

Geoquímica de um perfil de alteração desenvolvido sobre rochas graníticas do Parque Estadual de Itapuã, RS, Brasil

Geochemistry of a weathering profile developed in granitic rocks from Parque Estadual de Itapuã, RS, Brazil

Tatiana Cardozo ALVES (*in memoriam*)¹, Rommulo Vieira CONCEIÇÃO² , Edinei KOESTER² 
Alberto Vasconcellos INDA JUNIOR¹ , Daniel Triboli VIEIRA²  & Rodrigo Chaves RAMOS³ 

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Av. Bento Gonçalves nº 7712, CEP: 90001-970. Porto Alegre/Brasil/RS E-mail: alberto.inda@ufrgs.br

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências – Av. Bento Gonçalves nº 9500, CEP: 91501-970. Porto Alegre/Brasil/RS E-mail: rommulo.conceicao@ufrgs.br; koester@ufrgs.br; daniel.triboli@ufrgs.br

³Secretaria de Meio Ambiente e Preservação Ecológica, Prefeitura Municipal de Sapiranga., Av. João Correa, 808, CEP 93800-222, Sapiranga/ Brasil/RS, E-mail: rodrigoramos@sapiranga.rs.gov.br

Resumo: O estudo do comportamento geoquímico dos elementos maiores, menores e traços durante os processos de formação de um perfil de alteração foi realizado a partir de análises petrográficas, pedológicas e geoquímicas, com o intuito de discutir a mobilidade geoquímica dos elementos em ambientes supergênicos. Para tanto, realizou-se o estudo em um perfil de alteração desenvolvido em rochas graníticas (Granito Cantagalo) no Parque Estadual de Itapuã, Rio Grande do Sul. Este perfil é constituído, da base para o topo, pela rocha sã (granito), saprólito (S1 e S2) e horizontes pedogenéticos (A e Cr). O Granito Cantagalo é composto basicamente por feldspato potássico, plagioclásio, quartzo e minerais acessórios. A partir da análise pedológica, o perfil de solo foi classificado como Neossolo Litólico Distrófico Típico. O pH do perfil varia de 4,6 (extremamente ácido) até 5,3 (muito ácido). A difratometria de raios-X permitiu identificar a caulinita como o argilomineral predominante na fração argila (< 2 µm) nos horizontes pedogenéticos. Os dados geoquímicos indicam lixiviação de SiO₂, CaO, Na₂O e K₂O e concentração de Al₂O₃, TiO₂ e Fe₂O₃(T). A maioria dos elementos traços (U, Y, Rb, Tl, Ta, Nb, Pb, Ge, Ga, Th, W, Hf, Sn, Zn, Bi, Zr, Sr, Cd, Ba, Cs, Li, B, Mo) são lixiviados, enquanto que Cu, Co, Ni, Cr e V são enriquecidos ao longo do perfil de alteração. Os elementos terras raras (ETR), lixiviados ao longo do perfil de alteração, apresentam anomalia positiva de Eu, da rocha sã até o horizonte A, e anomalia positiva de Ce no horizonte A. Este padrão de distribuição dos elementos está diretamente relacionado aos processos geoquímicos, típicos do ambiente supergênico.

Palavras-chave: intemperismo, mobilidade de elementos, rochas graníticas, elementos terras raras.

Abstract: In order to provide interpretations concerning the geochemistry mobility of major and trace elements in supergenic environment, a series of petrographic, pedologic and geochemistry data were acquired in a weathering profile developed in granitic rocks from Parque Estadual de Itapuã, RS. This profile is represented at the bottom by the unaltered rock (granite), followed by the saprolite (S1 and S2) and the pedogenetic horizons (Cr and A). Detailed pedologic analyses help to classify this weathering profile as a litholic dystrophic neosoil. Main minerals in this profile are quartz, K-feldspars, plagioclase, biotite and oxides, while X-ray diffraction identified kaolinite and micas as clay minerals present in the $< 2\mu\text{m}$ fraction at pedogenetic horizons. Geochemistry of major elements suggest the leaching of SiO_2 , CaO , Na_2O e K_2O and the relative concentration of Al_2O_3 , TiO_2 e $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$. Trace elements are dominantly leached, with a few exceptions, represented by Cu, Co, Ni, Cr and V, which are relatively enriched when compared to granitic rock. Also, earth-rare elements are leached in the weathering profile, presenting Eu anomaly in all profile, and positive Ce anomaly only in the A horizon. Thus, integrating analyses performed in this weathering profile, the geochemistry observed support that the mobility of elements is related to natural intemperic processes as hydrolysis, lessivage and dessilification, in response to the new pressure and temperature conditions of the granitic rock in a supergenic environment.

Keywords: granites, tropical weathering, rare earth elements, geochemical mobility of elements.

1. Introdução

Os processos geoquímicos e pedogenéticos, responsáveis pela formação de perfis de alteração, atuam a partir das interações químicas, físicas e biológicas geradas pelo desequilíbrio entre as condições em que as rochas são formadas e as condições da superfície terrestre. Estas interações permitem que ocorra a remoção e/ou acumulação relativa de alguns elementos químicos através da desintegração ou transformação de alguns minerais, resultando na formação de outros (neoformação) e na liberação de íons. As principais reações químicas são as de hidrólise, hidratação, acidólise e oxi-redução associada aos processos de adsorção-dessorção, que ocorrem na superfície dos minerais. O comportamento (remoção ou acumulação relativa) dos elementos maiores, menores e traços frente aos processos de alteração dependem das características geoquímicas e das condições ambientais. A mobilidade dos elementos químicos durante os processos de alteração de rochas é discutida por vários autores, dentre eles Nesbitt (1979) e Braun *et al.* (1993).

Os estudos sobre os processos físico-químicos que atuam *in situ* na formação do solo e na mobilização dos elementos químicos, incluindo os elementos terras raras (ETR), durante os processos de alteração, foram iniciados no começo da década de 80 (Nesbitt, 1979; Fleet, 1984; Cantrell & Byrne, 1987; Formoso *et al.*, 1989), com o objetivo de discutir a mobilidade e o fracionamento de elementos durante o intemperismo. Tais estudos foram intensificados na década de 90 (Öhlander *et al.*, 1991, 1996, 2000; Braun *et al.*, 1993; Condie *et al.*, 1995; Land *et al.*, 1999), com a finalidade, por exemplo, de discutir o comportamento dos ETR devido à similaridade geoquímica dos elementos lantanídeos com os actinídeos, estes últimos contendo alguns elementos radioativos (e.g. U, Th). Embora os estudos anteriores não concordem plenamente sobre a mobilidade relativa dos elementos terras raras leves em relação aos pesados, todos convergem com a ideia de que os ETR são móveis durante o intemperismo e que a sua mobilidade é

controlada por dois fatores: (i) condições climáticas e (ii) estabilidade dos minerais primários concentradores de ETR, como apatita e zircão. Dessa forma, o estudo do comportamento geoquímico dos ETR auxiliaria nas investigações referentes, por exemplo, à disposição do lixo nuclear (Aubert *et al.*, 2001; Öhlander *et al.*, 1999; 2000).

O objetivo deste estudo é estabelecer o comportamento geoquímico dos elementos maiores, menores e traços em um perfil de alteração supergênica desenvolvido sobre as rochas graníticas do sul do Brasil, Estado do Rio Grande do Sul, enfatizando a mobilidade dos ETR.

2. Área de Estudo

2.1 Contexto Geológico

O perfil de alteração estudado localiza-se no Parque Estadual de Itapuã, criado em 14 de julho de 1973 e situado no município de Viamão, a 57 km de Porto Alegre (Rio Grande do Sul, Brasil). Geologicamente a região do Parque Estadual de Itapuã (Fig. 1) é composta por granitos de idade proterozoica e sedimentos quaternários (Menegat *et al.*, 1998).

A região de entorno a Porto Alegre é constituída, principalmente, por corpos graníticos, de idade proterozoica superior e inferior, que foram divididos, segundo o regime tectônico, em sin-transcorrentes e pós-transcorrentes (Oliveira *et al.*, 2001). O Proterozoico Inferior está representado pelo Granodiorito Três Figueiras e o Gnaiss Chácara das Pedras, enquanto o Proterozoico Superior, pelo granodiorito sin-transcorrente Lomba do Sabão e os pós-transcorrentes: Passo das Pedras, Santana, Lami, Feijó, Santo Antônio, Restinga, São Caetano, Pitinga, Cantagalo, São Pedro, Independência, e Saint Hilaire, além de diques ácidos. Dentro deste contexto os granitos Santana, Cantagalo, Santo Antônio e Passo das Pedras compõem a Suíte Intrusiva Itapuã, em que predominam rochas sienograníticas e, subordinadamente, álcali-feldspato granitos, ambos de coloração rosa avermelhada (Oliveira *et al.*, 2001; Drago *et al.*, 2022).

O perfil de alteração estudado no Parque Estadual de Itapuã situa-se na encosta do morro da Pedreira, na estrada em direção a Praia da Pedreira, desenvolvido a partir do Granito Cantagalo, o qual de acordo com Oliveira *et al.* (2001) classificado como um granito de textura equigranular média composto essencialmente por K-feldspato, quartzo, plagioclásio, biotita e minerais opacos, de caráter metaluminoso e de afinidade alcalina.

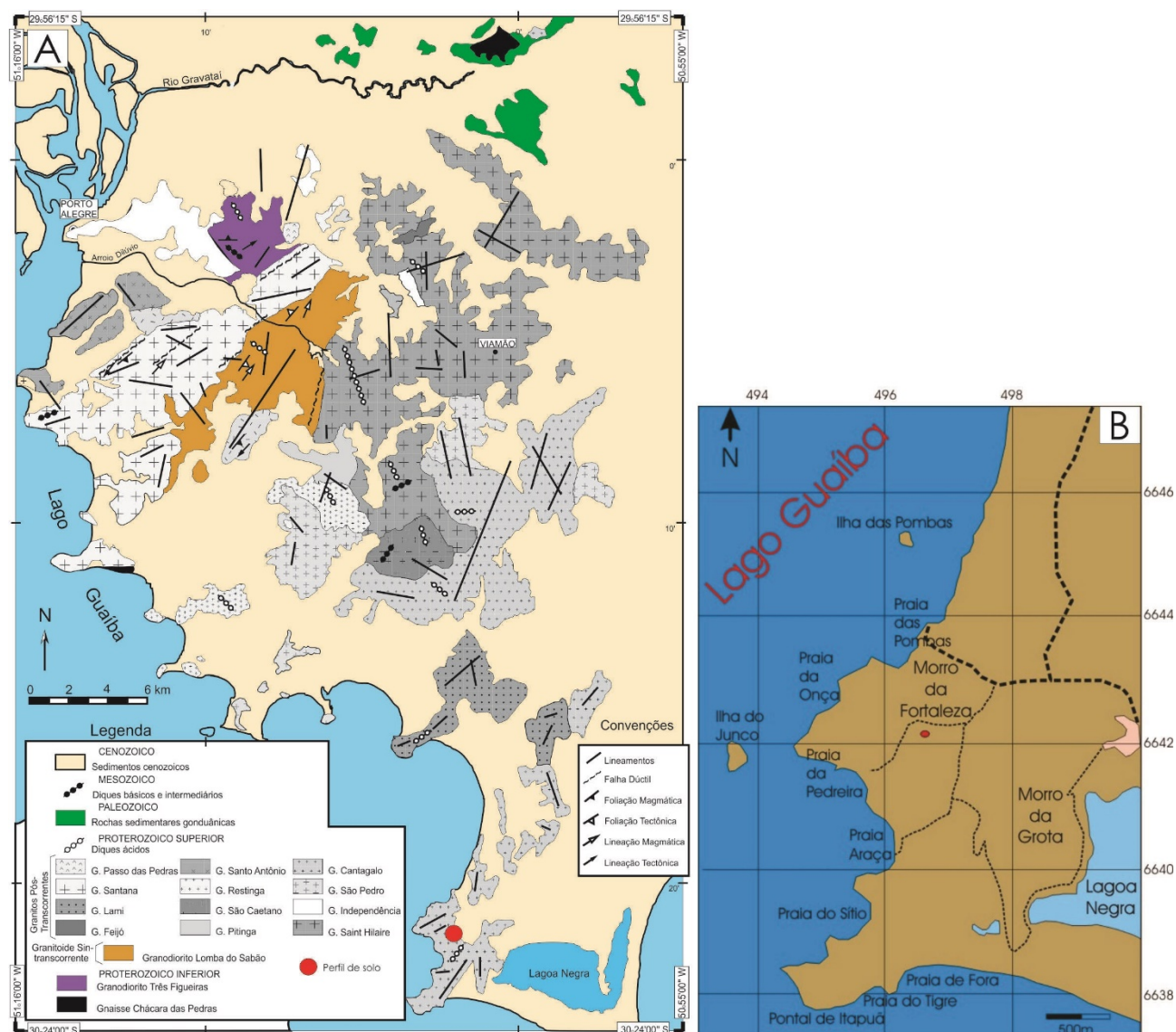


Figura 1. A) Mapa Geológico de Porto Alegre, modificado de Oliveira *et al.* (2001); B) Mapa de localização simplificado da área de estudo.

