineralógicas. As amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com abertura de malha de 2 mm (Terra Fina Seca ao Ar – TFSA). Uma porção da TFSA foi pulverizada em almofariz de ágata, homogeneizada e peneirada em peneira com abertura de 0,15 mm (ABNT 50), de aço inoxidável para evitar contaminações.

3.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.3.1. ANÁLISES MINERALÓGICAS DO MATERIAL DE ORIGEM

Amostras frescas (sem alteração intempérica) de granitos tipo A foram selecionadas com base no mapa geológico de Pernambuco (escala 1: 500.000) (BRASIL, 2001) e coletadas em afloramentos próximos ao perfil de solo. A identificação da composição mineralógica modal da rocha foi feita em lâminas (seções finas polidas), preparadas segundo o método proposto por Murphy (1986), usando microscópio petrográfico.

Após as descrições petrográficas, as lâminas foram revestidas com uma camada de ouro de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologie) para a identificação de minerais por microscopia eletrônica de varredura (MEV; TESCAN, modelo: VEGA-3 LMU) a uma voltagem de aceleração de 15 kV. Posteriormente, um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS; Oxford Instrument, model: 51-AD0007), acoplado ao MEV, foi usado para semi-quantificar a concentração de ETRs na assembleia mineralógica da rocha. Essas análises são fundamentais para identificar os principais minerais fontes de ETRs em solos.

3.3.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DO SOLO

O pH foi determinado em água e KCl a 1 mol L⁻¹ (1:2,5 solo:solução) no potenciômetro. O potássio e sódio trocáveis (K⁺ e Na⁺) foram extraídos com extrator Mehlich-1 (1:10 solo:solução) e determinados por fotômetro de chama. O cálcio, magnésio e alumínio foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ (razão 1:10 solo:solução) e determinados por titulação (SANTOS et al., 2018). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi extraída pelo método do acetato de cálcio (0,5 mol L⁻¹, pH 7,0) e determinada por titulometria (NaOH 0,025 mol L⁻¹). De posse dos resultados obtidos do complexo sortivo, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions total (T) e efetiva (t), saturação por bases (V) e saturação por Al (m).

A composição granulométrica (método do hidrômetro) foi determinada de acordo com a Embrapa (SANTOS et al., 2018). O carbono orgânico total (COT) foi analisado pelo método de Walkley-Black (YEOMANS; BREMMER, 1988).

3.3.3. ANÁLISES MINERALÓGICAS DO SOLO

A identificação da composição mineralógica por difratometria de raios X (DRX) foi realizada nas frações areia fina e argila dos horizontes diagnósticos do perfil de solo. As frações do solo foram obtidas por dispersão química e sedimentadas com calgon. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu 7000, operando com radiação Cu K α a 40 kV e 30 mA, com monocromador de grafite e velocidade de 1° min 20. As amostras foram processadas na faixa de 5 a 70° (20), variando de acordo com a fração analisada e o tratamento submetido.

A fração areia fina foi analisada apenas na forma de pó, enquanto a fração argila foi analisada em pó e orientada sobre lâminas de vidro para identificar os filossilicatos. Antes de ser orientada sobre a lâmina, a fração argila foi submetida a tratamentos prévios para remoção de óxidos de ferro (método ditionito-citrato-bicarbonato), objetivando eliminar os agentes cimentantes que reduzem a qualidade dos difratogramas.

Para a avaliação detalhada dos filossilicatos, as amostras da fração argila foram saturadas com KCl (1 mol L⁻¹) e analisadas em temperatura ambiente, após aquecimento de três horas a 350 °C e 550 °C. Parte das amostras também foi analisada após saturação com MgCl₂ (1 mol L⁻¹) e solvatação com etileno-glicol. As identificações dos minerais foram baseadas no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração de acordo com os critérios propostos por Jackson (1975); Brown; Brindley (1980); Moore; Reynolds (1997).

3.3.4. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE SOLO

As digestões das amostras de solo foram feitas utilizando a metodologia analítica da Sociedade Americana de Ciência do Solo (MINERALOGICAL METHODS – SSSA, 2008). Foi transferido um grama das amostras pulverizadas para tubos de teflon, onde foram adicionados 6 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 3 mL de HCl. As amostras foram digeridas em duplicatas e, paralelamente, foram feitas provas em branco.

3.3.5. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) NO SOLO

As concentrações de lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), itérbio (Yb), lutécio (Lu), disprósio (Dy), érbio (Er), hólmio (Ho), térbio (Tb), túlio (Tm), ítrio (Y) e escândio (Sc) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos elementos terras raras, uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES.

O controle de qualidade das análises foi realizado com amostra certificada de solo: SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline trace element concentrations), certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002). As taxas de recuperação variaram de 90% a 108%. A curva de calibração foi elaborada a partir de padrões 1000 mg L^{-1} (TITRISOL®, Merck), fazendo-se as diluições com água ultrapura. Todas as curvas de calibração devem apresentar valores de *r* superiores a 0,99. Sempre que o desvio entre as medições ultrapassar 10 %, o equipamento é recalibrado e as amostras são analisadas novamente. Todas as análises foram feitas em duplicatas.

3.3.6. NORMALIZAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs) E CÁLCULO DAS ANOMALIAS DE CÉRIO E EURÓPIO

A normalização das concentrações de ETRs no perfil de solo foi realizada com base nas concentrações correspondentes desses elementos na Crosta Continental Superior (CCS) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985) (Tabela 1). Os fracionamentos de ETRLs, ETRPs e entre ETRLs e ETRPs foram calculados de acordo com as razões: $La_N/Sm_N,Gd_N/Yb_N$ e La_N/Yb_N , respectivamente, com o intuito de interpretar os padrões de fracionamento de ETRs em solos. Anomalias de Ce [(Ce_N/(La_N*Pr_N)^{0,5}] e Eu[(Eu_N/(Sm_N*Gd_N)^{0,5}] foram calculadas segundo Compton et al. (2003), em que "N" significa valores normalizados. Valor abaixo de um indica depleção, enquanto valor acima de um indica enriquecimento em relação à CCS.

Tabela 1. Concentrações médias de ETRs na Crosta Continental Superior (CCS) (mg kg⁻¹)(TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

ETRs	Teores na CCS (mg kg ⁻¹)
La	30,0
Ce	64,0
Pr	7,1
Nd	26,0
Sm	4,5
Eu	0,88
Gd	3,8
Yb	2,2
Lu	0,32
Dy	3,5
Er	2,3
Но	0,8
Tb	0,64
Tm	0,33
Y	22,0
Sc	11,0

3.3.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados analíticos foram avaliados por meio de procedimentos estatísticos univariados, utilizando estatística descritiva (média, máximo, mínimo e desvio padrão) e correlações lineares de Pearson (p<0,05).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

A descrição das propriedades de um perfil de solo derivado de granito tipo A iniciou com a caracterização dos atributos morfológicos do perfil e a amostragem do solo em campo. A presença do horizonte diagnóstico B incipiente (Bi), subjacente ao horizonte superficial A, classificou o perfil estudado na ordem dos Cambissolos (SANTOS et al., 2018). A classe dos Cambissolos apresenta grande variação no tocante à profundidade, ocorrendo desde rasos a profundos, além de apresentar grande variabilidade também em relação às demais características como drenagem, presença de qualquer tipo de horizonte A sobre um horizonte B incipiente (Bi) e cores diversas. Segundo o Manual Técnico de Pedologia (2015), muitas vezes são pedregosos, cascalhentos e mesmo rochosos. O Cambissolo em estudo é profundo, não pedregoso, não cascalhento e não rochoso (Tabela 2). Não apresenta muita variação de cores e ocupa uma posição de topo na paisagem, o que possibilita uma boa drenagem.

