

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

**Estudos geoquímico e geocronológico aplicados em lateritas ferruginosas
endurecidas dos setores de Cuesta e Depressão Periférica Paulista**

EVERTON TIAGO SULATO

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro - SP
2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

EVERTON TIAGO SULATO

**ESTUDOS GEOQUÍMICO E GEOCRONOLÓGICO
APLICADOS EM LATERITAS FERRUGINOSAS
ENDURECIDAS DOS SETORES DE CUESTA E
DEPRESSÃO PERIFÉRICA PAULISTA**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Profa. Dra. Vania Silvia Rosolen

Rio Claro - SP
2024

S949e Sulato, Everton Tiago
Estudos geoquímico e geocronológico aplicados em lateritas
ferruginosas endurecidas dos setores de Cuesta e Depressão
Periférica Paulista / Everton Tiago Sulato. -- Rio Claro, 2024
139 p. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientadora: Vania Silvia Rosolen

1. Geoquímica. 2. Geocronologia. 3. Isótopos. 4.
Óxi-hidróxido de ferro. 5. Paleoambiente. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa contribui para os ODS 13 e 15, relacionados às mudanças climáticas e à preservação da vida terrestre, respectivamente, ao agregar dados que ampliam a compreensão sobre o paleoclima da região estudada. Esses resultados subsidiam o estudo das mudanças climáticas, utilizando crostas lateríticas como indicadores, além de endossar a importância do uso sustentável e do combate à desertificação.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The research contributes to SDGs 13 and 15, related to climate change and terrestrial life preservation, respectively, by providing data that subsidize the understanding of the region's paleoclimate. This information supports climate change understanding using lateritic duricrusts as indicators and reinforces the importance of sustainable land use and combating desertification.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

EVERTON TIAGO SULATO

**ESTUDOS GEOQUÍMICO E GEOCRONOLÓGICO
APLICADOS EM LATERITAS FERRUGINOSAS
ENDURECIDAS DOS SETORES DE CUESTA E
DEPRESSÃO PERIFÉRICA PAULISTA**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. VANIA SILVIA ROSOLEN
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. MARGARETH SUGANO NAVARRO
IG/UNICAMP/Campinas (SP)

Profa. Dra. ADRIANA MARIA COIMBRA HORBE
IGD/UnB/Brasília (DF)

Dr. MITSURU ARAI
UNESPetro/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. GUILHERME TAITSON BUENO
IESA/UFG/Goiânia (GO)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 25 de setembro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Peter Christian Hackspacher (*in memoriam*) pelo entusiasmo em iniciar este estudo e conhecimento transmitido em vida.

À Prof^a. Vania Rosolen pelo suporte, exemplo e conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste estudo.

Ao Prof. Danieli Pinti pelo acolhimento, exemplo e conhecimento compartilhado durante meu intercambio.

À banca examinadora pelas contribuições e dedicação na avaliação desta tese.

À UNESP, todos os amigos e funcionários do IGCE pelas experiências proporcionadas e estrutura disponibilizada.

À *Université du Québec à Montréal* (UQÀM), todos os amigos e funcionários pelo acolhimento e estrutura disponibilizada durante meu intercambio.

À Capes e CNPq, pelo apoio financeiro essencial para a realização deste estudo.

Ao programa *Emerging Leaders in America Program* (ELAP) pelo apoio financeiro que possibilitou meu período sanduíche.

Por fim, agradeço o apoio dos meus amigos e familiares.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo n 140763/2022-8).

RESUMO

O objetivo foi realizar um estudo geoquímico e geocronológico em perfis lateríticos da porção central do estado de São Paulo; a partir das idades (U-Th)/He; das concentrações de elementos terras raras (ETR), U, Th, razões dos isótopos de Pb; teores C_{total} e valores $\delta^{13}C$. As amostras foram submetidas a diversas técnicas analíticas, fornecendo elementos que subsidiam a interpretação dos processos de formação e evolução da paisagem, bem como o paleoambiente associado. As análises mostraram que os óxi-hidróxidos de Fe cimentam grãos de quartzo. Uma tendência diferenciou as amostras de lateritas ferruginosas endurecidas coletadas em baixa e alta elevação. Amostras de maior elevação, predominantemente hematita, indicam condições ambientais mais estáveis, enquanto as de baixa elevação, compostas por minerais menores e menos organizados, geralmente goethita, refletem ciclos ambientais menos estáveis. A diferenciação foi reforçada pela relação da razão hematita/goethita e a altitude dos pontos de coleta. As concentrações de ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas foram menores em hematitas e maiores em goethitas e amostras em estágio de alteração. O fracionamento entre os ETR leves (ETRL) e pesados (ETRP) indicou predominância de ETRL sobre ETRP em todos os compartimentos estudados, sugerindo uma maior mobilidade e acumulação diferencial dos ETR para os solos, possivelmente associada a processos de intemperismo e alteração química dos materiais sedimentares. A variação nas razões isotópicas de Pb ($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$) foram consistentes com valores da crosta continental superior e reforça uma origem comum entre os materiais analisados. Diferenças nas razões Th/U e U/Pb em lateritas ferruginosas endurecidas indicam idades distintas. A relação inversa de Pb com U e Th em amostras de média-alta altitude, sugere idades mais antigas. Os valores de $\delta^{13}C$ indicam a predominância de vegetação C4, típica de savanas, durante a formação das lateritas ferruginosas endurecidas, refletindo a transição vegetal e condições climáticas do Mioceno tardio. Variações de $\delta^{13}C$ entre solo e lateritas ferruginosas endurecidas refletem influências locais e possíveis transições de ambientes com plantas C3 para C4, além de possíveis impactos por intensificação do uso da terra com agricultura. Os valores $\delta^{13}C$ e C_{total} são condizentes com as condições ambientais de formação das lateritas ferruginosas endurecidas. As idades (U-Th)/He das lateritas ferruginosas endurecidas sugerem três eventos de formação: Mioceno (23-5,3 Ma), Plioceno (5,3-1,6 Ma) e Pleistoceno (<1,6

Ma). A cronologia das superfícies de aplainamento mostrou relação com a altimetria. Na Superfície Rio Claro, relativamente jovem, as idades foram <1 Ma, correspondentes ao Pleistoceno. Na Superfície Urucaia, as idades variaram de 20 ± 2 Ma a <1 Ma, abrangendo o Mioceno e o Pleistoceno. Na Superfície Cuesta, mais elevada, as idades variaram de 18 ± 2 Ma a 3 ± 1 Ma, abarcando o Mioceno e Plioceno. Esses resultados são consistentes com a literatura, que correlaciona a altimetria à idade de formação. No entanto, a complexidade dos eventos tectônicos e climáticos ao longo do tempo acarretou uma sobreposição de idades, refletindo a formação de laterita ferruginosa endurecida em diferentes períodos, evidenciada pelas idades do Mioceno na superfície Urucaia e idades do Plioceno encontradas na superfície de Cuesta.

Palavras-chave: (U-Th)/He; elementos terras raras; razão isotópica de Pb; $\delta^{13}\text{C}$; crosta laterítica.

ABSTRACT

The objective was to carry out a geochemical and geochronological study in lateritic profiles of the central portion of the State of São Paulo; based on (U-Th)/He ages; the concentrations of rare earth elements (REE), U, Th, Pb isotope ratios; C_{total} contents and $\delta^{13}\text{C}$ values. The samples were subjected to several analytical techniques, providing elements that support the interpretation of the processes of formation and evolution of the landscape, as well as the associated paleoenvironment. The analyses showed that the Fe oxyhydroxides cement quartz grains. A trend differentiated the samples of lateritic duricrust collected at low and high elevations. Samples from higher elevations, predominantly hematite, indicate more stable environmental conditions, while those from lower elevations, composed of smaller and less organized minerals, generally goethite, reflect less stable environmental cycles. The differentiation was reinforced by the relationship between the hematite/goethite ratio and the altitude of the sample sites. REE concentrations in lateritic duricrusts were lower in hematites and higher in goethites and samples in the alteration stage. Fractionation between light REE (LREE) and heavy (HREE) indicated a predominance of LREE over HREE in all studied compartments, suggesting greater mobility and differential accumulation of REE in the soils, possibly related to weathering processes and chemical alteration of the sedimentary materials. Variations in Pb isotopic ratios ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) were consistent with values from the upper continental crust and reinforce a common origin of the studied materials. Differences in Th/U and U/Pb ratios in lateritic duricrusts indicate different ages. The inverse relationship of Pb with U and Th in mid- to high-altitude samples suggests older ages. The $\delta^{13}\text{C}$ values indicate the predominance of C4 vegetation, typical of savannas, during the formation of the lateritic duricrusts, reflecting the vegetation transition and climatic conditions of the late Miocene. Variations in $\delta^{13}\text{C}$ between soil and lateritic duricrusts reflect local influences and possible transitions from environments with C3 to C4 vegetation, in addition to possible effects of land use intensification with agriculture. The $\delta^{13}\text{C}$ and C_{total} values are consistent with the environmental conditions of formation of the lateritic duricrusts. The ages (U-Th)/He of the lateritic duricrusts suggest three formation events: Miocene (23-5.3 Ma), Pliocene (5.3-1.6 Ma) and Pleistocene (<1.6 Ma). The chronology of the planation surfaces showed a relationship with the altimetry. On the relatively young Rio Claro Surface, ages were <1 Ma, corresponding to the Pleistocene. On the Urucaia

Surface, ages ranged from 20 ± 2 Ma to <1 Ma, spanning the Miocene and Pleistocene. On the higher Cuesta Surface, ages ranged from 18 ± 2 Ma to 3 ± 1 Ma, spanning the Miocene and Pliocene. These results are consistent with the literature, which correlates altimetry with age of formation. However, the complexity of tectonic and climatic events over time resulted in an overlap of ages, reflecting the formation of lateritic duricrusts in different periods, as evidenced by the Miocene ages on the Urucaia Surface and Pliocene ages found on the Cuesta Surface.

Keywords: (U-Th)/He; rare earth elements; Pb isotope ratio; $\delta^{13}\text{C}$; lateritic duricrust.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do relevo da área de estudo, destacando a superfície de cimeira, correspondente ao nível de aplainamento do topo da cuesta (950-1000 m), bem como as superfícies Interplanáltica Urucaia (690-720 m) e Rio Claro (600-630 m).....	23
Figura 2 – Mapa dos compartimentos de relevo da área de estudo.....	32
Figura 3 – Mapa hipsométrico e perfis de elevação dos compartimentos de coleta das amostras.....	33
Figura 4 – Ponto de coleta P01.....	35
Figura 5 – Ponto de coleta P02.....	36
Figura 6 – Ponto de coleta P03 e P04.....	38
Figura 7 – Ponto de coleta P05.....	39
Figura 8 – Ponto de coleta P06.....	40
Figura 9 – Ponto de coleta P07.....	41
Figura 10 – Ponto de coleta P08.....	42
Figura 11 – Ponto de coleta P09.....	43
Figura 12 – Ponto de coleta P10.....	44
Figura 13 – Ponto de coleta P11.....	45
Figura 14 – Ponto de coleta P12.....	46
Figura 15 – Laboratório de Gases Nobres, HELIX-MC Plus, linha de extração e purificação.....	56
Figura 16 – Exemplo de óxi-hidróxidos de Fe cimentando grãos de quartzo herdados da rocha e composição semiquantitativa por EDS-MEV.....	59
Figura 17 – Caracterização das amostras por MEV.....	61
Figura 18 – Exemplo de laterita ferruginosa endurecida com matriz mista em hematita botrioidal e reniforme e composição semiquantitativa por EDS-MEV.....	62
Figura 19 – Caracterização mineralógica das amostras de laterita ferruginosa endurecida por DRX.....	66
Figura 20 – Diagrama ternário das concentrações de SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ por FRX (%), segundo a classificação de Schellmann (1993).....	68
Figura 21 – Avaliação da potência do laser empregando dois ciclos de 100 s, com 1 e 3,2% da sua capacidade (0,155 e 0,496 mW, respectivamente).....	70
Figura 22 – Espectro Raman das amostras de lateritas ferruginosas endurecidas	72
Figura 23 – Matriz de correlação de Spearman de ETR e minerais abundantes em lateritas ferruginosas endurecidas.....	77
Figura 24 – PCA da composição mineralógica e ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas.....	79
Figura 25 – ETR em lateritas ferruginosas endurecidas, solo e material parental, normalizados pelo condrito e crosta superior (UCC) de Taylor & McLennan (1985) e pelo material parental.....	86
Figura 26 – Razões médias (n = 2 digestões) de ²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb e ²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb para lateritas ferruginosas endurecidas, solos, material parental e valores reportados para a crosta continental superior (UCC).....	96

Figura 27 – Razões médias (n = 2 digestões) de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental.....	97
Figura 28 – Pb, U e Th de lateritas ferruginosas e solos relativos, normalizados pelas respectivas unidades parentais.....	99
Figura 29 – Valores obtidos de $\delta^{13}\text{C}$ em lateritas ferruginosas endurecidas e valores da literatura para C3 (floresta), C4 (gramíneas) e solos ferralíticos tropicais conforme Desjardins et al. (1991).....	109
Figura 30 – Concentração de U (mg kg^{-1}) e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02).....	114
Figura 31 – Elevação (m) e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02).....	115
Figura 32 – Razão Th/U e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02).....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição dos pontos de coleta na área de estudo. Informações dos municípios, latitude, longitude, altitude, material parental e superfície correspondente.....	34
Tabela 2 – Concentração de óxidos em lateritas ferruginosas endurecidas por FRX (% peso).....	63
Tabela 3 – Mineralogia e substituições calculadas a partir do método de DRX/Rietveld (% peso para mineralogia, fração molar para as substituições).....	64
Tabela 4 – Índice de Laterização (IOL) e Índice de Alteração Química (IAQ) em amostras laterítica ferruginosa endurecida.....	67
Tabela 5 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), valores obtidos (média $\pm$ desvio padrão; mg kg^{-1}), valores de referência $\pm$ incerteza (mg kg^{-1}) e recuperação média (%) de ETR em padrões de referência BCR-2, BHVO-2 (USGS) (n = 4 digestões) e Mica-Fe (CRPG) (n = 1 digestão, análise em duplicata de diluição) em amostras digeridas, determinados por ICP-MS.....	74
Tabela 6 – Valores médios e desvio padrão (Média $\pm$ Desvio Padrão, n = 2 digestões - mg kg^{-1}) de ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) e Sc e Σ ETRL em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP- MS.....	81
Tabela 7 – Valores médios e desvio padrão (Média $\pm$ Desvio Padrão, n = 2 digestões - mg kg^{-1}) de ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e Σ ETRP em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.....	83
Tabela 8 – Fracionamento dos ETRL e ETRP (La/Yb) _N ; fracionamento dos ETRL (La/Sm) _N ; fracionamento dos ETRP (Gd/Yb) _N e Anomalias de Ce (Ce/Ce*) e Eu (Eu/Eu*) calculadas a partir das concentrações normalizadas pelo material parental.....	91
Tabela 9 – Valores obtidos (média $\pm$ desvio padrão; mg kg^{-1}), valores de referência $\pm$ incerteza (mg kg^{-1}) e recuperação média (%) de Pb, Th e U em padrões de referência BCR-2, BHV-2 (USGS) (n = 4 digestões) e Mica-Fe (CRPG) (n = 1 digestão, com análise em duplicata de diluição) em amostras digeridas, determinados por ICP-MS.....	92
Tabela 10 – Valores médios e desvio padrão (média $\pm$ desvio padrão - mg kg^{-1} , n = 2 digestões) de Pb, Th, U e razão Th/Pb, U/Pb e Th/U em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.....	101
Tabela 11 – Razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (média $\pm$ desvio padrão, n = 2 digestões) em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.....	103
Tabela 12 – Concentração de C _{total} (%) e valores $\delta^{13}\text{C}$ no material parental, laterita ferruginosa endurecida e solo.....	110
Tabela 13 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), valores médios e desvio padrão (M $\pm$ DP; n = 2) e respectivo desvio padrão relativo (DPR; %) em fragmentos individuais de lateritas ferruginosas endurecidas.....	112
Tabela 14 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), U e Th (mg kg^{-1}) e idade (U-Th)/He (Ma) e respectivos erros, em múltiplos fragmento de laterita ferruginosa endurecida e padrão de referência Durango calculados por diluição isotópica.....	116

Tabela 15 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), U, Th, Sm (mg kg^{-1}), idade (U-Th)/He (Ma) e respectivos erros, em múltiplos fragmento de laterita ferruginosa endurecida e padrão de referência Durango calculados a partir da curva analítica.....	117
Tabela 16 – Idades (U-Th)/He (média $\pm$ erro) de amostras de laterita ferruginosa endurecida, com informações sobre pontos de coleta, altimetria e superfícies associadas. As amostras mais jovens (P01 a P05) foram agrupadas como <1 Ma...	119

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Lateritas e cronologia das lateritas.....	18
1.2 Eventos geológicos do setor de cuesta e Depressão Periférica Paulista.....	20
1.3 O relevo e a ocorrência das lateritas na Cuesta e Depressão Periférica.....	22
2 OBJETIVOS.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 A área de estudo e locais de coleta do material parental, laterita ferruginosa endurecida e solo.....	29
3.2 Coleta das amostras no campo.....	31
3.3 Procedimentos de laboratório.....	47
3.3.1 Caracterização mineralógica e cristalográfica das amostras de laterita ferruginosa endurecida.....	48
3.3.2 Determinação de ETR.....	49
3.3.3 Determinação de U, Th e isótopos de Pb.....	51
3.3.4 Datação (U-Th)/He.....	52
3.3.5 Determinação da concentração de C_{total} e valores $\delta^{13}C$	57
3.3.6 Determinação dos limites de detecção e quantificação.....	58
3.3.7 Análise estatística e interpretação dos resultados.....	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Caracterização.....	59
4.1.1 Caracterização química por FRX e mineralógica por DRX.....	62
4.1.2 Caracterização Mineralógica de Fragmentos por Espectroscopia Raman.....	69
4.2 ETR por ICP-MS.....	72
4.3 U, Th e isótopos de Pb por ICP-MS.....	92
4.4 Avaliação do teor de C_{total} e da natureza do carbono orgânico $\delta^{13}C$ das lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental.....	105

4.5 Idade (U-Th)/He.....	111
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	123
REFERÊNCIAS.....	125

1. INTRODUÇÃO

As composições químicas e isotópicas de minerais de baixa temperatura formados em perfis de intemperismo podem ser utilizadas para reconstituir as condições ambientais passadas no momento da precipitação mineral (MONTEIRO *et al.*, 2018). Os minerais secundários, produzidos por processos de transferência de massa e energia no ambiente próximo da superfície, podem ser preservados no registro geológico por dezenas de milhões de anos (VASCONCELOS *et al.*, 1994a, b; SHUSTER *et al.*, 2005). Além de informações sobre as condições paleoambientais, a história destes minerais supergênicos permitem determinar o tempo e a taxa dos processos que moldaram a superfície terrestre. A recuperação das informações de minerais supergênicos requer a combinação de mineralogia detalhada, geocronologia exata e precisa com investigação de altas escalas de resolução temporal e espacial, além da análise de modelos geológicos e geomorfológicos de evolução da superfície a ser estudada.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) têm sido reportadas como produtos mais comuns do intemperismo de minerais que contêm Fe, estando em evidência em estudos da geocronologia devido à sua abundância e relativa estabilidade em ambiente superficial. Vários estudos procuraram estabelecer a relação genética e cronológica entre as paleossuperfícies e as coberturas lateríticas como forma de interpretar a história da dinâmica das paisagens (TARDY & ROQUIN, 1998, BIGARELLA, 2003). Estudos recentes vêm buscando interpretar e reconstruir a história geológica destas paisagens usando métodos geocronológicos como o $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, (U-Th)/He e datação da caulinita através de técnicas como a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e paleomagnetismo (THÉVENIAUT & FREYSSINET, 2002; PIDGEON *et al.*, 2004; SHUSTER *et al.*, 2005; HEIM *et al.*, 2006; YAPP & SHUSTER 2011, SHUSTER *et al.*, 2012; FARLEY & FLOWERS, 2012; DANIŠÍK *et al.*, 2013; VASCONCELOS *et al.*, 2013; MONTEIRO *et al.*, 2014; REINERS *et al.*, 2014; RIFFEL *et al.*, 2015, 2016; DENG *et al.*, 2017; GARCIA *et al.*, 2017; HOFMANN *et al.*, 2017; ALLARD *et al.*, 2018; MONTEIRO *et al.*, 2018; WELLS *et al.*, 2019; ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; HOFMANN *et al.*, 2020; ANSART *et al.*, 2022; GAUTHERON *et al.*, 2022; HELLER *et al.*, 2022; MONTEIRO *et al.*, 2022; de CAMPOS *et al.*, 2023; Marques *et al.*, 2023; GÜLYÜZ *et al.*, 2024).

Processos geológicos são responsáveis pela geração da crosta continental. Agentes do intemperismo, erosão, transporte e deposição modelam a superfície exposta da crosta. A variação da composição da crosta está relacionada com muitos fatores. Os processos geoquímicos de solubilidade e remoção de elementos e o balanço de proporção de massa das rochas geradoras são os principais fatores que influenciam na distribuição dos elementos na crosta continental (TAYLOR & MCLENNAN, 1985).

Elementos de terras raras (ETR) compreendem um grupo de dezessete elementos químicos da tabela periódica. Este grupo inclui os quinze lantanídeos, junto com Y e Sc, conforme classificados pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). A compreensão da dinâmica de mobilização e distribuição desses elementos terras raras (ETR), contribuem para a interpretação da evolução das paisagens e o entendimento das interações entre as condições climáticas e os processos geológicos através da compreensão dos ciclos geoquímicos nos perfis de intemperismo (NGON *et al.*, 2016; GEBRU *et al.*, 2020; DENYS *et al.*, 2021; HORBE *et al.*, 2021; MILAGRES *et al.*, 2023). O enriquecimento de ETR em lateritas ocorre devido à remoção de elementos móveis das rochas originais, favorecida por climas quentes e úmidos ao longo de extensos períodos geológicos (KYNICKY *et al.*, 2012). As maiores concentrações de ETR estão ligadas a rochas cristalinas do embasamento (BRAUN *et al.*, 1990), sendo o fracionamento desses elementos resultado do intemperismo, e não do processo de deposição sedimentar (RANDIVE *et al.*, 2014).

A análise dos isótopos de Pb tem sido empregada na identificação e caracterização das fontes deste elemento, permitindo estabelecer relação com o material parental e variações em perfis de intemperismo (PENG *et al.*, 2014; KŘÍBEK *et al.*, 2016; HORBE *et al.*, 2021). As assinaturas isotópicas do Pb podem fornecer informações para rastrear a origem desse elemento, permitindo a identificação de suas fontes geradoras (KŘÍBEK *et al.*, 2016; HORBE *et al.*, 2021). O ^{204}Pb não é proveniente de decaimento radioativo, e sua abundância é constante no sistema terrestre. Por sua vez, o aumento da concentração dos isótopos de ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb resulta do decaimento radioativo dos isótopos de ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , respectivamente (BAKER *et al.*, 2004; WEIS *et al.*, 2006). As assinaturas isotópicas são determinadas através da relação entre as concentrações dos isótopos pais e filhos de cada elemento. As concentrações de U, Th, Pb, assim como as razões isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), são

fundamentais para a identificação da origem e entendimento da evolução do material desde sua formação (DESEM *et al.*, 2022).

No contexto das paisagens tropicais, o carbono também desempenha um papel crucial na compreensão das condições paleoclimáticas e dos processos de formação mineral. A análise dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ referentes ao ciclo fotossintético dos diferentes tipos de plantas (C3, C4 e CAM) contribui para a interpretação das condições climáticas predominantes durante a formação dos perfis lateríticos (PESSENDA *et al.*, 1997; SCHIEBER, 2018; FRITZ & YAPP, 2018; GUIMARÃES *et al.*, 2023). Plantas C3 utilizam o ciclo de Calvin para fixar o CO₂ atmosférico. Por sua vez, plantas C4 (gramíneas), mais especializadas a climas quentes, utilizam um intermediário C4 para a fixação do CO₂ no ciclo conhecido como *Hatch-Slack*. Plantas do tipo CAM (do inglês, *Crassulacean acid metabolism*) possuem adaptações fisiológicas e anatômicas para climas áridos. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em plantas C3 variam de -24 a -32‰, em plantas C4 variam de -11 a -15‰ e plantas CAM, de -15 a -24‰ (SCHIEBER, 2018). A técnica baseada nos isótopos de carbono é amplamente utilizada por ser adequada em reconstituição paleoambiental que, por serem estáveis, a razão isotópica que não varia com o tempo (MARTINELLI *et al.*, 2009). Essa metodologia possibilita interpretar a origem da matéria orgânica preservada no solo (ou laterita ferruginosa endurecida, no caso desse estudo), discriminando plantas de ciclos fotossintéticos C3, C4 e CAM nas comunidades vegetais pretéritas (ORTIZ *et al.*, 2004).

A Depressão Periférica Paulista apresenta uma sequência de superfícies escalonadas que representam estágios distintos de evolução da paisagem (KING, 1956; ALMEIDA, 1964; PENTEADO, 1976). Sua interface com a cuesta basáltica exibe um relevo complexo e diversificado, influenciado pela interação entre os derrames basálticos, arenitos Botucatu e as formações Itaqueri e Marília. Nessa região, siltitos, folhelhos e arenitos variam em composição, muitas vezes apresentando endurecimento devido à presença de óxidos e hidróxidos de ferro ou sílica, resultando em uma paisagem marcada por relevos residuais e couraças ferruginosas (ALMEIDA *et al.*, 1981). A influência dos intensos ciclos de secas e chuvas no Quaternário desencadeou processos de lixiviação, contribuindo para a formação e preservação das crostas lateríticas, cruciais na manutenção desses relevos (RANZANI *et al.*, 1972). A busca pela compreensão da dinâmica das paisagens tem sido foco de vários estudos, que visam estabelecer a relação genética e cronológica entre as paleossuperfícies e as coberturas lateríticas (TARDY &

ROQUIN, 1998, BIGARELLA, 2003; VALADÃO, 2009). Neste contexto, o estudo das idades, caracterização e análise geoquímica, e a investigação das implicações paleoclimáticas são essenciais para interpretar a evolução de paisagens tropicais, moldadas por processos geológicos, variações climáticas e as interações complexas de intemperismo ao longo do tempo.

1.1 Lateritas e cronologia das lateritas

O estudo das lateritas e as correlações que explicam a idade e a evolução das paisagens ofereceram importantes resultados quando aplicado nas regiões tropicais úmidas, particularmente nos territórios brasileiro, africano e na Guiana (NAHON, 1976; GRANDIN & THIRY, 1983; TARDY & ROQUIN, 1992; CHARDON *et al.*, 2006 THÉVENIAUT & FREYSSENET, 2002). No Brasil, as lateritas ferruginosas ocupam as maiores extensões das paisagens do Cerrado e Amazônia (SOMBROEK & CAMARGO, 1983; TARDY *et al.*, 1988a). Desde o Neógeno, as condições de clima quente e úmido induziram a formação de crostas lateríticas endurecidas em áreas cratônicas estáveis, embora, sob muitos aspectos, sua gênese e evolução foram objeto de controvérsia, em particular a origem *in situ* ou alóctone dos materiais endurecidos em crostas contínuas ou na forma de “linhas de pedra” composto por fragmentos, concreções ou nódulos ferruginosos compondo os perfis lateríticos (BRAUCHER *et al.*, 1998). De forma geral, as lateritas ferruginosas são encontradas nas posições altas dos relevos aplainados, associadas com Latossolos (Oxisols) e apresentando diferentes níveis de preservação (HORBE & COSTA, 2005, ROSOLEN *et al.*, 2017).

A utilização das técnicas de datação absoluta por isótopos radiogênicos para determinar a idade de precipitação de minerais secundários (geocronologia do intemperismo) tem permitido a investigação das taxas e dos mecanismos de propagação da frente de intemperismo (VASCONCELOS, 1999). Trabalhos publicados por Carmo e Vasconcelos (2004) e Spier *et al.* (2006) têm apontado idades superiores a 60 Ma para perfis do Quadrilátero Ferrífero (QF). Monteiro *et al.* (2018) utilizando a datação por (U-Th)/He e isótopos cosmogênicos (^3He) em óxidos de ferro no QF, registraram idades de precipitação mineral em torno de 55 Ma e idades de exposição superiores a 5 Ma, mostrando que perfis lateríticos que cobrem paisagens do QF possuem uma longa história de exposição à superfície, associadas as

remanescentes de antigas paleosuperfícies erosivas. O método geocronológico mais utilizado para os estudos do intemperismo é baseado na técnica de datação $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ em óxidos de Mn portadores de K (VASCONCELOS *et al.*, 2008). No entanto, a utilização de um método baseado em óxidos de Mn é inviabilizada em caso de escassez destes minerais no perfil laterítico. A hematita e a goethita tem sido reportada como produto mais comum do intemperismo de minerais que contêm Fe, estando em evidência em estudos da termocronologia, devido à sua abundância e relativa estabilidade no ambiente superficial (SHUSTER *et al.*, 2005).

Neste trabalho, laterita ferruginosa é definida como “materiais endurecidos constituintes dos solos, desenvolvidos nos horizontes superficiais ou profundos dos perfis de alteração do meio intertropical atual ou dos paleoambientes tropicais antigos. São constituídas por caulinita, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e quartzo residual” (TARDY, 1992). Na área de estudo, as acumulações ferruginosas apresentam-se endurecidas e descontínuas sob a forma de fragmentos de crosta e/ou nódulos e concreções (de acordo com o padrão de ocorrência apresentado por BOCQUIER *et al.*, 1984). As lateritas ferruginosas endurecidas são produtos de intensa alteração meteórica constituídas por uma associação mineral representada por goethita, hematita, gibbsita, caulinita e quartzo residual apresentando lixiviação de Ca, K, Na e Mg. O endurecimento (encouraçamento) é típico de climas tropicais com estações contrastadas em solos desenvolvidos a partir de rochas silicosas, aluminosas ou ferríferas (TARDY, 1992).

Em sua origem, os horizontes lateríticos endurecidos podem ser autóctones compondo um horizonte pedológico que em certa medida reflete uma litodependência em relação a composição química e mineralógica (minerais resistentes e elementos traços) ou alóctones resultante do transporte lateral de ferro e dos elementos que o acompanham ou transporte mecânico (TARDY, 1992). Segundo o autor, a litodependência é maior e mais evidente quando a couraça é pouco evoluída.

Seguindo essa concepção, Costa (1991) propõe o conceito de laterito maduro e imaturo para os materiais ferruginosos presentes em regiões amazônicas. Os lateritos maduros exibem feições policíclicas e ocupam menor extensão geográfica, restritos a regiões específicas dos relevos mais elevado sob a forma de platôs ou morros. Exibem cor marrom-avermelhada, sob a forma de rocha dura e densa, presente no topo dos perfis, formado por agregados de nódulos, concreções e esferólitos vermelhos de oxi-hidróxidos de ferro ligados por córtex microcristalino.

Quando em vias de intemperismo, são recobertos por latossolos areno-argilosos autóctones ou alóctones. Os lateritos imaturos correspondem a plintitos (horizonte argiloso mosqueado) e petroplintitos (horizonte ferruginoso concrecionário). Estão distribuídos por toda região Amazônica e formam o relevo jovem, de baixo grau de evolução caracterizado pela presença de um horizonte concrecionário ferruginoso na porção superior do perfil, de cor marrom-avermelhada, constituído por nódulos e concreções de oxi-hidróxidos de ferro em matriz argilosa a terrosa. O retrabalhamento desses materiais pelo intemperismo químico e físico e a formação de um novo horizonte composto por relíquias das formações pretéritas ocorreram no Mioceno e Pleistoceno (COSTA, 1991). Geralmente os fatores impulsionadores pelas mudanças da estrutura e posicionamento no relevo são as alterações do nível de base e do entalhamento da drenagem que estão associadas às condições climáticas ou tectônicas. Segundo Tardy & Roquin (1992), a história paleoclimática é o fator de maior relevância para a formação e destruição dos perfis e das paisagens lateríticas e o desencadeamento desses eventos torna complexo decifrar a distribuição e a cronologia da formação das lateritas ferruginosas.