Figure 1. A) Geological map of Porto Alegre, modified from Oliveira *et al.* (2001); B) Simplified location map of the study area.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados em campo para a amostragem do perfil de alteração passaram por uma etapa de "pré-limpeza". Esta consiste em condicioná-los (e.g. espátulas de plástico etc.) em HNO_3 1N por 2 horas, enxaguá-los duas vezes com água ultra-pura (Milli-Q) e secá-los a temperatura de 20°C em uma sala limpa (classe 10.000).

A amostragem do perfil de alteração foi pontual desde a rocha sã (base) até os horizontes pedogenéticos (topo). Amostrou-se cerca de 1 kg de rocha sã e saprólito e 0,5 kg dos horizontes pedogenéticos para a realização das análises físicas e químicas. Rocha sã e saprólito foram tratados como frações totais, enquanto os horizontes pedogenéticos foram divididos em amostras representativas da fração total (solo total) e da fração fina (com granulometria $< 2\mu\text{m}$). Esta última foi obtida a partir de processos de decantação e centrifugação.

Os horizontes pedogenéticos foram descritos morfologicamente e amostrados segundo (Lemos & Santos, 1996). As análises químicas e físicas dos horizontes foram realizadas conforme metodologia da EMBRAPA (1997). A análise dos atributos diagnósticos do solo, a definição dos horizontes diagnósticos superficiais e subsuperficiais e a classificação taxonômica do solo seguiram o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (SiBCS, 1999). Dentre as análises físicas, foram realizadas: a análise granulométrica, determinação da relação silte/argila e grau de floculação. Dentre as análises químicas: o pH, pela dissolução do solo em água (1:2,5) e em uma solução de KCl 1M (1:2,5); o carbono orgânico, pelo método de Walkley-Black, modificado por Tedesco *et al.* (1995), que apresenta os dados em percentagem; e o total de cátions trocáveis (CTC), para o qual foi utilizada a fórmula empírica, em que $CTC (meq/100g) = [0,7 \times (\% \text{ da fração argila}) + 3,5 \times (\% \text{ carbono orgânico})]$, de Appelo & Postma (1994).

A petrografia do saprólito e dos horizontes pedogenéticos foi realizada em lâminas delgadas impregnadas com resina e adição de um corante azul para destacar a porosidade. As lâminas da rocha não sofreram tal impregnação.

As técnicas de difratometria de raios X, fluorescência de raios X e espectrometria de massa com plasma acoplado induzido (ICP-MS) foram utilizadas em todas as amostras coletadas ao longo do perfil de alteração nas frações totais (rocha, saprólito e horizontes pedogenéticos) e nas frações $< 2\mu m$ (horizontes pedogenéticos). As duas primeiras metodologias foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A difratometria de raios X foi utilizada para a determinação das fases minerais primárias e secundárias tanto das amostras de solo e rocha total, como da fração $< 2\mu m$, dos horizontes pedogenéticos.

Para tanto, utilizou-se de um difratômetro SIEMENS - D5000 com goniômetro $\theta-\theta$, com tubo de cobre. Na fração $< 2\mu m$, as análises de difração foram feitas em lâminas orientadas natural, glicoladas e calcinadas. A fluorescência de raios X foi utilizada na determinação dos elementos maiores a partir de pastilhas fundidas utilizando-se o espectrômetro RIGAKU 2000, com tubo de ródio e erro analítico na ordem de 5%. A determinação do FeO foi realizada por volumetria. A H₂O e a perda ao fogo (PF) foram obtidas a partir de métodos gravimétricos. As análises utilizando o ICP-MS foram realizadas na *Université Paul Sabatier*, França para determinação dos elementos menores e ETR. As análises de ICP-MS têm um erro na ordem de 2%.

3. Resultados

3.1 Morfologia e petrografia do perfil de alteração

A descrição morfológica no perfil de alteração estabeleceu uma classificação preliminar com a identificação da rocha sã, na base; das amostras de saprólito-S1 (50 cm de espessura), mais próximo da rocha sã, e saprólito-S2 (48 cm de espessura), mais próximo dos horizontes pedogenéticos, e dos horizontes pedogenéticos Cr (55 cm de espessura) e A (47 cm de espessura), mais superficiais (Fig. 2).

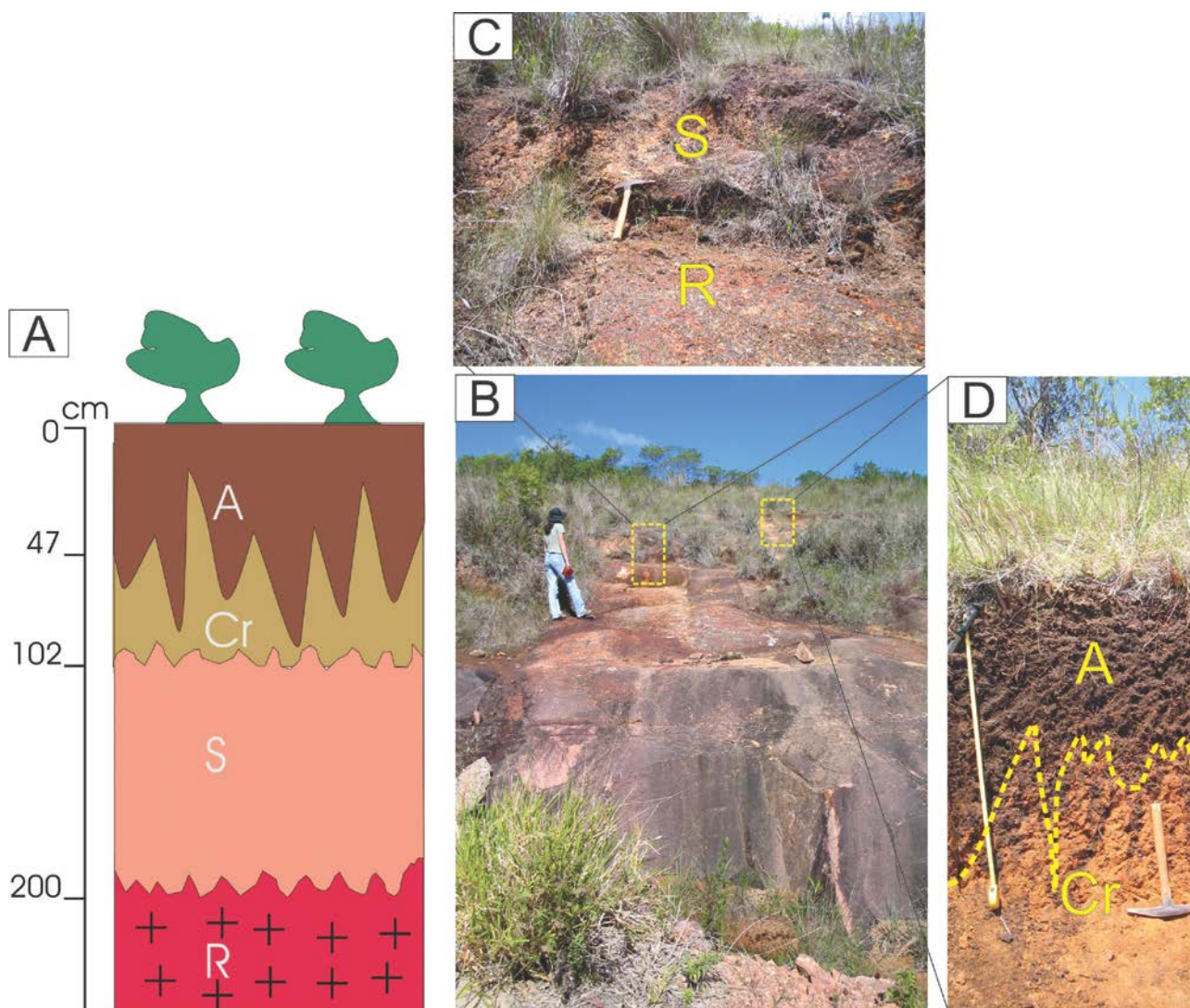


Figura 2. Detalhe do perfil de alteração. A) Croqui esquemático; B) Detalhe da área de estudo com a indicação dos horizontes amostrados; C) Detalhe do contato da rocha com o saprólito e D) Detalhe dos Horizontes A e Cr. Legenda A: horizonte A do solo, Cr: horizonte Cr do solo; S2: saprólito 2, S1: saprólito 1; R: rocha sã.

Figure 2. Alteration profile detail. A) Schematic profile; B) Detail of the study area with an indication of the sampled horizons ; C) Detail of the contact between the rock and the saprolite and D) Detail of Horizons A and Cr. Abbreviations: A = A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; S1 = saprolite 1; R = bedrock.

Os horizontes A e Cr apresentam contato interlobado entre si, enquanto o horizonte Cr e o saprólito S2 apresentam contato irregular (Fig. 3). A rocha sã (Figs. 3 E, F, G e H) apresenta estrutura maciça de textura equigranular média, hipidiomórfica, marcada pelos cristais anédricos a subédricos de quartzo, feldspato potássico e plagioclásio. Os minerais essenciais da rocha são feldspato potássico (40%), plagioclásio (25%) e quartzo (30%) (Figs. 3 E, F, G e H). Os acessórios são minerais opacos (ilmenita e magnetita), biotita e zircão, que somam 5%. Os minerais de alteração são sericita, epidoto e clorita. Menos de 1% dos feldspatos apresentam feições incipientes de alteração intragranular evidenciada pela presença de cristalitos caoliníticos e sericita associadas às clivagens.

As amostras de saprólito (S1 e S2) (Figs. 3 D e I), apesar de apresentarem mineralogia similar à da rocha, mostram evidências de sinais de alteração intragranular e

intergranular, esta última responsável pelo desenvolvimento de “auréolas” de alteração em torno dos grãos primários. Essas alterações causam o aumento da porosidade, a neoformação de argilominerais (caolinita) e aumento da quantidade de óxidos e hidróxidos de ferro. Os óxidos e hidróxidos secundários (hematita, goethita) formam-se entre os grãos de minerais primários resultantes, da alteração da clorita, biotita e minerais opacos (ilmenita e magnetita). A porosidade e a quantidade de óxidos secundários aumentam do saprólito S1 para o S2. As biotitas e cloritas apresentam, além de alterações para oxi-hidróxidos de ferro, também transformações incipientes paracaolinita.

O horizonte Cr (Fig. 3 C) apresenta "clastos" de quartzo envoltos em matriz porosa composta de argilominerais e óxi-hidróxidos de ferro, enquanto que o horizonte A (Figs. 3A e B) apresenta uma diminuição do tamanho dos "clastos", aumento da porosidade em relação ao horizonte Cr e presença de restos de raízes de plantas. Na difração de raios-X, dos horizontes pedogenéticos A e Cr (Fig. 4 A), foram identificados quartzo, caolinita e reflexões pouco intensas de hidróxidos de ferro (goethita). A análise da fração argila ($< 2\mu\text{m}$) orientada natural, calcinada e glicolada, realizada nos horizontes A e Cr, possibilitou a identificação de quartzo, caolinita e reflexões de mais baixa intensidade correspondentes, à mica branca (sericita ou illita) (Fig. 4 B). A mica branca (sericita ou illita) presente nestes horizontes, provavelmente, é herdada da rocha sã.