Foram observadas variações de estrutura, cor, textura, consistência, porosidade e transição entre os horizontes (Tabela 2). O Cambissolo apresentou horizonte A de cor vermelho-escuro acinzentado (2,5YR 3/2) na condição úmida e bruno-avermelhado escuro (2,5YR 3/3) na condição seca. Os horizontes AB e BA apresentaram cor bruno-avermelhado escuro (2,5YR 3/3 e 2,5YR 3/4, respectivamente) na condição úmida e bruno-avermelhado (2,5YR 4/3 e 2,5YR 4/4, respectivamente) na condição seca. Os horizontes Bi e BC apresentaram cor vermelho-escuro (2,5YR 3/6) na condição úmida. Ainda que tenha pouca influência no desempenho produtivo do solo, a cor consente a estimativa indireta de características que influenciam na produção, como teor de matéria orgânica e presença de óxidos de ferro (RODRIGUES, 2018). Solos de cor avermelhada tendem a indicar grandes quantidades de óxidos de ferro, como hematita, e apontam circunstâncias de boa infiltração de água e de boa aeração (RODRIGUES, 2018). No caso do Cambissolo analisado, a coloração vermelha provavelmente reflete maior presença de hematita em relação à goethita.

O horizonte A apresentou estruturas granulares simples e em blocos subangulares, ambas variando de fraca a moderada, muito pequena a média (Tabela 2). Os horizontes AB e BA também apresentaram estrutura em blocos subangulares, grau fraca a moderada e tamanhos variando entre muito pequena a média e muito pequena a grande, respectivamente. Os horizontes Bi e BC apresentaram estrutura moderada, muito pequena a grande, em blocos subangulares. Foram observadas ao longo do perfil mudanças texturais gradual e plana nos horizontes A, AB, BA e Cr_1 , a clara e ondulada nos horizontes Bi e BC. A estrutura tem grande importância no comportamento agrícola dos solos. Alguns tipos são desfavoráveis à penetração das raízes e dificultam o manejo dos solos. Como estruturas favoráveis à penetração das raízes, permeabilidade e arejamento, podem ser citadas as estruturas granular e em blocos pequenos (KER et al., 2012).

A textura variou de franco argilo-arenosa nos horizontes superficiais a argilo-arenosa nos horizontes subsuperficiais (Tabela 2). A textura tem grande importância no comportamento e utilização agrícola dos solos, assumindo, ainda, maior destaque pelo fato de ser uma característica permanente. Influencia, também, muitas propriedades do solo (capacidade de troca de cátions, retenção, disponibilidade e movimento da água no solo, etc.) e o seu comportamento (expansibilidade e contractilidade, susceptibilidade à erosão e à compactação, etc.) (KER et al., 2012).

Os horizontes exibiram consistência variando entre ligeiramente duro a duro (AB, BA e Bi) e ligeiramente duro (A e BC) quando secos (Tabela 2). Quando úmidos, os horizontes apresentaram consistência friável (A, AB e BA) e muito friável (Bi e BC). Os horizontes variaram de ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso (A e AB) a plástico e pegajoso (BA, Bi e BC) quando molhados. A consistência do solo é acometida pelo tipo de argilominerais, textura, matéria orgânica e umidade existentes, dando a ideia de dureza no solo, quando seco, e de plasticidade e pegajosidade quando molhado, sendo também um importante indicativo do melhor estágio para a mecanização do solo (RODRIGUES, 2018).

Raízes				a Com., mt. ~	tinas a gro.		a Com., finas a	méd.	a Com., finas a	gro.	a Com., mt.	finas a méd.	a Pc., mt. finas :	méd.	Pc., finas a	méd.	Pc., finas a	méd.
Porosidade				Mt., mt. peq.	med.		Mt., mt. peq.	méd.	Mt., mt. peq.	ы.	Mt., mt. peq.	méd.	Mt., mt. peq.	peq.	,			
Transição				Gradual e	plana		Gradual e	plana	Gradual e	plana	Clara e	ond.	Clara e	ond.	Gradual e	plana		
a	Molhado			Lig. plást.,	lig. peg.		Lig. plást.,	lig. peg.	Plást., peg.		Plást., peg.		Plást., peg.					
Consistênci	Úmido			Friável			Friável		Friável		Mt.	friável	Mt.	friável				
	Seco	UTRÓFICO		Lig. duro	9		Lig. duro,	duro	Lig. duro,	duro	Lig. duro,	duro	Lig. duro		,		,	
	Forma	BISSOLO E	Gran.	simples	B1 sh		B1. sb.		B1. sb.		B1. sb.		B1. sb.					
Estrutura	Tamanho	CAM	Mft. peq. A	med.	Mt. peq. e	méd.	Mt. peq. e	méd.	Mt. peq. e	ы. Б	Mt. peq. e	Б	Mt. peq. e	ы. Б				
	Grau		fr.a	HOG.	fr. a	mod.	fr. a	mod.	fr. a	mod.	mod.		mod.					
Textura				F-Arg.A	9		F-Arg.A		Arg.A		Arg.A		Arg.A					
ır	Seca			2,5YR3/3			2,5YR4/3		2,5YR4/4									
J	Úmida			2,5YR3/2			2,5YR3/3		2,5YR3/4		2,5YR3/6		2,5YR3/6					
rof. (cm)				0-6			6-17		17-26		26-52		52-86		86-104		104-125+	
Hor./F				Ą			AB		BA		Bi		BC		с <u>ч</u>		Cr C	

Tabela 2. Caracterização morfológica do perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro.

(Hor.) – Horizonte; (Prof.) – Profundidade; (Fr.) – Fraca; (mod.) – moderada; (peq.) – pequena; (méd.) – média; (Bl. sb.) – blocos subangulares; (Gran.) – granular; (gr.) – grande; (F-Arg.A) - Franco argilo-arenosa; (Arg.A) - Argilo-arenosa; (Lig.) - Ligeiramente; (Plást.) - Plástico; (peg.) - Pegajoso; (Mt.) - Muito; (Com.) - Comum; (ond.) - ondulada; (gro.) - grossas. O Cambissolo apresentou raízes comuns variando de muito finas a grossas nos horizontes A, AB, BA e Bi. Os horizontes BC, $Cr_1 e Cr_2$ apresentaram poucas raízes variando de muito finas, finas a médias (Tabela 2). Do horizonte A ao horizonte Bi foi possível verificar muita atividade biológica, muitos canais e elevada bioturbação. O Cambissolo apresentou muitos poros variando de muito pequenos a pequenos, médios e grandes. Essa tendência da porosidade se dá pela atividade das raízes, que são mais abundantes próximas a superfície (SILVA, 2018).