1.2 Eventos geológicos do setor de cuesta e Depressão Periférica Paulista

Dois compartimentos geológicos-geomorfológicos caracterizam a área de estudo (seguindo a classificação de Almeida, 1964): o setor da Cuesta arenito-basáltica e a Depressão Periférica. O setor de cuesta (relevo cuestiforme no sentido E-W) é caracterizado como um relevo escarpado no limite com a Depressão Periférica, e constitui a superfície de cimeira. O "front" das escarpas arenito-basálticas (arenitos da Formação Botucatu e eruptivas básicas da Formação Serra Geral) se desdobram regionalmente em níveis escalonados entre 850 e 1000 m (PENTEADO, 1976). Sua origem está ligada às sucessivas reativações que geraram uma escarpa de falha posteriormente retrabalhada pela erosão pós-cretácea (AB'SABER, 1969).

No setor que corresponde a Depressão Periférica, uma faixa sedimentar paleozoica, deprimida pela atuação de processos erosivos, delimita a borda oriental da cuesta. Sua origem está associada a instalação da rede de drenagem e escavação dos sedimentos paleozoicos e mesozoicos seguidas às movimentações no Planalto Atlântico durante o Paleógeno, à erosão diferencial das camadas arenito-basálticas,

à instalação da rede de drenagem fortemente encaixadas nas litoestruturas com forte capacidade erosiva e à atuação dos processos morfodinâmicos dos mais variados contextos paleoclimáticos (ALMEIDA, 1964; FULFARO & BARCELOS, 1989). Segundo Almeida (1949), desde o fim do Cretáceo se prolongando até o Eoceno (53 a 36,5 Ma), grandes movimentos verticais fraturaram e soergueram esta superfície. A linha de cuesta a oeste e a elevação do Planalto Cristalino a leste associado com a grande escarpa de linha de falha da Serra do Mar, abriu-se a grande depressão periférica com sedimentos paleozoicos.

Na Depressão Periférica, a Zona do Médio Tietê tem cerca de 15.200 km² e possui relevo suavizado, com desníveis da ordem de 200 a 300 metros (PENTEADO, 1976). Nesta Zona, o topo aplainado das colinas e morrotes está subnívelado no intervalo de 600-700 m e compõe divisores de vales largos com planícies aluviais pouco expressivas (PENTEADO, 1976). O nivelamento ocorreu em todas as diferentes litologias e dos mergulhos regionais de direção geral noroeste, indicando que toda a região esteve sujeita, em determinada época geológica, aos processos de aplainamento generalizado que arrasaram o seu relevo, constituindo verdadeira superfície de erosão. O estabelecimento da drenagem exorréica que deu início à escavação da bacia (Tietê e Piracicaba, por exemplo) em clima úmido foi guiada pela reativação das linhas tectônicas (possivelmente ao final do Cretáceo) e perturbações tectônicas devido aos falhamentos provocados pelas intrusões de diques e *sills* de diabásio (PENTEADO, 1976) e ocorreu somente após o Paleógeno-Neógeno (65 Ma a 1.6 Ma) gerando fases de entalhe e de aplainamento sucessivas. Ab'Saber (1969) atribui a este compartimento a presença de superfícies poligênicas desenvolvidos entre o Neoplioceno (5,3 Ma) e Eopleistoceno (1,6 Ma) e denominou essa superfície nivelada de "Superfície interplanálticas desdobradas e marcadamente poligênicas". A presença de cascalheiras nos planos das várzeas indica fases sucessivas de aplainamento lateral e entalhe oriundas de alterações climáticas e lento tectonismo positivo pós subnívelamento interplanáltico, entre o Pleistoceno e o Holoceno (>1,6 Ma).

A atividade tectônica com reativação de antigas falhas contrárias aos canais de drenagem favoreceu o seccionamento da Depressão Periférica, gerando condições para a deposição do material aluvial e coluvial vindo de montante (PENTEADO, 1976). Durante o Mioceno, a reativação tectônica regional de baixa magnitude resultou no soerguimento do domo de Pitanga levando ao alinhamento das maiores drenagens

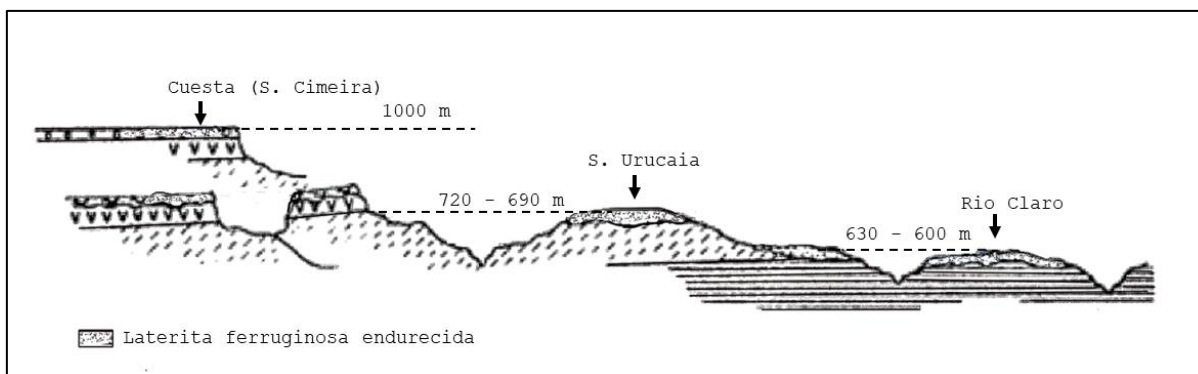
como as do Rio Tietê (direção NW-SE) e do Rio Corumbataí e seus tributários Passa Cinco e Cabeça, que drenam na direção NW-SE (BJÖRNBERG & LANDIM, 1966, GODOY *et al.*, 2006). Devido o arranjo ocasionado pelo Domo de Pitanga, as unidades estratigráficas presentes na porção superior do curso do Corumbataí (Formações Botucatu, Piramboia e Corumbataí) e na porção inferior (Formação Corumbataí) exibem idades mais recentes em comparação com aquelas encontradas na porção média (Grupo Itararé e Formação Tatuí) (PERINOTTO e LINO, 2007).

1.3 O relevo e a ocorrência das lateritas na Cuesta e Depressão Periférica.

Paleossuperfície e feições de aplanamento resultam de processos erosivos e/ou deformações tectônicas em escala regional e são componentes importantes para estudar a evolução das paisagens (WIDDOWSON, 1997). A posição relativa das paleossuperfícies na paisagem é controlada pelo nível de base devido às alterações climáticas de longo prazo ou aos movimentos epirogênicos (CHARDON *et al.*, 2006). Particularmente nas paisagens tropicais, processos de lateritização mais ou menos intensos são geneticamente influenciados e associados a estas superfícies e, uma vez formadas, contribuem para dar sustentação para os relevos residuais (MILLOT, 1970).

A Zona do Médio Tietê (Almeida, 1964) é caracterizada como um setor interplanáltico profundamente erodido, quando comparado com outros setores, com estruturas mais resistentes que se salientam na paisagem (recebe nomes locais como Serra Itaqueri, Serra São Pedro, Serra de Itirapina e Serra de Santana) e, sendo um compartimento interplanáltico bem definido morfologicamente é composto pelas superfícies Urucaia e Rio Claro, drenado pela bacia do rio Corumbataí (PENTEADO, 1976) (Figura 1).

Figura 1 – Representação do relevo da área de estudo, destacando a superfície de cimeira, correspondente ao nível de aplainamento do topo da cuesta (950-1000 m), bem como as superfícies Interplanáltica Urucaia (690-720 m) e Rio Claro (600-630 m). As setas indicam a presença de crostas ferruginosas nos respectivos compartimentos.



Fonte: Adaptado de Penteado (1976)

Na Bacia do Rio Corumbataí há uma sequência de 3 superfícies escalonadas que representam etapas de evolução da paisagem:

(1) superfície mais antiga de cimeira (950-1000 m) que corresponde ao nível aplainado do topo da cuesta arenito-basáltica com crosta ferruginosa (Sul-Americana de KING, 1956). O seu nível de aplainamento se deve ao seu período de formação, superior a 50 Ma (Neocretáceo ao Mioceno). Em diversas porções, é recoberto por uma espessa camada de regolito e crostas lateríticas maduras (KING, 1956; VALADÃO, 2009). No Brasil, a superfície sul-americana foi elaborada a partir da individualização da Placa Sul-Americana, notadamente após o encerramento da sedimentação mesozoica na Bacia do Paraná (VALADÃO, 2009).

(2) superfície intermediária, nível Serra de Santana (850-1000 m), entre a cuesta e os níveis interplanálticos Urucaia e Rio Claro, caracterizada pelos arenitos (Pirambaia) com crosta ferruginosa (Sul-Americana II de Penteado 1976). Os sedimentos mais característicos do topo dessa formação são os siltitos variegados, predominantemente rosa e arroxeados. Paleopavimento detrítico de quartzo e canga acompanham as vertentes (abaixo dos horizontes do solo). A presença de cobertura de detritos rudáceos fazem supor terem sido modelados em um evento de oscilação climática seca, por processos de pedimentação. Datado do Pleistoceno Médio (Pleistoceno de 1,6 a 0,01 Ma) trata-se de um verdadeiro planalto que se estende cerca de 15 km de leste a oeste até as proximidades de Itirapina.

(3) superfície de idade mais recente de colinas com encostas convexas, topos planos caracterizada pelos argilitos-siltitos da Formação Corumbataí sobreposta por arenitos inconsolidados da Formação Rio Claro recobertas com Latossolos e Argissolos, possivelmente pertencentes a Superfície Velhas - Oligoceno-

Mioceno, e representa um nível intermediário entre a superfície sul-americana e as atuais planícies fluviais (Quaternário) incisadas por bacia hidrográfica (KING, 1956).

De acordo com Penteado (1976) os níveis interplanálticos são de idade neogênica e são divididos em:

(i) Superfície Urucaia (690 a 720 m) ou Neogênica I: mostra desmantelamento e fragmentos de crostas ferruginosas e correspondência com os patamares (também com canga) da Superfície da Serra de Santana. Exibe blocos de canga retrabalhados de depósitos pretéritos provenientes das escarpas mais elevadas e tênues crostas de arenito limonitizado capeando os altos planos (PENTEADO 1976, p.64). Corresponde à Superfície Velhas de King (1956) embora Penteado (1976) a tenha inserido igualmente como Superfície Sul Americana (PENTEADO 1976, p.64). A superfície de Urucaia é a mais antiga das superfícies interplanálticas regionais e por ser fruto de uma grande fase de pediplanação, é generalizada em toda a Depressão Periférica.

(ii) Superfície Rio Claro (600 a 630 m) ou Neogênica II: representada por interflúvios tabuliformes capeados com sedimentos arenosos nas bacias dos rios Corumbataí-Cabeça, Cabeça-Passa Cinco, Corumbataí-Ribeirão Claro e dos pequenos afluentes desses rios. Essas feições apresentam-se sobrepostas por arenitos inconsolidados da Formação Rio Claro em depósitos de areia modernos e tênues crostas de arenito limonitizado. Foram estimuladas pelo encaixamento da calha dos rios e por epirogênese positiva de caráter generalizado resultantes da reativação de antigas linhas de falhas. A nivelação dos topos correspondendo a superfície Rio Claro foi produzida nas oscilações climáticas do Quaternário (Pleistoceno-Holoceno $\geq 1,6$ Ma). Representa um nível intermediário entre a Superfície Sul Americana I e as atuais planícies fluviais (Quaternário), que foram incisadas por bacias hidrográficas (KING, 1956) podendo ser correlacionada com a Superfície Sul Americana II de Valadão (2009).

De acordo com a classificação de King (1956), a mais jovem, Superfície Velha (Oligoceno-Mioceno), atua como um nível intermediário entre a Superfície Sul-Americana e as atuais planícies fluviais (Quaternário), que foram incisadas por bacias hidrográficas e exibem uma rede de drenagem mais densa que a Superfície Sul-americana (KING, 1956).

Em razão da dificuldade de estabelecer uma classificação usando denominações idênticas aos autores mencionados com risco de imprecisão, neste trabalho foi considerada a seguinte correspondência: (1) Superfície I correspondendo

a superfície de cimeira/Cuesta; (2) Superfície II correspondendo a Urucaia e (3) Superfície III correspondendo a Superfície Rio Claro.

O estabelecimento dessas superfícies é importante para associar com a presença de lateritas ferruginosas endurecidas preservadas ou não ou sem registro evidente como é o caso observado na Bacia do Corumbataí, onde lateritas ferruginosas endurecidas não foram encontradas na Superfície Rio Claro. Segundo Pedro & Volkoff (1984) e Volkoff (1985), na Superfície Velhas, o ferricrete está ausente e nas colinas onduladas e convexas desenvolvem-se Ferralsols caulíníticos cujas propriedades intrínsecas estão bem correlacionadas com a litologia e o clima atual, e os solos têm uma maior suscetibilidade à degradação seja por erosão hídrica ou por transformação geoquímica. Na área de estudo, a laterita ferruginosa endurecida encontra-se desmantelada e foi encontrado apenas no nível topográfico mais alto de 650-1200 m.

Os processos biogeoquímicos de longa duração combinados com certa estabilidade tectônica ou a ação de processos erosivos que desestruturam estes materiais são fundamentais para a formação e permanência das crostas lateríticas ferruginosas e aluminosas nas camadas superficiais do solo e protegendo as superfícies de aplanamento (NAHON, 1986). Estima-se que o tempo necessário para formação das crostas lateríticas presentes nos platôs >300 m (por exemplo em Carajás (PA), Paragominas-Capim (PA), Gurupi (PA-MA)) foi de 10 a 30 Ma e que elas tenham se formado no Cretáceo Superior, entre 70-65 Ma (COSTA, 1991). Em contrapartida, a taxa de erosão na província de Carajás foi relativamente muito mais baixa, entre 0,13-0,46 m Ma (SHUSTER *et al.*, 2012). Outro nível de lateritização mais jovem (horizontes mosqueados e concrecionários), formado no Pleistoceno (1,6 Ma), está presente em quase toda a região amazônica, exceto nas áreas com cobertura sedimentar pleistocênica tardia a holocênica, ocupando relevo quase plano e ondulado, dissecado pelo rebaixamento do nível de base que se seguiu ao movimento tectônico ascendente (COSTA, 1991). Atualmente estas crostas estão se desmantelando como resposta do clima mais úmido que domina a região (NAHON, 2003).

Fácies de desmantelamento formando níveis pisolíticos, concrecionários e blocos mais resistentes caracterizam os remanescentes da crosta indicando condições climáticas mais úmidas do que os climas quentes com fortes contrastes sazonais necessários para a concentração hematítica na forma de crosta (TARDY &

ROQUIN, 2000). Elevação epirogênica e mudanças paleoclimáticas têm papel relevante na evolução das superfícies de aplanamento por regular a taxa de erosão e o nível de base (CHARDON *et al.*, 2006).

As superfícies de aplanamento no interior do Brasil são interpretadas como sendo o resultado de ciclos erosivos que truncam diferentes litoestruturas acompanhado de movimentos epirogenéticos que hoje encontram-se revestidas por mantos de alteração profundos, geoquimicamente evoluídos e com presença ou não encrostamentos lateríticos (VALADÃO, 2009). Na escala continental, a presença de crostas ferruginosas lateríticas estão geralmente associadas com a superfície Sul-Americana (KING, 1956) amplamente distribuída no interior do continente e elaborada entre o Cretáceo e o Neógeno, após o evento de separação do supercontinente gondwânico. A elaboração desta superfície ocorreu em um longo período com ambiente árido seguido por condições climáticas úmidas que aprofundaram o manto de intemperismo, a segregação de ferro e a formação de crosta em subsuperfície (SUGUIO & BIGARELLA, 1979). Superfícies cronologicamente mais novas com altimetrias mais baixa - Ciclo Velhas do Pleistoceno e Paraguassu do Quaternário, que correspondem às áreas de dissecação mais recente - apresentam igualmente topos aplanados e nivelados com encostas convexizadas.

2 OBJETIVOS

Ampliar o entendimento acerca da formação e evolução de lateritas ferruginosas endurecidas e materiais correlacionáveis aos perfis lateríticos das Formações Irati, Corumbataí, Piramboia, Botucatu e Serra Geral, para determinar a cronologia das superfícies geomorfológicas na Zona do Médio Tietê (Depressão Periférica) e Cuesta.

Os objetivos específicos foram (1) aplicar o método de datação (U-Th)/He em minerais secundários de hematita e goethita para a determinar as idades das lateritas ferruginosas endurecidas; (2) determinar a concentração dos elementos terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), U, Th, Pb e isótopos de Pb, visando compreender a dinâmica de mobilização e suas distribuições na evolução da paisagem, durante a formação e intemperismo das lateritas ferruginosas endurecidas e (3) determinar o $C_{total}\%$ e valores $\delta^{13}C$ buscando relacionar as condições paleoclimáticas e paleovegetação no ambiente de formação das lateritas ferruginosas endurecidas.

Considerando o extenso conjunto de informações obtidas a partir de pesquisas realizadas na área de estudo, associados a utilização de técnicas de datação (U-Th)/He em óxidos e hidróxidos de Fe (hematita e goethita), a determinação de ETR, U, Th, e isótopos de Pb, $C_{total}\%$ e valores $\delta^{13}C$ empregadas no presente estudo, busca-se aprofundar a compreensão do processo evolutivo dessas superfícies, correlacionando-as com os episódios de formação e/ou desfragmentação das principais paleosuperfícies associadas a episódios denudacionais ocorridos durante o Cenozoico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 A área de estudo e locais de coleta do material parental, laterita ferruginosa endurecida e solo

Cuesta e Depressão Periférica

Geologicamente a cuesta é representada por basaltos eocretáceos da Formação Serra Geral e arenitos eólicos eocretáceos da Formação Botucatu. Na borda deste planalto, encontram-se siltitos, folhelhos e arenitos finos a grossos, eventualmente encouraçados por óxidos e hidróxidos de ferro ou sílica, todos atribuídos às Formações Itaqueri e Marília, que estão sobrejacentes aos derrames basálticos e aos arenitos Botucatu (ALMEIDA *et al.*, 1981). A frente da escarpa, colinas amplas e alongadas são formadas em sedimentos finos e conglomeráticos da Formação Piramboia do Triássico e depósitos arenosos sem estrutura neoceno-zóicos que cobrem o topo. Coberta originalmente pelo Cerrado que dominava as áreas sedimentares paleozoicas-mesozoicas que geram solos ácidos e pobres em base e solos provenientes da alteração de basaltos empobrecidos pela intensa lixiviação (RADAMBRASIL, 1983). Sua origem está relacionada aos intensos e longos períodos secos e chuvosos no Quaternário que produziram, e produzem até os dias atuais, intensa lixiviação dos solos. A savana arbórea aberta ocorre principalmente nos topos arenosos e lixiviados da Bacia do Paraná. Os solos predominantes são Areia Quartzosa (Neossolo Quartzarênico) originados principalmente da Formação Botucatu, solos aluviais nas áreas de deposição fluvial recente (Neossolo Flúvico).

A Depressão do Médio Tietê é uma área rebaixada entre a unidade de cuesta e o os relevos dobrados cristalinos, apresentando relevos planos, interflúvios amplos, vertentes convexizadas, e nivelados em superfícies de aplanamento provocados por eventos paleoclimáticos, entre 550-700 m de altitude, e vales aprofundados entre 20-40 m e excepcionalmente chegando a 50-60m. É um compartimento desenvolvido sobre litologias permocarboníferas (Grupo Itararé), paleozoicas da bacia do Paraná (Formação Serra Geral e Formação Irati), sills e diques de diabásio mesozoicos. As estruturas paleozoicas exibem relevos monoclinais caracterizando uma sequência de patamares como seções morfoestruturais (ALMEIDA, 1956). Presença de linhas de pedras com pisólitos <2 cm de diâmetro recobertos por colúvios finos classificados

como Latossolos Vermelho-Amarelo (RADAMBRASIL, 1983). São comuns coberturas coluviais depositadas sobre rochas que ficam expostas em patamares formados por recuo de encosta ou encaixamento da rede de drenagem. A Bacia do Rio Claro, inserida na Depressão do Tietê-Mogi Guaçu foi preenchida por sedimentos cenozóicos em clima semi-árido do Neoceno (BJÖRNBERG & LANDIM, 1966). Falhamentos seccionaram terrenos pré-cambrianos, paleozoicos e mesozoicos e direcionaram as drenagens. Condições tectonoestruturais ligadas à evolução da bacia do Paraná e desníveis provocados por falhamentos e movimentos epirogenéticos positivos favoreceram a erosão e criaram escarpas incipientes (PENTEADO, 1976).

A unidade de cuesta arenito-basálticas é caracterizada como Patamares Cuestiformes (orientação WNW-ESE e W-E) que pela sua estrutura faz parte do Planalto Basáltico e sua evolução ligada à Depressão Periférica por serem produzidas por processos de circundesnudação da parte oriental da Bacia do Paraná, de altimetria entre 700-1100 m (CHRISTOFOLETTI & QUEIROZ NETO, 1961). Camadas de rochas sedimentares eocretáceas da Formação Botucatu e derrames basálticos eocretáceos (Formação Serra Geral) suporta esta unidade. Na Serra de São Pedro, em posição de cimeira estão presentes também os arenitos e o conglomerado basal do Grupo Bauru (Cretáceo), além do afloramento da Formação Botucatu e afloramentos de basaltos. Resultado do processo de pediplanação, seu relevo é plano ou suave, com interflúvios tabulares e amplos ou convexizados. Observam-se ainda vales pouco profundos com trechos encaixados condicionados pela estrutura da rocha. Couraças ferruginosas autóctones com fragmentos de arenito, com presença variável de quartzo são encontradas, sendo portanto mais ou menos conglomeráticas e estão associadas com Latossolos. Relevos residuais são mantidos por couraças ferruginosas e de rochas em grandes extensões de colúvios arenosos. Blocos com altimetria distinta indicam influência tectônica (NORTHFLEET & NEVES, 1968). Os planaltos que compõem esta unidade mostram vestígios da mais antiga superfície de erosão/pediplanação pós-cretácica com um horizonte de concreções ferruginosas no horizonte B correlativa ao aplanamento (RANZANI *et al.*, 1972). Este evento tem correlação com a pediplanação que moldou os chapadões do Triângulo Mineiro e truncou litologias mesozoicas durante o Terciário inferior (MAMEDE *et al.*, 1984). A origem da Depressão Periférica é posterior a este evento de pediplanação denominado de Superfície Sul-Americana (KING, 1956) e Superfície Japi (ALMEIDA,

1964) que geraram relevos vastamente cobertos por coberturas detrítico-lateríticas (SOARES & LANDIM, 1973, RADAMBRASIL, 1983).

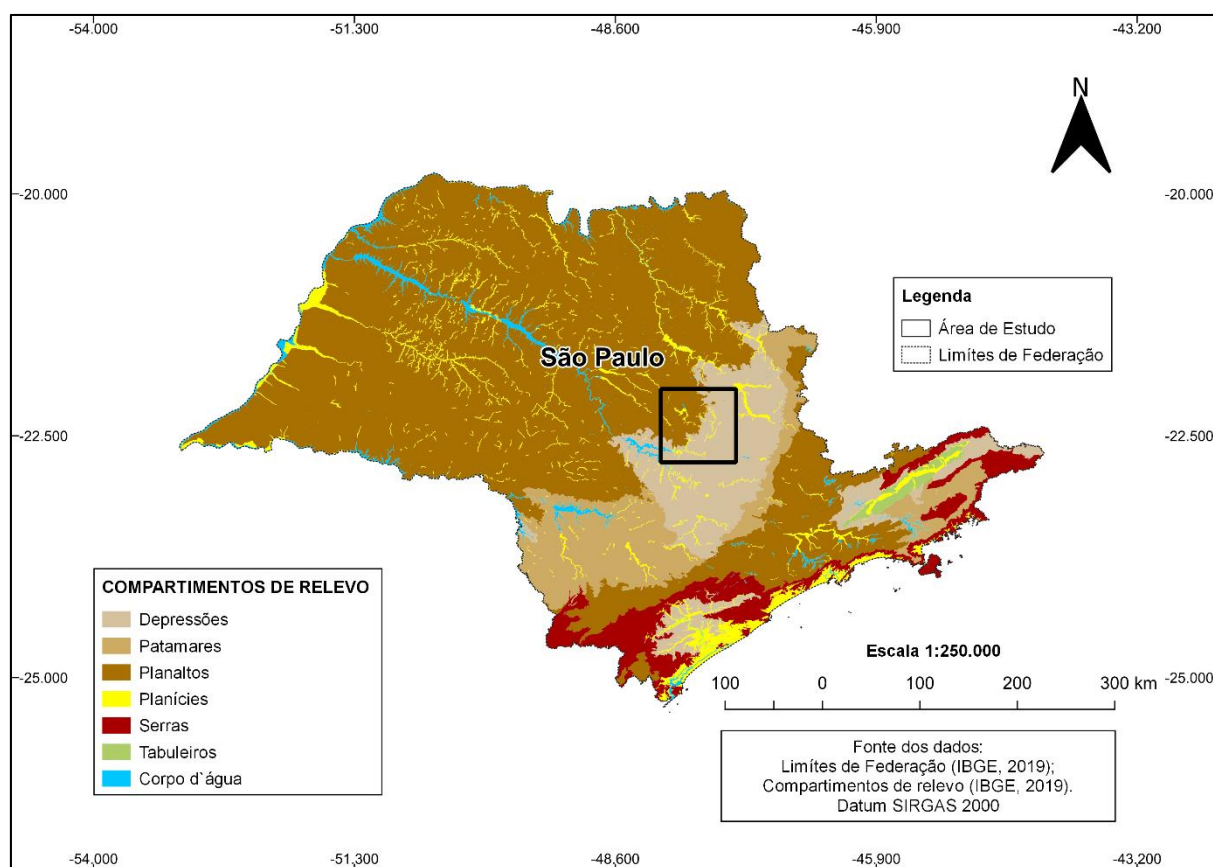
De acordo com Almeida (1964) os setores de cuesta e da depressão periférica paulista, esculpida quase que totalmente em sedimentos do Paleozoico e Mesozoico da Bacia do Paraná, são marcados por um escalonamento de níveis topográficos com topografia e diferentes formas de relevo. Estas superfícies erosivas são usadas para interpretar a cronologia relativa dos compartimentos de relevo continental onde as idades mais velhas são conservadas nas maiores altitudes e as mais jovens nas altitudes progressivamente mais baixas (BIGARELLA, 2003, VALADÃO, 2009).

Observações de campo indicaram que a presença de crostas ou concreções ferruginosas são encontradas apenas nos níveis topográficos mais elevados, acima de 650 m sobre litologias distintas. A área de estudo está localizada na Depressão Periférica Paulista na Zona do Médio Tietê e da Cuesta Basáltica. Esse compartimento geológico-geomorfológico é formado majoritariamente por rochas sedimentares das Formações Rio Claro, Itaqueri, Botucatu, Piramboia, Corumbataí, Serra Alta, Teresina, Irati, Tatuí e Itararé e intrusivas básicas da Formação Serra Geral, com altitudes que variam de 450 (leitos dos rios Piracicaba e Tietê) a 790 m (nas proximidades com o Planalto Atlântico) ao longo de sua extensão. No topo das Serras, altitudes de 1060 m podem ser encontradas (GODOY, 2006).

3.2 Coleta das amostras no campo

Primeiramente foi realizado um estudo preliminar para conhecimento da área e definição dos pontos de coletas necessários para o estudo da região, tendo em vista os objetivos deste projeto. Amostras que compõe diferentes posições no relevo foram coletadas, com o propósito de detalhar as lateritas ferruginosas de diferentes gerações e altitudes, que vão desde áreas desmanteladas, inseridas na Depressão, a regiões mais conservadas, em Planalto (Figura 2).

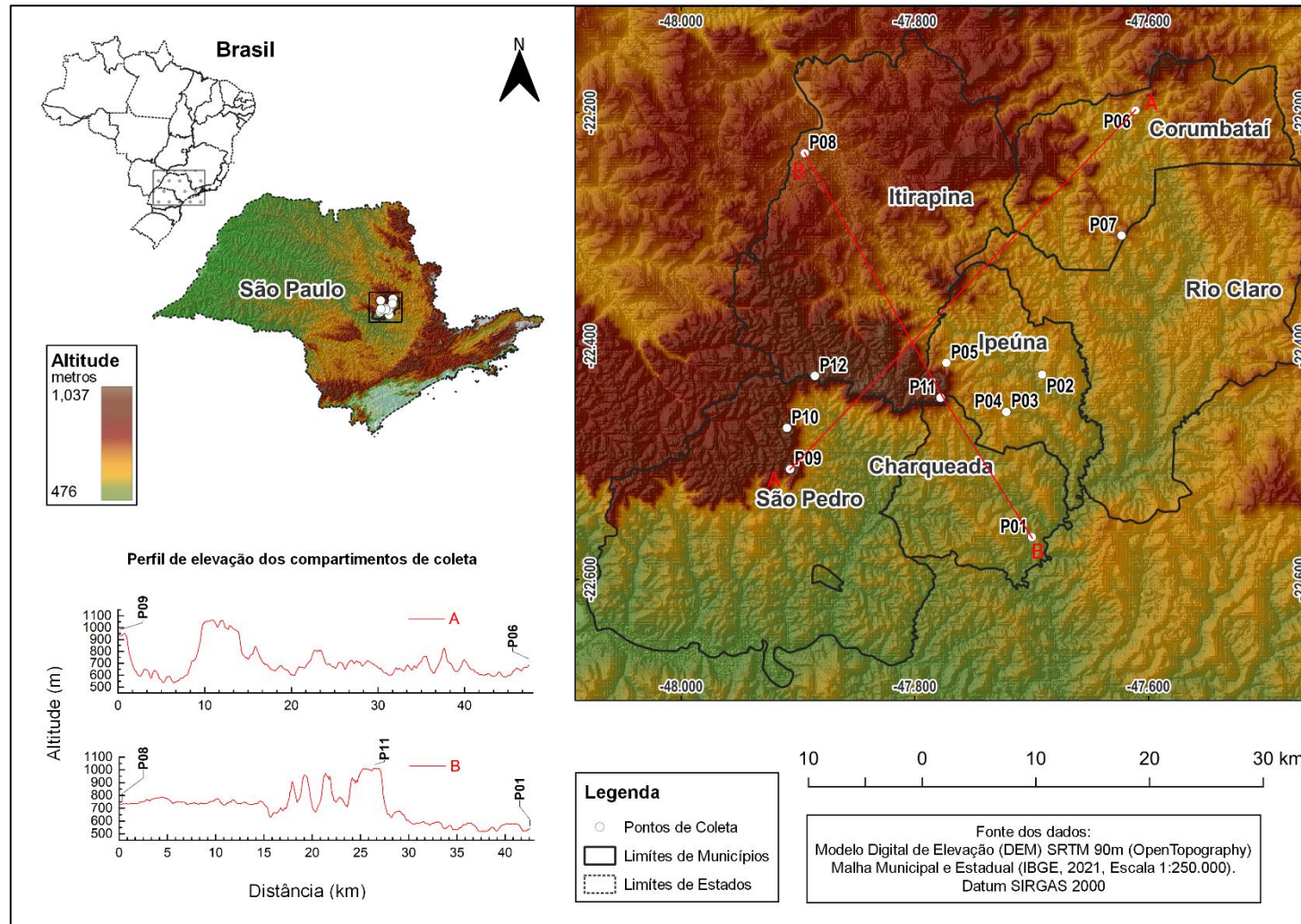
Figura 2 – Mapa dos compartimentos de relevo da área de estudo. O quadrado destaca os compartimentos dos pontos de coleta, abrangendo tanto o Planalto quanto a Depressão Periférica Paulista.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Como representado na Figura 3, detalhado na Tabela 1, doze pontos de coleta foram estabelecidos (P01-P12). Amostras de laterita ferruginosa endurecida foram coletadas em encostas de relevo da Depressão Periférica (CP01-P07) e em encostas do reverso da Cuesta (CP08-CP12). Com exceção da amostra do P08, coletada com o uso de um trado a uma profundidade de 200-300 cm, todas as demais amostras estavam expostas no perfil, sugerindo tratar-se de formação *in situ*, localizadas em quebra de vertente e topo. Ainda, foram coletadas amostras de solo (SP01-SP12), relativas as lateritas ferruginosas endurecidas (nos mesmos pontos de coleta) e das Unidades Litoestratigráficas das Formações Serra Geral (FmSER), Botucatu (FmBOT), Piramboia (FmPIR), Corumbataí (FmCOR) e Irati (FmIRA).