De acordo com a metodologia descrita por Lemos & Santos (1996) para descrição de perfis de solo, definiram-se as seguintes características dos horizontes pedogenéticos: (i) horizonte A de cor preta (7,5YR 2,5/1) com textura franco argilo-arenosa de estrutura muito pequena a média com blocos sub-angulosos, consistência úmida friável, de plasticidade não plástico à ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso; e (ii) horizonte Cr de cor bruno amarelada escura (10YR 4/6) de textura franco arenosa, estrutura com blocos angulares grandes que se quebram de pequenos a grandes; consistência úmida firme; friável; não plástico à ligeiramente plástico e ligeiramente pegajoso.

A análise granulométrica (Tab. 1) indica que no horizonte pedogenético A predomina a granulometria areia ($530,4 \text{ gkg}^{-1}$), enquanto no Cr, predomina a argila ($520,0 \text{ gkg}^{-1}$).

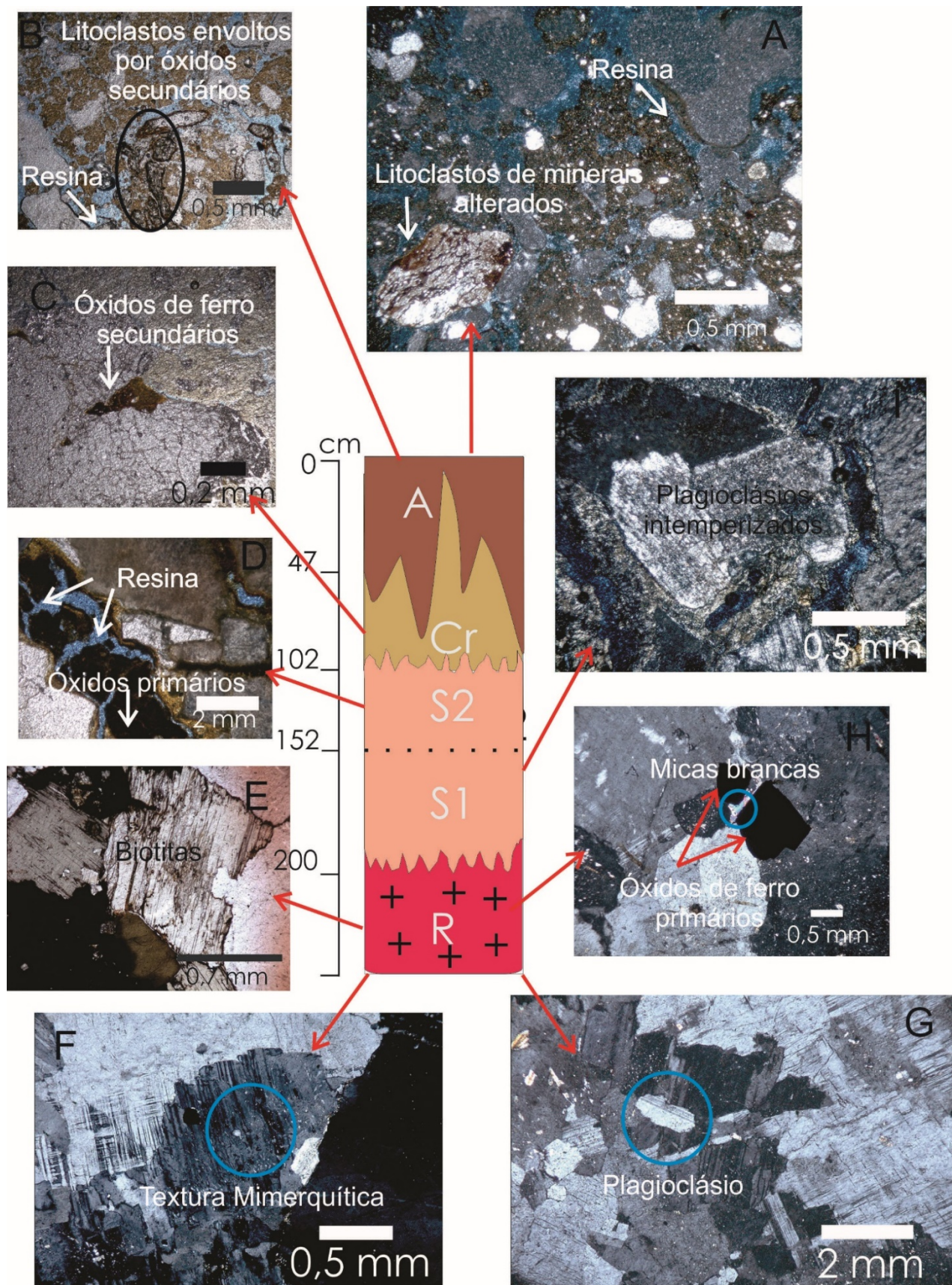


Figura 3. Lâminas petrográficas do perfil de alteração. A: horizonte A do solo, Cr: horizonte Cr do solo; S2: saprólito 2, S1: saprólito 1; R: rocha sã.

Figure 3. Petrographic thin sections of the alteration profile. Abbreviations: A = A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; 1 = saprolite 1; R = bedrock.

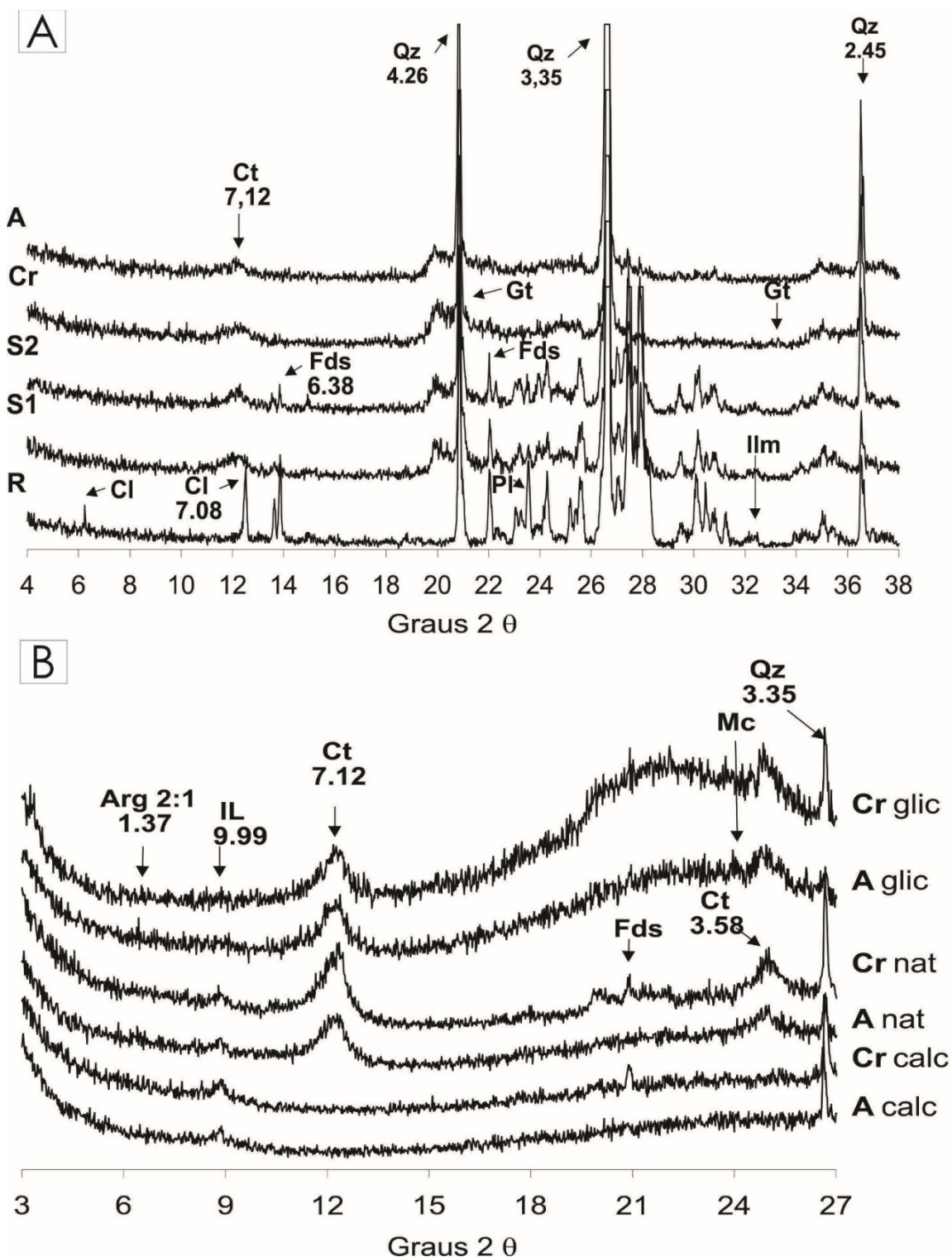


Figura 4. Difratoigramas de raios X solo/rocha total (A) e fração argila (B). Onde em (A) e (B) as seguintes siglas representam os minerais: Qz = quartzo, Gt = goethita, Ct = caolinita, Fds = feldspato, Cl = clorita, Pl = plagioclásio, Ilm = ilmenita, Arg 2:1 = argilomineral (tipo 2:1), IL = illita ou sericita. Em (B) as siglas dos tratamentos: calc = amostras calcinadas, nat = amostras natural e glic = amostras glicoladas. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figura 4. X ray diffractograms of the soil/whole rock (A) and clay fraction (B). Mineral abbreviations in (A) and (B): Qz = quartz; Gt = goethite; Ct = kaolinite; Fds = feldspar; Cl = chlorite; Pl = plagioclase; Ilm = ilmenite; Arg 2:1 = clay (2:1 type); IL = illite or sericite. In Fig. (B), the abbreviation of the treatment is as follows: calc = calcined; nat = natural; e glic = glycolated. Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

Tabela 1. Resultados da análise granulométrica, relação silte/argila e grau de flocculação.

Table 1. Results of the granulometric analyses, silt/clay relationship, and degree of flocculation.

Frações	Horizonte A (g kg ⁻¹)	Horizonte Cr (g kg ⁻¹)
Argila	295,0	520,0
Silte	174,6	170,4
Areia	530,4	309,6
Relação silte/argila	0,59	0,32
Grau de flocculação	66,10	100

3.2 Parâmetros físico-químicos

A análise do pH (Tab. 2) do solo dissolvido em água, segundo os procedimentos propostos por Volkweiss (1989), permitiu classificar os horizontes como muito ácidos (valores em torno de 5) no saprólito (S1 e S2) até extremamente ácidos (valores em torno de 4) nos horizontes pedogenéticos (A e Cr). A análise do Δ pH, obtida a partir da diferença entre o pH em KCl e em água (Meurer, 2004), mostra valores negativos para todos os horizontes de alteração, variando de -0,12 a -0,56, nos horizontes A e Cr; e entre -1,17 e -1,44, para o saprólito S2 e S1, respectivamente. Estes valores indicam que as cargas líquidas na superfície das partículas que compõem estes horizontes são negativas, e que o saprólito mostra maior intensidade de cargas que os horizontes pedogenéticos.

Tabela 2. Valores do pH, carbono orgânico e total de cátions trocáveis dos horizontes pedogenéticos. A: horizonte A; Cr: horizonte Cr; S2: saprólito 2; S1: saprólito 1.

Table 2. Values of water pH, total and organic carbon, and total exchangeable cations of the studied pedogenetic horizons.

P.A.*	pH em água	Classificação**	C ¹ (%)	CTC ² (meq/100g)
A	4,24	extremamente ácido	1,45	25,72
Cr	4,64	extremamente ácido	0,04	6,54
S2	5,04	muito ácido	-	-
S1	5,36	muito ácido	-	-

*P.A. = perfil de alteração, ** segundo Volkweiss (1989), ¹C = carbono orgânico, ²CTC = total de cátions trocáveis.