4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O pH em H₂O no perfil de solo derivado de granito tipo A foi maior que o pH em KCl (Tabela 3), indicando que o delta pH é negativo, variando de -0,7 a -1,7 (Tabela 3). Esses valores demonstram que a predominância de cargas é negativa e, nesse caso, o solo retém mais cátions do que ânions. Conhecer o pH do solo é um ponto importante para os solos com potencial agrícola, visto que ele interfere diretamente na produtividade. Existem vários fatores que podem interferir no pH do solo, como a composição mineralógica do solo, o material de origem, a região em que está localizado e a concentração de sais, metais, bases, ácidos e substâncias orgânicas que são adicionadas no seu preparo para o plantio (RODRIGUES, 2018).

O pH do solo também é um indicativo da forma química em que o alumínio se encontra, se trocável (Al³⁺; pH < 5,5) ou precipitada (Al(OH)₃; pH > 5,5). As concentrações de Al³⁺ foram consideradas baixas (<0,3 cmol_c dm³) (Tabela 3), como resultado da sua precipitação em decorrência do valor médio do pH do solo ser superior a seis. Isso explica a baixa saturação por alumínio (m%) nesse solo. De modo geral, a saturação por alumínio não deve ser superior a 15%, pois em valores maiores a probabilidade de ocorrência de toxidez às plantas é aumentada (RODRIGUES, 2018). Os valores de acidez potencial (H+Al) variaram de 3,5 a 4,0 cmol_c dm³ (Tabela 3).

As concentrações de carbono orgânico são baixas, variando de 10,4 a 1,6 g kg⁻¹ e reduzindo em profundidade (Tabela 3). A distribuição da matéria orgânica no solo é variável tanto em profundidade (ao longo do perfil do solo), quanto em superfície. Esta distribuição do carbono no solo depende de vários fatores, como o tipo do solo, o relevo, a cobertura ou uso do solo, as condições climáticas, a vegetação natural predominante na área, as práticas de uso e manejo do solo, entre outros. A diminuição do carbono orgânico no solo ocasiona perda na qualidade do solo, principalmente em alguns dos seus atributos físicos e químicos. Portanto, a implementação de sistemas de manejo de conservação do solo, visando o

acúmulo e manutenção das concentrações de carbono orgânico é crucial para o aumento da CTC, bem como para melhorar as características químicas e físicas dos solos localizados em regiões tropicais úmidas do Brasil.

Com base no manual de recomendação de adubação para o estado de Pernambuco, as concentrações trocáveis de Ca (> 4,0 cmol_c dm³) e Mg (> 1,0 cmol_c dm³) (Tabela 3) no perfil de solo originado de granito tipo A são consideradas adequadas para atender a demanda nutricional das principais culturas da região de estudo, como o milho e o feijão (IPA, 2008). Contudo, a escassez de K é uma limitação para o cultivo agrícola nesse solo, sendo recomendada a aplicação de fertilizante potássico.

Hor./ Prof. (cm)	Argila	Areia (g/kg ¹)	Silte	CO (g kg ¹)	Hq∆	$\overset{PH}{H_{1}^{0}}$	(KCI)	5	Mg	- (cmol,	dm ³)	II+H	R	88	t mol _c dm ²	н [0%) 	=
A (0-6)	282	492	226	7,0	-0,7	5,9	5,2	12,3	1,8	0,2	0,4	3,5	0,0	14,7	14,7	18,2	81	0,0
AB (6-17)	404	414	182	10,4	-1,0	6,4	5,4	1,1	1,5	0,2	0,4	3,6	0,1	9,2	9,3	12,8	2	Ę
BA (17-26)	445	365	190	6,8	-1,2	6,3	5,1	5,9	2,0	0,2	0,2	3,9	0,1	8,3	8,4	12,2	68	1,2
Bi (26-52)	501	328	171	4,6	-13	6,1	4,8	5,9	2,4	0,2	0,2	3,7	0,1	8,7	8,8	12,4	6	Ę
BC (52-86)	562	279	159	2,9	-1,7	6,2	4,5	6,1	2,6	0,2	0,2	4,0	0,1	9,1	9,2	13,1	ß	1,1
Cr ₁ (86-104)	403	379	217	1,6	-1,6	5,9	4,3	6,3	2,3	0,2	0,2	3,6	0,1	0,6	9,1	12,6	17	1,1
Cr ₅ (104-125+)	363	410	227	1.7	<u>را</u> ۔	5.8	43	6.5	2.5	0.2	0.2	3.8	0.1	9.4	9.5	13.2	11	11

	0
•	Ξ.
-	9
•	5
	g
	5
-	ĕ.
•	Ĕ
`	ਛ
•	Б
	Ξ.
	S.
	~
	Ξ.
	Ξ.
<	ς.
	0
	ă
•	Ξ.
	\sim
	Ĕ
	G,
	Бh
-	8
	ž
-	З.
	ğ
	Ë
•	5h
•	-
	5
	ž
-	4
	0
-	ല്പ
	<u> </u>
Ţ	E
ξ	E
5	erni (
ξ	permi (
5	to permi (
5	do permi
5	a do perni (
- -	ica do perni (
	trica do perni (
1	ietrica do pertil (
15 1 	metrica do perni (
۲ <u>ــــــــــــــــــــــــــــــــــــ</u>	ometrica do perni o
	ulometrica do perni (
	nulometrica do perfil (
L	anulometrica do pertil (
	granulometrica do perni (
	e granulometrica do perni (
	a e granulometrica do perni (
	ca e granulometrica do perni (
	nica e granulometrica do perni (
	mica e granulometrica do perni (
	uimica e granulometrica do perni (
	quimica e granulometrica do pertil (
	o quimica e granulometrica do pertil (
۳	ao quimica e granulometrica do pertil (
۳. ۲. ۲. ۲. ۲.	ição química e granulometrica do periil (
۲. ۲. ۲. ۲.	zação química e granulometrica do periil (
	rização quimica e granulometrica do perfil (
	erização quimica e granulometrica do perfil (
	cterização quimica e granulometrica do perfil (
	acterização quimica e granulometrica do perfil (
	aracterização quimica e granulometrica do perni (
	caracterização quimica e granulometrica do perni (
	. Caracterização quimica e granulometrica do perni (
	3. Caracterização quimica e granulometrica do perfil (
	a 3. Caracterização quimica e granulometrica do pertil (
	ela 3. Caracterização quimica e granulometrica do pertil (
	Dela J. Caracterização quimica e granulometrica do perfil (
	adela 3. Caracterização quimica e granulometrica do pertil (

A saturação por bases (V) indica a porcentagem do total de cargas negativas ocupadas por bases (K⁺ + N⁺ + Ca²⁺ + Mg²⁺), sendo considerado como valor médio de 50 a 70% e alto acima de 70%. O perfil de solo originado de granito tipo A apresentou alta saturação por bases (Tabela 3), sendo classificado como eutrófico (TEIXEIRA et al., 2017). A CTC total do solo (T) variou de 12,2 a 18,2 cmol_c dm³ (Tabela 3). Solos que apresentam CTC (T) acima de 10 cmol_c dm³ geralmente têm elevado poder tampão, isto é, necessitam de uma quantidade maior de calcário para alterar o pH em comparação a solos com CTC considerada baixa (< 4,5 cmol_c dm³). A CTC tem importância na fertilidade do solo, atuando na causa e correção da acidez e basicidade do solo. Em adição, nutrientes das plantas, tais como cálcio, magnésio, amônio e potássio, são supridos em grande parte via formas trocáveis (KER et al., 2012). A CTC efetiva (t) do solo é considerada alta acima de 6,0 cmolc dm³.