Figura 3 – Mapa hipsométrico e perfis de elevação dos compartimentos de coleta das amostras.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

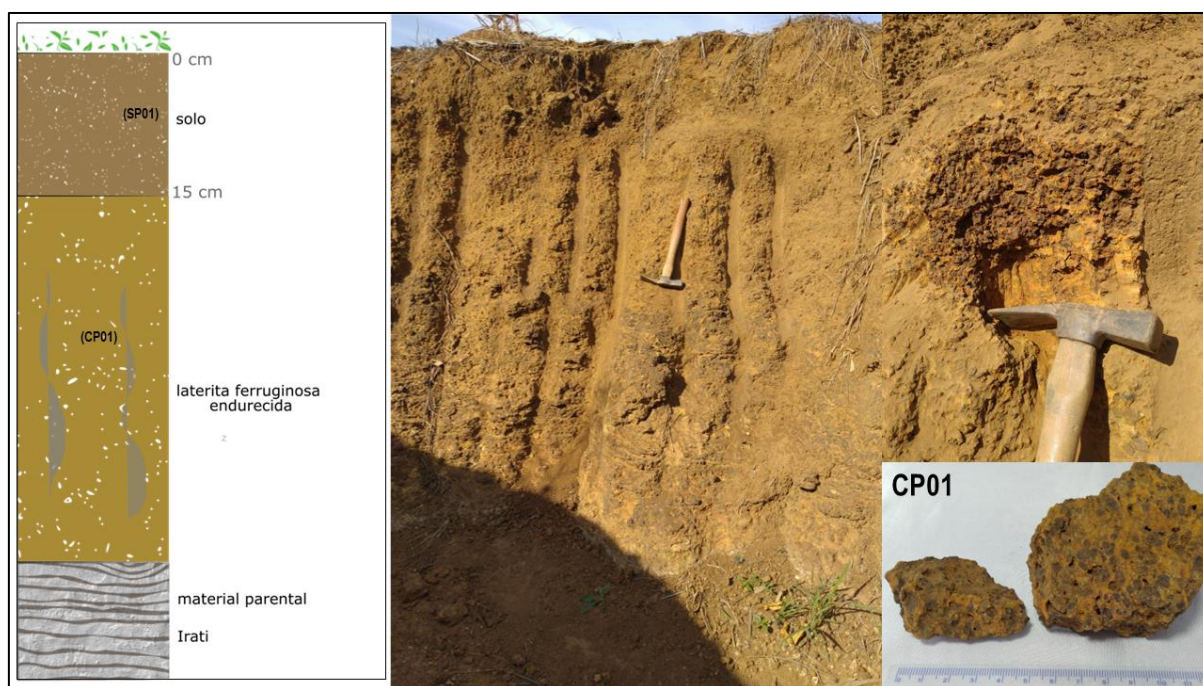
Tabela 1 – Distribuição dos pontos de coleta na área de estudo. Informações dos municípios, latitude, longitude, altitude (masl, do inglês meters above sea level), material parental e superfície correspondente.

Ponto de coleta	Município	Latitude	Longitude	Altitude (masl)	Material parental	Superfície
P01	Charqueada	22°33'50"S	47°41'59"W	538	Irati	Rio Claro
P02	Ipeúna	22°25'29,06"S	47°41'27,881"W	610	Corumbataí/Piramboia	Rio Claro
P03	Ipeúna	22°27'23"S	47°43'17"W	613	Corumbataí/Piramboia	Rio Claro
P04	Ipeúna	22°27'23,843"S	47°43'18,016"W	615	Corumbataí/Piramboia	Rio Claro
P05	Ipeúna	22°24'52,5"S	47°46'23,1"W	656	Piramboia	Urucaia
P06	Corumbataí	22°11'54"S	47°36'40"W	672	Piramboia	Urucaia
P07	Corumbataí	22°18'20"S	47°37'23"W	732	Piramboia	Urucaia
P08	Itirapina	22°14'6,029"S	47°53'39,671"W	732	Botucatu	Urucaia
P09	São Pedro	22°30'20,54"S	47°54'24,92"W	949	Botucatu	Cuesta
P10	São Pedro	22°28'13,3"S	47°54'34,3"W	957	Botucatu	Cuesta
P11	Itirapina	22°26'40"S	47°46'41"W	1009	Serra Geral	Cuesta
P12	Itirapina	22°25'33,0"S	47°53'08,2"W	1015	Botucatu	Cuesta

Fonte: Elaborado para a pesquisa

No município de Charqueada, o ponto de amostragem P01. Nos primeiros 15 cm corresponde ao perfil de solo, com a matriz 5YR5/3 (bruno-avermelhado), maciço (sem pedalidade desenvolvida) com subestrutura granular. Abaixo, o horizonte apresenta matriz mais avermelhada que engloba alta concentração de nódulos ferruginosos com núcleos endurecidos (10 R 2,5/2 - vermelho escuro) e bordas ocre friáveis, caracterizando córtex de alteração. Destaque para elevada porosidade biológica que abre canais no interior dos blocos ferruginosos endurecidos. A laterita ferruginosa endurecida deste ponto (CP01), está abaixo do solo, apresenta uma matriz contínua porosa em alteração contínua 7,5YR 5/8 (marrom forte), densa e maciça com córtex 5 YR 6/8 (amarelo-avermelhado) e pequenos fragmentos da rocha parental da Formação Irati (Figura 4).

Figura 4 – Ponto de coleta P01.

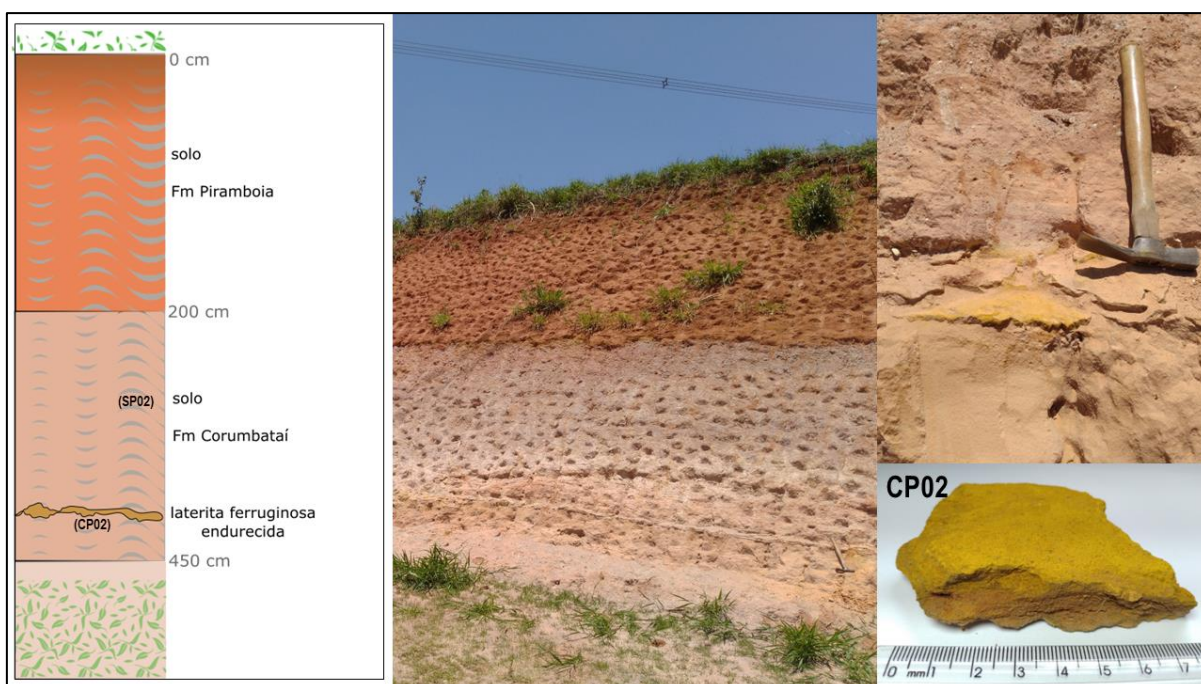


Fonte: Elaborado para a pesquisa

O ponto de coleta P02, localizado no município de Ipeúna, exhibe a presença de dois tipos distintos de solos resultante da heterogeneidade da sequência sedimentar. No segmento superior do perfil, a matriz do solo areno-argilosa amarela é proveniente da alteração de arenito associado à Formação Piramboia, com uma espessura de 200 cm. Abaixo, desenvolve-se uma matriz de solo argilosa, com mosqueado difuso nas cores cinza claro, amarelo e vermelho-amarelado relacionado à Formação Corumbataí, com espessura aproximada de 250 cm (Figura 5). No contato entre esses

dois materiais observa-se à presença de uma camada com cerca de 20 cm de espessura onde são encontradas estruturas em formato de placas de lateritas ferruginosas endurecidas de aproximadamente 2 cm de espessura. Essa laterita ferruginosa endurecida (CP02) é formada por uma matriz maciça de cor marrom escuro avermelhado (2,5YR 2,5/4) no centro, envolvido por um material friável amarelo (10YR 7/8) mais intensa quando comparado com as matrizes dos horizontes do solo do perfil.

Figura 5 – Ponto de coleta P02.

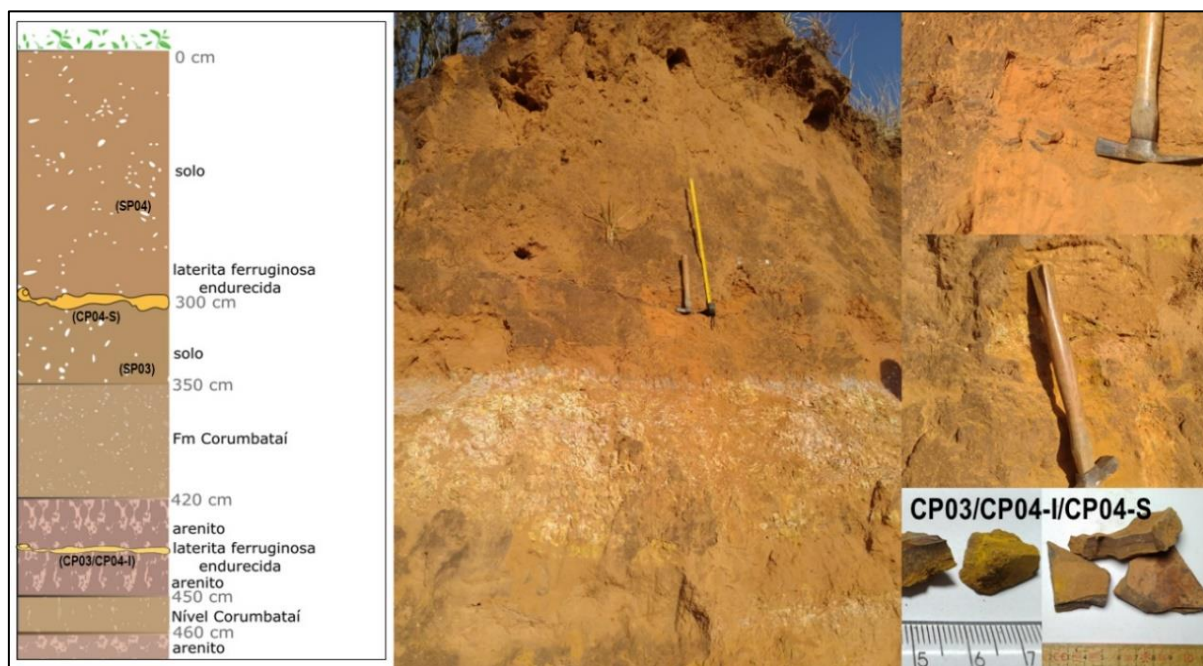


Fonte: Elaborado para a pesquisa

No município de Ipeúna, as amostras do P03 e P04 foram coletadas no mesmo perfil que também indicam descontinuidades de fácies sedimentares, em diferentes profundidades (Figura 6). Os horizontes mais superficiais do solo, com cerca de 300 cm de espessura, correspondem a Formação Rio Claro, que apresenta uma textura areno-argilosa, friável, com coloração mais avermelhada (5 YR 5/8, vermelho-amarelado) do que a matriz dos horizontes de solo mais coeso situado abaixo (vermelho pálido). Os horizontes superiores do perfil são compostos por blocos subangulares fracos que se rompem em grãos simples. Logo abaixo em contato com os horizontes argilosos inferiores encontra-se a primeira camada de laterita ferruginosa endurecida superior (amostra CP04-S), marrom escuro avermelhado (5YR

3/3), em forma de placas, maciça, dura e descontínua. Abaixo, com aproximadamente 40-50 cm de espessura, uma camada contínua de solo areno-argiloso é observada, exibindo características idênticas às aquelas encontradas nos horizontes superiores. Ainda abaixo, com cerca de 70 cm de espessura, uma camada de rocha alterada, laminar, pertencente a Formação Corumbataí, exibe mosqueado com cor cinza, rosa e amarela, entremeada por material idêntico ao do topo. Abaixo desta, com cerca de 30 cm de espessura, foi observado uma camada de arenito compacto de cor róseo com volume amarelo oliva (2,5 Y 6/6) e vermelho-amarelo ligeiramente mais pálido (5 YR 5/6). Nesse mesmo nível, duas camadas pouco espessas com lateritas ferruginosas endurecidas são identificadas (amostras CP03 e CP04-I), com características semelhantes às aquelas observadas no ponto de coleta P02, com estruturas em formato de placas de aproximadamente 2 cm de espessura de matriz maciça, com núcleo marrom escuro avermelhado (2,5YR 3/3) e morfologia similar, envolvidas por um material ligeiramente friável, amarelo amarronzado (10YR 6/8) na CP04-I e amarelo (10YR 7/8) na CP03. Abaixo desse nível, mais uma camada com 10 cm de espessura da Formação Corumbataí e do arenito compacto róseo, igual aos descritos acima, foram observados, porém com cor amarela um pouco mais pálida.

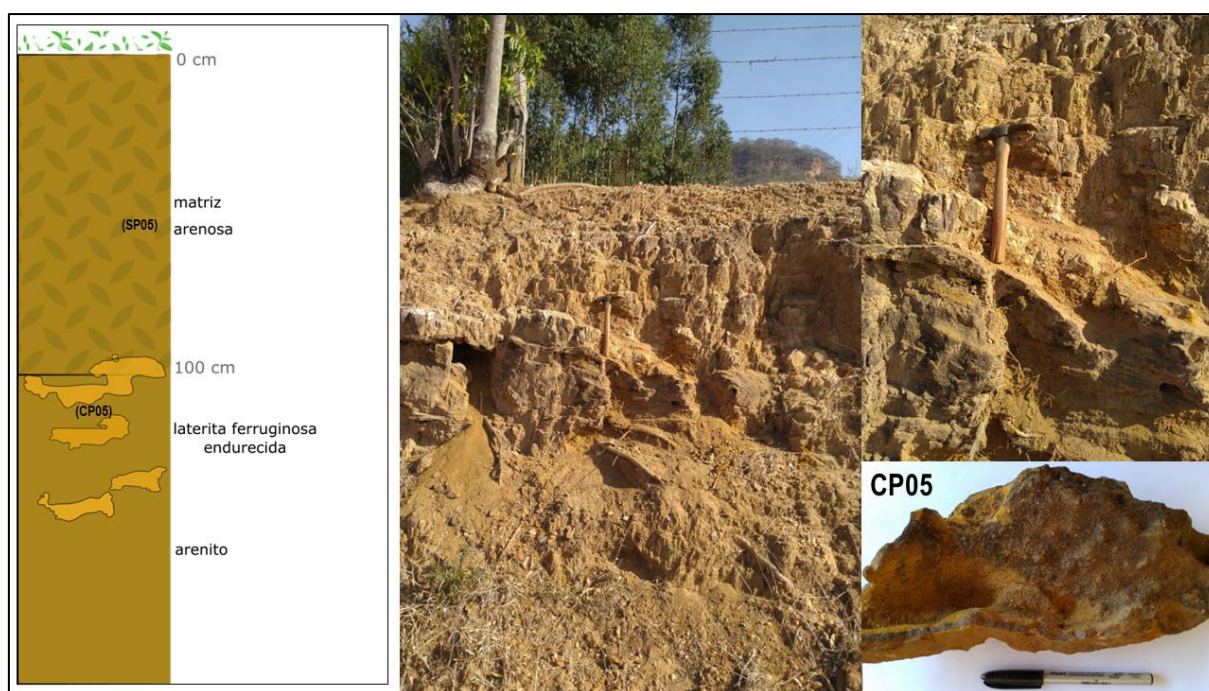
Figura 6 – Ponto de coleta P03 e P04.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Na Figura 7 é possível observar os detalhes do ponto de amostragem do P05, também localizado no município de Ipeúna. Os horizontes do perfil de solo são caracterizados por uma textura arenosa (areia fina) com aproximadamente 100 cm de espessura. Possui estrutura maciça (apedal) característica do arenito subjacente da Formação Piramboia, com volumes plano paralelos cinza claro (2,5 Y 7/1), amarelo-oliva (2,5 Y 6/6) e bruno-avermelhado claro (5 YR 6/4). Abundância de canais biológicos, com cerca de 1 mm de largura, foram observados. A laterita ferruginosa endurecida (CP05) exibe estrutura plano-paralela, herdada do arenito, porém com coloração vermelho-escuro (10R 2,5/2), envolvendo grãos de quartzo de aproximadamente 1 mm. A laterita ferruginosa endurecida exibe no interior, camadas vermelhas escuras duras, canais biológicos e está completamente envolvida por um material mais friável amarelo oliva (2,5 Y 6/8).

Figura 7 – Ponto de coleta P05.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

O ponto P06 está localizado no município de Corumbataí. A amostra corresponde a blocos de laterita ferruginosa (CP06) de matriz amarela (10YR 7/8), marrom escuro avermelhado (5YR 2,5/2), e córtex cinza escuro (5YR 3/1), maciça envolvida por solo arenoso amarelo-avermelhado (Figura 8).

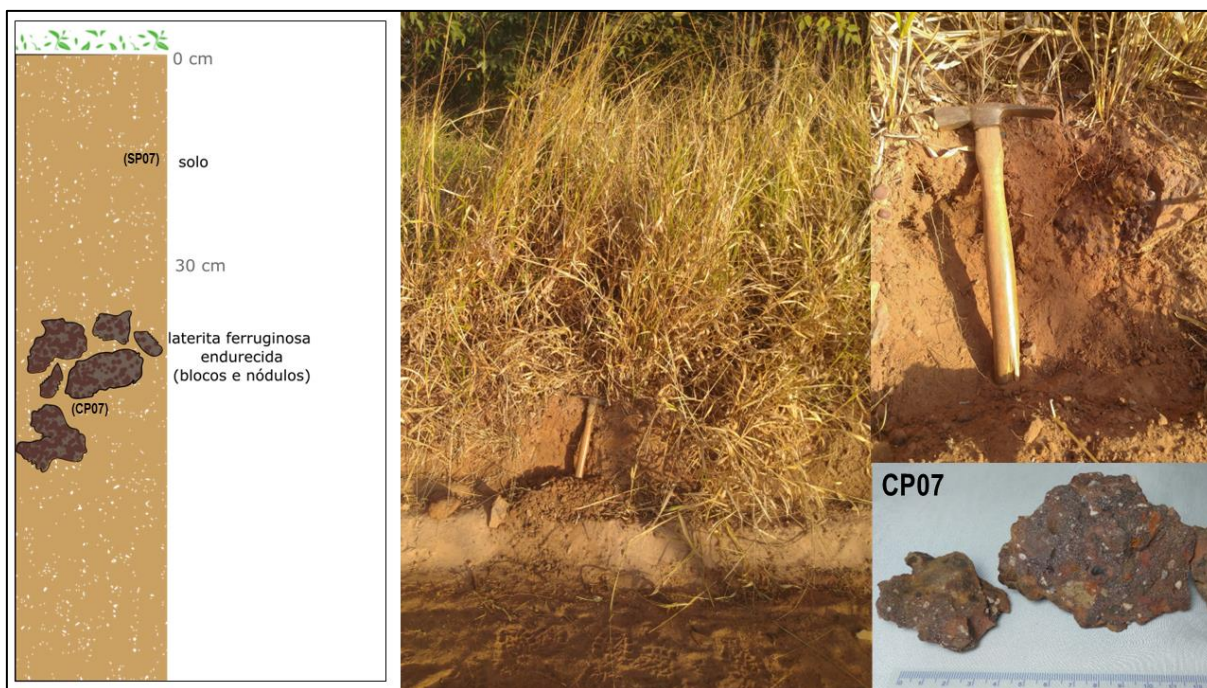
Figura 8 – Ponto de coleta P06.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

No ponto de coleta P07 (Figura 9), também inserido no município de Corumbataí, a camada de solo superficial tem espessura aproximada de 30 cm. A cor é bruno-avermelhado (5 YR 4/4), a textura arenosa e pulverulenta e elevada porosidade. A laterita ferruginosa endurecida deste ponto (CP07) encontra-se exposta em forma de blocos e nódulos de cor vermelho escuro (10R 3/6), maciça e envolvidas pelo solo arenoso.

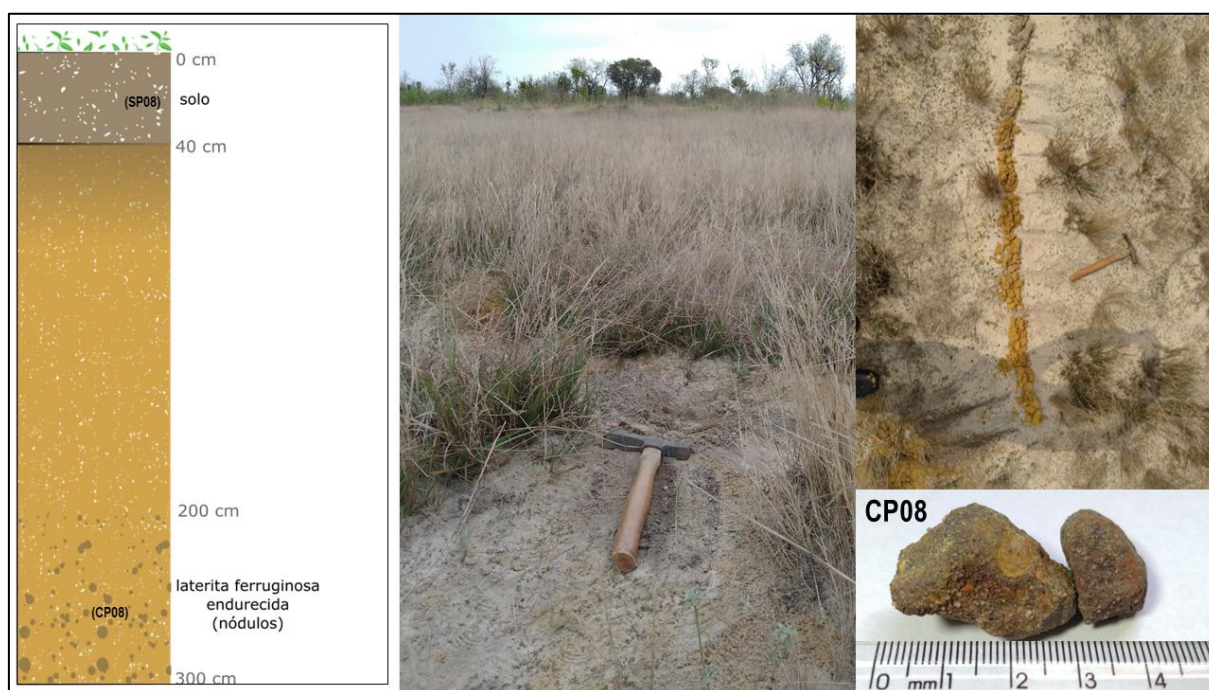
Figura 9 – Ponto de coleta P07.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

O local de amostragem P08 está inserido em uma área de Cerrado preservado (Reserva Ecológica de Itirapina), com solo muito arenoso, com predominância de Neossolos Quartzarênicos, formados a partir do arenito da Formação Botucatu, extremamente lixiviados, de cor clara na superfície (até 20 cm). À medida que se aprofunda no perfil, a cor se transforma em um amarelado mais acentuado, indicando a presença de material ferruginoso. Utilizando um trado, os primeiros nódulos lateríticos foram encontrados em uma profundidade de 200-220 cm, conforme representado na Figura 10. A coleta desses nódulos lateríticos (CP08), com núcleo marrom escuro avermelhado (2,5YR 3/4), foi realizada até uma profundidade máxima de 300 cm.

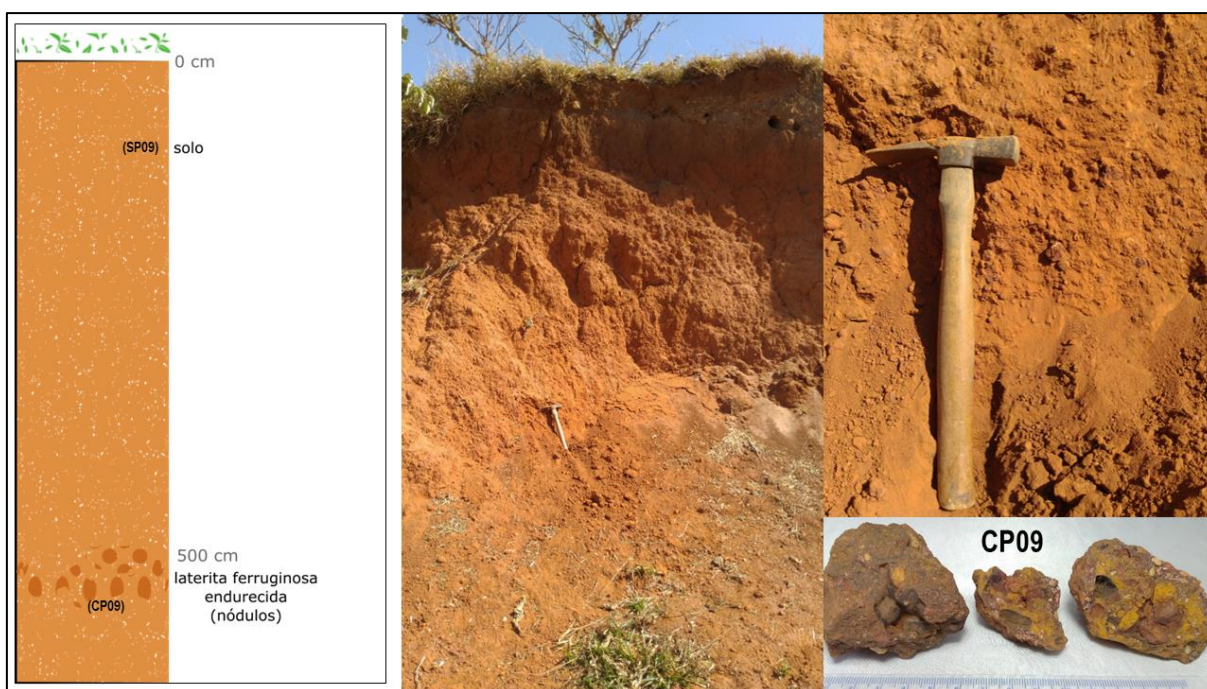
Figura 10 – Ponto de coleta P08.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Localizado no município de São Pedro, o ponto de coleta da amostra P09 é caracterizada pela presença de um perfil de latossolo argiloso com cerca de 500 cm de profundidade, com alta homogeneidade morfológica, apresentando cor vermelha (2,5 YR 4/8) de textura argilo-arenosa, com pequenos blocos subangulares pouco desenvolvidos. Na porção inferior desse latossolo, é possível identificar blocos ferruginosos com nódulos endurecidos (CP09) vermelho escuro (10R 3/6), maciço e duro associado com nódulos endurecidos e córtex ocre (Figura 11).

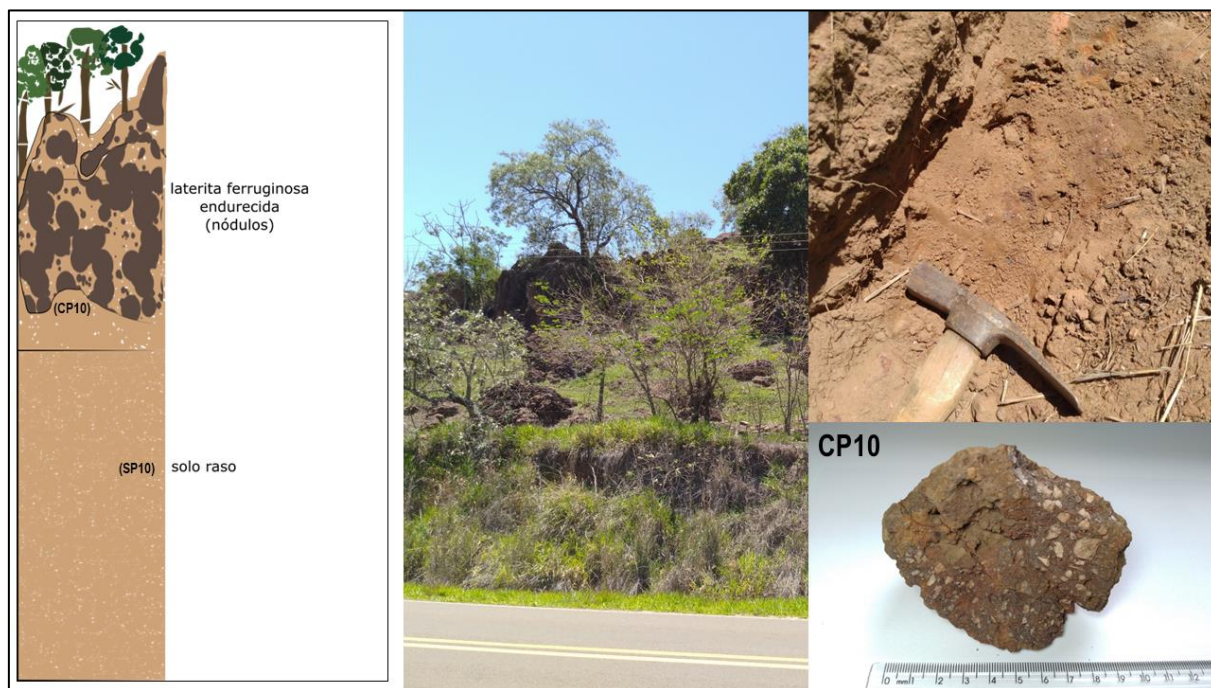
Figura 11 – Ponto de coleta P09.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Inserido no município de São Pedro, no local de coleta do P10 (Figura 12), o perfil do solo é raso, areno-argiloso e friável. Blocos lateríticos (CP10), vermelho escuro (10R 3/6), encontram-se expostos ao longo do perfil do solo. Pequenos fragmentos de rocha estão cimentados na matriz ferruginosa.