A análise da capacidade de troca de cátions ou complexo sortivo (CTC) indicam valores que variam de 25,72 meq/100g, no horizonte A, a 6,54 meq/100g, no horizonte Cr. O teor de carbono do solo, que pode estar na forma inorgânica (carbonato e bicarbonato), e orgânica (microorganismos, húmus estabilizado, resíduos vegetais e animais em vários estágios de decomposição), apresenta valores de 1,45% no horizonte A e 0,04% no horizonte Cr.

A descrição morfológica, segundo critérios propostos por Lemos & Santos (1996), e as análises físicas e químicas (EMBRAPA, 1997) realizadas no perfil de solo (horizontes pedogenéticos A e Cr), permitem classificar o solo como do tipo: Neossolo Litólico Distrófico típico.

3.3 Geoquímica

Os elementos maiores e menores, em amostras de solo total, analisados ao longo do perfil de alteração, foram SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃ (Total), MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅ (Tab. 3 e Fig. 4). De forma geral, os teores de SiO₂, CaO, Na₂O e K₂O diminuem ao longo do perfil, enquanto os teores de TiO₂, Fe₂O_{3(T)}, MgO e P₂O₅ aumentam, relativamente, da rocha até os horizontes pedogenéticos. O Al₂O₃ aumenta da rocha até o saprólito S2 e diminui deste para o horizonte pedogenético A. Em geral, observa-se um aumento relativo na concentração de Al₂O₃ de 12,28% na rocha para 13,57% no saprólito S1, para 16,12% no saprólito (S2) e para 15,56% no horizonte Cr, e uma leve diminuição para 13,25% no horizonte A. Os teores de MnO permanecem constantes ao longo de todo o perfil. Os teores de CaO diminuem expressivamente da rocha (0,61%) em direção ao horizonte S1 (0,01%), mantendo-se quase constante nos demais horizontes. O MgO e TiO₂ apresentam teores baixos da rocha até os horizontes pedogenéticos (< 1%), enriquecendo levemente nestes últimos. O Fe₂O_{3(T)} apresenta comportamento semelhante ao Al₂O₃, ao longo do perfil de alteração, aumentando relativamente da rocha até os horizontes pedogenéticos, com teor máximo de 3,71% no horizonte Cr, e diminui no horizonte A, para 3,39%.

Tabela 3. Resultados dos elementos maiores obtidos por fluorescência de raio-X, das amostras do perfil de alteração estudado. A: horizonte A, Cr: horizonte Cr, S2: saprólito 2; S1: saprólito 1; R: rocha sã.

Table 3. Results of the X ray fluorescence analyses for the studied alteration profile. Abbreviation: A= A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; S1 = saprolite 1; R = bedrock.

P.A.*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O _{3(T)**}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.F.***	Total
A	72,61	13,25	0,50	3,39	0,02	0,21	0,06	0,32	1,13	0,03	7,71	99,23
Cr	72,03	15,56	0,52	3,71	0,02	0,25	0,03	0,17	0,82	0,02	7,22	100,37
S2	72,61	16,12	0,19	1,83	0,02	0,13	0,07	1,30	3,87	0,02	4,43	100,55
S1	76,73	13,57	0,19	1,80	0,02	0,11	0,01	1,03	2,78	0,01	4,57	100,81
R	76,48	12,28	0,09	1,30	0,02	0,00	0,61	3,68	4,95	0,00	0,48	99,89

* Perfil de alteração, ** Ferro total e *** Perda ao fogo

Os elementos traços analisados estão representados nas Tabelas 4a e 4b e os teores de elementos traços em solo total normalizados para a rocha sã são apresentados na Figura 6, onde a ordem desses elementos obedece ao valor da razão (horizonte/rocha sã), do menor (à esquerda do gráfico) para o maior (à direita do gráfico). Sendo assim, a partir da análise da Figura 5, observa-se que os elementos dispostos entre o U e o Cd apresentam-se empobrecidos relativamente, com exceção do Sn, enquanto que os elementos dispostos entre o Li e o V apresentam-se enriquecidos nos horizontes pedogenéticos (A e Cr) e saprólito (S1 e S2) em relação à rocha sã.

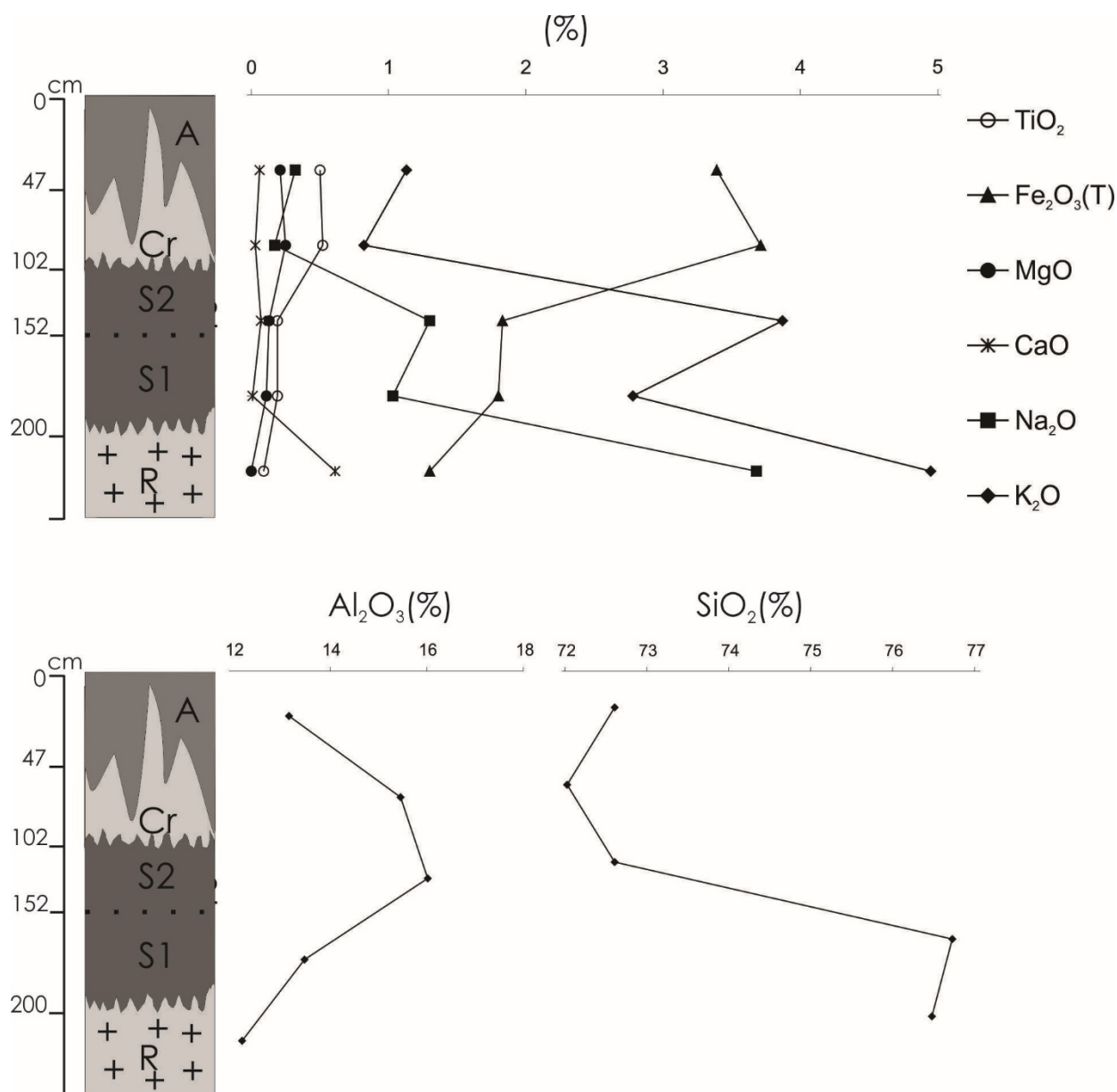


Figura 4. Variação dos teores de Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ e TiO_2 e SiO_2 ao longo do perfil de alteração. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 4. Variation of the Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , MgO , $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ e TiO_2 and SiO_2 concentrations along the alteration profile. Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

A Figura 6 também mostra um paralelismo no comportamento dos elementos traços nos horizontes pedogenéticos (A e Cr) e entre o saprólito (S1 e S2), além de um forte empobrecimento de Ge, W e Bi no saprólito, em relação aos horizontes pedogenéticos. Dentre os elementos empobrecidos, U, Rb, Tl, Sn e Cd evoluem de forma distinta ao longo do perfil: U e Rb apresentam-se mais empobrecidos nos horizontes pedogenéticos do que no saprólito, enquanto que o Cd apresenta teores semelhantes aos da rocha no horizonte pedogenético A e decresce até o saprólito S1. Para os elementos entre o Ti e o V, observa-se que existe um maior enriquecimento nos horizontes pedogenéticos, em relação ao saprólito.

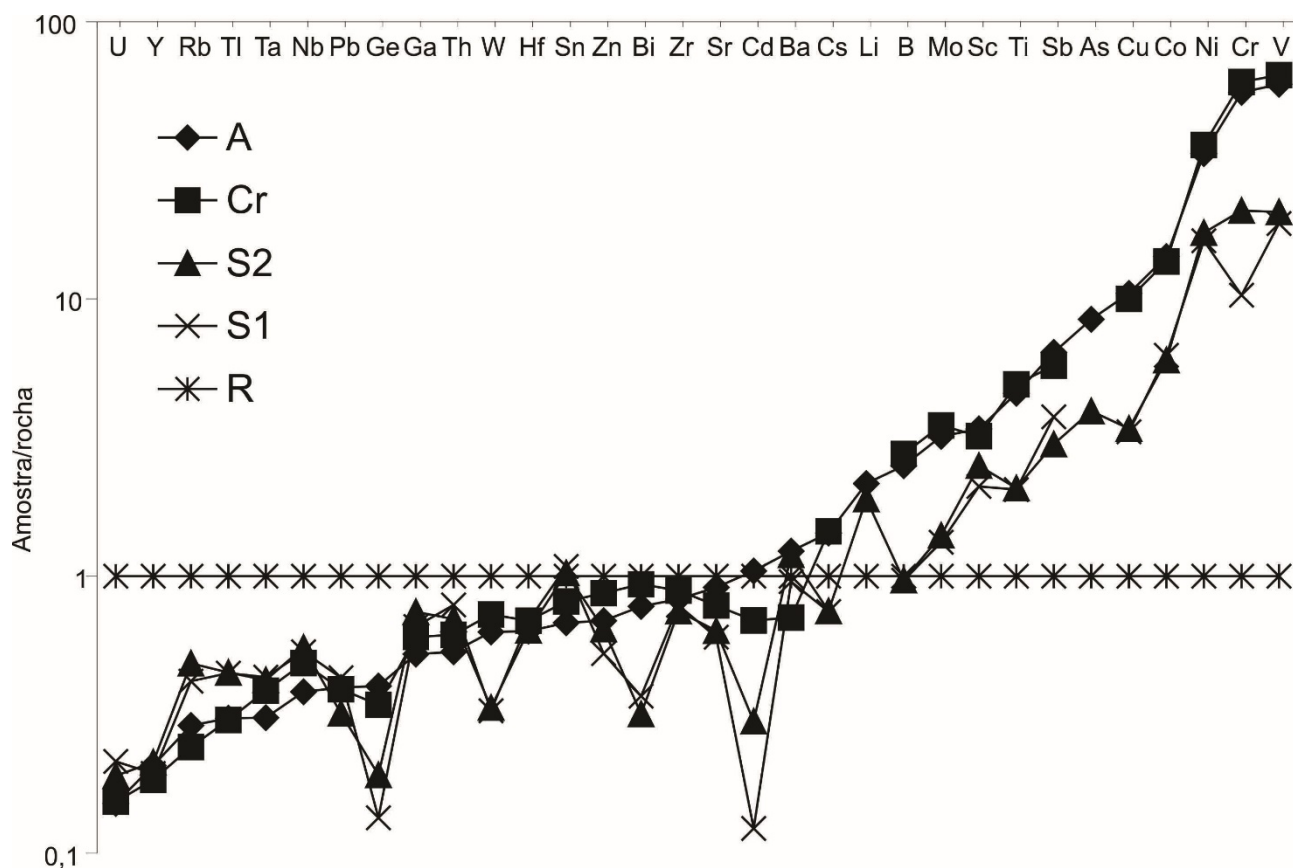


Figura 6. Comportamento dos elementos traços, normalizados pela rocha, ao longo do perfil de alteração. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 6. Variation of the trace elements, normalized to the bedrock, along the alteration profile. Abbreviations as in Figure 2.