Com base na profundidade, propriedades morfológicas, físicas e químicas do perfil de solo, o presente Cambissolo possui elevado potencial para uso agrícola. Contudo, como o solo está localizado em relevo com declives acentuados, que é um impedimento à mecanização agrícola e torna o perfil muito suscetível aos processos erosivos, recomendase manter o perfil preservado com vegetação nativa.

4.3. PETROGRAFIA DO GRANITO ANOROGÊNICO (TIPO A)

A composição mineralógica do granito tipo A seguiu a seguinte ordem decrescente: microclina (46%) > biotita (12%) > hornblenda (10%) > allanita (8%) > quartzo (7%) > granada (7%) > plagioclásio (4%) > minerais opacos (4%) > apatita (2%). A rocha tem composição predominantemente félsica, quartzo-feldspática, com níveis mais ricos em minerais máficos. A foliação é bem-marcada por ambos os tipos: as lamelas de biotita são acompanhas por cristais de diferentes tamanhos de anfibólio, granada e allanita (estas grandes e zonadas) (Figuras 2a e 2b).

Figura 2. Descrição petrográfica de granito anorogênico (Tipo A) do Nordeste do Brasil. a) Aspecto geral (microfotografia em nicóis cruzados). b) Aspecto geral (microfotografia em nicóis paralelos). c) Microfalha em feldspato (microfotografia em nicóis cruzados). d) Recristalização em feldspato (microfotografia em nicóis paralelos). e) Recristalização manto-núcleo em microclina microfotografia em nicóis paralelos). f) Recristalização manto-núcleo em microclima microfotografia em nicóis cruzados).



Quanto à granulação, os minerais variam de finos (especialmente devido ao cisalhamento) a grossos. Os cristais grossos são de microclima, apresentando textura do tipo manto-núcleo, refletindo temperaturas entre 400 e 500°C (Figuras e, f). Sob condições de metamorfismo de médio a baixo grau (400-500°C), a recristalização passa a ser importante em feldspatos, especialmente ao longo dos limites de seus grãos. A recristalização ocorre principalmente por nucleação e crescimento de novos grãos.

A rocha se encontra bastante deformada, apresentando vários microcisalhamentos. Os cristais de quartzo exibiram extinção ondulante, além de estarem em processo inicial de recristalização em subgrãos. Os feldspatos se encontram bastante fraturados, alguns com microcisalhamentos internos e outros apresentam pertitas, a exemplo das pertitas em chamas. Há poucas mirmequitas e seu aparecimento aumenta em torno dos 500°C. Provavelmente refletem o momento de grau metamórfico mais elevado da rocha, com posterior decaimento das condições de pressão e temperatura.

Se comparado aos granitos metaluminosos (Tipo I) do Nordeste do Brasil (SILVA et al., 2017), o granito tipo A apresentou menor proporção de K-feldspato (46%) e plagioclásio (4%) (Tabela 4). Ademais, o granito anorogênico exibiu maior proporção de biotita (12%), pouco mais que o dobro de anfibólio (10%) e quatro vezes mais allanita (8%) do que os granitos tipo I. Além disso, apresentou proporções semelhantes de quartzo (7%), minerais opacos (4%) e apatita (2%) (Tabela 4). A granada só foi encontrada no granito tipo A (7%).

Mineral	Granito Tipo A	Granito Tipo I	Granito Tipo S
		%	
K-feldspato	46	55	37
Quartzo	7,0	7,0	26
Plagioclásio	4,0	12	22
Biotita	12	11	12
Minerais opacos	4,0	4,0	<1
Allanita	8,0	2,0	<1
Apatita	2,0	2,0	-
Anfibólio	10	4,0	-
Granada	7,0	-	-
Referência	Este estudo	SILVA et al., 2017	SILVA et al., 2018

Tabela 4. Composição mineralógica (%) dos granitos tipos A, I e S da zona subúmida do Nordeste do Brasil.

Por outro lado, com relação aos granitos peraluminosos (Tipo S) da mesma região de estudo (SILVA et al., 2018), o granito tipo A apresentou maiores proporções de K-feldspato, minerais opacos, allanita, apatita e anfibólio (Tabela 4). Entretanto, exibiu menores proporções de quartzo e plagioclásio. Ambos os granitos (Tipos A e S) apresentaram proporções semelhantes de biotita. Portanto, feldspatos potássicos, biotita, anfibólio e allanita são os componentes dominantes, representando cerca de 76% da composição total dos granitos anorogênicos (Tipo A) (Tabela 4).

4.4. MINERALOGIA DO SOLO

De acordo com os padrões identificados na difratometria de raios X (DRX), a fração areia fina do granito anorogênico apresentou uma grande diversidade de minerais primários mais intemperizáveis, a exemplo da presença de plagioclásio com pico em 0.351 nm (Figura 3). O perfil de solo derivado de granitos do tipo A exibiu um conjunto mineral predominantemente dominado por minerais menos intemperizáveis, como o quartzo (0.427, 0.338 e 0.182 nm) e microclina (0.33, 0.32 e 0.30 nm) (Figura 3). Também foi identificada a presença de allanita na fração areia fina (0.349, 0. 292 e 0.262 nm) (Figura 3). Os minerais identificados na fração areia do perfil derivado de granito anorogênico estudado são comuns na litologia granítica da região semiárida do Nordeste (PARAHYBA et al., 2010; SANTOS et al., 2012; SOUSA et al., 2020).

Assim como o perfil de solo originado de granito tipo A, a fração areia fina de solos derivados de granitos metaluminosos (Tipo I) da mesma região também apresentou elevada diversidade de minerais primários mais intemperizáveis (presença de anfibólios - 0,84 nm) (SILVA et al., 2016). Enquanto solos derivados de granitos peraluminosos (Tipo S) exibiram composição mineralógica com predomínio de minerais menos intemperizáveis, como o quartzo (0,42 e 0,33 nm) e feldspatos (0,64, 0,38, 0,32 e 0,31 nm) (SILVA et al., 2016).

Figura 3. DRX da fração areia fina, analisadas na forma de pó não orientado, no perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no semiárido brasileiro.