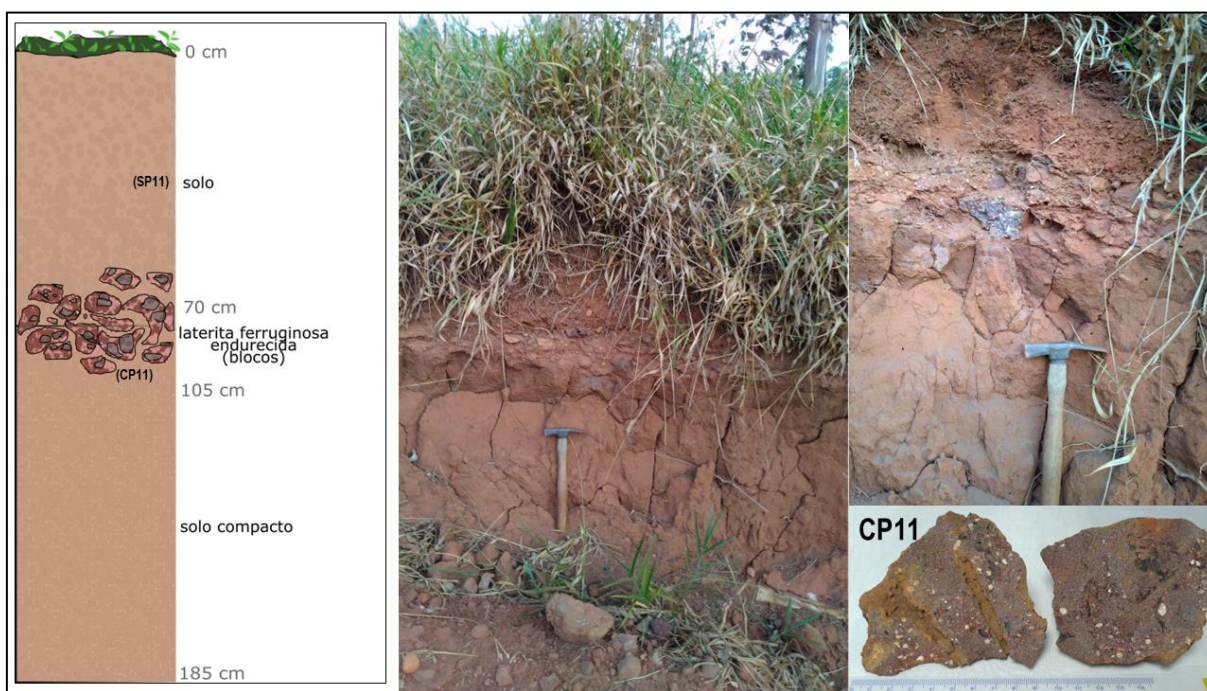
Figura 12 – Ponto de coleta P10.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

O ponto de coleta do ponto 11 está localizado no município de Itirapina. O perfil de coleta deste ponto apresenta pelo menos 3 camadas distintas, (Figura 13). Na camada superficial, a espessura é de aproximadamente 70 cm, com solo areno-agiloso, maciço e friável de coloração avermelhada e alta atividade biológica. Abaixo, a 65 cm de profundidade, ocorrem blocos de laterita ferruginosa endurecida (CP11), de cor vermelho escuro (10R 3/6), maciço e duro. Os blocos são descontínuos e o se organizam em uma camada aproximadamente 80 cm de espessura, envolvido em uma material areno-argiloso compacto de cor vermelha menos intensa que o material da camada superficial.

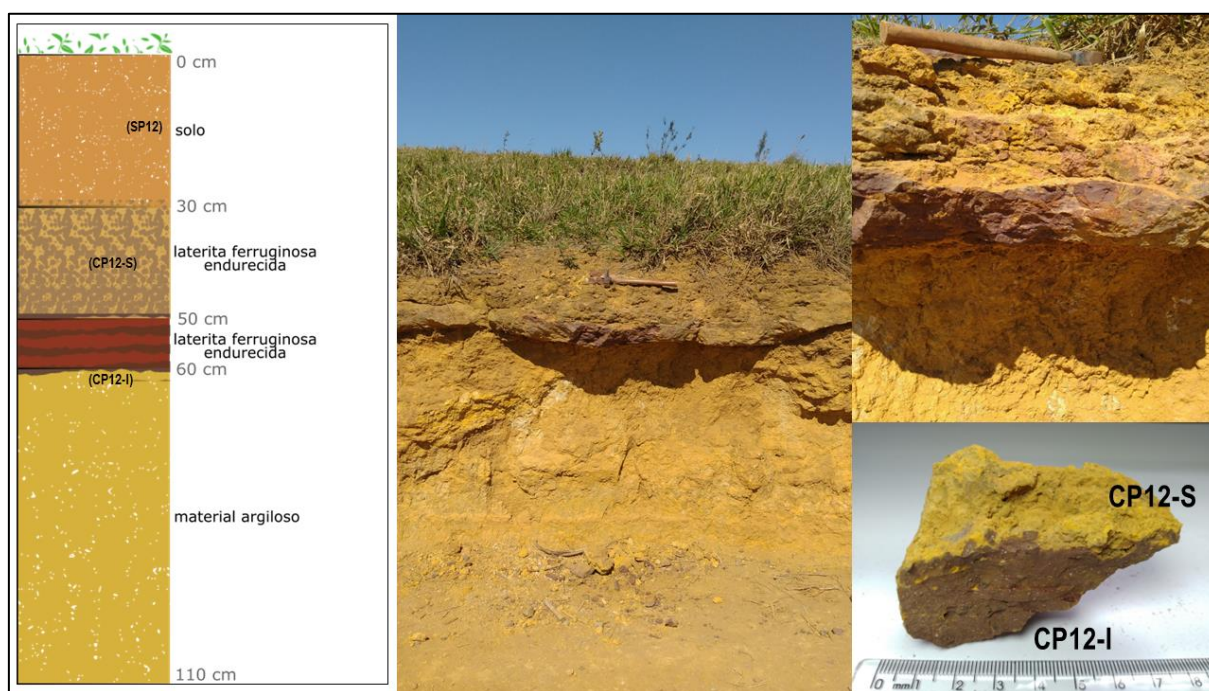
Figura 13 – Ponto de coleta P11.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

No município de Itirapina, no ponto de coleta P12 (Figura 14), a camada superficial apresenta um solo com espessura aproximada de 30 cm, é formado por uma matriz bruno-amarelado, com textura arenosa e agregados grumosos resultantes de elevada atividade biológica. A laterita ferruginosa endurecida nesta área exibe duas fácies distintas, ambas contínuas e maciças. A primeira camada de laterita ferruginosa endurecida (CP12-S), logo abaixo do solo superficial, com cerca de 20 cm de espessura, exibe uma coloração amarela (10YR 7/8) e possui baixa dureza, em contraste com a porção subsequente da laterita ferruginosa endurecida (CP12-I), com aproximadamente 10 cm de espessura, que apresenta alta dureza e uma marrom avermelhado (5YR 4/3). Ainda, sob a camada de laterita ferruginosa endurecida, é possível identificar a presença de um material argiloso de tonalidade amarela.

Figura 14 – Ponto de coleta P12.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

3.3 Procedimentos de laboratório

Os procedimentos de laboratório deste projeto foram desenvolvidos nos laboratórios de Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectrometria de massas do Departamento de Geologia (IGCE), Fluorescência de Raios-X e Espectrômetria de Elementos Orgânicos do Centro de Ciências Naturais Aplicadas (UNESPetro), instalados no campus da UNESP de Rio Claro (UNESP). Os laboratórios dispõem de materiais de alta qualidade, reagentes de alta pureza, padrões e materiais de referência certificados. Os equipamentos são de alta sensibilidade, que permitem a determinação em nível traço, como: Espectrômetro de massas de setor Element 2, Thermo Scientific (Alemanha) para quantificação de ETR, U, Th e isótopos de Pb. Ainda, um Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica Delta V Advantage, Thermo Scientific (Alemanha) equipado com um Analisador de Elementos Orgânicos Flash 2000 HT Plus, Thermo Scientific (Alemanha) para determinação de C_{total} e $\delta^{13}C$.

Para uma mineralogia detalhada, foi utilizado um equipamento de difração de raios-X da Bruker-AXS, modelo D8 Advance ECO (Alemanha), do Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e Espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution, HORIBA Scientific (França) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFSP/USP).

A datação foi realizada no Geotop do departamento de *Sciences de la Terre et de l'atmosphère* instalado no complexo de *Sciences Pierre-Dansereau* da *Université du Québec à Montréal* (UQÀM) por meio do programa *Emerging Leaders in America Program (ELAP)* oferecido pelo governo do Canadá. A quantificação de ^4He foi realizada utilizando um Espectrômetro de massas de setor Multicoletor para Gases Nobres HELIX MC Plus, Thermo Scientific (Alemanha), equipado com forno de resistência para extração de amostras sólidas, acoplado a um sistema de preparação e purificação de amostras gasosas. A quantificação dos isótopos de U, Th e Sm, foi realizada utilizando Espectrômetro de massas de setor ATTOM, Nu Instruments (Reino Unido).

Preparo e determinação das amostras

3.3.1 Caracterização mineralógica e cristalográfica das amostras de laterita ferruginosa endurecida

As propriedades mineralógicas e cristalográficas das amostras de laterita ferruginosa endurecidas foram caracterizadas por microscópios ópticos e eletrônicos de varredura, juntamente com difração e fluorescência de raios-X e Espectroscopia Raman.

A primeira fase de caracterização das amostras de laterita ferruginosa endurecida foi realizada a partir da análise semiquantitativa, por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da JEOL, modelo JSM-6010LA a uma energia de 15kV. Para tanto, a caracterização consistiu em analisar fragmentos de lateritas ferruginosas destinados a datação (U-Th)/He, com medidas entre 150-600 μm , preparados conforme item 3.3.4.

Parte das amostras de laterita ferruginosa endurecida selecionadas foram preparadas em moinho mecânico de cerâmica, a partir de 3 ciclos de 7 min a uma rotação de 55,74 RPM, até adquirir um pó fino (Bulk). As alíquotas foram novamente moídas em moinho oscilante MacCrone com meio moedor de ágata, montada no suporte do tipo *backload*, para redução de orientação preferencial, e caracterizadas por difração de raios-X (DRX). As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em um equipamento Bruker-AXS D8 Advance ECO, nas seguintes condições de operação: radiação Cu K α (40 kV/25 mA), com passo de 0,02° 2 θ , tempo de contagem de 184 segundos por passo com discriminação de energia do tipo XE, coletados de 5 a 105° 2 θ . A interpretação qualitativa do difratograma foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF-02 em software Bruker-AXS Diffra^{Plus}. O tempo total de aquisição de cada difratograma, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 90 min. Análises quantitativas, a partir dos dados da DRX, foram calculadas pelo método de refinamento de difratograma multifásico total (método de Rietveld), com software Bruker-AXS Topas, v. 5. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de estruturas cristalinas da Bruker-AXS, ou obtidas junto ao banco de dados COD (*Crystallography Open Database*) ou ICSD (*International Crystal Structure Database*). O método detalhado para quantificação da substituição de Al por Fe na goethita, assim como a

substituição de Al por Fe e de OH⁻ por O²⁻ na hematita, está descrito em Knorr & Neumann (2012) e Neumann *et al.* (2014), respectivamente.

As concentrações dos óxidos em laterita ferruginosa endurecida foram determinadas por fluorescência de raios-X (FRX), a partir da pastilha do pó, preparadas para análise por DRX (bulk), prensado. Para isso, cerca de 8 g de amostra foi pesada juntamente com 1,5 g de cera MAXXIWAX 1000 e 3,5 g de ácido bórico P.A. em um tubo centrífuga de 50 mL. Após homogeneização, o conteúdo foi prensado em uma HTP 40 hidráulica da HERZOG para obtenção da pastilha. A determinação dos óxidos foi realizada no equipamento da Bruker-AXS S8 Tiger.

Por fim, fragmentos de lateritas ferruginosas destinados a datação (U-Th)/He, com medidas entre 150-600 µm, preparados conforme item 3.3.4, foram selecionados para caracterização mineralógica a partir da análise Raman, utilizando um Espectrômetro Raman Modelo: Sistema HORIBA LabRAM HR Evolution. O equipamento foi calibrado utilizando um padrão de Silício (Silicon Standard) nos comprimentos de ondas de 532 e 633 nm. O pico de Si obtido foi a 520,06 cm⁻¹, característico do padrão, certificando a calibração. A identificação mineral foi realizada utilizando o software CrystalSleuth a partir do banco de dados do Projeto RRUFF (LAFUENTE *et al.*, 2015).

3.3.2 Determinação de ETR

O preparo das amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental para determinação de ETR tomou como base o método publicado por Navarro *et al.* (2008). Para tanto, foi utilizado a digestão ácida das amostras em micro-ondas a partir da combinação de HF e HNO₃. O método foi otimizado e validado a partir de materiais de referência BCR-2 e BHVO-2, *United States Geological Survey* (USGS) e Biotita Mica-Fe, 1967, *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG)*, adicionados juntamente com cada conjunto de digestão e diluição. As concentrações de ETR nos digeridos dos brancos, amostras e materiais de referência foram determinadas utilizando Espectrômetro de Massa de Setor (ICP-MS).

Resumidamente, uma parte das amostras foi cuidadosamente selecionada, moída e, em seguida, passada por peneira de 0,074 mm (200 mesh - ABNT). Cerca de 0,1 g da porção peneirada (<0,074 mm), foi transferida para tubos digestores,

seguido da adição de 2,5 mL de água ultrapura e 2,5 mL de HNO₃ concentrado bidestilado. Os tubos foram levados para digestor micro-ondas (Anton Paar, Multiwave Go, Austria) e submetidos a três etapas de aquecimento, respeitando as recomendações de segurança do fabricante. A primeira etapa consistiu em manter a 115 °C, a segunda etapa em 150 °C e a terceira em manter a 180 °C. Para todas as etapas, foi assumido um valor de 10 °C/min nas rampas de aquecimento e permanência em cada temperatura (115, 150 e 180 °C) por 30 min. Após resfriamento, foi adicionado 7,5 mL de HF bidestilado a 40% (v/v) e novamente submetido a mais duas etapas de digestão. A primeira etapa consistiu em manter a 115 °C por 30 min e a segunda etapa em 160 °C por 60 min. Para ambas as etapas, foi assumido um valor de 10 °C/min nas rampas de aquecimento. Ao término da digestão, os interiores dos tubos foram avaliados para verificar a existência de material não digerido, o que não foi observado. Em seguida, os extratos digeridos foram transferidos quantitativamente para béqueres de teflon e levados para secagem completa em chapa quente a aproximadamente 120 °C, para eliminação de todo HF e HNO₃. O tempo de secagem foi de aproximadamente 3 h. Neste ponto, 2,5 mL de água ultrapura e 2,5 mL de HNO₃ concentrado bidestilado foram adicionados aos béqueres e novamente levados para secagem completa em chapa quente a 120 °C. O tempo de secagem foi de aproximadamente 1 h. Por fim, por meio da adição de 2,5 mL de água ultrapura e 2,5 mL de HNO₃ concentrado bidestilado, os extratos foram retornados para os tubos, levados para digestor micro-ondas e novamente submetidos a mais uma etapa de aquecimento (115 °C por 30 min). Após esfriamento, o extrato foi transferido para tubo centrifuga de 50 mL, por meio de sucessivas lavagens com água ultrapura, até massa final de aproximadamente 50 g. As próximas etapas incluíram a diluição dos extratos digeridos (cerca de 1200 vezes), utilizando água ultrapura, seguido da adição do padrão interno (In e Bi a uma concentração final a 50 µg kg⁻¹) para monitorar o *drift* instrumental.

O método de análise e controle de qualidade foi baseado nos protocolos da *Environmental Protection Agency* (U.S. EPA-6020A, 2007 e U.S. EPA-6020B, 2014). A curva analítica utilizada foi composta por 8 padrões com concentração conhecida dos analitos (0; 1,0; 2,0; 4,0; 10; 20; 40 e 100 µg kg⁻¹), preparados a partir de soluções monoelmentares certificadas da High-Purity Standards a 10 µg mL⁻¹, de rastreabilidade NIST. O desempenho instrumental foi monitorado a partir da variação do padrão interno, sendo aceitável uma variação <30% e leitura de padrões

intermediários da curva analítica a cada 10 amostras analisadas, sendo aceitável resultados com variação <10%. Para validação do método, os materiais de referência BCR-2, BHVO-2 e Biotita Mica-Fe, preparados juntamente com cada conjunto de digestão e diluição, foram analisados após curva de calibração e, a cada 20 amostras, sendo aceito valores entre 80 e 120%. Quando as variações foram maiores que os valores definidos pelo controle de qualidade, a análise foi interrompida e uma nova curva de calibração foi realizada. Durante todo o processo de diluição foi utilizado balança analítica para controle de massa e precisão do método. Por fim, cada amostra foi analisada em duplicata de digestão por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A determinação de ETR nas amostras foi realizada a partir do método de quantificação otimizado, que considera a redução da concentração de HNO_3 de 5 para 2% e formação de óxidos e dupla carga <3%.

3.3.3 Determinação de U, Th e isótopos de Pb

As concentrações de U, Th, Pb e isótopos ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb foram determinadas a partir das amostras digeridas, conforme detalhado no item 3.3.2 (Determinação de ETR). O Bi foi utilizado como padrão interno para avaliar o *drift* instrumental e normalizar os dados, devido à proximidade de sua massa com os isótopos de U, Th e Pb. A interferência do ^{204}Hg no ^{204}Pb , relatada na literatura devido à quantidade de Hg no gás do plasma de Ar, foi avaliada (NEWMAN & GEORG, 2012). Processos de discriminação de massas que ocorrem desde a interface até o detector durante medições por ICP-MS podem influenciar a razão isotópica medida entre elementos com diferentes unidades de massa (u) (GREGOIRE 1987; FREEDMAN, 2002; VANHAECKE *et al.*, 2009). No entanto, o fator de discriminação de massas normalizado, ou *mass bias* não foi empregado no presente estudo.

O método foi verificado com base nas razões obtidas para o padrão BCR-2 e BHVO-2, comparadas aos valores reportados na literatura (WOODHEAD & HERGT 2000; COLLERSON *et al.*, 2002; BAKER *et al.*, 2004; WEIS *et al.*, 2006; NEWMAN & GEORG, 2012). O controle de qualidade para determinação das concentrações de U, Th, Pb e isótopos ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb , tomou como base os protocolos descritos no item 3.3.2 (Determinação de ETR). Finalmente, cada amostra foi analisada em duplicata de digestões distintas por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3.3.4 Datação (U-Th)/He

O método de datação (U-Th)/He baseia-se na quantidade de ^4He (partícula α) acumulado em razão do decaimento radioativo espontâneo da série dos isótopos de ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th (RUTHERFORD, 1905; STRUTT, 1905). O acúmulo de ^4He foi calculado conforme a equação (1), que considera a quantidade de ^4He formada por cada uma das séries de decaimento dos isótopos de ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e, em menor escala, do ^{147}Sm (FARLEY 2002; ZEITLER, 2014):

$$^4\text{He} = 8 \cdot ^{238}\text{U}(e^{\lambda_{238}t} - 1) + 7 \cdot ^{235}\text{U}(e^{\lambda_{235}t} - 1) + 6 \cdot ^{232}\text{Th}(e^{\lambda_{232}t} - 1) + 1 \cdot ^{147}\text{Sm}(e^{\lambda_{147}t} - 1) \quad (1)$$

Onde ^4He , U, Th e Sm representam a quantidade atual (átomos/g); t é o tempo de acumulação de He radiogênico ou idade He (anos) e λ é a constante de decaimento ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{147}Sm ($\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10} \text{ ano}^{-1}$; $\lambda_{235} = 9.8485 \times 10^{-10} \text{ ano}^{-1}$, $\lambda_{232} = 4.948 \times 10^{-11} \text{ ano}^{-1}$ e $\lambda_{147} = 6.539 \times 10^{-12} \text{ ano}^{-1}$). Os coeficientes 8, 7, 6 e 1 indicam a quantidade de ^4He formada por cada uma das séries de decaimento (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{147}Sm).

A aplicação da equação assume equilíbrio secular entre todos os isótopos radiogênicos da série do decaimento do ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{147}Sm (FARLEY 2002). O equilíbrio secular é alcançado após cinco períodos de meia-vida do nuclídeo intermediário, como por exemplo o ^{230}Th ($t_{1/2} = 75$ mil anos), produto do decaimento do ^{238}U . Com base em cinco meia-vidas do ^{230}Th , essa condição é garantida para minerais que se formaram cerca de 350 mil antes do início do acúmulo de ^4He (FARLEY 2002, FARLEY *et al.*, 2002). Resultados de idade (U-Th)/He <1 Ma podem apresentar incerteza em razão do desequilíbrio entre os isótopos (LIPPOLT *et al.*, 1995; ZEITLER, 2014). Desta forma, no presente estudo, resultados sujeitos a incertezas devido ao desequilíbrio secular foram interpretados como evidência de que as amostras são mais jovens do que 1 Ma.

Para garantir os resultados da datação (U-Th)/He, os efeitos de ejeção e difusão de He foram considerados (FARLEY *et al.*, 1996; SHUSTER *et al.*, 2004). Neste estudo, com base na estimativa de que a distância de parada do He ejetado em óxidos e hidróxidos de ferro é <20 μm (KETCHAM *et al.*, 2011), e dado que foram selecionados apenas fragmentos de 150 a 600 μm , cujas dimensões excedem a

escala de comprimento das distâncias de parada alfa (He), a correção não foi necessária. Portanto, apenas as idades brutas foram reportadas neste estudo.

Preparo das amostras

Previamente a seleção das amostras das lateritas ferruginosas endurecidas destinadas a datação por (U-Th)/He, as amostras foram quebradas utilizando gral e pistilo. Fragmentos com dimensões entre 500-1000 μm foram selecionados, novamente quebrados e lavados em banho ultrassom com água deionizada por pelo menos cinco ciclos de 8 minutos cada, ou até que água limpa fosse obtida. Posteriormente, foram lavados com água ultrapura e secos em temperatura ambiente. Fragmentos homogêneos, medindo de 150-600 μm , de cada amostra foram selecionados usando pinças e microscópio. Dois conjuntos de amostras foram preparados, o primeiro consistindo em fragmentos individuais, colocados em tubos de Pt de 1000 x 600 μm , e o segundo, composto de múltiplos fragmentos, colocados em tubos de Pt de 3000 x 1000 μm . A massa de cada amostra foi pesada em uma balança analítica. A massa de fragmentos individuais variou de 30 a 120 μg . Para fragmentos múltiplos, a massa variou de 778 a 2585 μg , cerca de 20 vezes mais do que os fragmentos individuais.

Extração de He

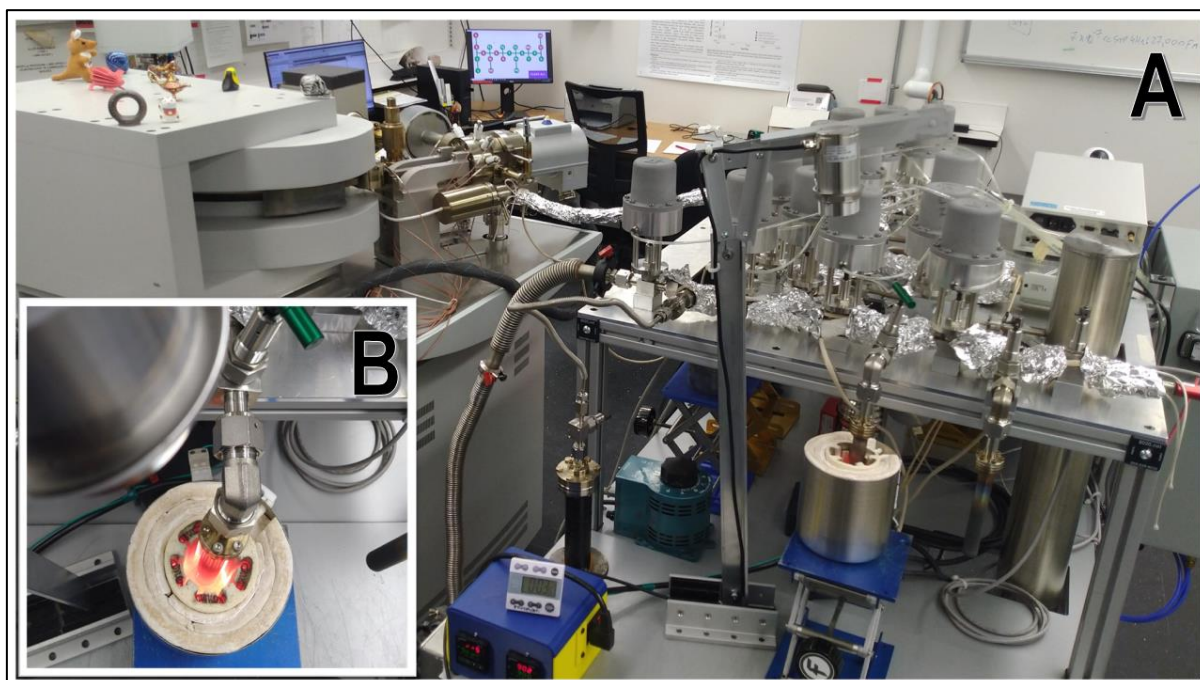
Shuster *et al.* (2005) relataram temperaturas de 1150°C para extração de He. Anos mais tarde, temperaturas de 940 a 1040 °C foram relatadas por Vasconcelos *et al.* (2013), que consideraram em seu trabalho a temperatura de $945 \pm 50^\circ\text{C}$ ideal para extração de He, destacando a perda de U em temperaturas acima de 1050°C, o que influenciou nos resultados de idade obtidos. Danišík *et al.* (2013) adotaram a extração de He em temperaturas mais baixas (10 min a 500°C), confirmando a perda de U na temperatura de 1000°C, relatada anteriormente por Vasconcelos *et al.* (2013). Monteiro *et al.* (2014), a extração de He foi feita em temperaturas de 930-960°C por 6 min. Por sua vez, o tempo e a temperatura relatados por Allard *et al.* (2018) foi em torno de 30 min a 1000°C. No entanto, a massa de amostra analisada foi consideravelmente maior (8100-11300 µg) no trabalho de Allard *et al.* (2018) em comparação com a massa de amostra (32-400 µg) no trabalho de Monteiro *et al.* (2014). Diante do exposto, no presente estudo, adotou-se a temperatura de 900°C por 6 min para extração de He mais 2 min de rampa de aquecimento (8 min no total), utilizando forno de resistência, uma vez que altas temperaturas (>1000°C) podem resultar na perda de U (VASCONCELOS *et al.*, 2013; DANIŠÍK *et al.*, 2013; HOFMANN *et al.*, 2020).

A análise de He foi realizada no Laboratório de Gases Nobres no Geotop-UQÀM em Montreal, Canadá (Figura 15). Os tubos de Pt contendo as amostras foram transferidos para um forno de resistência e deixados *overnight* a 35°C para desgaseificação e posterior extração de He em alto vácuo (10^{-7} a 10^{-8} mbar). Os fragmentos individuais foram analisados para avaliar a eficiência da extração de He. Para múltiplos fragmentos, dois lotes foram analisados. No primeiro lote, a extração de He foi realizada com apenas um aquecimento a 900°C por 6 min. No segundo lote, a extração de He foi realizada com um único aquecimento a 900°C por 14 min. Considerando que o tempo para atingir o platô de temperatura é de aproximadamente 2 min em um forno de resistência, as amostras do segundo lote para múltiplos fragmentos foram submetidas ao dobro do tempo (12 min) a 900°C para garantir a extração de He e avaliar a possibilidade de perda de U por tempo de exposição ao aquecimento. Neste caso, utilizando múltiplos fragmentos do segundo lote, o tempo total para extração de He a 900°C foi de 12 min. Portanto, não se espera perda de U, uma vez que o tempo e a temperatura utilizados no presente estudo estão abaixo dos

limites de Hofmann *et al.* (2020), que estabeleceram o tempo máximo em 20 min a 945°C para perda significativa de U. Para a fluorapatita de Durango, a extração de He, foi conduzida a 1050 °C por 20 min usando um forno de resistência, conforme descrito por Wolf *et al.* (1996). A temperatura do forno foi controlada por um controlador OMEGA CN7800 com um termopar tipo R (0-1700°C) colocado dentro do forno e monitorado por um termômetro infravermelho externo Optris® CTlaser equipado com um sensor modelo 2MMH1-CF4-CB3 (490 a 2000°C).

Após a extração, as amostras foram purificadas usando dois *getters* químicos de liga de Ti e um de Zr/Al em sequência, para uma reação a quente (600 °C) por 10 min e à temperatura ambiente por 5 min em cada *getter*, e então todo o conteúdo de gás foi concentrado (absorvido) em um sistema criogênico DE-204 (Advanced Research System, ARS®) contendo carvão ativado a 12 K por 15 min. O He foi liberado a 40 K e deixado em equilíbrio por 20 min. Finalmente, o He foi então medido usando um espectrômetro de massas HELIX-MC Plus (Thermo®). Para avaliar a possível contribuição do ^4He atmosférico nas amostras, o que resultaria em um valor de He superestimado, a concentração de ^{20}Ne também foi determinada. Assim, após a medição de He, o Ne foi liberado a 90 K, deixado em equilíbrio por 20 min e introduzido no espectrômetro de massas. O He e Ne foram medidos em detector axial do tipo Faraday no modo de baixa resolução, com *trap current* de 400 μA para He e 100 μA para Ne para obter maior sensibilidade. O padrão e os brancos foram medidos diariamente usando o mesmo protocolo de análise. As concentrações de ^4He e ^{20}Ne nas amostras foram calculadas a partir do valor médio e desvio padrão do sinal (fA) em relação ao sinal padrão de ar, usando 60 ciclos de leitura para ^4He e 30 ciclos de leitura para ^{20}Ne , tempo de integração de 1,05 s e tempo de estabilização de 9000 ms. A fluorapatita de Durango, com uma idade de recuperação de $31,6 \pm 1,6$ Ma, conforme publicado em Siqueira-Ribeiro *et al.* (2019), e a fluorapatita de Cerro de Mercado, Victoria de Durango, México, ambas disponíveis no laboratório, foram usadas para verificar o método de datação (U-Th)/He. As equações de Meesters & Dunai (2005) foram utilizadas para calcular a idade (U-Th)/He, verificadas conforme Vermeesch (2018).