A Figura 7 compara os valores dos elementos traços normalizados para a rocha sã dos horizontes pedogenéticos (horizontes A e Cr), nas amostras de solo total e da fração $< 2 \mu\text{m}$. De forma geral, observa-se uma semelhança no comportamento desses elementos. Os elementos W, Sn, Zn, Bi, Cs, Mo e do Ti ao V (Fig. 7) mostram-se mais concentrados na fração argila ($< 2 \mu\text{m}$) em relação ao solo total, enquanto que os elementos Y, Rb, Ge, Th, Sr, Cd e Ba mostram-se mais empobrecidos. Pb, Ga, Zr e Sc apresentam comportamento similar tanto na fração solo total quanto na fração $< 2 \mu\text{m}$.

Os ETR (Tab. 5 e Fig. 8) apresentam-se empobrecidos nos horizontes de alteração (S1, S2, Cr e A) em relação à rocha sã, especialmente os ETRP (Gd ao Lu) em relação aos ETRL (La ao Eu). De uma forma geral, o padrão dos ETR desses horizontes normalizados para rocha sã mostra um leve aumento nos ETRL, em relação aos pesados, especialmente devido às anomalias positivas de Ce e Eu. Os teores absolutos dos ETR (ΣETR) diminuem imediatamente da rocha para o saprólito em média 76% (Tab. 5), tanto em elementos terras raras leves ($\Sigma\text{ETRL} = \text{La até Eu}$), de 219,62 ppm na rocha para 50,67 ppm no saprólito (S1), quanto em elementos terras raras pesados ($\Sigma\text{ETRP} = \text{Gd até Lu}$), de 59,85 ppm na rocha para 14,90 ppm no S1.

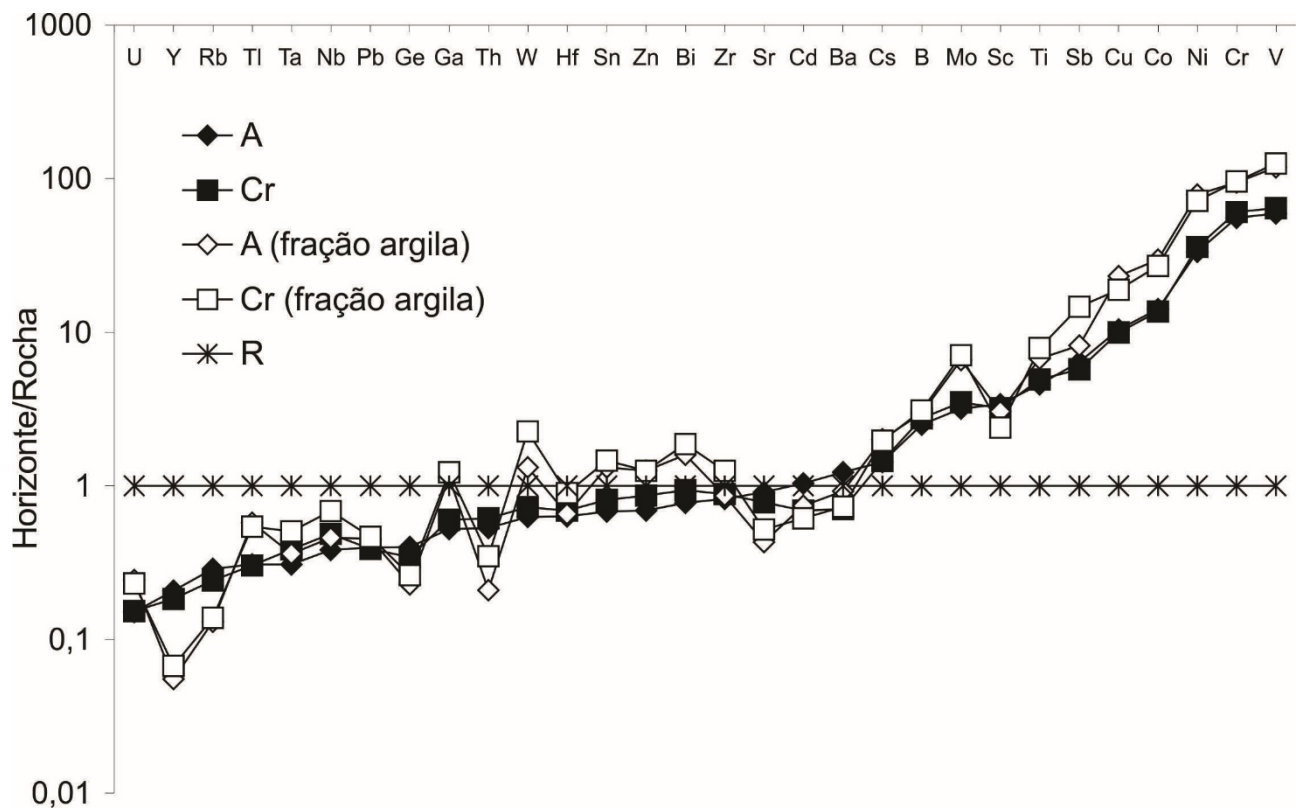


Figura 7. Comportamento dos elementos traços, normalizados pela rocha, ao longo do perfil de alteração. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 7. Trace element variation, normalized to the bedrock, along the alteration profile. Abbreviations as in Figure 2.

Tabela 4a. Elementos traços ao longo do perfil de alteração (em ppm). Dados obtidos por ICP-MS. A: horizonte A, Cr: horizonte Cr, S2: saprólito 2; S1: saprólito 1; R: rocha sã. (<2µm): fração argila. (continua)

Table 4a. ICP-MS trace element concentrations (ppm) along the alteration profile. A = A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; S1 = saprolite 1; R = bedrock; (<2µm) = clay fraction. (continue)

P.A.*	Li	B	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
A	30,52	17,23	7,21	55,20	19,96	3,83	8,76	11,50	18,71	0,05	7,84	122,60	13,71	24,24	129,95	17,17
Cr	-	19,01	6,80	59,54	21,75	3,68	9,41	11,01	21,57	0,05	-	102,68	11,81	21,50	139,63	21,80
S2	26,82	6,65	5,31	19,09	7,47	1,62	4,54	3,74	26,56	0,03	3,65	205,46	9,56	24,87	117,54	24,78
S1	-	6,65	4,47	17,33	3,70	1,69	4,25	3,65	23,53	0,02	-	177,49	9,07	22,65	123,58	23,91
R	14,14	6,88	2,12	0,93	0,36	0,27	0,26	1,10	35,78	0,13	0,93	424,61	15,07	116,94	157,63	44,88
A (<2µm)	-	20,53	6,47	109,42	33,94	8,01	20,70	25,61	40,46	0,03	-	55,41	6,48	6,46	136,38	20,68
Cr (<2µm)	-	21,28	5,09	116,80	34,37	7,27	18,80	20,87	43,89	0,03	-	58,65	7,81	7,87	197,48	30,70

*P.A. = Perfil de alteração, - não determinado.

Tabela 4b. Elementos traços ao longo do perfil de alteração (em ppm). Dados obtidos por ICP-MS. A: horizonte A, Cr: horizonte Cr, S2: saprólito 2; S1: saprólito 1; R: rocha sã. (<2 μ m): fração argila

Table 4b. ICP-MS trace element concentrations (ppm) along the alteration profile. A = A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; S1 = saprolite 1; R = bedrock; (<2 μ m) = clay fraction.

P.A.*	Mo	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Ti	Pb	Th	U	Bi	Ti	Zn
A	0,25	0,04	5,26	0,32	6,90	143,30	4,78	1,37	0,91	0,65	17,31	14,26	2,91	0,20	2743,52	59,03
Cr	0,28	0,03	6,28	0,29	7,00	82,54	5,21	1,72	1,05	0,64	17,03	16,42	2,94	0,24	2952,86	74,17
S2	0,11	0,01	7,95	0,15	3,61	139,10	4,81	1,88	0,48	0,94	13,96	18,74	3,65	0,08	1247,37	54,97
S1	0,11	0,01	8,41	0,19	3,59	111,37	5,21	1,92	0,47	0,94	18,75	21,09	4,11	0,10	1233,39	44,96
R	0,08	0,04	7,76	0,05	4,83	116,54	7,55	4,45	1,45	2,10	43,66	26,77	19,20	0,26	600,51	85,50
A (<2 μ m)	0,53	0,03	10,23	0,41	9,72	107,37	4,97	1,61	1,92	1,21	19,80	5,61	4,69	0,41	4061,98	107,38
Cr (<2 μ m)	0,57	0,03	11,37	0,73	9,48	85,12	6,79	2,25	3,26	1,14	20,34	9,30	4,46	0,48	4737,63	107,05

*P.A. = Perfil de alteração, - não determinado.

Tabela 5. Valores dos ETR ao longo do perfil de alteração no solo/rocha total e na fração argila. A: horizonte A, Cr: horizonte Cr, S2: saprólito 2; S1: saprólito 1; R: rocha sã. (<2 μ m): fração argila.

Table 5. REE concentrations along the alteration profile, in in soil/whole rock and in clay fraction.

Abbreviations: A = A horizon; Cr = Cr horizon; S2 = saprolite 2; S1 = saprolite 1; R = bedrock; (<2 μ m) = clay fraction.

P.A.*	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ERTL	Σ ETRP
A	13,40	53,73	3,28	12,28	2,76	0,38	2,68	0,52	3,61	0,83	2,60	0,42	2,82	0,42	85,82	13,90
Cr	13,53	27,91	2,70	9,53	1,92	0,19	1,82	0,41	3,11	0,75	2,55	0,42	2,91	0,45	55,78	12,42
S2	9,62	24,91	2,00	6,79	1,40	0,10	1,36	0,39	3,43	0,88	3,08	0,51	3,46	0,54	44,82	13,65
S1	11,37	25,93	2,52	8,83	1,82	0,15	1,77	0,45	3,79	0,93	3,25	0,53	3,64	0,54	50,62	14,90
R	42,16	100,0	13,02	50,92	13,14	0,35	13,27	2,46	16,01	3,50	10,81	1,67	10,61	1,53	219,62	59,85
A (<2 μ m)	4,45	21,24	1,05	3,94	0,90	0,14	0,91	0,18	1,23	0,27	0,84	0,14	0,94	0,14	31,73	4,65
Cr (<2 μ m)	6,23	12,71	1,16	4,03	0,77	0,10	0,78	0,16	1,23	0,30	1,07	0,18	1,28	0,20	25,00	5,19

*Perfil de alteração, Σ = somatório, teores em ppm.