De acordo com os padrões de DRX da fração argila (pó natural) (Figura 4), foram identificados os minerais esmectita (1.567 nm), biotita (1.003, 0.337 e 0.155 nm), hematita (0.255, 0.271 e 0.169 nm), goethita (0.417, 0.271 e 0.243 nm) e caulinita (0.728 e 0.356 nm) (Figura 4). A DRX em pó da fração argila de solos derivados de granitos tipos I e S também apresentou caulinita, porém como mineral dominante (picos em 0,71 e 0,35 nm) (SILVA et al., 2016).

Figura 4. DRX da fração argila, analisadas na forma de pó não orientado, no perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no semiárido brasileiro.



De acordo com os padrões de DRX da fração argila, analisado na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro, após saturação com MgCl₂ (1 mol L⁻¹) e solvatação com etileno-glicol para identificação dos filossilicatos, foram identificados os minerais esmectita (1.665 nm), biotita (1.005 e 0.334 nm), caulinita (0.356 nm) (Figura 5).

Figura 5. DRX da fração argila, analisada na forma de microagregados orientados sobre lâminas de vidro, após saturação com $MgCl_2$ (1 mol L⁻¹) e solvatação com etileno-glicol para identificação dos filossilicatos no perfil de solo derivado de granito anorogênico (Tipo A) no semiárido brasileiro.



4.5. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETRs)

O perfil de solo derivado de granito tipo A apresentou a seguinte ordem de concentração de ETRs (mg kg⁻¹): Ce > La > Pr > Nd > Sm > Er > Y > Sc > Eu > Lu > Gd > Dy > Yb > Tb/Lu (não detectados) (Tabela 5). A concentração total de ETRs no perfil de solo variou de 324,3–464,4 mg kg⁻¹, com média de 394,2 mg kg⁻¹. Esse resultado foi superior à concentração média de ETRs em perfis de solo derivados de granitos tipos I e S (SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018) do Nordeste do Brasil, dos solos da China (WEI et al., 1991), Japão (YOSHIDA et al., 1998), Europa (SADEGHI et al., 2013), Suécia (SADEGHI et al., 2013), solos de referência do Brasil (SILVA et al., 2016) e à concentração média da crosta continental superior (TYLER; OLSSON, 2002) (Tabela 5).

A alta concentração de ETRs nos granitos anorogênicos (Tipo A) é resultado da alta proporção de minerais fontes de ETRs, como os máficos e acessórios, principalmente biotita,

allanita, apatita, anfibólios e minerais opacos (Figura 2). A allanita contém ETRs como elemento principal em sua composição (Ce, Y, La ou Nd) (INTERNACIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION, 2015), podendo apresentar > 20% de ETRs (SILVA et al., 2017; BRAUN et al., 1993; ERCIT, 2002). Além disso, é mais enriquecida em ETRLs do que em ETRPs (GIERÉ; SORENSEN, 2004; Tyler, 2004) por causa da sua grande coordenação poliédrica (SILVA et al., 2017), assim como a apatita (SILVA et al., 2017). Os anfibólios também podem ser enriquecidos em ETRs (Sm, Eu, Gd e Dy) (SILVA et al., 2017; ROLLINSON, 1993).

A identificação dos minerais monazita (Figura 6b, espectro 124) e bastnasita (Figura 6b, espectro 121) no granito tipo A, com proporções muito elevadas de ETRs (monazita: Ce -32,16%; Nd -24,09%; La -16,56%; Pr -5,99%; Sm -4,88%; Gd -3,09%; bastnasita: Ce -25,59%; Nd -16,52%; La -12,43%; Y -5,64%; Pr -5,01%; Sm -3,61%; Gd -1,95%), indica que esses minerais são as principais fontes de ETRs no perfil de solo derivado de granito anorogênico. A monazita é uma importante fonte de ETRs em solos, pois é um dos principais minérios de ETRs em todo o mundo (SILVA et al., 2018; KHAN et al., 2017). Existem mais de 200 minerais contendo ETRs, mas apenas três minérios são considerados adequados para extração de ETRs: monazita, bastnasita e xenotime (SILVA et al., 2018; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2004; WENG et al., 2013). Monazita e bastnasita são comumente encontrados em rochas ígneas ácidas, como os granitoides (SPEAR; PYLE, 2002). Elevadas proporções de ETRs em monazitas e bastnasitas também foram encontradas em granitos peraluminosos (SILVA et al., 2018) e metaluminosos (SILVA et al., 2017) do semiárido brasileiro.

Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais em granito tipo A e sua respectiva composição elementar por espectroscopia de raios-X (EDS) por energia dispersiva. (a) Composição química de um silicato de terras raras (Espectro 81: Si – 54,94%, Ce – 39,59%, Fe – 2,87%, Al – 1,93%, K – 0,67%; espectro 84: Si – 72,41%, Ce – 23,38%, Fe – 2,52%, Al – 1,68%); (b) Bastnasita (Espectro 121: Ce – 25,59%; F – 23,42%; Nd – 16,52%; La – 12,43%; Y – 5,64%; Pr – 5,01%; Sm – 3,61%; Si – 2,79%; Ca – 2,63%; Gd – 1,95%; Al – 0,42%); silicato de terras raras (Espectro 123: Si – 52,47%; Ce – 18,21%; Nd – 11,47%; La – 9,67%; Br – 3,71%; Pr – 2,89%; Ca – 1,6%); Monazita (Espectro 124: Ce – 32,16%; Nd – 24,09%; La – 16,56%; Si – 9,72%; Pr – 5,99%; Sm – 4,88%; Ca – 3,52%; Gd – 3,09%).



Embora o intemperismo geralmente resulte na translocação dos ETRs dos horizontes superiores para os inferiores, a exemplo dos solos originados de granitos tipo I do Nordeste (SILVA et al., 2018), o perfil de solo derivado de granito anorogênico não apresentou essa tendência, o que pode ser explicado pelas diferenças nas composições mineralógicas desses materiais de origem (Tabela 4). Portanto, é muito importante compreender a mineralogia dos diferentes tipos de granitos para entender as assinaturas geoquímicas dos ETRs em solos.

Harizante/Prof (cm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Tm
Horizonte/1101. (cm)			E	ΓRLs					F	TRPs		
A (0-6)	91,0	170,2	11,4	66,4	16,9	5,0	15,2	11,8	2,1	5,3	4,0	0,6
AB (6-17)	98,3	198,5	13,3	78,2	20,6	5,8	17,3	14,0	2,6	6,5	4,8	0,6
BA (17-26)	85,6	199,8	10,5	70,5	18,7	5,3	15,2	12,8	2,4	6,0	4,5	0,6
Bi (26-52)	79,4	245,1	7,8	67,6	18,8	5,2	15,4	12,3	2,2	5,7	4,5	0,6
BC (52-86)	50,4	209,8	2,4	40,3	11,7	3,2	9,3	8,0	1,5	3,8	3,1	0,3
Cr ₁ (86-104)	60,5	167,4	5,9	47,3	12,3	4,0	10,2	8,1	1,5	3,8	3,2	0,2
Cr ₂ (104-125+)	62,0	171,7	6,5	49,4	13,1	4,1	9,8	8,1	1,5	3,7	3,0	0,1

Tabela 5. Concentrações de elementos terras raras (mg kg⁻¹) em perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro.