Figura 15 – Laboratório de Gases Nobres, HELIX-MC Plus, linha de extração e purificação (A). Detalhe do forno de resistência com um termômetro infravermelho CTlaser externo (B).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

U, Th e Sm

As análises de U, Th e Sm foram realizadas no Laboratório de Geoquímica no Geotop-UQÀM, Montreal, Canadá. Com base nos procedimentos descritos em Monteiro *et al.* (2014) e Hofmann *et al.* (2020), após a determinação de ^4He , os tubos de Pt contendo as amostras foram transferidos para os frascos PFA (Savillex) e dissolvidos em 100 μL de SeaStar Baseline HCl concentrado, seguido pela adição de 50 μL da solução *spike*, em HNO_3 destilado *sub-boiling* 2 mol L^{-1} , contendo 47 pmol g^{-1} de ^{233}U e 12 pmol g^{-1} de ^{229}Th . Após a vedação, os frascos contendo as amostras foram mantidos em refluxo (95 $^{\circ}\text{C}$) durante a noite (pelo menos 12 h). À temperatura ambiente, os frascos foram submetidos a ultrassom por 30 min. Neste ponto, os tubos de Pt foram removidos e enxaguados com água ultrapura, seguido de evaporação completa em uma placa quente a 95 $^{\circ}\text{C}$ (aproximadamente 3 h). Na próxima etapa, as amostras secas foram diluídas em HNO_3 a 2% destilado *sub-boiling* e mantidas em uma placa quente a 95 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Após a diluição, as amostras foram submetidas a ultrassom novamente por mais 30 min. Um dia antes da determinação, as amostras foram centrifugadas por 10 min a 17000 x g para evitar que partículas não digeridas obstruíssem o sistema de introdução do ICP-MS. Finalmente, ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th e ^{229}Th

foram determinados por diluição isotópica usando ICP-MS (ATTOM, Nu Instruments) no modo de baixa resolução. Como método secundário, uma curva analítica consistindo em 5 padrões de concentração conhecida (0; 0,1; 1,0; 10 e 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$) foi usada para a determinação de U, Th e Sm. Os isótopos ^{229}Th e ^{233}U foram usados para normalizar os resultados. Brancos com e sem spikes e brancos com solução spike com e sem tubos de Pt foram analisados para garantir os resultados.

Considerando que uma diminuição no sinal é esperada durante a análise, usar o sinal dos brancos medidos no início da análise subestimaria os valores das amostras medidas ao longo do dia. Para corrigir a interferência de $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ no ^{238}U , dado que nenhuma interferência foi observada em ^{233}U , o fator de correção (FC) foi calculado considerando a razão $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ média dos brancos (equação 2), posteriormente subtraída das medições da amostra de acordo com a equação 3.

$$FC = (^{238}\text{U}_{\text{branco}}/^{233}\text{U}_{\text{branco}}) \quad (2)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{real}} = ^{238}\text{U}_{\text{medido}} - (^{233}\text{U}_{\text{medido}} * FC) \quad (3)$$

As concentrações de Th e Sm das amostras foram corrigidas a partir dos valores dos brancos usando o mesmo procedimento, com base na razão $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{229}\text{Th}/^{147}\text{Sm}$ nos brancos e subsequente subtração das medições da amostra.

3.3.5 Determinação da concentração de C_{total} e valores $\delta^{13}\text{C}$

A determinação de C_{total} e valores $\delta^{13}\text{C}$ consistiu em analisar fragmentos de laterita ferruginosa endurecida, com dimensão de aproximadamente 500 μm , moídos em almofariz (gral e pistilo) de ágata, previamente preparados para datação (U-Th)/He, conforme descrito no item 3.3.4, após seleção utilizando um microscópio. Ainda, *bulk* das amostras de solo e material parental, com granulometria $<0,074\text{ mm}$ (200 mesh - ABNT) foram analisados. Cerca de 5 a 10 mg das amostras em pó foram pesadas em cápsulas de Sn, posteriormente fechadas e compactadas para eliminação de ar atmosférico. Por fim, as amostras foram submetidas a combustão em um Analisador de Elementos Orgânicos acoplado a um Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica para determinação do C_{total} (%) e valores $\delta^{13}\text{C}$ (‰). A curva analítica utilizada para determinação do C_{total} e $\delta^{13}\text{C}$ foi composta por 4 padrões com

concentração conhecida de C, a partir do padrão de referência certificado IVA33802174 (certificado nº 214009). O método foi otimizado e validado a partir de materiais de referência NBS-19 e USGS-24.

3.3.6 Determinação dos limites de detecção e quantificação

Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados tomando como base o documento de orientação sobre validação de métodos analítico do Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO, 2020) e *INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY* (IUPAC, 1997). Para o cálculo do LD foi considerado o valor médio mais o desvio padrão do sinal dos brancos pelo valor t de *student* (graus de liberdade, $n-1$). Para o cálculo do LQ, foi considerado o valor médio dos brancos, mais o valor de 10 vezes o desvio padrão. Para C_{total} e $\delta^{13}\text{C}$, o LD e LQ foi calculado considerando a inclinação da curva analítica. Um mínimo de 8 brancos foi utilizado para determinação dos valores de LD e LQ.

3.3.7 Análise estatística e interpretação dos resultados

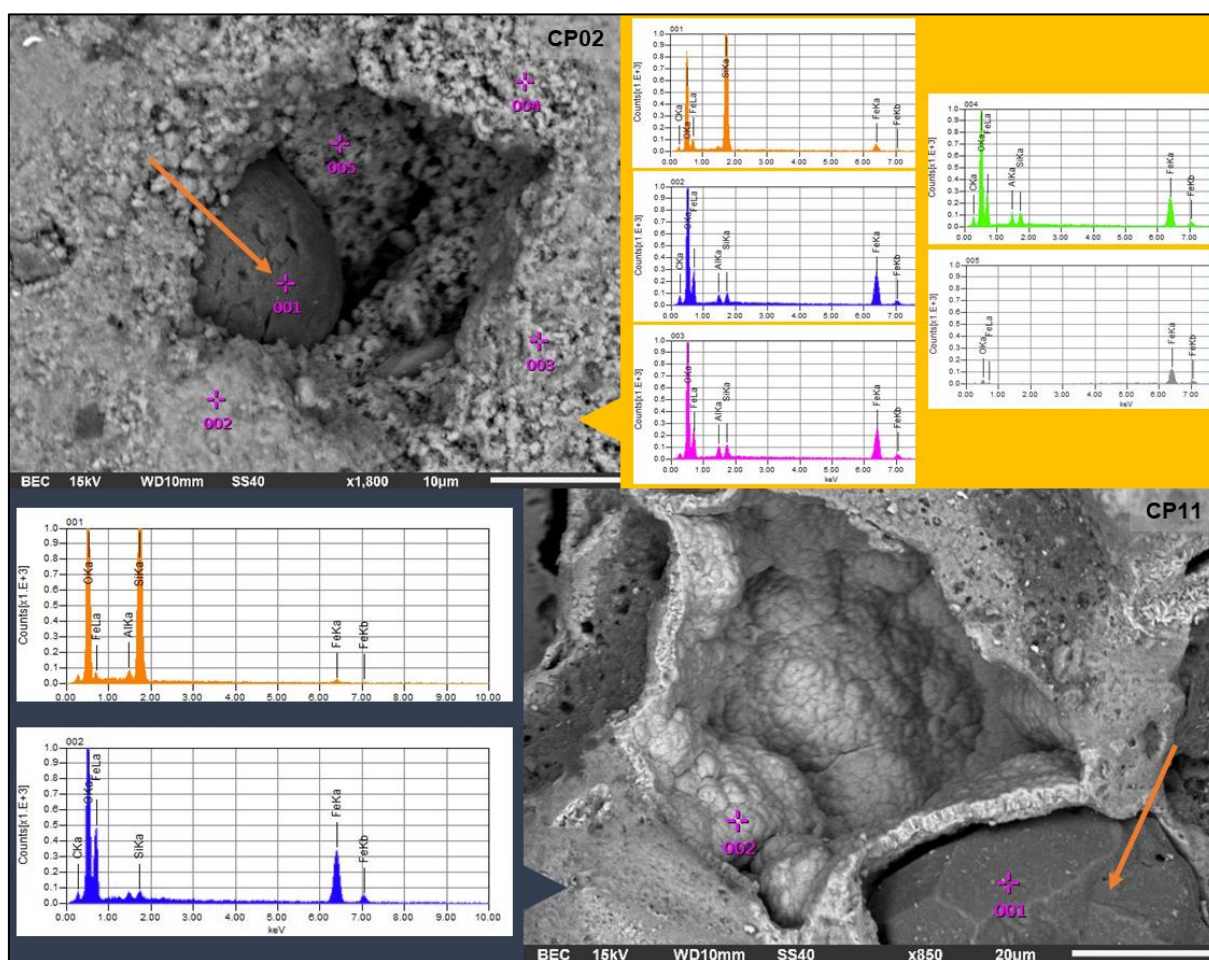
Os dados obtidos foram avaliados a partir da análise estatística descritiva, teste de hipóteses e análise multivariada. A normalidade do conjunto de dados foi avaliada por meio do teste de Shapiro-Wilk. A comparação entre as médias ($n = 2$ digestões) foi realizada a partir do teste de Mann-Whitney (*Test U de Wilcoxon-Mann-Whitney*). As possíveis correlações entre as variáveis foram analisadas por meio da correlação de Spearman e análise das componentes principais (PCA). O limite de 5% de probabilidade de erro foi considerado em todos os testes estatísticos ($\alpha = 0,05$). Para tanto, foi utilizado o software BioEstat (versão 5.3) e OriginPro, Versão 2024b, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

As imagens da análise qualitativa por MEV mostram que os óxi-hidróxidos de Fe cimentam grãos de quartzo (Figura 16). A análise semiquantitativa por EDS-MEV indica que o cimento é rico em Fe, constituído essencialmente de Fe, Al e Si (Figura 16).

Figura 16 – Exemplo de óxi-hidróxidos de Fe cimentando grãos de quartzo e composição semiquantitativa por EDS-MEV. Setas indicam ocorrência dos grãos de quartzo. Em detalhe, espectros EDS mostrando os picos de Si K α (espectro laranja) em grãos de quartzo em 1,74 keV. Os outros espectros (azul, rosa, verde e preto) mostra os picos de Fe, Al e Si em laterita ferruginosa endurecida.



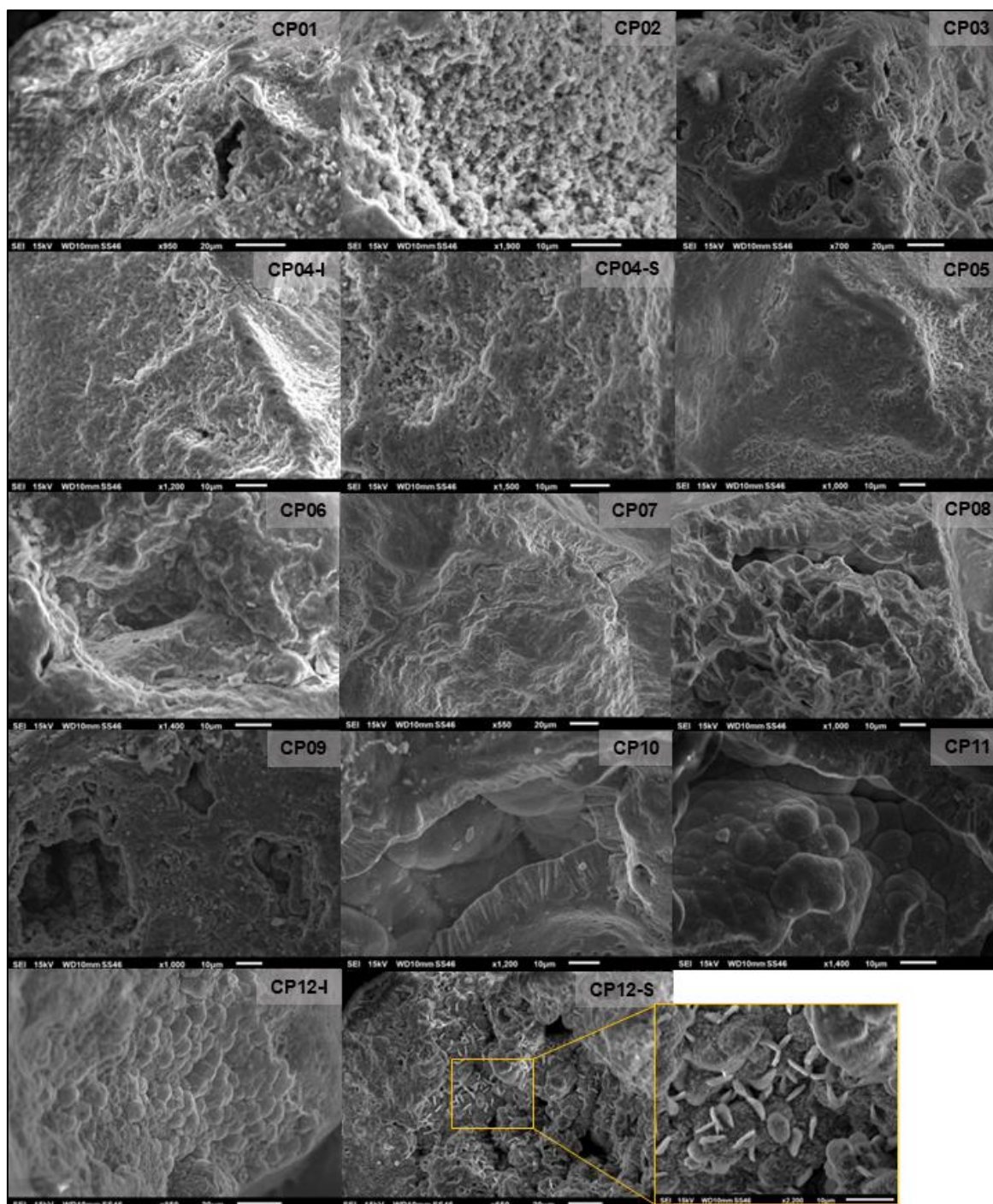
Fonte: Elaborado para a pesquisa

Todas as amostras apresentam morfologia policristalina característica da goethita e hematita, contendo numerosas concavidades que abrigavam grãos de quartzo removidos durante o procedimento de lavagem dos fragmentos (item 3.3.4). As amostras CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05 são de matriz ferruginosa porosa e fina. Hábitos botrioidal e reniforme foram observados para as amostras CP06, CP07, CP08, CP09, CP10, CP11, CP12-I e CP12-S. Por sua vez, as amostras CP06, CP07, CP08, CP09, CP12-I e CP12-S apresentam retrabalhamento, resultando a formação de uma matriz mista. É possível observar nos poros e fraturas que as estruturas consistem em pequenos cristais radiais (CP07, CP08, CP10 e CP11). A amostra CP-12-S apresenta matriz ferruginosa, que em alguns pontos, é composta de cristais tabulares discóides, ricas em Fe (Figura 17).

As hematitas do presente estudo são compostas essencialmente de Fe, enquanto as goethitas, mais finas e porosas ou hematitas de matriz mista apresentam Al e Si na composição (Figura 18). O acúmulo de hematita e goethita tem relação com a hidratação do meio e são indicadores de ambientes pedogenéticos. Finos cristais de hematita se acumulam na microporosidade da caulinita enquanto a goethita relativamente bem cristalizada se acumula nas cavidades vermiformes e nos cutans dos nódulos hematíticos após rehidratação do meio. A substituição de Fe por Al nas estruturas da goethita e hematita resulta em uma redução significativa no tamanho dos cristais desses minerais (CORNELL & SCHWERTMANN, 2003).

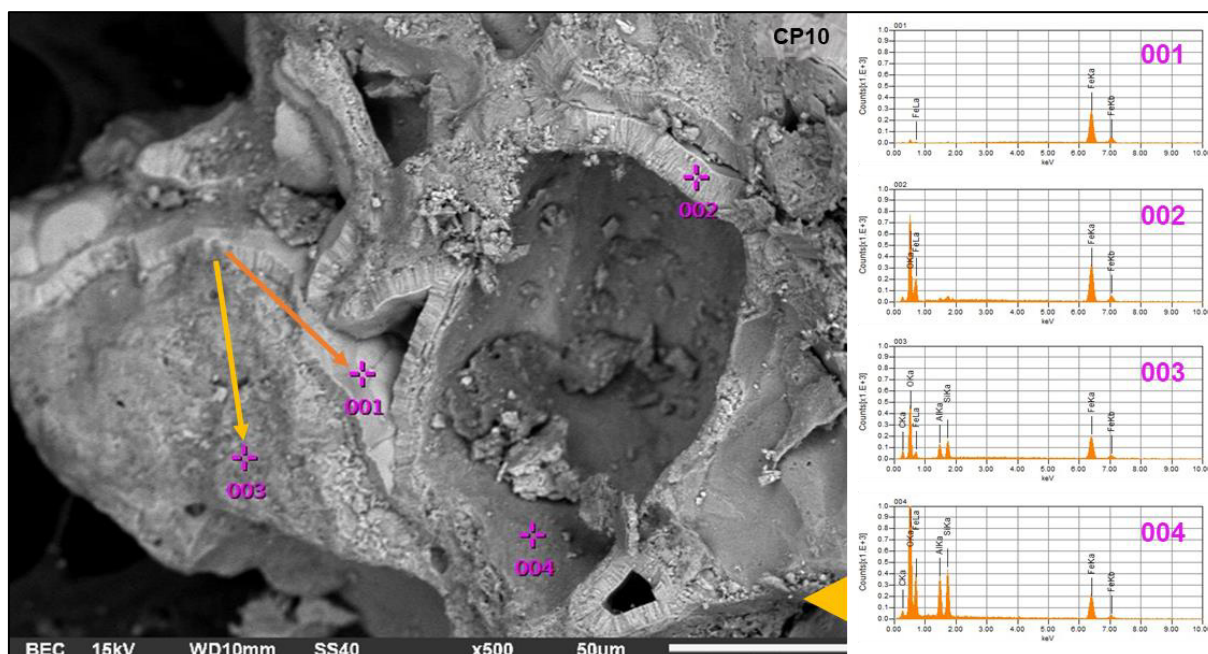
As amostras coletadas nos pontos de maior elevação topográfica, são compostas predominantemente por hematita e indicam condições ambientais mais estáveis, enquanto as amostras de baixa elevação topográfica, apresentam maior concentração de goethita, refletindo ciclos seco-úmido mais curtos, portanto, menos estáveis. A substituição isomórfica de parte Fe por Al influencia significativamente o tamanho dos cristais desses minerais. Considerando que inexistem estudos sistematizados sobre a gênese das lateritas ferruginosas endurecidas na região de estudo, admitimos que o enriquecimento de Fe envolvido no processo de formação é derivado da alteração da rocha e remobilização e acumulação durante a evolução do processo pedogenético. Por isso, as lateritas ferruginosas endurecidas estão sempre presentes nos perfis de solo, nos horizontes superficiais.

Figura 17 – Caracterização das amostras por MEV. Amostras de matriz ferruginosa porosa e fina (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05). Hábitos botrioidal e reniforme (CP06, CP07, CP08, CP09, CP10, CP11, CP12-I e CP12-S). Matriz mista resultante do retrabalho (CP06, CP07, CP08, CP09, CP12-I e CP12-S). Estruturas em pequenos cristais radiais em fraturas (CP07, CP08, CP10 e CP11). Em detalhe, matriz ferruginosa com cristais tabulares discóides (CP-12-S).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Figura 18 – Exemplo de laterita ferruginosa endurecida com matriz mista em hematita botrioidal e reniforme e composição semiquantitativa por EDS-MEV. A seta amarela indica matriz mista, com maiores proporções de Al e Si. A seta laranja indica matriz botrioidal e reniforme fraturada, composta essencialmente de Fe. Em detalhe, espectros EDS apresentando os picos de Fe na matriz botrioidal fraturada (pontos 001 e 002) e picos de Fe, Si e Al em matriz mista (pontos 003 e 004).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

4.1.1 Caracterização química por FRX e mineralógica por DRX

A partir dos resultados químicos por FRX, identificou-se que as lateritas ferruginosas endurecidas são pobres em cátions básicos (Na, Ca, K e Mg) estando os óxidos de Fe, Si e Al em maior abundância (Tabela 2). A concentração dos óxidos mais abundantes variou de 18,36 a 67,75% para Fe_2O_3 , de 1,36 a 21,54% para Al_2O_3 e de 17,03 a 79,09% para SiO_2 .

Tabela 2 – Concentração de óxidos em lateritas ferruginosas endurecidas por FRX (% peso).

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅	SO ₃	MnO	CaO
CP01	41,37	9,12	39,06	0,99	0,33	0,86	<0,01	0,36	<0,01	0,1	1,22	0,13
CP02	17,03	6,89	67,75	0,32	0,28	0,49	0,43	0,2	0,12	0,05	0,01	<0,01
CP03	39,82	8,75	44,67	0,47	0,09	<0,01	0,06	<0,01	0,06	0,08	0,01	<0,01
CP04-I	67,83	3,7	26,34	0,14	<0,01	0,23	0,02	<0,01	0,02	0,03	0,01	<0,01
CP04-S	55,69	3,84	37,47	0,18	0,02	0,39	0,05	<0,01	0,05	<0,01	0,01	<0,01
CP05	79,09	1,36	18,36	0,03	0,16	0,2	0,04	<0,01	0,01	0,04	0,05	0,02
CP06	29,44	7,95	55,02	0,93	0,05	0,56	0,02	<0,01	0,16	0,07	0,01	0,01
CP07	39,59	7,24	47,04	0,9	0,08	<0,01	0,1	<0,01	0,18	0,06	<0,01	<0,01
CP08	52,3	7,55	34,95	0,39	0,11	0,21	0,07	<0,01	0,1	0,03	0,01	<0,01
CP09	52,4	11	30,46	0,23	0,08	0,07	<0,01	<0,01	0,08	0,05	<0,01	0,01
CP10	51,81	9,81	32,04	0,39	0,07	<0,01	0,02	<0,01	0,13	0,05	<0,01	0,02
CP11	54,18	8,08	32,55	0,43	0,04	0,08	0,07	<0,01	0,14	0,07	<0,01	0,02
CP12-I	22,26	10,27	56,41	0,92	0,56	<0,01	0,01	0,11	<0,01	0,03	<0,01	0,02
CP12-S	29,18	21,54	36,4	1,28	0,8	0,09	<0,01	0,16	0,06	<0,01	<0,01	0,02

Fonte: Elaborado para a pesquisa

Os principais minerais identificados por DRX foram goethita, hematita, caulinita, quartzo e rara magnetita (Figura 19). Os óxidos de grande importância são de Fe, destacando os picos da goethita nas posições 0,497; 0,415; 0,268; 0,257; 0,244; 0,224; 0,218; 0,171; 0,156 e 0,150 Å e da hematita em 0,367; 0,269; 0,251; 0,220; 0,183; 0,169; e 0,148 Å. A caulinita foi identificada nas posições 0,715; 0,356; 0,256; e 0,217 Å e o quartzo nas posições 0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,197; 0,181; 0,167; 0,154; e 0,145 Å. A caulinita, foi claramente identificada nas amostras CP03, CP07, CP08, CP09, CP10, CP11, CP12-I e CP12-S. No entanto, nas demais amostras, o pico principal não é nítido. É possível que a elevada concentração de Fe somado ao uso da fonte emissora de raios-X de Cu podem ter contribuído para mascarar a presença desse argilomineral. A desferruginação das amostras com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), por exemplo, poderia minimizar os sinais dos óxidos de ferro e ressaltar a intensidade do pico da caulinita (SCHAEFER *et al.*, 2016). A magnetita foi encontrada nas amostras CP07, CP09, CP10 e CP11. Os resultados da mineralogia e substituições calculadas pelo método de DRX/Rietveld (% peso, fração molar para as substituições) estão na tabela 3.

Tabela 3 – Mineralogia e substituições calculadas a partir do método de DRX/Rietveld (% peso para mineralogia, fração molar para as substituições).

Amostra	Qz	Cln	Gth	Hem	Mag	Amorfos	X _{Al} Gth	X _{Fe} Hem	X _{Al} Hem	X _{OH⁻} Hem	Hem/Gth
CP01	43,00	6,8	49,3	0,00	0,90	1,03	0,114	-	-	-	0,000
CP02	52,53	2,21	43,63	1,59	0,04	0,00	0,058	-	-	-	0,036
CP03	38,67	11,21	50,12	0,00	0,00	0,00	0,014	-	-	-	0,000
CP04-I	70,05	1,80	27,87	0,27	0,01	0,00	0,050	-	-	-	0,010
CP04-S	63,55	1,78	32,91	1,72	0,05	0,00	0,054	-	-	-	0,052
CP05	77,43	0,73	21,79	0,00	0,05	0,00	0,029	-	-	-	0,000
CP06	27,01	9,80	62,23	0,84	0,12	0,00	0,082	-	-	-	0,013
CP07	35,94	7,39	19,93	34,82	1,92	0,00	0,072	0,925	0,033	0,127	1,747
CP08	47,88	7,27	36,86	7,99	0,00	0,00	0,048	0,813	0,084	0,310	0,217
CP09	49,47	12,18	17,29	19,51	1,56	0,00	0,050	0,919	0,049	0,096	1,129
CP10	46,61	9,85	8,20	33,77	1,57	0,00	0,063	0,876	0,085	0,117	4,117
CP11	44,70	9,24	10,93	33,92	1,21	0,00	0,067	0,876	0,067	0,170	3,105
CP12-I	11,67	24,43	56,65	7,24	0,008	0,00	0,088	1,000	0,000	0,0015	0,128
CP12-S	12,65	28,46	48,00	5,11	0,001	5,79	0,065	0,972	0,0037	0,072	0,106

Qz = Quartzo; Cln = Caulinita; Gth = Goethita; Hem = Hematita; Mag = Magnetita; X_{Al} Gth = Al substituindo Fe na goethita; X_{Fe} Hem = Fe na hematita; X_{Al} Hem = Al substituindo Fe na hematita; X_{OH⁻} Hem = OH⁻ na hematita e Hem/Gth = Razão de hematita/goethita

Fonte: Elaborado para a pesquisa

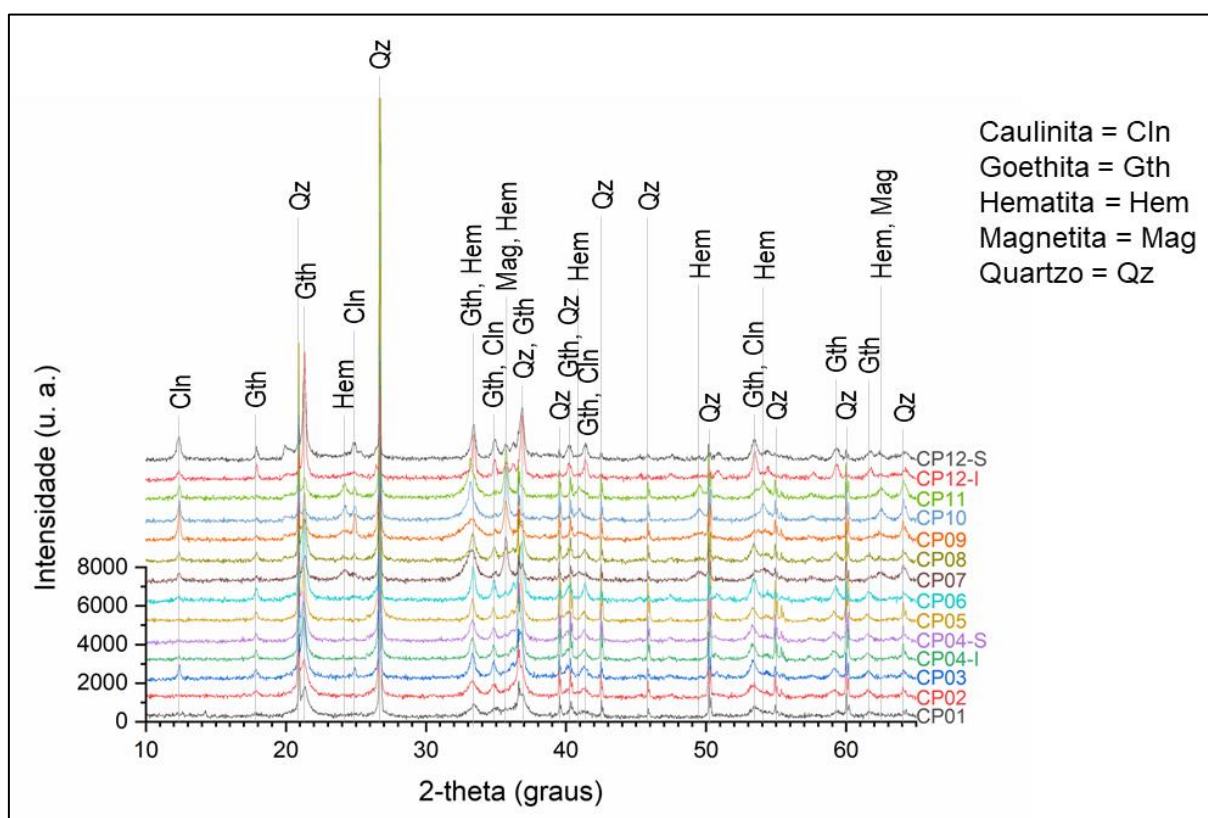
O teor de Al substituindo Fe na goethita variou de 0,014 a 0,114 mol, resultando em uma substituição máxima de 11 mol%. Na hematita, a substituição de Al variou de 0,0037 a 0,085 mol. A substituição de OH⁻ por O²⁻ na hematita variou de 0,0015 a 0,3102 mol. Em teores baixos de hematita, os picos de difração tornam-se menos pronunciados, aumentando significativamente a margem de erro e a incerteza nas interpretações. Como a exatidão e precisão da quantificação depende diretamente da intensidade e clareza desses picos, valores obtidos em amostras com baixos teores de hematita podem resultar em conclusões imprecisas sobre a substituição isomórfica de Al. Além disso, a cristalinidade variável das amostras, que pode diferir mesmo entre amostras aparentemente semelhantes, aumenta a incerteza. A exclusão das substituições de Al em Fe para hematita em amostras com teor inferior a 2% (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05 e CP06) foi uma medida necessária para garantir a integridade dos dados obtidos. Desta forma, a quantificação da substituição de Al por Fe e OH⁻ por O²⁻ foi realizada em amostras com teores de hematita maiores que 5%.

Os resultados mostram uma clara distinção entre as lateritas ferruginosas endurecidas coletadas de diferentes altitudes. Nas amostras de baixa a média elevação, com teores de hematita menores que 2%, não foi possível quantificar o Al substituindo Fe na hematita. Em contraste, nas amostras de média a alta elevação, com concentração de hematita maior que 5%, as substituições de Al por Fe e OH^- por O^{2-} foram calculadas. A substituição de Al por Fe na hematita variou de 0 a 8,4 mol%. A substituição de OH^- por O^{2-} na hematita, variando de 0,0015 a 0,3102 mol, sugere a presença significativa de água na estrutura da hematita. Estudos indicam que a quantidade de água na hematita está relacionada com o aumento de Al e à temperatura de formação, sendo maior em amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas (STANJEK & SCHWERTAMNN, 1992). A razão hematita/goethita nas amostras de baixa a média elevação variou de 0 a 0,052, enquanto nas amostras de média a alta elevação variou de 0,106 a 4,117. Essa diferença pode estar relacionada à formação do agregado mineral, visto que condições climáticas mais úmidas e frias favorecem a formação de goethita, enquanto condições menos úmidas e quentes favorecem a formação de hematita (KAMPF & SCHWERTMANN, 1983; TARDY *et al.*, 1991).

Estudos anteriores reportam substituições máximas de 33 mol% de Al em goethita e 18 mol% em hematita, sendo a substituição comumente menor em hematitas que em goethitas (FITZPATRICK & SCHWERTMANN, 1982; SCHULZE, 1984; STANJEK & SCHWERTMANN, 1992; BLANCHARD *et al.*, 2010). Amostras de goethitas e hematitas provenientes de arenitos ferruginizados e perfis lateríticos do Pará apresentaram teores de Al substituindo Fe na goethita entre 1,05 e 33,65 mol%, enquanto na hematita o teor de Al foi até 10,22 mol% (NEGRÃO *et al.*, 2017). Resultados semelhantes relativos a substituições de Al na goethita (5 a 25 mol%) foram observados por Heller *et al.* (2022). Os autores reportam que a intensificação do intemperismo desde o final do Mioceno, é refletida na substituição de Al em goethita e precipitação de gibbsita observadas. Após a separação do Pangeia, o clima no Brasil mudou progressivamente de condições áridas e quentes para mais úmidas e frias (TARDY *et al.*, 1991). A substituição de Al em goethita de crostas lateríticas é decorrente da progressão da frente de intemperismo, que resulta na dissolução da caulinita, aumentando o conteúdo de Al dissolvido disponível para ser incorporado em minerais mais estáveis em clima tropical úmido, como Al-goethita, Al-hematita e gibbsita (ANSART *et al.*, 2022).