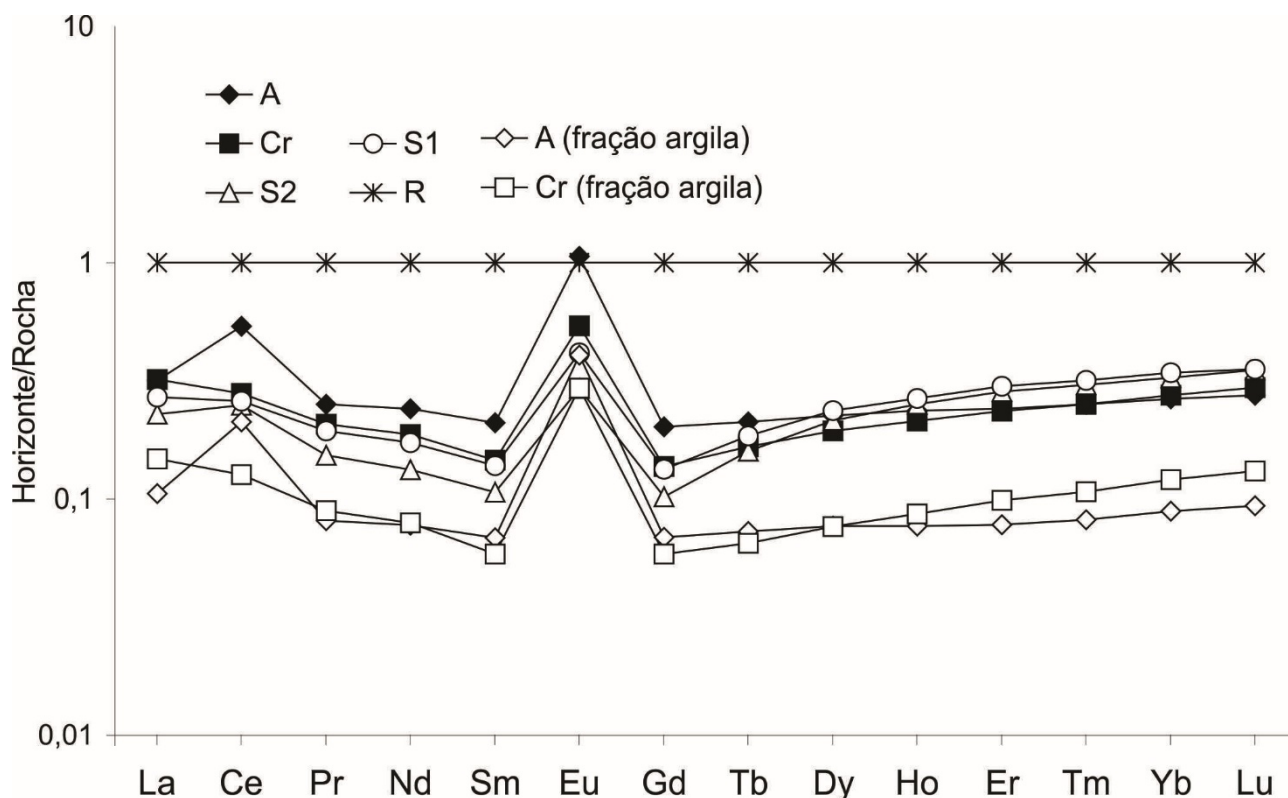


Figura 7. Comportamento dos ETR, normalizados pela rocha, ao longo do perfil de alteração. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 7. Trace element variation, normalized to the bedrock, along the alteration profile. Abbreviations as in Figure 2.

4. Discussão

4.1 Parâmetros físicos, químicos e a matéria orgânica

Os resultados da análise granulométrica da argila, dispersa em água, e do grau de floculação nos horizontes pedogenéticos do perfil estudado indicam que ocorreu o processo de lessivagem (processo de translocação de minerais da parte superior do solo para uma porção mais profunda) do horizonte A em direção ao horizonte Cr. O horizonte A tem $295,0 \text{ g kg}^{-1}$ de argila, onde 66% apresenta-se floculada (na forma de agregados). Portanto, 34% da argila está dispersa e disponível para ser translocada, aumentando a quantidade de argila no horizonte Cr ($520,0 \text{ g kg}^{-1}$).

O pH é afetado, principalmente, pelo grau de hidrólise dos silicatos primários e pelo tipo de matéria orgânica desenvolvida. Assim, as reações de hidrólise dos silicatos em vias de alteração no saprólito provocam uma progressiva redução da acidez da solução, em contato com os grãos minerais. Entretanto, as pequenas variações e os valores negativos de ΔpH nos horizontes pedogenéticos A e Cr em relação ao saprólito mostram que vários sítios de troca se encontram preenchidos nestes horizontes.

Os valores de pH do solo estão entre 4 e 6 e, juntamente com a mineralogia observada, sugere que os valores elevados de CTC nos horizontes pedogenéticos, principalmente do horizonte A, está relacionado à presença de matéria orgânica, especialmente na forma de ácido fúlvico. Este ácido é formado quando há grande disponibilidade e circulação de água (Bayer & Mielniczuk, 1999) e contribui para a maior CTC observada no horizonte A, em relação ao Cr. A ocorrência de ácidos húmicos no

perfil estudado é pouco provável, visto que a sua presença só seria possível se os valores de pH tendessem a alcalinos, o que estabilizaria a esmectita.

4.2 Mobilidade dos elementos químicos

Os elementos SiO_2 , CaO , K_2O e Na_2O são lixiviados ao longo do perfil de alteração (rocha sã até os horizontes pedogenéticos, Fig. 5); enquanto que a perda ao fogo (LOI.) aumenta da rocha em direção aos horizontes pedogenéticos (rocha = 0,48%, saprólitos ~ 4,5% e horizontes pedogenéticos ~ 7,46%), indicando um aumento no conteúdo de fases secundárias hidratadas ao longo o perfil de alteração. A diminuição de SiO_2 , CaO , K_2O e Na_2O ao longo do perfil está relacionado ao processo de hidrólise, que é uma das reações mais importante dos processos supergênicos e depende do(a): (i) pH, (ii) quantidade de água disponível e (iii) lixiviação dos produtos solubilizados (Wollast, 1967). Este processo é a principal reação na formação e transformação para argilominerais, particularmente sob condições tropicais e subtropicais úmidas, no qual envolve a remoção dos cátions básicos (Ca^{2+} , K^+ , Na^+) e remoções parciais de Si^{4+} , na forma de ácido ortosilícico (H_4SiO_4).

A intensidade da alteração aumenta com o decréscimo do pH da solução. Embora ocorra uma remoção importante de K_2O e Na_2O da rocha sã, em direção aos horizontes mais superficiais (horizontes pedogenéticos), o aumento localizado no teor destes elementos, do horizonte Cr para o A, está relacionado aos processos de biociclagem. Este processo consiste na "captura" dos elementos K e Na pelas plantas e posterior acumulação no horizonte pedogenético devido à sua decomposição. Os elementos TiO_2 e $\text{Fe}_2\text{O}_{(\text{T})}$ são enriquecidos relativamente ao longo do perfil de alteração. Isto é explicado pela baixa mobilidade destes elementos em processos supergênicos, para os valores de pH apresentados pelos horizontes estudados, e devido à acumulação de óxi-hidróxidos de ferro (goethita e hematita) no horizonte Cr. Os teores de Al_2O_3 aumentam da rocha até o horizonte S2, mas diminuem nos horizontes pedogenéticos Cr e A. Este comportamento pode ser explicado pelos valores de pH em torno de 5 dos horizontes saprolíticos, onde o Al_2O_3 é insolúvel, e em torno de 4 para os horizontes pedogenéticos, onde sua solubilidade aumenta também devido a sua baixa atividade. A diminuição de Fe_2O_3 e Al_2O_3 em direção ao horizonte A, poderia ser vinculada também a possíveis reações de complexação destes elementos com a matéria orgânica, frequentes neste horizonte.

O comportamento geoquímico dos elementos traços foi avaliado a partir de fatores de enriquecimento e de comparações com outros perfis de alteração. Para o cálculo do fator de enriquecimento, geralmente utiliza-se como base um elemento considerado imóvel. No presente estudo foi utilizado o Ti porque este elemento obedece às premissas citadas e é o elemento amplamente usado por outros autores, facilitando a comparação do perfil estudado com outros presentes na bibliografia.

A equação 1 utilizada é a seguinte:

$$f = [C_{\text{elemento}}/C_x(\text{amostra})] / [C_{\text{elemento}}/C_x(\text{rocha sã})] \quad \text{equação (1)}$$

onde C = concentração e C_x = concentração elemento imóvel.

A partir dos gráficos do fator de enriquecimento, observa-se que os elementos entre o U e o Sc (Figs. 9 A, B e C) foram lixiviados ao longo do processo de alteração intempérica, enquanto que os elementos entre o Sb e o V (Figs. 9 A, B e C) foram enriquecidos. Entre os elementos lixiviados, o maior grau de empobrecimento ocorre nos horizontes pedogenéticos (A e Cr), do que no saprólito (S1 e S2), com exceção do Ge, Bi, Cd, B e Mo. Este comportamento pode ser explicado pelo caráter mais ácido dos horizontes pedogenéticos, o que aumenta a lixiviação dos cátions nestes horizontes, especialmente aqueles que podem encontrar-se adsorvidos nas bordas ou na superfície dos cristais de caolinitas. Ainda é importante considerar os valores negativos de ΔpH do saprólito, que facilita a sua capacidade de retenção de cátions, em relação aos demais horizontes. Os elementos enriquecidos mostram-se com um comportamento similar em todos os horizontes de alteração (A, Cr, S1 e S2), a exceção do Cr que decresce no saprólito S1.

O enriquecimento de Cu, Co, Cr e V no solo pode ser explicado pela ocorrência destes elementos nos seus estados de valência mais oxidantes, formando compostos pouco solúveis em conjunto com os óxidos e hidróxidos férricos. Gráficos de correlação (Fig. 10) entre os teores de Fe_2O_3 (total) e estes metais mostram elevados coeficientes de correlação entre os mesmos segundo a ordem: $\text{Co} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{V}$, o que corrobora para a hipótese sugerida.

Os processos intempéricos e as condições geoquímicas (e.g. fugacidade do O_2 , pH, agentes complexantes etc.) responsáveis pela mobilização dos elementos maiores, menores e traços, condicionam também o comportamento e o fracionamento dos ETR ao longo do perfil de alteração. Os ETR apresentam-se em concentrações muito baixas nas soluções naturais, sugerindo que a mobilidade e o fracionamento destes elementos nos processos de interação rocha/fluido seja muito baixa. Entretanto, as condições geoquímicas das soluções intempéricas podem ter potencial para o transporte destes elementos durante a alteração.

No perfil estudado, observa-se o empobrecimento generalizado dos ETR da rocha original para o saprólito e horizontes pedogenéticos, o leve fracionamento dos ETR devido à maior mobilidade e lixiviação dos ETRP em relação aos ETRL, e o expressivo enriquecimento em Ce e Eu (Fig. 11). A mobilidade preferencial dos ETRP resulta no seu empobrecimento nos horizontes pedogenéticos e re-enriquecimento relativo no saprólito (Figs. 12 e 13). O empobrecimento em ETR é ainda mais significativo nas amostras da fração $< 2\mu\text{m}$, indicando que os argilominerais, particularmente a caolinita, não retêm os ETR nos horizontes pedogenéticos por reações de sorção.

As perdas maiores de ETRP observadas concordam com outros autores (Condie *et al.*, 1995; Aubert *et al.*, 2001) e também, poderiam ser explicadas pela formação de complexos solúveis (e.g. carbonatados - CO_3^{2-}) preferencialmente com os ETRP, do que com os ETRL. Na presença destes ânions complexantes, os ETR encontram-se em solução sob a forma de complexos, que possuem uma constante de estabilidade que aumenta gradativamente do La para o Lu. Assim os complexos de ETRP são mais estáveis em solução do que os ETRL (Formoso *et al.*, 1989). As soluções alcalinas também causariam um aumento na mobilidade dos ETR do La para o Lu (Cantrell & Byrne, 1987), mas não deve ser o caso para o perfil estudado devido aos seus valores de pH ácido. Os horizontes pedogenéticos A e Cr apresentam pH em torno de 4,5; já o saprólito em torno de 5,2. Com a lixiviação ocorre a diminuição do pH e consequentemente maior acidez da solução do solo, e maior desprotonação dos íons H^+ .