O perfil de solo derivado de granito tipo A apresentou Σ ETRLs variando de 297,3–423,8 mg kg⁻¹, com média de 358,8 mg kg⁻¹ (Tabela 6). Enquanto isso, as concentrações de

 Σ ETRPs variaram de 26,0–45,7, com média de 35,1 mg kg⁻¹. Segundo Tyler (2004), os ETRLs geralmente são mais abundantes em solos que os ETRPs, assim como na crosta terrestre. Sendo os menos abundantes nos solos (desconsiderando o quase inexistente Pm) os elementos Tm, Lu, Tb e Ho, com ocorrências comparáveis às do Mo (molibdênio).

solo originado de granito tipo A no seni	ando brasneno.			
Horizonte/Profundidade (ETRLs	ETRPs	ETRLs/ETRPs	ETRs
Horizonte/1 forunuluaue ((n	ng kg ⁻¹)	
A (0-6)	360,8	38,9	9,3	399,8
AB (6-17)	414,7	45,7	9,1	460,4
BA (17-26)	390,4	41,4	9,4	431,8

423,8

317,8

297,3

306,7

359,1

223,3

217,6

139,8

85,2

111,7

77,9

95,5

159,2

40,6

26,0

26,9

26,1

35,1

9,1

15,4

14,8

13,2

13,6

11,3

11,9

51.5

10,4

12,2

11,0

11,8

10,2

24,5

14,1

9,4

6,4

8,2

6,9

8,0

3.09

464,4

343,8

324,3

332,8

394,2

233.55

232,9

154,6

98,4

125,3

89,2

107,5

210,7

Bi (26-52)

BC (52-86)

Cr₁(86-104)

Média

Cr₂ (104-125+)

Solo derivado de granito tipo I (SILVA et al., 2017)

Solo derivado de granito tipo S (SILVA et al., 2018)

Solos da China (WEI et al., 1991)

Solos do Japão (YOSHIDA et al., 1998)

Solos da Europa (SADEGHI et al., 2013)

Solos da Suécia (SADEGHI et al., 2013)

Solos de referência do Brasil (SILVA et al., 2016)

Crosta Continental Superior (TYLER; OLSSON, 2002)

 Tabela 6. Concentrações médias do somatório dos elementos terras raras leves, pesados e totais em perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro.

Para investigar os padrões de enriquecimento e depleção de ETRs, as concentrações médias desses metais no solo derivado de granito anorogênico foram normalizadas com as concentrações médias da CCS (Crosta Continental Superior) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). A normalização para CCS tem sido amplamente aplicada com essa finalidade (CAO et al., 2016; SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018). A maioria dos ETRs no granito tipo A exibiu enriquecimento em relação à CCS, exceto para Tm e Pr em profundidade (Figura 7). Esses resultados refletem o enriquecimento de ETRLs e ETRPs em solos derivados de granitos anorogênicos.

Figura 7. Concentrações de elementos terras raras em perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro normalizado com as concentrações de ETRs na Crosta Continental Superior (CCS) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).



Houve distribuição homogênea da razão LaN/YbN ao longo do perfil, variando de 1,7 – 1,5, com média de 1,42 (Figura 8). Esses resultados demonstram leve fracionamento entre os ETRLs e ETRPs no perfil de solo derivado de granito tipo A. Resultados semelhantes foram observados em solos derivados de granitos tipos I e S na mesma região de estudo. Silva et al. (2017) observaram que nos solos derivados de granitos tipo I ao longo de uma climossequência, as razões LaN/YbN aumentam das zonas secas para as úmidas como resultado do aumento da intensidade do processo de intemperismo que promove maior acúmulo de ETRLs e depleção dos ETRPs, Por sua vez, os solos derivados de granitos peraluminosos (Tipo S) apresentaram valor médio de 5,9 (SILVA et al., 2018). O maior fracionamento entre ETRLs/ETRPs observado pode ser associado à predominância da caulinita entre os minerais secundários (Figura 5), que adsorvem preferencialmente ETRLs (SILVA et al., 2018; YUSOFF et al., 2013). Vários estudos têm mostrado a forte influência da mineralogia na dinâmica dos ETRPs em solos (PRUDÊNCIO et al., 2011; BERGER et al., 2014; CHANG et al., 2016; SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018).

Figura 8. Fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio em perfil de solo originado de granito tipo A no semiárido brasileiro.



Com relação ao fracionamento entre os ETRLs, avaliado pela razão LaN/SmN, foi observada distribuição homogênea ao longo do perfil, variando de 0,8 - 0,7, com média de 0,68 (Figura 8). Esses resultados demonstram a ausência de fracionamento entre os ETRLs, que já era esperado devido à menor mobilidade dos ETRLs quando comparados aos ETRPs (SILVA et al., 2017; CAO et al., 2016). Com base na razão GdN/YbN, foi possível observar que houve fracionamento entre os ETRPs, com distribuição homogênea ao longo do perfil derivado de granito tipo A, variando de 1,2 - 1,7 e média de 1,42 (Figura 8). A presença de leve fracionamento entre esse grupo pode ser justifica por serem metais mais móveis do que os ETRLs.

Foram identificadas anomalias positivas de cério (Ce) no perfil de solo derivado de granito anorogênico (Figura 8). Em condições ácidas e oxidantes, o Ce³⁺ transforma-se em Ce⁴⁺ (TOSTEVIN, 2021). Essas condições ambientais proporcionam baixa solubilidade e maior tendência à sorção (EHRLICH; LISICHKIN, 2017) nas superfícies minerais, o que explica o enriquecimento de Ce nos perfis de solo. O cério (Ce) é o ETR menos móvel, pois sua sorção em óxidos de Fe é mais forte, podendo ser acumulado como cerianita (CeO₂), que é insolúvel e mantém o cério na matriz do solo (COMPTON et al., 2003).

Também foram observadas anomalias positivas de európio (Eu) ao longo do perfil de solo (Figura 8). Isso pode ser explicado pela substituição do európio (Eu) pelo estrôncio (Sr^{2+}) nos feldspatos, principalmente no plagioclásio, ocasionando anomalias positivas de Eu no feldspato. Resultados semelhantes foram encontrados nos perfis de solos derivados de granitos metaluminosos (Tipo I) e peraluminosos (Tipo S) da mesma região de estudo, que apresentaram anomalias médias de 1,1 e 1,04, respectivamente (SILVA et al., 2017; SILVA et al., 2018), o que é explicado pela maior proporção de plagioclásio nos granitos da região (Tabela 4).

A DRX em pó da fração argila de solos derivados de granitos tipos I e S também apresentou caulinita, porém como mineral dominante (picos em 0,71 e 0,35 nm) (SILVA et al., 2016). Esse mineral argiloso parece ser o adsorvente mais importante para ETRs. Além disso, a caulinita adsorve preferencialmente mais ETRLs que ETRPs (YUSOFF et al., 2013).