Os valores de substituição de Al observados em goethitas e em amostras com concentrações de hematitas maior que 5%, no presente estudo, estão coerentes com os estudos mencionados acima, evidenciando uma clara dependência das condições cristalinas e dos teores minerais. Observou-se que amostras com baixos teores de hematita (<2%) apresentam elevada incerteza na quantificação das substituições, devido à baixa intensidade dos picos de difração. A diferenciação entre as lateritas ferruginosas endurecidas de distintas altitudes, observada através das substituições e da relação entre a razão hematita/goethita e a altitude dos pontos de coleta, corrobora a influência das condições ambientais de formação mineralógica das lateritas ferruginosas.

Figura 19 – Caracterização mineralógica das amostras de laterita ferruginosa endurecida por DRX.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Considerando as concentrações dos elementos maiores (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) por FRX, o Índice de Laterização (IOL) e Índice de Alteração Química (IAQ) (NESBITT & YOUNG, 1982; BABECHUK *et al.*, 2014; MILAGRES *et al.*, 2023) das amostras de laterita ferruginosa endurecida foram calculados: $\text{IOL} = 100 [(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)]$ e $\text{IAQ} = 100 [\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})]$ (Tabela 4). Em relação ao valor de IAQ, quanto mais próximo de 100, maior é a lixiviação e perda de cátions básicos. O IAQ das amostras variou de 88,31 (CP05) a 99,60 (CP04-I). Em relação ao índice IOL, quanto mais próximo de 100, maior é a razão de óxidos e hidróxidos de Fe e Al em relação ao Si, visto que, na laterização, a acumulação de hidróxidos de Fe e Al predomina em relação a dessilicificação resultante da lixiviação (WIDDOWSON & GUNNELL, 1999; HILL *et al.*, 2000; BABECHUK *et al.*, 2014). O valor do IOL variou de 19,96 (CP05) a 81,42 (CP02). As amostras do CP01, CP02, CP03, CP06, CP07, CP12-I e CP12-S apresentaram valores de IOL maiores que 50, enquanto as amostras CP04-I, CP04-S, CP05, CP08, CP09, CP10 e CP11, apresentaram IOL menores que 50.

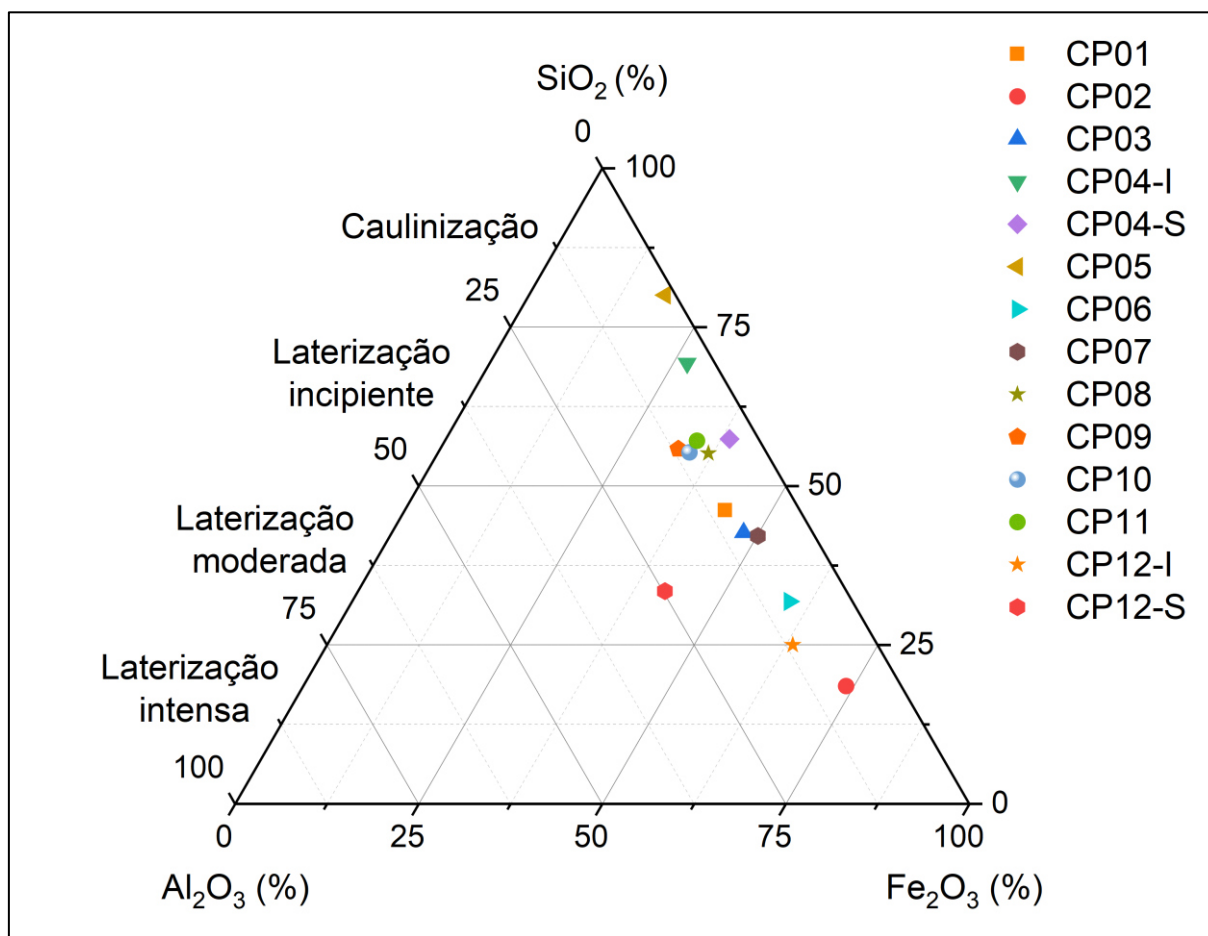
Tabela 4 – Índice de Laterização (IOL) e Índice de Alteração Química (IAQ) em amostras laterítica ferruginosa endurecida.

Amostra	IOL	IAQ
CP01	53,80	95,20
CP02	81,42	96,03
CP03	57,29	98,93
CP04-I	30,69	99,60
CP04-S	42,59	99,35
CP05	19,96	88,31
CP06	68,14	99,25
CP07	57,82	98,84
CP08	44,83	98,50
CP09	44,17	99,19
CP10	44,68	99,09
CP11	42,85	99,26
CP12-I	74,97	94,65
CP12-S	66,51	96,33

Fonte: Elaborado para a pesquisa

Os estágios de alteração das lateritas ferruginosas endurecidas em relação a composição química foram classificados segundo diagrama ternário, que considera as concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Figura 20) (SCHELLMANN, 1983, 1994, 2003; BABECHUK *et al.*, 2014; HORBE *et al.*, 2021; MILAGRES *et al.*, 2023).

Figura 20 – Diagrama ternário das concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 por FRX (%), segundo a classificação de Schellmann (1983).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

O Índice de Alteração Química (IAQ) das amostras de laterita ferruginosa endurecida variou de 88,31 a 99,60; indicando altos níveis de lixiviação e perda de cátions básicos. O Índice de Laterização (IOL), variou de 19,96 a 81,42; refletindo a variação na acumulação de óxidos e hidróxidos de Fe e Al em relação ao SiO_2 . Amostras com IOL superior a 50 evidenciam maior acumulação de Fe e Al, enquanto aquelas com IOL inferior a 50 indicam menor acumulação desses minerais. Esses resultados estão de acordo com a classificação de Schellmann (1983), que indica um

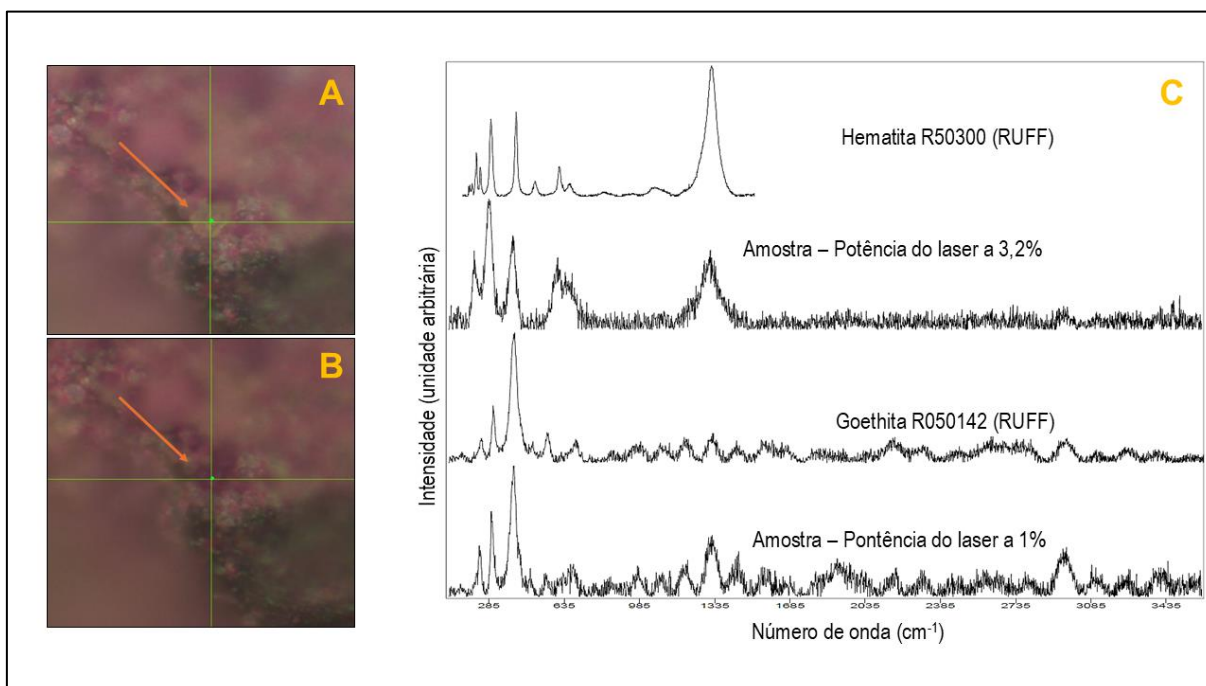
grau de laterização variando de incipiente a moderado para maioria das amostras de lateritas ferruginosas endurecidas analisadas.

4.1.2 Caracterização Mineralógica de Fragmentos por Espectroscopia Raman

Durante a otimização do método, uma amostra de laterítica ferruginosa disponível em nosso laboratório, foi utilizada como referência, tendo em vista os percentuais de Fe_2O_3 (50,30%) e Al_2O_3 (27,67%) e SiO_2 (20,29%). Inicialmente foi avaliado o comprimento de onda ideal para análise (532 e 633 nm). Utilizando o laser a 633 nm, foi observado alto grau de fluorescência na amostra, indicando ser o comprimento de onda menos viável para a análise. Quando utilizado o laser de 532 nm, o grau de fluorescência na amostra foi significativamente menor, indicando ser o comprimento de onda ideal para a análise. Ainda, a partir da largura dos picos, foi observado que a amostra apresenta diferentes graus de cristalização, sendo os de melhor resolução característicos dos minerais mais cristalizados. A potência do laser foi avaliada utilizando 1 e 3,2% da sua capacidade, empregando um período de 2 ciclos (acumulação) de 100 s. Foi observado que pontos claros (de cor bege/amarela) ficaram escuros (avermelhados) após serem submetidos ao laser com potência de 3,2%, até mesmo em curtos intervalos de exposição (tempo de 5 s) (Figura 21a e Figura 21b). Utilizando a potência de 1%, mantendo 2 ciclos de 100 s, não foi observada mudança de coloração. As condições analíticas indicam alteração na laterita ferruginosa em função do aumento da temperatura quando aplicado 3,2% da potência do laser, observado a partir da mudança de coloração e alteração dos picos, tanto nas bandas de *fingerprint* e na região do OH e H_2O , possivelmente relacionado a desidratação da amostra de goethita, aproximando-se de uma natureza hematítica com alteração significativa por influência do laser (Figura 21c). Para a fase escura, a potência do laser não foi tão significativa, nenhuma alteração foi observada. Assim, neste estudo, a utilização de 1% da potência do laser foi considerada ideal para a condução das análises Raman em amostras de lateritas ferruginosas. Além disso, diversos autores relatam a conversão mineralógica da goethita em hematita em função da temperatura por aquecimento em laser (HANESCH, 2009; DANIŠÍK *et al.*, 2013; HOFMANN *et al.*, 2020). Minerais de ferro com baixa cristalinidade podem se transformar rapidamente durante a análise Raman; portanto, uma potência reduzida

do laser pode minimizar esse efeito, permitindo a identificação dos minerais dominantes, mesmo com potências extremamente baixas (0,01 mW) (RAMANAIDOU *et al.*, 2015). O método foi padronizado utilizando o feixe a 532 nm, grade analítica de 600 gr/mm (ranhura/mm), diâmetro do feixe do laser na superfície da amostra de 2 μ m, lente objetiva com aumento de x50 (LWD), 1% da potência do laser (0,15 mW) e um período de aquisição de 4 ciclos de 60 s.

Figura 21 – Avaliação da potência do laser empregando dois ciclos de 100 s, com 1 e 3,2% da sua capacidade (0,155 e 0,496 mW, respectivamente). Em detalhe, as setas indicam o ponto claro, com tonalidade bege/amarelo, após a análise Raman com 1% da potência do laser (A), e o ponto escuro/avermelhados, após aplicação do laser com 3,2% da potência (B). O espectro mostra as bandas características da goethita e hematita do banco de dados RUFF (R050142 e R50300, respectivamente), bem como a amostra transformada. Em detalhe, observa-se a conversão de goethita para hematita após exposição ao laser a 3,2% da potência, evidenciada pela alteração dos picos tanto nas bandas fingerprint quanto na região do OH e H₂O, indicando desidratação da amostra e uma composição mais próxima da hematita (C).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

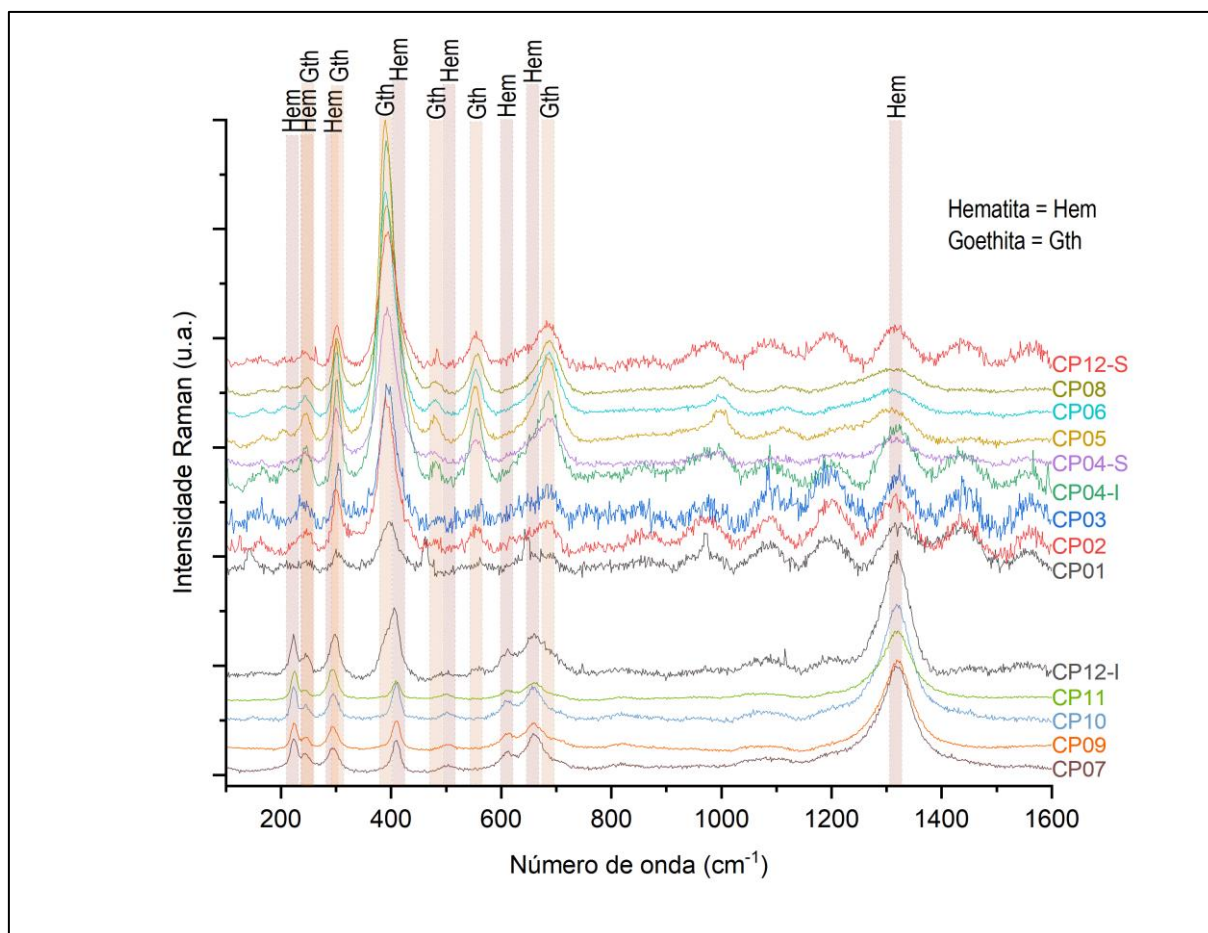
Os espectros da análise Raman mostraram variações na composição mineralógica e cristalização dos fragmentos das amostras de laterita ferruginosa endurecida. Quartzo, goethita e hematita estão presentes em diferentes proporções, em todas as amostras. As amostras com maior proporção de goethita (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05, CP06, CP08, CP12-S) apresentam cristalização variada, indicando diferentes estágios de formação. Em contraste, amostras como

CP07, CP09, CP10, CP11 e CP12-I exibem hematita bem cristalizada, sugerindo menor grau de alteração (Figura 22). No entanto, a amostra CP12-S apresenta um grau de cristalização inferior, evidenciado pela relação sinal-ruído. Em minerais de ferro, diferenças espectrais como alargamento e alteração na intensidade relativa das bandas características podem indicar baixo ou alto grau de cristalinidade da amostra (de FARIA *et al.*, 1997; HANESCH, 2009).

A fluorescência observada a partir da relação sinal-ruído nas amostras CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP12-S sugere a presença de materiais alterados, ou baixo grau de cristalinidade. De modo geral, goethita predomina em lateritas ferruginosas endurecidas de baixa a média elevação, enquanto a hematita é mais comum em elevações superiores. A exceção é a amostra CP12-S, coletada em maior altitude, que mostrou maior presença de goethita, possivelmente relacionado a um estágio avançado de alteração da camada de laterita ferruginosa endurecida inferior (CP12-I).

Os resultados evidenciam que em sua maioria, as amostras coletadas em altimetrias inferiores a 732 m apresentaram predominância de goethita em relação a hematita. Em contraste, amostras coletas em elevações superiores a 732 m, a hematita predomina em relação a goethita, exceto na amostra CP12-S, que apresenta predominância de goethita possivelmente associado a um estágio de alteração da camada inferior com fragmentos de hematitas preservados, evidenciados posterior ao processo com sucessivas lavagens com água deionizada, conforme detalhado no item 3.3.4. As amostras com maior proporção de goethita mostraram uma cristalização variada, indicando diferentes estágios de formação e grau de alteração. Em contraste, as amostras com maiores proporções de hematita exibem estrutura bem cristalizadas, refletindo um menor grau de alteração. A presença de quartzo, goethita e hematita, em diferentes proporções e cristalinidade, sugere a influência de variações nos processos de intemperismo e nas condições ambientais durante a formação das amostras e corroboram com os resultados do DRX.

Figura 22 – Espectro Raman das amostras de lateritas ferruginosas endurecidas. As amostras CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05, CP06, CP08 e CP12-S apresentam predominância de goethita, com cristalização variada, indicando diferentes estágios de formação, conforme evidenciado pela relação sinal-ruído e pelo alargamento das bandas características. As amostras CP07, CP09, CP10, CP11 e CP12-I apresentam predominância de hematita bem cristalizada, sugerindo um menor grau de alteração. A amostra CP12-S exibe um grau de cristalização inferior, evidenciado pela relação sinal-ruído.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

4.2 ETR por ICP-MS

Na primeira análise de determinação dos ETR por ICP-MS, utilizando padrões de referência (BCR-2 e BHVO-2), foi observada interferência superestimando os resultados obtidos para ETR de massas intermediárias (Sm-Ho) em até 40% devido a formação de óxidos de ETR de massas leves e médias (Pr-Gd) e Ba. Dessa forma, visando superar essas interferências, foi realizada a redução da concentração de HNO₃ em que as amostras estão preservadas (de 5 para 2%), chegando a um fator de diluição de 1200 vezes. Além disso, a otimização do equipamento foi adequada de modo a fornecer mais energia ao plasma, com a aproximação da tocha ao conjunto

de cones e redução do fluxo do gás de arraste, trabalhando com formação de óxidos e dupla carga <3%. Estas medidas possibilitaram a redução de óxidos e dupla carga no plasma de 15% para menor que 3%. A outra frente de controle de interferentes que poderia ser adotada, era trabalhar com o equipamento em alta e média resolução. Adicionalmente, testes preliminares aplicando equações de correção a partir de dados obtidos na literatura mostraram-se satisfatórios para minimizar ou até mesmo corrigir a interferência por formação de óxidos, em condições de diluição (HNO_3 a 5%) e plasma não otimizados. Considerando que o aumento na resolução implica em perda de sensibilidade, a concentração de ETR nas amostras e padrões de referência limita o uso dessa estratégia para superar as interferências, tornando-a inviável neste caso. Assim, dentre as estratégias, a diluição das amostras, ajustando a concentração de HNO_3 de para 2%, mostrou-se adequada em qualquer faixa de concentração para determinação de ETR por ICP-MS. Os isótopos analisados foram selecionados preferencialmente por serem de alta abundância, livres de interferência ou os menos interferidos. Dentre os poli-isotópicos foram ^{139}La , ^{140}Ce , ^{143}Nd , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{161}Dy , ^{167}Er , ^{173}Yb e ^{175}Lu e dentre os mono-isotópicos foram ^{45}Sc , ^{89}Y , ^{141}Pr , ^{159}Tb , ^{165}Ho e ^{169}Tm .

Os valores de LD e LQ, valor médio e desvio padrão, valor de referência e recuperação média dos padrões de referência BCR-2, BHVO-2 (USGS) e Mica-Fe (CRPG) estão na tabela 5.

Tabela 5 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), valores obtidos (média $\pm$ desvio padrão; mg kg^{-1}), valores de referência $\pm$ incerteza (mg kg^{-1}) e recuperação média (%) de ETR em padrões de referência BCR-2, BHVO-2 (USGS) ($n = 4$ digestões) e Mica-Fe (CRPG) ($n = 1$ digestão, análise em duplicata de diluição) em amostras digeridas, determinados por ICP-MS.

Elemento	LD	LQ	BCR-2 (USGS)			BHVO-2 (USGS)			Mica-Fe (CRPG)		
			Obtido	Referência	Recuperação (%)	Obtido	Referência	Recuperação (%)	Obtido	Referência	Recuperação (%)
Sc	0,05	0,2	35 $\pm$ 4	33,53 $\pm$ 0,40	105	33 $\pm$ 4	31,83 $\pm$ 0,34	103	17 $\pm$ 1	14,8 $\pm$ 2	117
La	0,005	0,01	24 $\pm$ 2	25,08 $\pm$ 0,16	94	14 $\pm$ 1	15,20 $\pm$ 0,08	93	179 $\pm$ 15	200 $\pm$ 10	90
Ce	0,008	0,02	50 $\pm$ 5	53,12 $\pm$ 0,33	95	35 $\pm$ 3	37,53 $\pm$ 0,19	93	438 $\pm$ 5	420 $\pm$ 20	104
Pr	0,01	0,04	6,4 $\pm$ 0,7	6,827 $\pm$ 0,044	94	4,9 $\pm$ 0,5	5,339 $\pm$ 0,028	92	48 $\pm$ 3	49 $\pm$ 3	98
Nd	0,02	0,04	27 $\pm$ 3	28,26 $\pm$ 0,37	96	23 $\pm$ 3	24,27 $\pm$ 0,25	95	171 $\pm$ 12	180 $\pm$ 10	95
Sm	0,01	0,03	5,9 $\pm$ 0,6	6,547 $\pm$ 0,047	91	5,4 $\pm$ 0,6	6,023 $\pm$ 0,057	90	32 $\pm$ 2	33 $\pm$ 3	97
Eu	0,01	0,03	1,9 $\pm$ 0,2	1,989 $\pm$ 0,024	95	1,9 $\pm$ 0,2	2,043 $\pm$ 0,012	92	0,57 $\pm$ 0,04	0,7 $\pm$ 0,1	81
Gd	0,008	0,02	6,4 $\pm$ 0,8	6,811 $\pm$ 0,078	94	5,7 $\pm$ 0,7	6,207 $\pm$ 0,038	91	26 $\pm$ 2	21 $\pm$ 1,5	124
Y	0,003	0,009	33 $\pm$ 3	36,07 $\pm$ 0,37	93	24 $\pm$ 2	25,91 $\pm$ 0,28	92	43,9 $\pm$ 0,6	48 $\pm$ 4	91
Tb	0,01	0,03	1,0 $\pm$ 0,1	1,077 $\pm$ 0,026	96	0,9 $\pm$ 0,1	0,9392 $\pm$ 0,0060	96	3,0 $\pm$ 0,5	2,7 $\pm$ 0,2	112
Dy	0,003	0,01	6,1 $\pm$ 0,8	6,404 $\pm$ 0,055	96	5,0 $\pm$ 0,7	5,280 $\pm$ 0,028	95	12 $\pm$ 2	11 $\pm$ 0,6	113
Ho	0,02	0,05	1,2 $\pm$ 0,2	1,313 $\pm$ 0,011	92	0,9 $\pm$ 0,1	0,9887 $\pm$ 0,0053	91	1,5 $\pm$ 0,2	1,6	92
Er	0,01	0,04	3,4 $\pm$ 0,4	3,670 $\pm$ 0,038	93	2,3 $\pm$ 0,3	2,511 $\pm$ 0,014	93	3,4 $\pm$ 0,4	3,8	89
Tm	0,007	0,02	0,47 $\pm$ 0,06	0,5341 $\pm$ 0,0060	88	0,3 $\pm$ 0,04	0,3349 $\pm$ 0,0031	89	0,45 $\pm$ 0,05	0,48	94
Yb	0,01	0,03	3,1 $\pm$ 0,4	3,392 $\pm$ 0,036	91	1,8 $\pm$ 0,2	1,994 $\pm$ 0,027	91	3,1 $\pm$ 0,4	3,5 $\pm$ 0,3	89
Lu	0,01	0,04	0,47 $\pm$ 0,06	0,5049 $\pm$ 0,0078	93	0,26 $\pm$ 0,03	0,2754 $\pm$ 0,0024	95	0,46 $\pm$ 0,07	0,5 $\pm$ 0,05	93

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

As concentrações de ETRL (*La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd*) e Sc e ETRP (*Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu*) nas lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental determinadas por ICP-MS, a partir de amostras digeridas ($n = 2$ digestões) encontram-se nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

A concentração de Sc nas lateritas ferruginosas endurecidas variou de 5,7 a 78,8 mg kg⁻¹, sendo o menor valor para a amostra CP01, seguido da CP07 <CP12-I <CP10 <CP06 <CP05 <CP11 <CP09 <CP12-S <CP04-S <CP08 <CP04-I <CP03 <CP02. As amostras CP09 e CP11 apresentaram as menores concentrações de ETR, seguido das amostras CP10 e CP07, indicando que as amostras coletadas em pontos mais elevados, onde predomina a hematita, apresentam menores concentrações de ETR em comparação com as coletadas em altitudes mais baixas ou onde a goethita é predominante. A amostra CP01, coletada no ponto de menor elevação (538 m), e as CP12-S e CP12-I, coletadas na elevação de 1015 m, ambas em estágios de alteração, considerando a observação de campo e espectros Raman, apresentaram as maiores concentrações de ETR. Da mesma forma, a amostra CP05, também em estágio de alteração, apresentou alta concentração de ETR, com exceção de La, Ce, Pr e Nd, em comparação com as demais amostras.

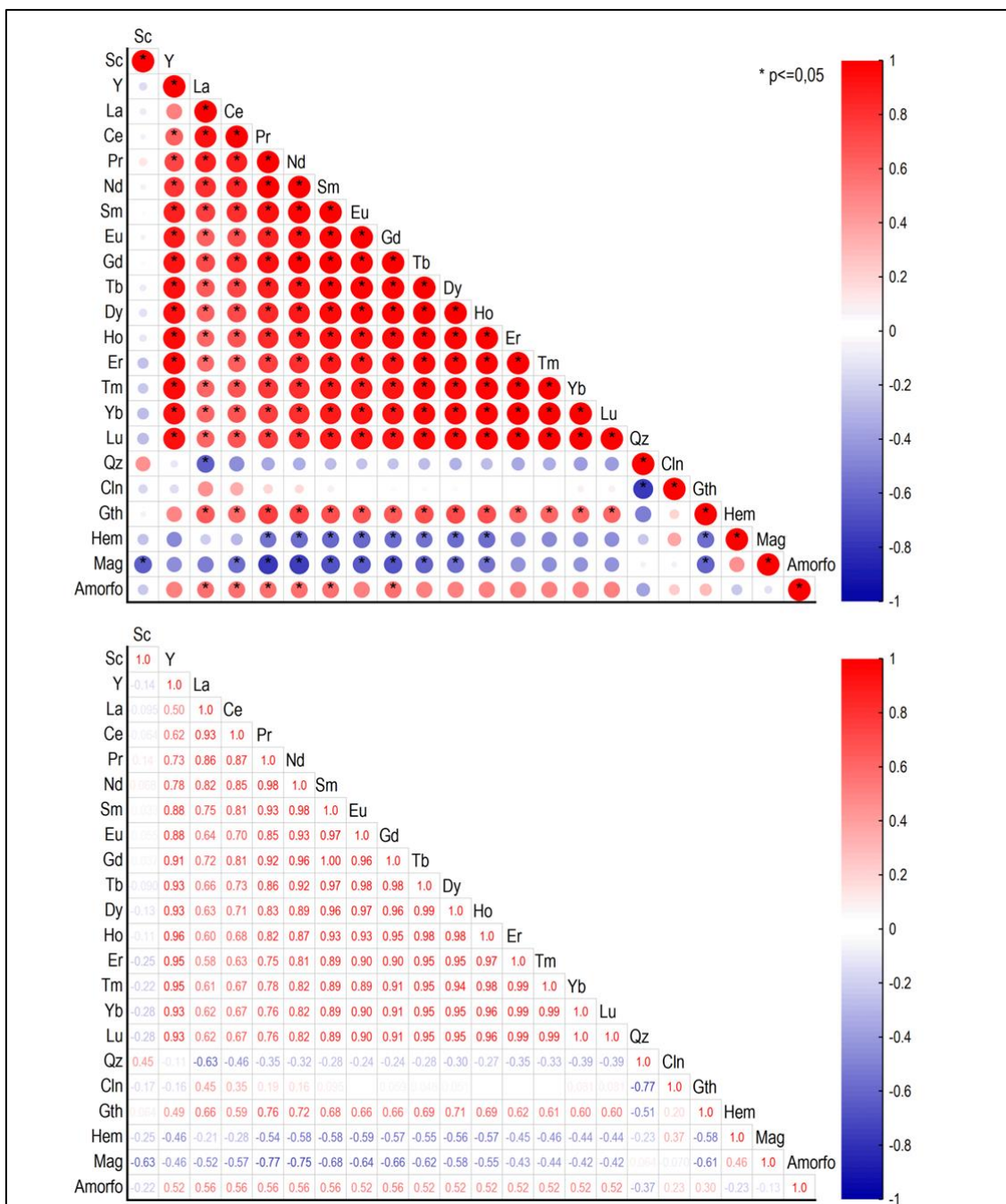
Dentre os materiais parentais, as amostras da Formação Serra Geral (FmSER) e Formação Irati (FmIRA) apresentaram as menores concentrações de ETR. A concentração de Sc variou de 0,49 a 12,4 mg kg⁻¹, sendo a maior concentração na amostra da Formação Corumbataí (FmCOR), seguido da amostra FmPIR, FmBOT, FmIRA e FmSER. A concentração de ETR foi maior nos materiais sedimentares das Formações Corumbataí, Piramboia e Botucatu.