Os ETRP, assim como U, Y, Rb, Tl, Ta, Nb, Pb, Ga, Th, Hf, Sn, Zn, Zr, Sr, Ba, Sc (Figs. 9 e 11), ao serem mobilizados em solução (como íons) podem permanecer no saprólito em virtude dos valores mais negativos de ΔpH dos saprólitos (-1,17 e -1,44, para S2 e S1) em relação aos horizontes pedogenéticos (-0,12 a -0,56, para A e Cr). A anomalia positiva de Ce no horizonte A (Fig. 8) deve estar relacionada à oxidação do Ce^{+3} para Ce^{4+} durante os processos de alteração e a consequente precipitação junto aos compostos de Fe-Mn (Cantrell & Byrne, 1987).

Aubert *et al.* (2001) (Figs. 12 e 13) indica maior mobilidade dos ETRP em relação aos ETRL, concomitante à lixiviação de Na_2O , K_2O , MgO e Al_2O_3 , ao longo de perfis de alteração em rochas graníticas, em valores de pH do solo ácidos (próximos a 4,4). Condie *et al.* (1995) também verifica a maior mobilidade dos ETRP em relação aos leves, associado à mobilidade de Al_2O_3 e enriquecimento de MgO e CaO em perfis de alteração desenvolvidos em rochas granodioríticas no Colorado, EUA (Figs. 12 e 13). As temperaturas médias do perfil de Aubert *et al.* (2001) na França são baixas (14°C), se comparadas com as das regiões subtropicais com temperaturas médias de 25°C (do presente estudo) e bem menores das temperaturas da região do Colorado nos EUA. Em temperaturas mais altas nas regiões tropicais e subtropicais aumentam a cinética das reações de intemperismo. Tal fator, associado às altas taxas de pluviosidade, intensifica as reações de lixiviação.

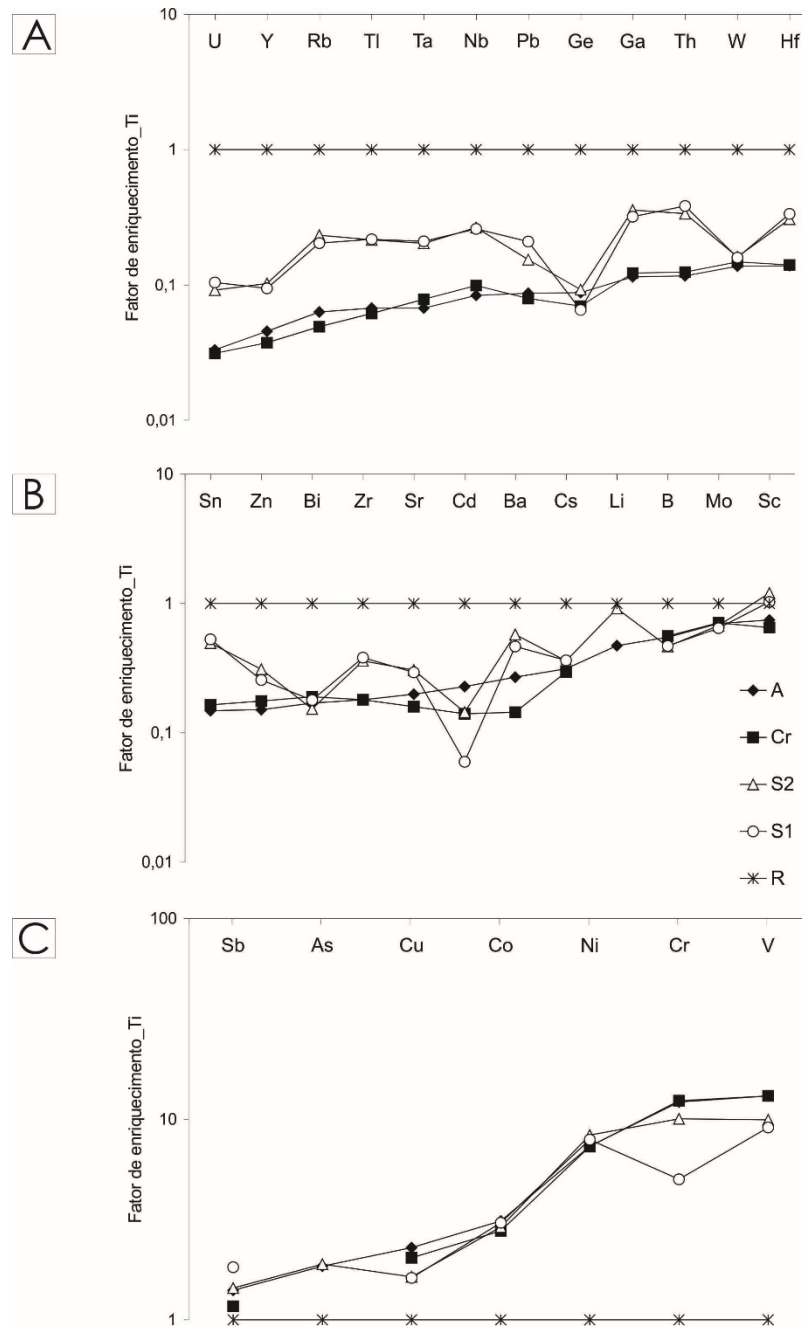


Figura 9: Fator de enriquecimento em relação ao Ti, do U ao Hf (A), do Sn ao Sc (B) e do Sb ao V (C). As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 9: Enrichment factor relative to Ti, from U to Hf (A), Sn to Sc (B), and Sb to V (C). Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

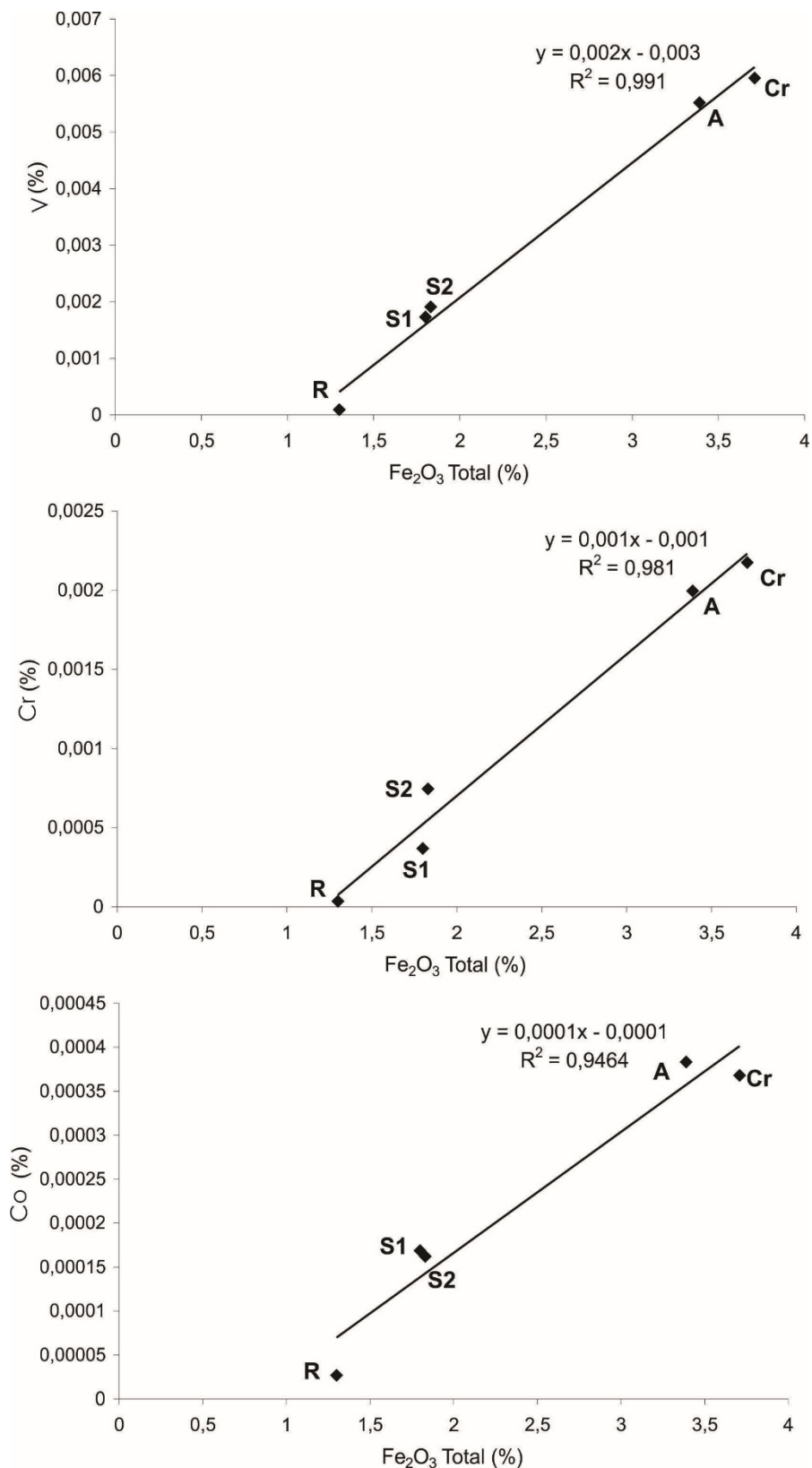


Figura 10: Correlação entre os metais enriquecidos ao longo do perfil de alteração e os teores de Fe_2O_3 . As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 10. Correlation between the enriched metals and Fe_2O_3 along the alteration profile. Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

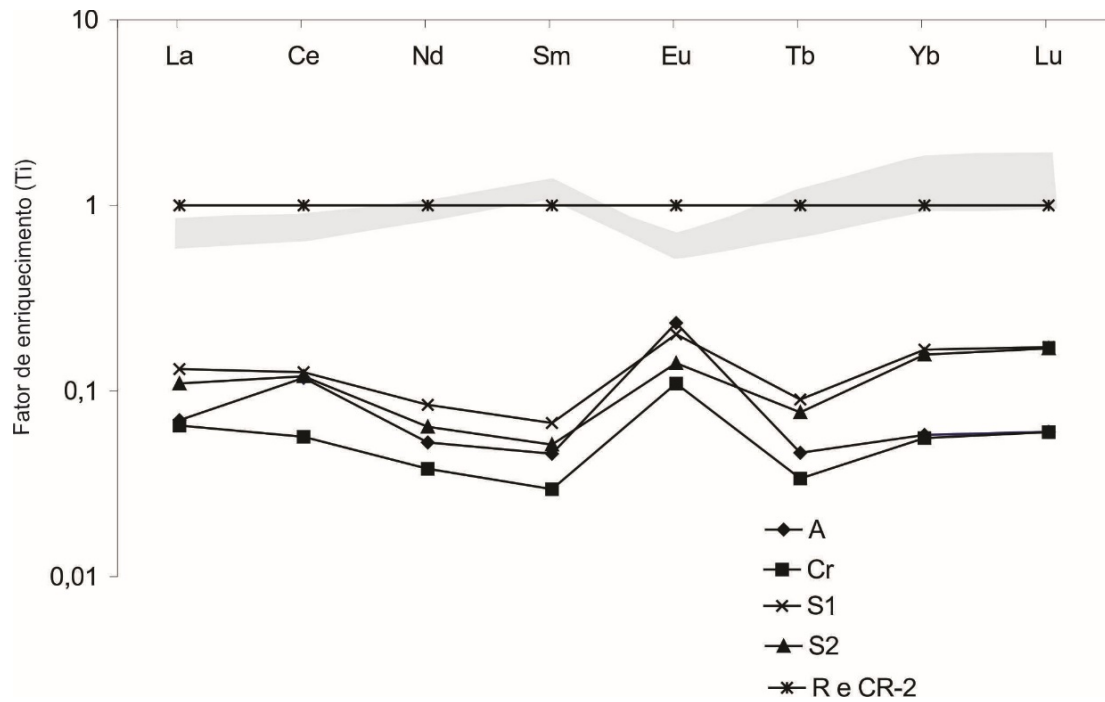


Figura 11. Fator de enriquecimento dos ETR em relação ao Ti com comparação com o perfil de Condie *et al.* (1995), representado pela área cinza. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 11. Enrichment factor of the REE relative to Ti, compared to the profile from Condie *et al.* (1995) marked in gray. Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