5. CONCLUSÃO

O perfil de solo derivado de granito tipo A no semiárido foi classificado como CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico Típico, definido pela presença de horizonte diagnóstico B incipiente (Bi). Com base no manual de recomendação de adubação para o estado de Pernambuco, a fertilidade natural do perfil de solo originado de granito tipo A foi considerada moderada.

O granito tipo A apresentou alta proporção de minerais máficos e acessórios, principalmente biotita, hornblenda, allanita, granada, minerais opacos e apatita. O intemperismo da bastnasita e da monazita foram as principais fontes de ETRs no solo.

A concentração média total de ETRs no perfil de solo originado de granito tipo A foi muito alta (394,2 mg kg⁻¹), sendo superior à média dos solos derivados de outros tipos de granitos (tipos I e S), bem como da média dos solos da Europa, China, Japão, Suécia e dos solos de referência do Brasil. O solo derivado de granito tipo A apresentou enriquecimento de ETRs, com leve fracionamento entre os ETRLs e ETRPs. A razão LaN/YbN um pouco superior a um também confirmou o leve fracionamento entre ETRLs/ETRPs. Não houve fracionamento entre os ETRLs (razão LaN/SmN <1). Contudo, houve leve fracionamento entre os ETRPs (razão GdN/YbN > 1) devido a esses metais serem mais móveis do que os ETRLs.

A anomalia positiva de Ce é justificada pela condição oxidante do perfil, em que o Ce^{3+} transforma-se em Ce^{4+} , apresentando baixa solubilidade e maior tendência ao

enriquecimento. A anomalia positiva de Eu é explicada pela substituição do Eu pelo estrôncio (Sr^{2+}) nos plagioclásios. Logo, a anomalia positiva do Eu no solo é reflexo dessa mesma assinatura geoquímica no seu material de origem.

A composição mineralógica do granito tipo A, assim como a mineralogia do solo, apresentou forte influência na geoquímica de ETRs no solo. Este estudo fornece evidências da influência do granito tipo A na geoquímica de ETRs em solo situado no semiárido.

6. REFERÊNCIAS

ARAÚJO FILHO, J. C.; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B.; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R., et al. **Reconnaissance Survey of Low and Medium Intensityof Soils of Pernambuco State**. Embrapa Soils, p. 53-54, 2000.

BARROS, M. A. S.; PIMENTEL, M. M.; PITA ROCHA, M. L. B. et al. A Suíte Intrusiva Rio Dourado - Um Granito Tipo A de 1,88 Ga. **Revista do Instituto de Geociências**, v. 11,n. 1, p. 75-93, 2011.

BERGER, A.; JANOTS, E.; GNOS, E.; FREI, R.; BERNIER, F. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. **Appl. Geochem**., v. 41, p. 218–228, 2014.

BLUM, W. E. H.; WARKENTIN, B. P.; FROSSARD, E. Soil, human society and the environmental. **Geological Society** - Special Publication, v. 266, p. 1-8, 2006.

BRASIL. 2001. Ministério de Minas e Energia. Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco. Serviço Geológico do Brasil e do Estado de Pernambuco, Recife.

BRAUN, J. J.; PAGEL, M.; HERBILLN, A.; ROSIN, C. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, vol. 57, n. 18, p. 4419–4434, 1993.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray Diffraction Procedures for clay mineral Identification. London: Mineralogical Society, 1980.

CAO, X.; WANG, X.; TONG, W.; GURAJALA, H. K.; LU, M.; HAMID, Y.; FENG, Y.;

HE, Z.; YANG, X. Distribution, availability and translocation of heavy metals in soiloilseed rape (Brassica napus L.) system related to soil properties. **Environ Pollut**, v. 252, p. 733-741. 2019.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. Acta Geochim, v. 35, p. 445–462, 2016.

COMPTON, J.S.; WHITE, R.A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chem. Geol.**, v. 201, p. 239–255, 2003.

CHANG, C.; LI, F.; LIU, C.; GAO, J.; TONG, H.; CHEN, M. Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils. Acta Geochim., v. 35, p. 329–339, 2016.

CHAPPELL B. W.; WHITE A. J. R. Two contrasting granite types. **Pacific Geology**, v. 8, p. 173–174, 1974.

CHAPPELL B. W.; WHITE A. J. R. Two contrasting granite types: 25 years later. Australian Journal of Earth Sciences, v. 48, p. 489–499, 2001.

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. Nomenclature of Inorganic Chemistry. International Union of Pure and Applied Chemistry Recommendations. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p. 174–181, 2005.

EHRLICH, G. V.; LISICHKIN; G. V. Sorption in the Chemistry of Rare Earth Elements. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 87, n. 6, p. 1220–1245, 2017.

ERCIT, T.S. The mess that is "allanite". Can. Mineral, v. 40, p. 1411–1419, 2002.

FROST, B. R.; BARNES, C. G.; COLLINS, W. J.; ARCULUS, R. J.; ELLIS, D. J.; FROST, C. D. A geochemical classification for granitic rocks. **Journal of Petrology**, v. 42, p. 2033–2048, 2001.

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**, v. 42, p. 341-352, 2007.

GARIGLIO, M. A.; BARCELLOS, N. D. E. Manejo Florestal em Assentamentos Rurais na Caatinga - estudo de caso na Paraíba e no Pernambuco. In: Uso Sustentável e Conservação dos Recursos Florestais da Caatinga. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. p.116-127, 2010.

GEBEYEHU, H. R.; BAYISSA, L. D. Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. **Plos One**, v. 15, 2020.

GIERÉ, R.; SORENSEN, S. S. Allanite and other REE-rich epidote-group minerals. **Rev. Mineral. Geochem.**, v. 56, p. 431–493, 2004.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Boca Raton: CRC Press, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E GEOCIÊNCIAS. Manual Técnico de **Pedologia**, 2015. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 430 p.

INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION. The New IMA List of Minerals – A Work in Progress. 2015.

IPA. Fertilizer Recommendations for Pernambuco State. 3 ed. Recife: Agronomic Institute of Pernambuco, 2008. (In Portuguese).

JACKSON, M. L. Soil chemical analysis: advanced course. 29. ed. Madison: Univsersity of Wisconsin, p. 895, 1975.

JAIRETH, S.; HOATSON, D. M.; MIEZITIS, Y. Geological setting and resources of the major rare-earth element deposits in Australia. **Ore Geology Review**, v. 62, p. 72–128, 2014. JENNY, H. **Factors of Soil Formation**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1994.

JOWITT, S. M. WONG, V. N. L.; WILSON, S. A.; GORE, O. Critical metals in the critical zone: controls, resources and future prospectivity of regolith-hosted rare earth elements. **Australian Journal of Earth Sciences**, v. 64, p. 1045–1054, 2017.

KER, J.C.; CURI N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia: Fundam entos**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. 343p.

KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 24, p. 22764–22789, 2017.

KOPPEN, W. P. Grundriss der Klimakunde. Berlin: Walter de Gruyter, p. 388, 1931.