Nas amostras de solo, a concentração de Sc variou de 5,90 a 25,1 mg kg⁻¹. A menor concentração de Sc foi encontrada na amostra SP06, seguido SP10 <SP07 <SP08 <SP02 <SP01 <SP04-S <SP03/04-I <SP05 <SP11 <SP09 <SP12. A amostra com as maiores concentrações de ETR foi a SP05. Da mesma forma, as amostras SP01, SP02 e SP03/04-I relativos a baixas altitudes (538, 610 e 613 m, respectivamente) apresentaram as maiores concentrações de ETR, condizendo com os resultados observados para lateritas ferruginosas endurecidas e material parental. Por sua vez, as amostras SP07, SP08, SP09 e SP11 apresentaram as menores concentrações de ETR, exceto para Ce, que nas amostras SP09 e SP11 apresentaram concentrações intermediárias (76,8 e 79,5 mg kg⁻¹, respectivamente), em comparação com o intervalo mínimo e máximo (32,8 a 179,1 mg kg⁻¹).

Os resultados mostraram que as lateritas ferruginosas endurecidas e solos apresentam as maiores concentrações de Sc, com valores mais elevados em laterita ferruginosa endurecida onde a goethita é predominante. As menores concentrações de ETR foram observadas em amostras coletadas em pontos mais elevados, onde predomina a hematita. Ainda, a concentração de ETR na amostra CP11 pode estar associada a baixa concentração desses elementos no material parental da Formação Serra Geral. Em contraste, a concentração de ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas coletadas em baixas elevações, pode estar relacionada com a concentração de ETR nos materiais parentais das Formações Piramboia e Formação Corumbataí, assim como os solos, conforme resultados observados nas amostras SP01, SP02, SP03/04-I e SP05. Em conjunto, os resultados sugerem uma complexa interação entre as formações rochosas subjacentes, lateritas ferruginosas endurecidas e solos. As diferentes altitudes parecem relacionar com as concentrações, com os pontos mais elevados demonstrando menor presença de ETR. No entanto, o estágio de alteração das lateritas ferruginosas endurecidas desempenha o papel significativo no enriquecimento de ETR nesses materiais, evidenciado pelas concentrações consideravelmente elevadas nos limites mínimo e máximo de coleta. Essa relação entre elevação, estágio de alteração, mineralogia e as concentrações de Sc e ETR com variações significativas observadas nas lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental, refletem processos geoquímicos de mobilidade e acumulação envolvidos na distribuição de elementos em ambientes superficiais.

A matriz de correlação de Spearman foi aplicada para avaliar as relações entre as concentrações de ETR, Sc e a mineralogia das lateritas ferruginosas endurecidas. Foi observada uma alta correlação entre os ETR, com padrões distintos em relação à mineralogia (Figura 23). Os resultados mostraram uma correlação significativa ($p < 0,05$) entre a goethita e todos os ETR, exceto o Y. O material amorfo apresentou correlação significativa com os ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd). Em contraste, uma correlação inversa e significativa foi observada entre a hematita e magnetita com os ETR (Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho). Além disso, a magnetita apresentou correlação negativa e significativa com o Sc e Ce. Embora não significativa, foi identificada uma correlação fraca e negativa entre os ETR e o quartzo, bem como uma correlação fraca e positiva entre os ETR e a caulinita.

Figura 23 – Matriz de correlação de Spearman de ETR e minerais abundantes em lateritas ferruginosas endurecidas.



Qz = Quartzo; Cln = Caulinita; Gth = Goethita; Hem = Hematita; Mag = Magnetita

Fonte: Elaborado para a pesquisa

Os resultados de ETR, Sc e a composição mineralógica em amostras de lateritas ferruginosas endurecidas foram avaliados a partir da análise de componentes principais (PCA) (Figura 24). A análise mostrou associação dos ETR com material amorfo, caulinita e goethita, com distinções claras na distribuição dos ETRL e ETRP. Os ETRL (La, Ce, Pr e Nd) e ETRP (Tm, Yb e Lu) tendem a se correlacionar com lateritas ferruginosas endurecidas que apresentam material amorfo e caulinita, evidenciado pelo agrupamento das amostras CP01, CP12-S e CP12-I. Por outro lado, os ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er) e ETRL (Sm, Eu e Gd) estão mais associados às amostras com maiores proporções de goethita (CP05).

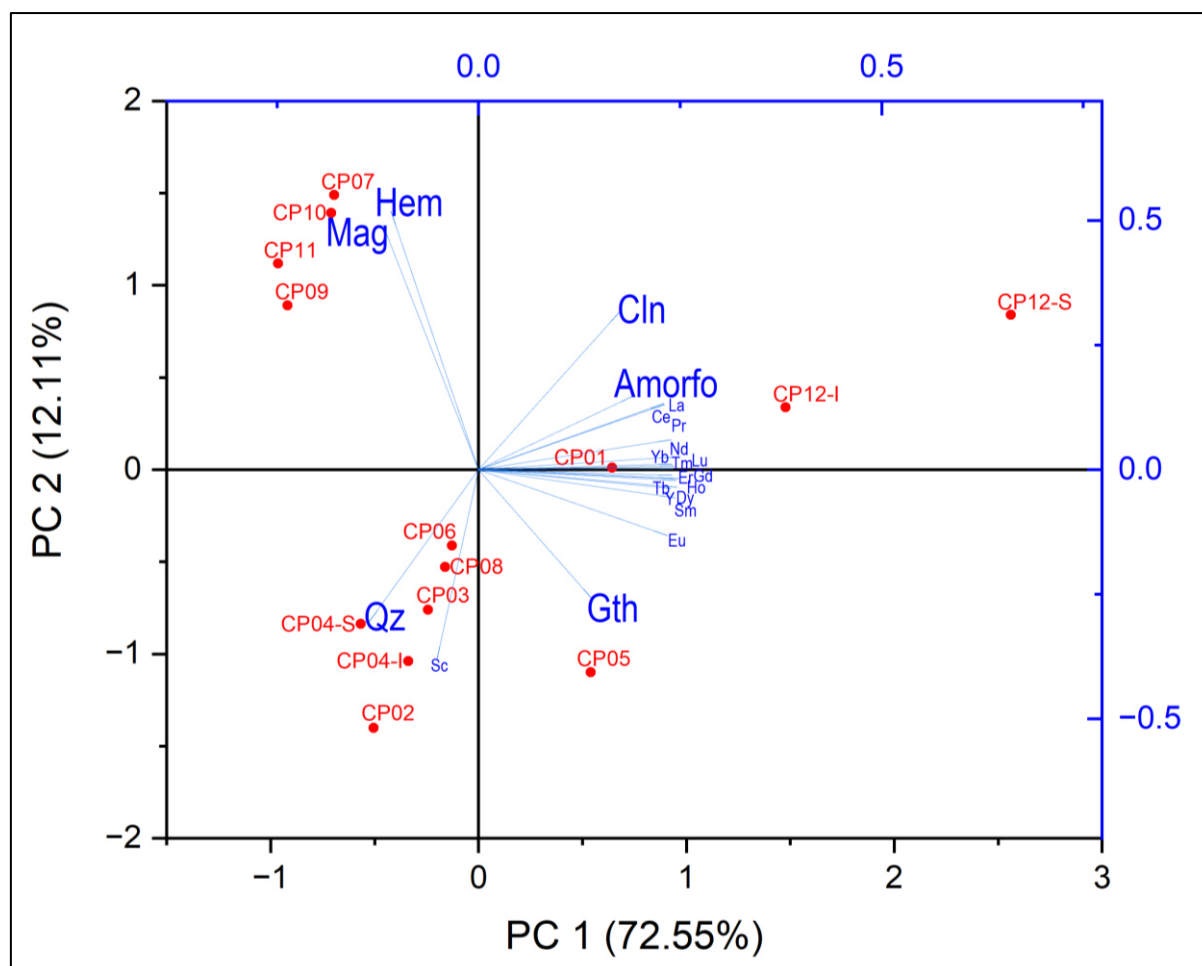
Em contraste, as amostras com maiores proporções de hematita e magnetita, apresentam uma associação inversa, exibindo correlação negativa com os ETR e Sc, evidenciado pelo agrupamento das amostras CP07, CP09, CP10 e CP11. Além disso, uma correlação inversa acentuada foi observada entre quartzo e caulinita, assim como entre quartzo e goethita. O Sc está associado ao quartzo, especialmente em contextos em que a caulinita é menos presente, como indicado pelo agrupamento das amostras CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP06 e CP08.

Ainda, é importante ressaltar que, enquanto a maioria das variáveis se encontra dentro do intervalo de -1 a 1 nos eixos PC1 e no PC2, as variáveis hematita e magnetita ultrapassam o valor de 1 no eixo vertical (PC2). Embora PC2 explique apenas 12,11% da variância total, a contribuição significativa de hematita e magnetita para este componente é relevante. Isso sugere que, apesar de não serem os principais fatores de variação capturados pelo PC1, a hematita e magnetita apresentam características específicas que as diferenciam das demais amostras na dinâmica da distribuição dos ETR e Sc.

As análises de correlação de Spearman e componentes principais (PCA) apresentaram consistência e complementaridade. As concentrações de ETR em lateritas ferruginosas endurecidas são fortemente influenciadas pela composição mineralógica, particularmente pela presença de goethita e material amorfo. Os ETRL (La, Ce, Pr e Nd) e alguns ETRP (Tm, Yb e Lu) estão associados a lateritas ferruginosas endurecidas com material amorfo e caulinita, enquanto outros ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er) e ETRL (Sm, Eu e Gd) se correlacionam com amostras com goethita. A hematita e a magnetita, por sua vez, mostraram uma correlação negativa com os ETR e Sc, sendo que a hematita e magnetita se destacaram no PC2, sugerindo que,

apesar de não serem os principais fatores de variação, elas apresentam características específicas que influenciam a distribuição dos ETR e Sc.

Figura 24 – PCA da composição mineralógica e ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas.



Qz = Quartzo; Cln = Caulinita; Gth = Goethita; Hem = Hematita; Mag = Magnetita

Fonte: Elaborado para a pesquisa

Diante do observado, as lateritas ferruginosas endurecidas foram divididas em dois grupos com base nas proporções de hematita e goethita. O grupo 1 corresponde a amostras com proporções de hematita maiores que 10% e goethita menores 20% (CP07, CP09, CP10 e CP11). O grupo 2 abrange proporções de hematita menores que 10% e goethita maiores que 20% (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05, CP06, CP08, CP12-S e CP12-I). Os grupos foram comparados a partir do teste de Mann-Whitney (*Test U de Wilcoxon-Mann-Whitney*). Os p-valores indicam diferença significativa ($p < 0,05$) para todos os ETR, com exceção do La e Sc. As amostras do grupo 1, apresentam as menores concentrações médias de Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu (2,9; 13; 1,0; 3; 0,7; 0,15; 0,6; 0,10; 0,6; 0,13; 0,4;

0,07; 0,5; 0,08; mg kg⁻¹, respectivamente), quando comparado com amostras do grupo 2 (9; 41; 4; 12; 2; 0,5; 2,3; 0,4; 2,3; 0,4; 1,4; 0,2; 1,5; 0,2; mg kg⁻¹), respectivamente.

Os resultados reforçam que as concentrações de ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas estão relacionadas com as variadas proporções mineralógicas e inclusive, do estágio de alteração. As correlações de Spearman indicaram que as concentrações de ETR apresentam uma relação positiva significativa com a goethita e o material amorfo, enquanto a hematita e a magnetita mostraram correlação negativa e significativa com os ETR e Sc. Na análise PCA, essa relação foi corroborada, mostrando uma clara associação entre os ETRL (La, Ce, Pr e Nd) e alguns ETRP (Tm, Yb e Lu) com laterita ferruginosa endurecida contendo caulinita e material amorfo, enquanto outros ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er) e ETRL (Sm, Eu e Gd) se correlacionam com a goethita. As amostras com maiores proporções de hematita e magnetita apresentaram uma menor concentração de ETR e Sc. O teste Mann-Whitney confirmou essas observações, reforçando diferenças significativas nas concentrações de ETR entre os grupos de amostras com diferentes proporções de hematita e goethita. As amostras do grupo 1, com mais de 10% de hematita e menos de 20% de goethita, apresentaram as menores concentrações médias de ETR, enquanto as amostras do grupo 2, com mais de 20% de goethita e menos de 10% de hematita, apresentaram as maiores concentrações médias de ETR. Ainda, o estágio de alteração desempenha um papel significativo na concentração de ETR, especialmente nas amostras CP05, CP12-I e CP12-S, que, apesar de possuírem proporções intermediárias de hematita (de 5 a 10%), mostraram concentrações elevadas de ETR, sugerindo que o processo de alteração pode influenciar na acumulação desses elementos.

Tabela 6 – Valores médios e desvio padrão (Média $\pm$ Desvio Padrão, $n = 2$ digestões - mg kg^{-1}) de ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) e Sc e Σ ETRL em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.

Amostra	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Σ ETRL
CP01	5,7 $\pm$ 0,1	22 $\pm$ 1	62 $\pm$ 2	4,7 $\pm$ 0,2	16,3 $\pm$ 0,8	3,2 $\pm$ 0,1	0,694 $\pm$ 0,009	3,0 $\pm$ 0,1	111,8
CP02	78,8 $\pm$ 0,5	9,28 $\pm$ 0,04	14,7 $\pm$ 0,2	1,980 $\pm$ 0,005	6,57 $\pm$ 0,01	1,328 $\pm$ 0,004	0,2611 $\pm$ 0,0004	1,145 $\pm$ 0,008	35,3
CP03	47,2 $\pm$ 0,4	14,14 $\pm$ 0,04	22,3 $\pm$ 0,3	2,94 $\pm$ 0,03	10,058 $\pm$ 0,008	1,8580 $\pm$ 0,0002	0,413 $\pm$ 0,008	1,42 $\pm$ 0,02	53,2
CP04-I	38,43 $\pm$ 0,03	7,92 $\pm$ 0,03	17,6 $\pm$ 0,1	1,95 $\pm$ 0,02	7,25 $\pm$ 0,07	1,5103 $\pm$ 0,0004	0,378 $\pm$ 0,002	1,48 $\pm$ 0,02	38,1
CP04-S	30 $\pm$ 2	6,8 $\pm$ 0,2	13,7 $\pm$ 0,4	1,60 $\pm$ 0,04	6,17 $\pm$ 0,08	1,27 $\pm$ 0,01	0,301 $\pm$ 0,003	1,092 $\pm$ 0,007	30,9
CP05	19,52 $\pm$ 0,04	5,15 $\pm$ 0,04	13,620 $\pm$ 0,004	1,882 $\pm$ 0,003	8,22 $\pm$ 0,06	2,245 $\pm$ 0,007	0,766 $\pm$ 0,007	2,55 $\pm$ 0,04	34,4
CP06	17,0 $\pm$ 0,2	9,27 $\pm$ 0,09	16,2 $\pm$ 0,2	1,72 $\pm$ 0,02	6,31 $\pm$ 0,08	1,38 $\pm$ 0,01	0,392 $\pm$ 0,002	1,352 $\pm$ 0,007	36,6
CP07	11,4 $\pm$ 0,9	8,1 $\pm$ 0,3	12,5 $\pm$ 0,4	1,26 $\pm$ 0,04	4,54 $\pm$ 0,08	0,93 $\pm$ 0,02	0,23 $\pm$ 0,02	0,81 $\pm$ 0,02	28,3
CP08	35 $\pm$ 1	9,974 $\pm$ 0,001	37,7 $\pm$ 0,9	2,65 $\pm$ 0,03	10,0 $\pm$ 0,1	1,93 $\pm$ 0,02	0,47 $\pm$ 0,01	1,770 $\pm$ 0,005	64,4
CP09	22,21 $\pm$ 0,06	4,8 $\pm$ 0,1	7,4 $\pm$ 0,5	0,72 $\pm$ 0,04	2,3 $\pm$ 0,2	0,44 $\pm$ 0,02	0,099 $\pm$ 0,004	0,45 $\pm$ 0,02	16,2
CP10	15,1 $\pm$ 0,3	9,8 $\pm$ 0,4	26,4 $\pm$ 0,5	1,54 $\pm$ 0,04	5,1 $\pm$ 0,1	0,94 $\pm$ 0,02	0,203 $\pm$ 0,003	0,911 $\pm$ 0,006	44,9
CP11	21,7 $\pm$ 0,1	4,34 $\pm$ 0,03	5,88 $\pm$ 0,02	0,5878 $\pm$ 0,0001	1,94 $\pm$ 0,01	0,379 $\pm$ 0,002	0,0852 $\pm$ 0,0001	0,395 $\pm$ 0,003	13,6
CP12-I	14,2 $\pm$ 0,1	31 $\pm$ 3	73 $\pm$ 2	6,4 $\pm$ 0,4	21,3 $\pm$ 0,7	3,4 $\pm$ 0,2	0,71 $\pm$ 0,03	3,75 $\pm$ 0,06	139,4
CP12-S	25,0 $\pm$ 0,6	53,7 $\pm$ 0,7	136 $\pm$ 4	9,8 $\pm$ 0,2	30,0 $\pm$ 0,6	4,557 $\pm$ 0,004	0,94 $\pm$ 0,02	5,1 $\pm$ 0,1	240,3
SP01	12,78 $\pm$ 0,05	45,6 $\pm$ 0,2	90,0 $\pm$ 0,4	9,77 $\pm$ 0,07	36,1 $\pm$ 0,3	6,42 $\pm$ 0,03	1,316 $\pm$ 0,006	6,70 $\pm$ 0,03	195,9
SP02	12,19 $\pm$ 0,06	85,9 $\pm$ 0,2	132,1 $\pm$ 0,1	15,75 $\pm$ 0,04	49,37 $\pm$ 0,04	7,54 $\pm$ 0,03	1,3886 $\pm$ 0,0004	7,82 $\pm$ 0,08	299,8
SP03/04-I	19,0 $\pm$ 0,2	42,5 $\pm$ 0,8	92 $\pm$ 1	8,3 $\pm$ 0,2	28,7 $\pm$ 0,6	4,74 $\pm$ 0,09	1,08 $\pm$ 0,03	4,8 $\pm$ 0,2	181,9
SP04-S	18,4 $\pm$ 0,3	22,87 $\pm$ 0,03	65,7 $\pm$ 0,3	4,73 $\pm$ 0,02	16,0 $\pm$ 0,4	2,82 $\pm$ 0,04	0,631 $\pm$ 0,002	2,66 $\pm$ 0,04	115,4
SP05	19,5 $\pm$ 0,2	95,3 $\pm$ 0,3	179,1 $\pm$ 0,3	24,14 $\pm$ 0,01	93,4 $\pm$ 0,5	18,43 $\pm$ 0,03	3,63 $\pm$ 0,01	19,668 $\pm$ 0,002	433,7
SP06	5,90 $\pm$ 0,03	32,47 $\pm$ 0,07	71,9 $\pm$ 0,2	7,354 $\pm$ 0,009	28,7 $\pm$ 0,02	5,12 $\pm$ 0,02	1,388 $\pm$ 0,003	5,45 $\pm$ 0,04	152,4
SP07	10,1 $\pm$ 0,1	19,41 $\pm$ 0,05	38,66 $\pm$ 0,03	4,00 $\pm$ 0,04	13,3 $\pm$ 0,02	2,363 $\pm$ 0,004	0,4386 $\pm$ 0,0007	2,532 $\pm$ 0,007	80,7
SP08	12,143 $\pm$ 0,006	16,94 $\pm$ 0,05	32,8 $\pm$ 0,1	3,78 $\pm$ 0,01	12,56 $\pm$ 0,03	2,354 $\pm$ 0,004	0,470 $\pm$ 0,001	2,339 $\pm$ 0,002	71,2
SP09	22,0 $\pm$ 0,6	15 $\pm$ 2	77 $\pm$ 1	3,0 $\pm$ 0,3	9,0 $\pm$ 0,8	1,45 $\pm$ 0,08	0,31 $\pm$ 0,02	1,7 $\pm$ 0,1	106,9
SP10	6,19 $\pm$ 0,02	51,07 $\pm$ 0,05	112,9 $\pm$ 0,5	11,26 $\pm$ 0,04	40,58 $\pm$ 0,05	6,96 $\pm$ 0,02	0,7648 $\pm$ 0,0005	6,945 $\pm$ 0,007	230,5
SP11	20,51 $\pm$ 0,03	17,14 $\pm$ 0,02	79,5 $\pm$ 0,7	3,661 $\pm$ 0,008	11,34 $\pm$ 0,05	1,618 $\pm$ 0,009	0,349 $\pm$ 0,002	1,87 $\pm$ 0,03	115,5
SP12	25,1 $\pm$ 0,1	22,5 $\pm$ 0,3	121,8 $\pm$ 0,2	5,33 $\pm$ 0,05	17,6 $\pm$ 0,2	3,07 $\pm$ 0,01	0,665 $\pm$ 0,005	3,40 $\pm$ 0,02	174,4

Continua

Continuação Tabela 6

Amostra	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	ΣETRL
FmCOR	12,4 ± 0,05	53,0 ± 0,2	109,620 ± 0,008	14,39 ± 0,08	55,96 ± 0,08	10,17 ± 0,06	1,61 ± 0,02	8,8 ± 0,2	253,5
FmPIR	7,05 ± 0,09	36 ± 1	59 ± 3	10,8 ± 0,5	47 ± 1	9,9 ± 0,2	3,05 ± 0,06	10,2 ± 0,3	175,3
FmIRA	1,34 ± 0,06	7,50 ± 0,09	11,9 ± 0,1	1,305 ± 0,006	7,7 ± 0,9	1,21 ± 0,02	0,262 ± 0,005	1,43 ± 0,01	31,3
FmBOT	3,69 ± 0,05	58,2 ± 0,1	72,3 ± 0,5	13,6928 ± 0,0002	48,1 ± 0,4	7,63 ± 0,06	1,593 ± 0,009	6,76 ± 0,07	208,3
FmSER	0,49 ± 0,02	2,343 ± 0,005	3,70 ± 0,02	0,403 ± 0,001	1,612 ± 0,009	0,323 ± 0,002	0,094 ± 0,001	0,386 ± 0,004	8,9

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Tabela 7 – Valores médios e desvio padrão (Média $\pm$ Desvio Padrão, $n = 2$ digestões - mg kg^{-1}) de ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e Σ ETRP em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.

Amostra	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Σ ETRP
CP01	9,73 $\pm$ 0,02	0,449 $\pm$ 0,005	2,577 $\pm$ 0,007	0,493 $\pm$ 0,004	1,48 $\pm$ 0,02	0,22 $\pm$ 0,01	1,56 $\pm$ 0,03	0,25 $\pm$ 0,01	16,8
CP02	4,43 $\pm$ 0,03	0,1712 $\pm$ 0,0005	0,987 $\pm$ 0,007	0,179 $\pm$ 0,001	0,565 $\pm$ 0,001	0,0893 $\pm$ 0,0002	0,662 $\pm$ 0,005	0,098 $\pm$ 0,001	7,2
CP03	3,11 $\pm$ 0,06	0,191 $\pm$ 0,007	1,043 $\pm$ 0,003	0,178 $\pm$ 0,006	0,550 $\pm$ 0,005	0,084 $\pm$ 0,009	0,68 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01	5,9
CP04-I	6,17 $\pm$ 0,02	0,232 $\pm$ 0,003	1,3981 $\pm$ 0,0002	0,269 $\pm$ 0,005	0,829 $\pm$ 0,007	0,13359 $\pm$ 0,00004	0,98 $\pm$ 0,02	0,1443 $\pm$ 0,0003	10,2
CP04-S	3,9 $\pm$ 0,4	0,165 $\pm$ 0,007	1,012 $\pm$ 0,005	0,173 $\pm$ 0,007	0,53 $\pm$ 0,01	0,072 $\pm$ 0,006	0,58 $\pm$ 0,01	0,072 $\pm$ 0,005	6,5
CP05	14,463 $\pm$ 0,009	0,498 $\pm$ 0,003	3,42 $\pm$ 0,05	0,746 $\pm$ 0,002	2,37 $\pm$ 0,02	0,3578 $\pm$ 0,0003	2,54 $\pm$ 0,01	0,397 $\pm$ 0,002	24,8
CP06	5,14 $\pm$ 0,07	0,237 $\pm$ 0,001	1,50 $\pm$ 0,2	0,3067 $\pm$ 0,0002	0,955 $\pm$ 0,006	0,147 $\pm$ 0,005	1,0696 $\pm$ 0,0008	0,167 $\pm$ 0,009	9,5
CP07	3,6 $\pm$ 0,2	0,13 $\pm$ 0,02	0,87 $\pm$ 0,03	0,17 $\pm$ 0,02	0,57 $\pm$ 0,02	0,09 $\pm$ 0,02	0,70 $\pm$ 0,02	0,11 $\pm$ 0,02	6,3
CP08	6,0 $\pm$ 0,1	0,249 $\pm$ 0,005	1,41 $\pm$ 0,02	0,250 $\pm$ 0,002	0,740 $\pm$ 0,008	0,1128 $\pm$ 0,0008	0,83 $\pm$ 0,01	0,1234 $\pm$ 0,0008	9,7
CP09	2,112 $\pm$ 0,004	0,074 $\pm$ 0,002	0,463 $\pm$ 0,005	0,094 $\pm$ 0,006	0,306 $\pm$ 0,005	0,052 $\pm$ 0,003	0,388 $\pm$ 0,008	0,064 $\pm$ 0,004	3,6
CP10	3,5 $\pm$ 0,2	0,126 $\pm$ 0,002	0,739 $\pm$ 0,009	0,144 $\pm$ 0,003	0,465 $\pm$ 0,006	0,077 $\pm$ 0,002	0,58 $\pm$ 0,001	0,094 $\pm$ 0,002	5,7
CP11	2,4 $\pm$ 0,1	0,0674 $\pm$ 0,0002	0,456 $\pm$ 0,006	0,0944 $\pm$ 0,0005	0,330 $\pm$ 0,001	0,05487 $\pm$ 0,00008	0,419 $\pm$ 0,006	0,06702 $\pm$ 0,00004	3,9
CP12-I	14 $\pm$ 1	0,63 $\pm$ 0,01	4,1 $\pm$ 0,1	0,82 $\pm$ 0,03	2,50 $\pm$ 0,06	0,39 $\pm$ 0,01	2,75 $\pm$ 0,03	0,412 $\pm$ 0,008	25,7
CP12-S	18,7 $\pm$ 0,5	0,77 $\pm$ 0,02	5,1 $\pm$ 0,09	1,01 $\pm$ 0,02	3,18 $\pm$ 0,07	0,51 $\pm$ 0,01	3,8 $\pm$ 0,1	0,56 $\pm$ 0,01	33,6
SP01	24,06 $\pm$ 0,07	0,942 $\pm$ 0,004	5,36 $\pm$ 0,06	0,965 $\pm$ 0,004	2,857 $\pm$ 0,001	0,428 $\pm$ 0,002	3,02 $\pm$ 0,01	0,4656 $\pm$ 0,0003	38,1
SP02	22,5 $\pm$ 0,4	0,973 $\pm$ 0,002	5,33 $\pm$ 0,04	0,931 $\pm$ 0,005	2,861 $\pm$ 0,001	0,4509 $\pm$ 0,0008	3,26 $\pm$ 0,03	0,517 $\pm$ 0,001	36,8
SP03/04-I	17,2 $\pm$ 0,4	0,65 $\pm$ 0,02	3,8 $\pm$ 0,1	0,72 $\pm$ 0,01	2,32 $\pm$ 0,06	0,378 $\pm$ 0,008	2,79 $\pm$ 0,03	0,44 $\pm$ 0,01	28,3
SP04-S	13,5 $\pm$ 0,2	0,413 $\pm$ 0,004	2,56 $\pm$ 0,09	0,52 $\pm$ 0,01	1,65 $\pm$ 0,07	0,276 $\pm$ 0,007	1,93 $\pm$ 0,04	0,313 $\pm$ 0,003	21,2
SP05	68,2 $\pm$ 0,2	2,78 $\pm$ 0,02	15,71 $\pm$ 0,04	2,985 $\pm$ 0,006	8,77 $\pm$ 0,01	1,290 $\pm$ 0,002	8,90 $\pm$ 0,04	1,377 $\pm$ 0,002	110,0
SP06	24,1 $\pm$ 0,1	0,834 $\pm$ 0,004	4,90 $\pm$ 0,02	0,941 $\pm$ 0,009	2,787 $\pm$ 0,008	0,417 $\pm$ 0,002	2,870 $\pm$ 0,001	0,4314 $\pm$ 0,0007	37,2
SP07	12,4 $\pm$ 0,1	0,3732 $\pm$ 0,0003	2,306 $\pm$ 0,006	0,4778 $\pm$ 0,0009	1,66 $\pm$ 0,01	0,2906 $\pm$ 0,0005	2,263 $\pm$ 0,006	0,374 $\pm$ 0,001	20,2
SP08	10,79 $\pm$ 0,03	0,362 $\pm$ 0,004	2,20 $\pm$ 0,02	0,443 $\pm$ 0,006	1,49 $\pm$ 0,01	0,25603 $\pm$ 0,00005	1,98 $\pm$ 0,01	0,3245 $\pm$ 0,0006	17,8
SP09	8,8 $\pm$ 0,5	0,26 $\pm$ 0,01	1,8 $\pm$ 0,1	0,38 $\pm$ 0,01	1,34 $\pm$ 0,03	0,233 $\pm$ 0,009	1,76 $\pm$ 0,04	0,288 $\pm$ 0,009	14,8
SP10	16,2826 $\pm$ 0,0004	0,859 $\pm$ 0,001	4,20 $\pm$ 0,01	0,659 $\pm$ 0,002	1,9012 $\pm$ 0,0004	0,3020 $\pm$ 0,0003	2,3047 $\pm$ 0,0002	0,3755 $\pm$ 0,0005	26,9
SP11	8,14 $\pm$ 0,03	0,2699 $\pm$ 0,0008	1,778 $\pm$ 0,003	0,374 $\pm$ 0,005	1,29 $\pm$ 0,01	0,220 $\pm$ 0,002	1,68 $\pm$ 0,01	0,26835 $\pm$ 0,00002	14,0
SP12	12,9725 $\pm$ 0,0006	0,505 $\pm$ 0,008	3,15 $\pm$ 0,09	0,63 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,02	0,333 $\pm$ 0,002	2,47 $\pm$ 0,01	0,390 $\pm$ 0,004	22,5