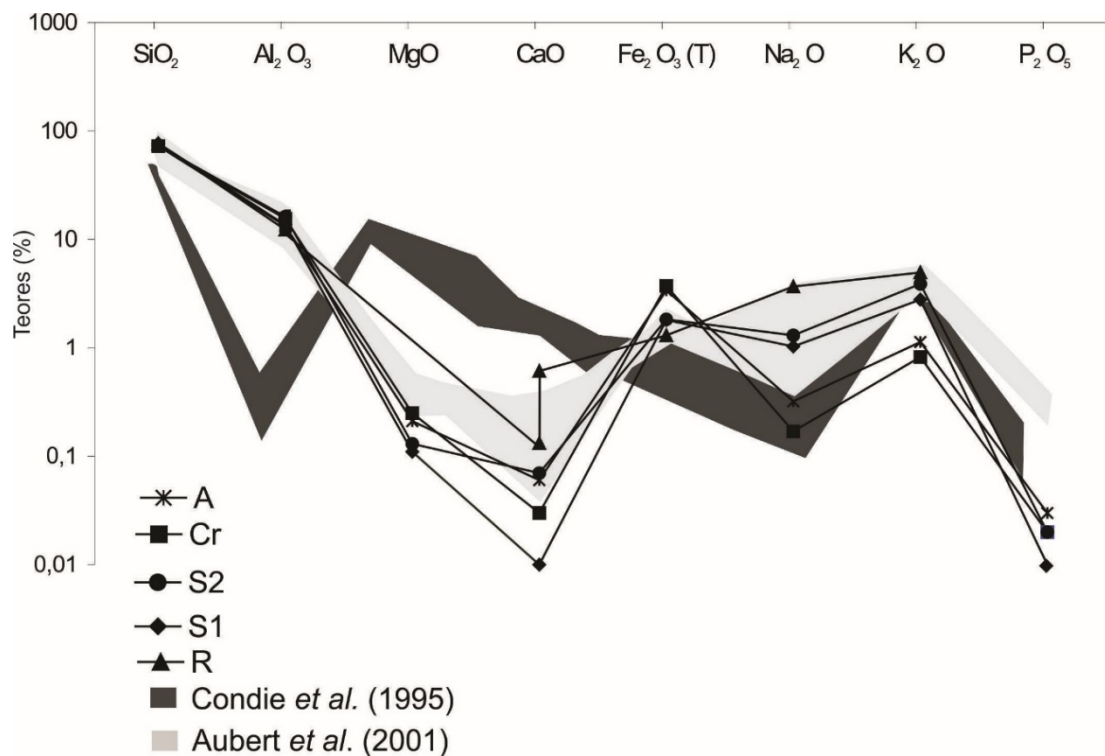


Figura 12: Comparação dos elementos maiores obtidos no perfil de alteração com os de Aubert *et al.* (2001) e de Condie *et al.* (1995). As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da figura 2

Figure 12. Comparison between the measured major elements and those of the alteration profile from Aubert *et al.* (2001) and Condie *et al.* (1995). Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

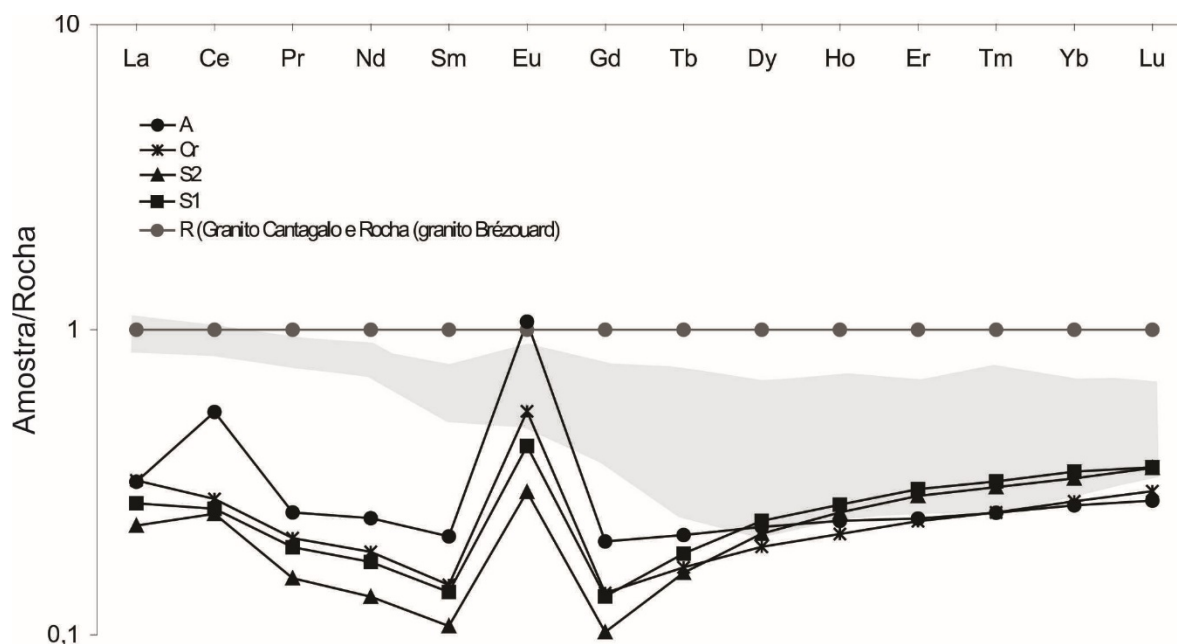


Figura 13: Comparação comportamento dos ETR no perfil de alteração com o estudo de Aubert *et al.* (2001), representado pela área cinza. As letras dos horizontes do perfil de alteração são as mesmas da Figura 2.

Figure 13. Comparison between the measured REE and those of the alteration profile from Aubert *et al.* (2001), marked in gray. Soil horizon abbreviations as in Figure 2.

5. Conclusão

A análise de um perfil de alteração desenvolvido em rocha granítica (Granito Cantagalo), em condições de clima subtropical do sul do Brasil, permitiu o estudo da mobilidade de elementos maiores, menores e traços ao longo dos níveis de saprólito (S1 e S2) e dos diferentes horizontes pedogenéticos superficiais (A e Cr). Entre os elementos maiores, o K_2O , Na_2O , CaO e SiO_2 são mais facilmente removidos do perfil, devido a reações de hidrólise e formação da mineralogia secundária, enquanto o $Fe_2O_3(T)$ concentra-se relativamente, nos níveis mais superficiais, com a formação de óxi-hidróxidos secundários. Entre os elementos traços, observa-se que Cu, V, Co e Cr concentram-se ao longo do perfil de alteração, devido ao seu comportamento similar aos compostos férricos, enquanto os elementos do U ao Sc são mais facilmente lixiviados.

Quanto ao ΣETR , observa-se que os teores absolutos diminuem imediatamente da rocha para o saprólito, tanto em elementos terras raras leves ($\Sigma ETR = La$ até Eu), quanto em elementos terras raras pesados ($\Sigma ETR = Gd$ até Lu). Entretanto, o padrão dos ETR dos horizontes pedogenéticos e saprólito, mostram que os ETRP são mais mobilizados em relação aos ETRL, devido aos processos de complexação e a maior estabilidade dos pesados em solução.

Agradecimentos: Esta pesquisa foi financiada com o apoio do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPERGS (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul).

Contribuições dos Autores: As seguintes menções devem ser usadas "Concepção, Tatiana Cardozo Alves, Rommulo Vieira Conceição e Edinei Koester; metodologia, Tatiana Cardozo Alves, Rommulo Vieira Conceição, Edinei Koester e Alberto Vasconcellos Inda Junior; escrita do artigo, Tatiana Cardozo Alves, Rommulo Vieira Conceição, Edinei Koester, Daniel Triboli Vieira, Rodrigo Chaves Ramos.; revisão, Daniel Triboli Vieira e Rodrigo Chaves Ramos; aquisição de financiamento, Rommulo Vieira Conceição e Edinei Koester. Todos os autores leram e concordaram com a versão publicada do manuscrito".

Conflito de Interesse: Os autores declaram não haver conflito de interesse.

Referências

- Appelo, C.A.J. & Postma, D. 1994. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema, Rotterdam, 649 p.
- Aubert, D.; Stille, P.; Probst, A. 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(3): 387-406. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00546-9)
- Batista, M.J.A.F. 2003. *Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área Minera de Neves Corvo: implicações ambientais*. Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, 353p.
- Bayer, C. & Mielniczuk, J. 1999. Dinâmica e Função da Matéria Orgânica. In: G.A. Santos & F.A.O. Camargo (Eds.). *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo - ecossistemas tropicais e subtropicais*. Ed. Genesis, p. 9-26.
- Braun, J.J.; Pagel, M.; Herbillon, A.; Rosin, C. 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57(18): 4419-4434. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-F](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-F)
- Canellas, L.P.; Santos, G.A.; Sobrinho, N.M.B. 1999. Reações da Matéria Orgânica. In: G.A. Santos & F.A.O. Camargo (Eds.). *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo - ecossistemas tropicais e subtropicais*. Ed. Genesis, p. 69-89.
- Cantrell K.T. & Byrne R.H. 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(3): 597-605. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90072-X)
- Condie, K.C.; Dengate, J.; Cullers, R.L. 1995. Behavior of rare elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (2): 279-294. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)00280-Y](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)00280-Y)
- Drago, S.M.; Gomes, M.E.B.; Koester, E. 2021. Mineral chemistry and geothermobarometry of neoproterozoic rocks from northeast Dom Feliciano Belt, southernmost Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 108: 103152. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.103152>
- Embrapa, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. 1997. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, 212pp.
- Fleet, A.J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In P. Henderson (Ed.). *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam. p. 343-373
- Formoso, L.L.M.; Nardi, L.V.S.; Hartmann, L.A. 1989. *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. Rio de Janeiro, CPRM/DNPM, Sociedade Brasileira de Geoquímica, 152 p.
- Land, M.; Öhlander, B.; Ingri, J.; Thunberg, J. 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, 160(1-2): 121-138. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00064-9)
- Lemos, R.C. & Santos, R.D. 1996. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 84 p.
- Menegat, R.; Porto, M. L.; Carraro, C. C.; Fernandes, L.A.D. 1998. *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. Porto Alegre, Editora da Universidade, 228 p.
- Meurer, E.J. 2004. *Fundamentos de Química do solo*. 2ª Ed. Porto Alegre: Genesis, 290p.: il.

- Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a grediorite. *Nature*, 279: 206-210. <https://doi.org/10.1038/279206a0>
- Öhlander B.; Ingri, J.; Pontér, C. 1991. Geochemistry of till weathering in the Kalix River Watershed, northern Sweden. In: K. Rosén (ed.) Chemical Weathering Under Field Conditions, Report 63: 1-18. *Reports in Forest Ecology and Forest Soils*, Swedish University of Agricultural Sciences.
- Öhlander, B.; Ingri, J.; Land, M.; Schöberg, H. 2000. Change of Sm-Nd isotope composition during weathering of till. *Geochem. et Cosmochim. Acta*, 64(5): 813-820. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00365-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00365-8)
- Öhlander, B.; Land, M.; Ingri, J.; Widerlund, A. 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *App. Geochem.*, 11(1-2): 93-99. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00044-5](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00044-5)
- Oliveira, L.D.; Koester, E.; Soliani, Jr., E. 2001. Geoquímica das rochas graníticas pós-transcorrentes da região de Porto Alegre e Viamão, RS. *Geochimica Brasiliensis*, 15(1/2): 65-92.
- SiBCS. 1999. Embrapa, Centro Nacional de Pesquisa de Solo. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. Brasília, 412 p.il.
- Tedesco, M.J.; Gianello, C.; Bissani, C.A. 1995. Análises de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *Boletim Técnico de Solos*, 5, 174p.
- Volkweiss, J.J. 1989. Química da acidez do solo. In: Kaminski, J.; Volkweiss, J.J.; Becker, F. (Eds.). Seminário sobre *corretivos da acidez do solo*, 2. Santa Maria. UFSM. p. 7-38.
- Wollast, R. 1967. Kinetics of alteration of K-feldspar in buffered solution at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31(4): 635-649. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90040-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90040-3)