LAVEUF, C.; CORNU, S.; GUILERME, L. R. G.; JUILLOT, F. The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone. **Geoderma**, v. 170, p. 25–38, 2012.

LOISELLE, M. C.; WONES, D. R. Characteristics and origin of anorogenic granites. Geological Society of America, v. 11, p. 468, 1979.

MASON, B., MOORE, C. B. **Principles of Geochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1982.

MIHAJLOVIC, J.; BAURIEGEL, A.; STARK, H.-J.; ROBKOPF, N.; ZEITZ, J.; MILBERT, G.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. **Applied Geochemistry**, v. 102, p. 197-217, 2019.

MINERALOGICAL METHODS – SSSA. Madison: Soil Science Society of America, 2008.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Identification of Mixed-layered Clay Minerals. X-RayDiffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 2 ed. New York: Oxford University Press, 1997. MURPHY, C. P. Thin Section Preparation of Soils and Sediments. Berkhanmsterd: Academic Publishing, 1986.

NIST - National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials - SRM 2709, p. 2710-2711, 2002.

PRUDÊNCIO, M. I.; DIAS, M. I.; WAERENBORGH, J. C.; RUIZ, F.; TRINDADE, M. J.; ABAD, M.; MARQUES, R.; GOUVEIA, M. A. Rare earth and other trace and major elemental distribution in a pedogenic calcrete profile (Slimene, NE Tunisia). **Catena**, v. 87, p. 147–156, 2011.

RODRIGUES, R. A. S. Ciência do solo: morfologia e gênese. Londrina: Editora e Distribuidora Educacional S. A., 2018.

ROLLINSON, H. R. Using Geochemical Data; Evaluation, Presentation, Interpretation. Longman, Harlow, 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. **J. Geochem. Explor.,** v. 133, p. 160–175, 2013.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5 ed.Brasilia: Embrapa, 2018.

SANTOS, J. C. B.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; CORRÊA, M. M.; RIBEIRO, M. R.; ALMEIDA, M. C.; BORGES, L. E. P. Caracterização de neossolos regolíticos da região semiárida do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 36, p. 683 – 696, 2012. SANTOS, R. D. et al. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

SILVA, D. L. A. Solos e gênese da cerosidade numa topossequência com baixa a alta atividade da fração argila. 2018. 118 f. (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

SILVA, R. C. F.; SILVA, F. B. V.; BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; OLIVEIRA, E. C. A. Assessing the Content of Micronutrients in Soils and Sugarcane in Different Pedogeological Contexts of Northeastern Brazil. **Brazilian Journal Soil Science**, v. 43, 2019.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; SILVA, Y. J. A. B.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; ARAÚJO, J. C. T.; ALCANTARA, V. C.; SILVA, F. L.; SILVA, R. J. A. B. Concentrations of major and trace elements in soil profiles developed over granites across a climosequence in northeastern Brazil. **Catena**, v. 193, 2020.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; FERREIRA, T. O. Weathering rates and carbon storage along a climosequence of soils developed from contrasting granites in northeast Brazil. **Geoderma**, v. 284, p. 1–12, 2016.

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

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; VAN STRAATEN, P.; BIONDI, C. M.; SOUZA JÚNIOR, 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**, v. 149, p. 64-72, 2017.

SOUZA, F. P.; FERREIRA, T. O.; MENDONÇA, E. S.; ROMERO, R. E.; OLIVEIRA, J.

G. B. Carbon and Nitrogen in degraded Brazilian semi-arid soils undergoing desertification. **Agric. Ecosyst. Environ**., v. 148, p. 11-21, 2012.

SOUZA, J. E. S.; SANTOS, J. C. B.; CORRÊA, M. M.; NASCIMENTO, A. F.; SCHULZE, S. M. B. B.; FERREIRA, T. O.; ARAÚJO FILHO, J. C.; SOUZA JÚNIOR, V. S. Mineralogy and genesis of Planosols under a semi-arid climate, Borborema Plateau, NE Brazil. **Catena**, v. 184, p. 1-10, 2020.

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

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

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise do solo. Brasília: Embrapa, 2017.

THIOMBANE, M.; DI BONITO, M.; ALBANESE, S.; ZUZOLO, D.; LIMA, A.; DE VIVO, B. Geogenic versus anthropogenic behaviour and geochemical footprint of Al, Na, K and P in the Campania region (Southern Italy) soils through compositional data analysis and enrichment factor. **Geoderma**, v. 335, p. 12-26, 2019.

TOSTEVIN, R. Cerium Anomalies and Paleoredox. Cambridge Elements: Geochemical Tracers in Earth System Science. **Cambridge University Press**, v. 1, n. 1, p. 1-30, 2021.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems—a review. **Plant Soil**, v. 267, p. 191–206, 2004.

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. J. Plant Nutr. Soil Sci., v. 165, p. 594–601, 2002.

VAN SCHUMS, W. R.; OLIVEIRA, E. P.; DA SILVA FILHO, A. F.; TOTEU, S. F.;

PENAYE, J.; GUIMARÃES, I. P. Proterozoic links between the Borborema Province, NE Brazil, and the Central African Fold Belt. **Geol. Soc. Lond.**, Spec. Publ., v. 294, p. 69-99, 2008.

VAN STRAATEN, P. Agrogeology: The Use of Rocks for Crops. 2007.

VILALVA, F. C. J.; VLACH, S. R. F.; SIMONETTI, A. Chemical and O-isotope compositions of amphiboles and clinopyroxenes from A-type granites of the Papanduva Pluton, South Brazil: Insights into late- to post-magmatic evolution of peralkaline systems. **Chemical Geology**, v. 420, p. 186–199, 2016.

WANG, J.; SU, J.; LI, Z.; LIU, B.; CHENG, G.; JIANG, Y.; LI, Y.; ZHOU, S.; YUAN, W. Source apportionment of heavy metal and their health risks in soil-dustfall-plant system nearby a typical non-ferrous metal mining area of Tongling, Eastern China. **Environ Pollut**, v. 254, 2019.

WEI, F.; ZHENG, C.; CHEN, J.; WU, Y. Study on the background contents on 61 elements of soils in China. **China Environ. Sci.**, v. 12, p. 12–20, 1991.

WENG, Z. H.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N. Assessing rare earth element mineral deposit types and links to environmental impacts. **Appl. Earth Sci.**, v. 122, p. 83–96, 2013.

WHALEN, J. B.; CURIE, K. L.; CHAPPELL, B. W. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 95, n. 4, p. 407-419, 1987.

WILSON, M. J. The importance of parent material in soil classification: A review in a historical context. **Catena**, v. 182, 2019.

YEOMANS, J. C.; BREMMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Nutr**., v. 19, p. 1467-1476, 1988.

YOSHIDA, S.; MARAMUTSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of

lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, vol. 24, p. 275-286, 1998.

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. **Chem. Geol.**, v. 349, p. 71–86, 2013.

ZINN, Y. L.; FARIA, J. A.; ARAUJO, M. A.; SKORUPA, A. L. A. Soil parent material is the main control on heavy metal concentrations in tropical highlands of Brazil. **Catena**, v. 185, 2020.