Continua

Continuação Tabela 7

Amostra	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETRP
FmCOR	30,3 ± 0,2	1,168 ± 0,009	6,2 ± 0,1	1,133 ± 0,001	3,37 ± 0,02	0,52 ± 0,02	3,64 ± 0,02	0,58 ± 0,01	46,9
FmPIR	48,5 ± 0,2	1,58 ± 0,03	9,1 ± 0,1	1,782 ± 0,002	5,190 ± 0,009	0,739 ± 0,009	4,82 ± 0,06	0,741 ± 0,006	72,5
FmIRA	10,7 ± 0,2	0,225 ± 0,001	1,405 ± 0,008	0,294 ± 0,006	0,873 ± 0,002	0,115 ± 0,004	0,777 ± 0,007	0,122 ± 0,003	14,5
FmBOT	11,53 ± 0,04	0,751 ± 0,002	3,35 ± 0,02	0,501 ± 0,003	1,365 ± 0,002	0,2122 ± 0,0007	1,584 ± 0,009	0,2531 ± 0,0002	19,5
FmSER	2,10 ± 0,02	0,053 ± 0,002	0,312 ± 0,006	0,064 ± 0,001	0,180 ± 0,003	0,0251 ± 0,0006	0,163 ± 0,003	0,0281 ± 0,0007	2,9

* Valor em Negrito foi obtido na faixa entre LD e LQ calculado

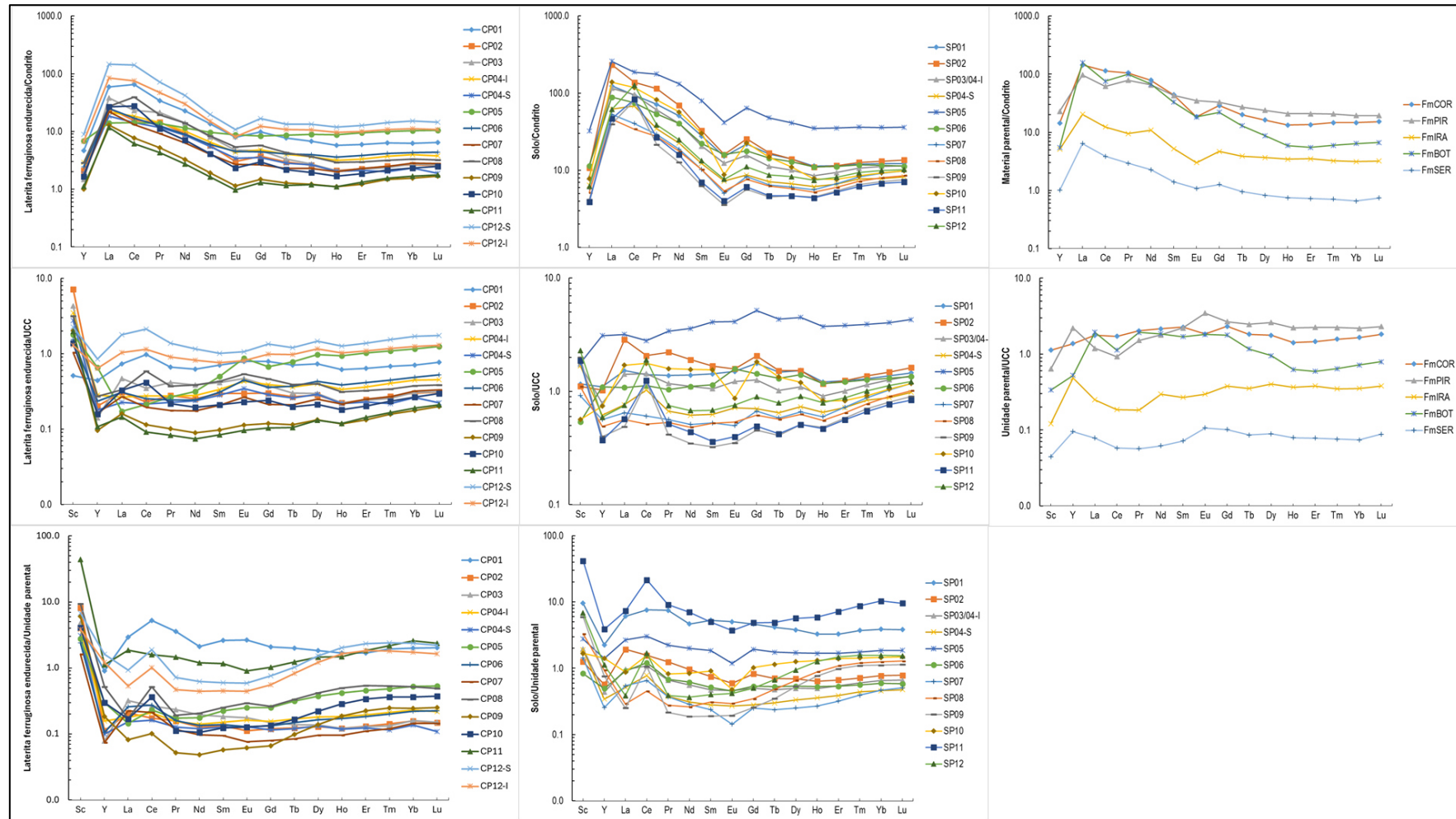
Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Para avaliar o fracionamento entre ETRL e ETRP, foi considerado a razão da soma das concentrações (mg kg^{-1}) dos ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) pela soma da concentração (mg kg^{-1}) dos ETRP (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Os resultados mostraram que a soma dos ETRL foi maior que a soma dos ETRP em todos os materiais analisados (lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental). A razão $\Sigma\text{ETRL}/\Sigma\text{ETRP}$ variou de 1,4 a 9,0 vezes para lateritas ferruginosas endurecidas, de 3,9 a 8,6 vezes para solos e de 2,2 a 10,7 vezes para material parental. Apesar das razões serem próximas, as somas das concentrações apresentam particularidades distintas. A soma das concentrações dos ETRL variou de 14 a 112 mg kg^{-1} para lateritas ferruginosas endurecidas, de 71 a 434 mg kg^{-1} para solos e de 9 a 254 mg kg^{-1} para material parental. Já a soma dos ETRP variou de 4 a 25 mg kg^{-1} para lateritas ferruginosas endurecidas, de 14 a 110 mg kg^{-1} para solos e de 3 a 72 mg kg^{-1} para material parental. Esses resultados sugerem uma maior mobilidade dos ETR para os solos, possivelmente associada a processos de intemperismo e alteração química dos materiais sedimentares, principalmente das Formações Corumbataí, Piramboia e Botucatu. A maior abundância de ETRL em comparação com os ETRP pode refletir diferenças na solubilidade e na dinâmica geoquímica desses elementos nos compartimentos analisado, visto que os ETR que podem ser mobilizados dos minerais primários, acumulados e fracionados no perfil (OLIVEIRA & IMBERNON 1998).

Visando uma melhor compreensão da mobilidade dos ETR e Sc nas matrizes de estudo, os resultados de ETR foram normalizados pelo condrito, pela composição continental da crosta superior, do inglês *upper continental composition* (UCC) de Taylor & McLennan (1985) e normalização a partir do material parental (Figura 25).

Os valores normalizados pelo condrito indicam enriquecimento de todos os ETR nos materiais analisados, entre 1 e 100 vezes o condrito para quase todas as amostras. De forma geral, lateritas ferruginosas endurecidas, solos e unidades parentais apresentam padrão de distribuição semelhante, com enriquecimento acentuado para ETRL (La, Ce, Pr, Nd e Sm), e moderado para os demais ETR e Y. O padrão de distribuição de ETR em lateritas ferruginosas endurecidas do presente estudo é semelhante observado em couraça maciça de Minas Gerais no estudo de Milagres *et al* (2023).

Figura 25 – ETR em lateritas ferruginosas endurecidas, solo e material parental, normalizados pelo condrito e crosta superior (UCC) de Taylor & McLennan (1985) e pelo material parental.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Considerando a normalização a partir dos valores da crosta continental superior de Taylor & McLennan (1985), o enriquecimento acentuado nos materiais deixa de ser observado e para quase todas as amostras, representando cerca de 0,1-10 vezes o valor da crosta continental superior. Lateritas ferruginosas endurecidas apresentam padrão de enriquecimento de Sc e empobrecimento de Y, inverso ao observado no material parental. Similar ao observado nas análises anteriores, lateritas ferruginosas endurecidas de diferentes elevações, com estágio de alteração significativo e material amorfo (CP01, CP05, CP12-I e CP12-S), apresentam maior enriquecimento de ETR, principalmente em relação a ETRP.

Considerando a normalização a partir dos valores do material parental, lateritas ferruginosas endurecidas e solos apresentam padrão de distribuição semelhantes, com ligeiro enriquecimento nos solos. Ambos apresentam padrão de enriquecimento de Sc e empobrecimento de Y, indicando atuação do intemperismo diferencial, sugerindo maior afinidade entre o Sc com minerais secundários, enquanto o Y é lixiviado. Assim como o observado em outros trabalhos, o Sc apresenta alta acumulação em crosta laterítica, sendo associada a minerais de oxi-hidróxido de Fe (HORBE *et al.*, 2021).

O grau de fracionamento dos ETR foi avaliado a partir das concentrações normalizadas pelo material parental (Tabela 8). A razão $(La/Yb)_N$ reflete o grau de enriquecimento dos ETRL e ETRP. Os valores de $(La/Yb)_N$ variaram de 0,27 a 2,00 para lateritas ferruginosas endurecidas e de 0,23 a 2,51 para solos. Os resultados indicam que os materiais coletados do P01 ao P07 (com variação de 1,17 a 2,00 para lateritas ferruginosas endurecidas e de 1,13 a 2,51 para solos), exceto as amostras CP04-I (0,77) e CP05 (0,27), apresentam maior enriquecimento de ETRL, enquanto as amostras coletadas do P08 ao P12 (de 0,31 a 0,72 para lateritas ferruginosas endurecidas e de 0,23 a 0,71 para solos) apresentam maior enriquecimento dos ETRP. Esse padrão de distribuição sugere uma variação significativa no fracionamento dos ETR com a altitude em relação ao material parental das Formação Botucatu e Serra Geral. A razão $(La/Sm)_N$ reflete o grau de fracionamento dos ETRL. As lateritas ferruginosas endurecidas apresentaram variações de $(La/Sm)_N$ de 0,64 a 2,39, enquanto os solos variaram de 0,94 a 2,58. O fracionamento dos ETRL apresentaram distinção entre as amostras de solos, sendo mais enriquecidas nas amostras de baixa a média elevação e menos enriquecidas em amostras coletadas em alta elevação. Por sua vez, a razão $(Gd/Yb)_N$ indica o fracionamento dos ETRP. A

razão (Gd/Yb)_N variou de 0,27 a 1,05 para lateritas ferruginosas endurecidas e de 0,23 a 1,20 para solos. Tanto nas lateritas ferruginosas, quanto nos solos, o fracionamento de ETRP foi maior em amostras coletadas de baixa a média elevação. Esses resultados indicam um grau de fracionamento acentuado para ETRL em relação aos ETRP nas lateritas ferruginosas endurecidas e nos solos. De forma geral, os resultados dos fracionamentos ressaltam uma tendência de maior enriquecimento nas amostras coletadas em baixas e médias elevações.

As anomalias de Ce e Eu foram avaliadas a partir dos valores normalizados pelo material parental (HENDERSON, 1984). Para isso, foram usadas as equações descritas em Taylor & McLennan (1985) e Compton *et al* (2003):

$$Ce/Ce^* = [Ce_N / (La_N \times Pr_N)^{0.5}] \quad (4)$$

$$Eu/Eu^* = [Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{0.5}] \quad (5)$$

Onde, Ce/Ce* e Eu/Eu* indicam o grau de anomalia de Ce e Eu, respectivamente; Ce_N, La_N, Pr_N, Eu_N, Sm_N e Gd_N são os valores das concentrações desses elementos normalizados pela sua respectiva concentração na rocha parental.

Conforme tabela 8, anomalias positivas e negativas de Ce e Eu (Ce/Ce* e Eu/Eu*, respectivamente) foram observadas para a maior parte das amostras de lateritas ferruginosas endurecidas, variando de 0,96 a 2,86 para Ce e de 0,83 a 1,15 para Eu. Para solos, o mesmo padrão não foi observado, visto que estes apresentaram anomalias positivas para Ce, com variação de 1,01 a 4,56, portanto mais acentuadas que as lateritas ferruginosas endurecidas; e negativas para Eu, com variação de 0,5 a 0,97 para todas as amostras, exceto para o SP01, que apresentou valor de Eu = 1,01. Anomalias acentuadas de Ce foram observadas particularmente para as amostras relativas à Formação Botucatu, tanto para lateritas ferruginosas endurecidas quanto para solos. Essas anomalias positivas de Ce são atribuídas à mobilidade reduzida do Ce⁴⁺ em relação a ETR com valência +3, sugerindo formação em condições oxidantes, tanto para lateritas ferruginosas endurecidas quanto para solos (CAMPODONICO *et al.*, 2019; NDJIGUI *et al.*, 2009).

Para solos, o enriquecimento de Eu não foi observado. No entanto, nas laterita ferruginosas endurecidas, o enriquecimento de Eu, quando observado, não foi expressivo. Em amostras de laterita ferruginosa endurecida, relacionadas aos

materiais parentais da Formação Serra Geral e da Formação Botucatu, o enriquecimento de Eu não foi observado, exceto na amostra CP08, associada à Formação Botucatu, que apresentou um valor de $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,15$. Entre as demais amostras coletadas em baixa-média elevação, o maior valor de Eu/Eu^* foi na amostra CP01 (1,13), associada à Formação Irati.

A literatura sobre anomalias de Ce e variações na anomalia de Eu de acordo com o material parental frequentemente reporta padrões semelhantes para crostas ferruginosas e solos associados. Na zona saprolítica de perfis lateríticos na África Central, observam-se fortes anomalias positivas de Ce ao longo do perfil bauxítico laterítico, normalizadas em relação à rocha-mãe. Neste estudo, os valores de Ce/Ce^* variaram de 1,23 a 23,96 do topo do saprólito até o horizonte superficial argiloso, enquanto anomalias negativas de 0,006 a 0,680 foram observadas na base da zona saprolítica, sendo o ambiente na base da zona saprolítica reportado como mais oxidante (NDJIGUI *et al.*, 2009).

No complexo Maicuru, localizado no norte do Brasil, foram observadas anomalias positivas e negativas de Ce em crostas ferruginosas e, em menor grau, em solos lateríticos, normalizados em relação ao condrito. Essas anomalias estão associadas a ETR relacionados a fosfatos de alumínio (ANGÉLICA & COSTA, 1993). No Distrito Caulim do Capim, localizado na Amazônia Oriental Brasileira, foram identificadas anomalias de Eu e Ce durante o estudo da evolução das fácies do caulim, que se formou a partir de sedimentos areno-argilosos da Formação Ipixuna, devido à intensa lateritização do Mesozoico ao Cenozoico. As anomalias de Ce foram positivas, associadas ao processo de ferruginização que resultou em uma crosta ferruginosa espessa sobre uma camada de caulim. Por outro lado, as anomalias de Eu apresentaram um comportamento variado, dependendo do estágio de intemperismo das fácies (SOUSA *et al.*, 2007). Outro estudo, realizado na região de Espinhaço, Minas Gerais, identificou anomalias ligeiramente positivas de Ce (1,09; 1,10) e uma anomalia ligeiramente negativa de Eu (0,83) em crostas lateríticas laminadas (*platy duricrust*). Essas anomalias foram normalizadas em relação a um filito hematítico local, usado como referência (MILAGRES *et al.*, 2023).

Na região de Misiones, Argentina, as anomalias de Eu (normalizadas em relação ao basalto do Serra Geral) estão associadas à afinidade dos íons Eu^{2+} por sítios de Ca^{2+} em plagioclásios. No perfil laterítico analisado, a anomalia negativa de Eu diminuiu da base para o topo (0,97 a 0,79), refletindo o aumento da alteração dos

plagioclásios nas camadas superiores. Os ETR tornaram-se empobrecidos nas camadas superiores e enriquecidos na seção média do perfil, sugerindo a lixiviação preferencial dos ETR dos níveis superiores durante o intemperismo e sua acumulação na seção média, possivelmente devido ao aumento do pH nessa camada e à presença de óxidos de Fe e Mn (CAMPODONICO *et al.*, 2019).

A literatura relativa a anomalias de Ce e Eu com enfoque em crostas ferruginosas apresenta padrões similares, ressaltando a importância do material parental e das condições de formação das crostas ferruginosas e solos associados. As anomalias positivas de Ce, frequentemente relatadas na literatura, assim como no presente estudo, apresentam forte associação com ambientes oxidantes. Em contrapartida, a literatura não apresenta um padrão claro para o enriquecimento ou depleção de Eu, uma tendência que também foi observada neste estudo.

Tabela 8 – Fracionamento dos ETRL e ETRP $(La/Yb)_N$; fracionamento dos ETRL $(La/Sm)_N$; fracionamento dos ETRP $(Gd/Yb)_N$ e Anomalias de Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*) calculadas a partir das concentrações normalizadas pelo material parental.

Amostra	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	Ce/Ce^*	Eu/Eu^*
CP01	1,46	1,12	1,05	1,61	1,13
CP02	1,34	1,58	0,77	0,96	0,89
CP03	2,00	1,72	0,93	0,97	1,07
CP04-I	0,77	1,19	0,67	1,26	1,06
CP04-S	1,12	1,21	0,84	1,16	1,07
CP05	0,27	0,64	0,48	1,45	1,05
CP06	1,17	1,87	0,60	1,35	0,94
CP07	1,55	2,39	0,55	1,30	0,88
CP08	0,33	0,68	0,50	2,86	1,15
CP09	0,34	1,42	0,27	1,55	1,00
CP10	0,46	1,37	0,37	2,64	0,99
CP11	0,72	1,58	0,40	0,97	0,83
CP12-S	0,39	1,55	0,32	2,31	0,88
CP12-I	0,31	1,18	0,32	2,02	0,89
SP01	1,56	1,15	1,20	1,12	1,01
SP02	2,51	2,58	1,07	1,01	0,76
SP03/04-I	1,45	2,03	0,76	1,36	0,95
SP04-S	1,13	1,84	0,61	1,77	0,97
SP05	1,44	1,44	1,05	1,24	0,63
SP06	1,52	1,76	0,90	1,55	0,87
SP07	1,16	2,28	0,53	1,46	0,59
SP08	0,23	0,94	0,28	1,60	0,90
SP09	0,23	1,32	0,23	4,56	0,88
SP10	0,60	0,96	0,71	1,84	0,50
SP11	0,71	1,46	0,47	2,63	0,76
SP12	0,25	0,96	0,32	4,34	0,93

Fonte: Elaborado para a pesquisa

4.3 U, Th e isótopos de Pb por ICP-MS

Os valores de LD e LQ para Pb, Th e U foram 0,04 e 0,09; 0,01 e 0,02; 0,01 e 0,03 mg kg⁻¹, respectivamente. O valor médio e desvio padrão, valor de referência e recuperação média dos padrões de referência BCR-2, BHVO-2 (n = 4 digestões) e Mica-Fe (n = 1 digestão, com análise em duplicata de diluição) estão disponíveis na tabela 9. As concentrações médias de Pb, Th e U (mg kg⁻¹, n = 2 digestões) nas amostras de lateritas ferruginosas endurecidas, solo, material parental e respectivas razões Th/Pb, U/Pb e Th/U encontram-se na tabela 10. As razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb (média ± desvio padrão, n = 2 digestões), em laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental encontram-se na tabela 11.

Tabela 9 – Valores obtidos (média ± desvio padrão; mg kg⁻¹), valores de referência ± incerteza (mg kg⁻¹) e recuperação média (%) de Pb, Th e U em padrões de referência BCR-2, BHVO-2 (USGS) (n = 4 digestões) e Mica-Fe (CRPG) (n = 1 digestão, com análise em duplicata de diluição) em amostras digeridas, determinados por ICP-MS.

Padrão de referência	Elemento	Obtido	Referência	Recuperação (%)
BCR-2 (USGS)	Pb	9,5 ± 1,2	10,59 ± 0,17	90
	Th	5,9 ± 0,8	5,828 ± 0,050	102
	U	1,7 ± 0,2	1,683 ± 0,017	101
BHVO-2 (USGS)	Pb	1,5 ± 0,2	1,653 ± 0,038	88
	Th	1,3 ± 0,2	1,224 ± 0,016	102
	U	0,41 ± 0,05	0,412 ± 0,035	100
Mica-Fe (CRPG)	Pb	16,2 ± 0,5	13 ± 3	125
	Th	168 ± 10	150 ± 20	112
	U	92,6 ± 0,5	80 ± 8	116

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Em amostras de lateritas ferruginosas endurecidas, as concentrações variaram de 10,99 a 77,8 mg kg⁻¹ para Pb, de 1,997 a 31,6 mg kg⁻¹ para Th e de 1,50 a 33,55 mg kg⁻¹ para U. Lateritas ferruginosas endurecidas de altitude mais elevadas (P07-P12) apresentam maiores concentrações de Pb (29,71 a 77,76 mg kg⁻¹) e Th (11,95 a 31,61 mg kg⁻¹), quando comparado as de altitudes baixas, exceto a amostra CP12-I, que apresentou concentrações de Pb e Th semelhantes às encontradas nas de baixas-médias altitudes (P01-P06). Por outro lado, as concentrações de U foram

menores em amostras coletadas em altitudes mais elevadas (P6-P12, de 1,50 a 5,6 mg kg⁻¹), exceto a amostra CP01, com concentração de U de 3,11 mg kg⁻¹. A partir da correlação de Spearman, correlações significativas ($p < 0,05$) foram observadas entre Pb, Th e U, sendo forte entre Th e Pb (0,82), enquanto correlação inversa, ocorreram entre Pb e U (-0,57) e Th e U (-0,75). Nos solos, a concentração de Pb variou de 15,08 a 49,0 mg kg⁻¹, sendo menor na amostra SP08 e maior na SP02. O solo SP05 apresentou as maiores concentrações de Th e U (27,4 e 6,064 mg kg⁻¹, respectivamente). Solos do P06 a P08 apresentaram as menores concentrações de Th (10,12 a 13,5664 mg kg⁻¹). Assim como nas lateritas ferruginosas endurecidas, a concentração de U em solos coletados em pontos menos elevados foram maiores, variando de 3,35 a 6,064 mg kg⁻¹ (P01 e P05) e menores em solos de pontos mais elevados, variando de 1,951 a 3,64 mg kg⁻¹ (P06 ao P11), exceto a amostra SP12, que apresentou concentrações de 4,34 mg kg⁻¹, portanto, semelhante às encontradas nas de baixas altitudes. A análise de Correlação de Spearman indica correlação significativa ($p < 0,05$) de 0,73 entre Th e U em solos, inversa ao observado para lateritas ferruginosas. Nos materiais parentais, a concentração de Pb variou de 1,40 a 66,4 mg kg⁻¹, com maior valor na Formação Corumbataí, seguida por Formação Piramboia, Formação Botucatu, Formação Irati e Formação Serra Geral. A amostra da Formação Serra Geral teve as menores concentrações de Pb, Th e U (1,40; 0,36; 0,632 mg kg⁻¹, respectivamente). A maior concentração de Th foi na Formação Corumbataí (19,4 mg kg⁻¹), enquanto a maior de U foi na Formação Piramboia (3,5 mg kg⁻¹). De modo geral, os materiais parentais das Formações Corumbataí, Piramboia e Botucatu apresentam as maiores concentrações de U, Th e Pb. A análise de Correlação de Spearman nos materiais parentais indica correlação significativa ($p < 0,05$) de 0,9 entre Pb com Th e U.

Nas lateritas ferruginosas endurecidas, as razões Th/Pb variaram de 0,1404 a 1,0664, as razões U/Pb variaram de 0,02254 a 1,188 e as razões Th/U variaram de 0,1856 a 17,1. Nos solos, as razões Th/Pb variaram de 0,415 a 1,162, as razões U/Pb variaram de 0,0810 a 0,2214 e as razões Th/U variaram de 3,20 a 6,75. Nos materiais parentais, as razões Th/Pb variaram de 0,26 a 0,655, as razões U/Pb variaram de 0,030 a 0,45 e as razões Th/U variaram de 0,57 a 9,63. As razões Th/Pb, U/Pb e Th/U apresentaram ligeiras variações em diferentes tipos de amostras. No entanto, um contraste nas razões Th/U e U/Pb são observadas em laterita ferruginosa endurecida, destacando valores inversos nas razões Th/U e U/Pb nas amostras. Detalhadamente,

as amostras CP07, CP09, CP10 e CP11 apresentaram as maiores razões Th/U, enquanto as amostras CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05 apresentaram as menores razões. O inverso é observado para as razões U/Pb, onde as amostras CP07, CP09, CP10 e CP11 apresentaram as menores razões, enquanto as amostras CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05 apresentaram as maiores razões.

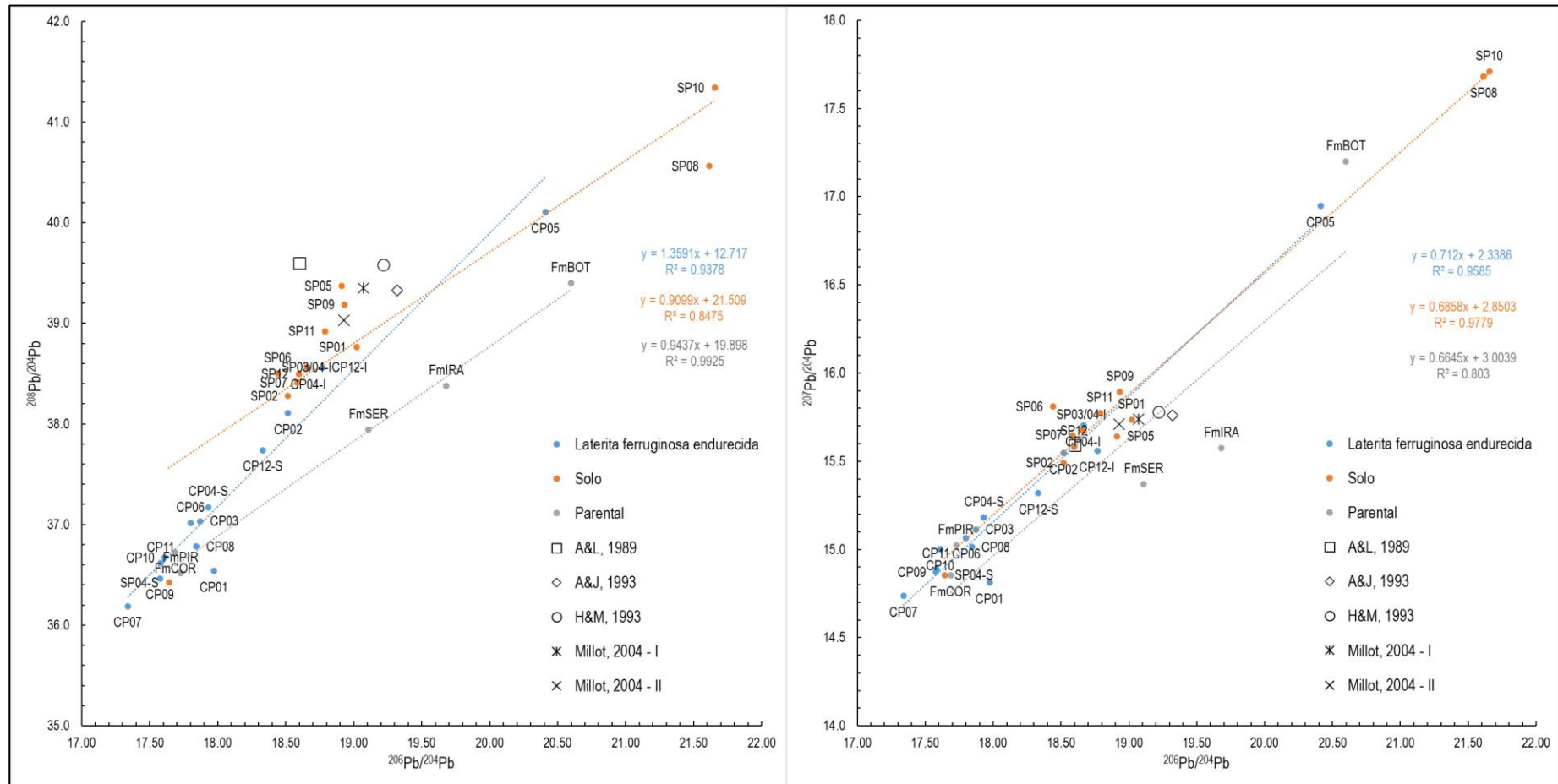
A intensidade do sinal do ^{200}Hg em relação ao sinal do ^{204}Pb variou de 0,2 a 3% durante o período de análise. Considerando que o valor corrigido do ^{200}Hg corresponde a cerca de 30% do sinal inicial ($^{200}\text{Hg}_{\text{corrigido}} = 0,2962 \times ^{200}\text{Hg}$), este representou menos de 1% do sinal no ^{204}Pb para todas as amostras. Assim, com base nos resultados deste trabalho, a interferência de Hg corrigida no sinal do ^{204}Pb foi estimada em, no máximo 1%.

As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n = 4$ digestões) do padrão de referência BRC-2 foram 19 ± 1 ; $15,9 \pm 0,6$ e 38 ± 1 , respectivamente. Esses valores representam uma recuperação média de 103% para a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 102% para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 98% para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, em relação ao valor de referência ($18,75 \pm 0,01$; $15,615 \pm 0,003$; $38,69 \pm 0,02$, respectivamente). As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (Média $\pm$ Desvio Padrão, $n = 4$ digestões) obtidas para o padrão de referência BHVO-2 no presente estudo ($18,6 \pm 0,2$; $15,6 \pm 0,1$; $38,3 \pm 0,7$, respectivamente) estão de acordo com as razões reportados por Woodhead & Hergt (2000), Collerson *et al.* (2002); Baker *et al.* (2004); Wels *et al.* (2006) e Newman & Georg (2012). Por exemplo, as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ reportadas por Woodhead & Hergt (2000), foram $18,64 \pm 0,01$; $15,538 \pm 0,009$ e $38,23 \pm 0,03$, respectivamente. As razões isotópicas obtidas para os padrões de referência BCR-2 e BHVO-2 no presente estudo corroboram com os valores da literatura, evidenciando a confiabilidade do método utilizado.

As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ apresentaram poucas variações entre as matrizes analisadas. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 17,34 a 20,41 nas lateritas ferruginosas endurecidas; de 17,64 a 21,66 nos solos; e de 17,7 a 20,60 nos materiais parentais. As razões $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 14,74 a 16,948 nas lateritas ferruginosas endurecidas; de 14,85 a 17,71 nos solos; e de 14,85 a 17,20 nos materiais parentais. As razões $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ variaram de 36,2 a 40,10 nas lateritas ferruginosas endurecidas; de 36,42 a 41,34 nos solos; e de 36,5 a 39,4 nos materiais parentais. As razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 0,8241 a 0,85178 nas lateritas ferruginosas endurecidas; de 0,818 a 0,857 nos solos; e de 0,7914 a 0,8474

nos materiais parentais. As razões $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variaram de 1,9648 a 2,09 nas lateritas ferruginosas endurecidas; de 1,877 a 2,087 nos solos; e de 1,913 a 2,076 nos materiais parentais. As razões isotópicas de Pb para as amostras de lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental estão em acordo com os valores reportados para a crosta continental superior (UCC) por Millot (2004) e outros autores (ALLÈGRE & LEWIN, 1989; ASMEROM & JACOBSEN, 1993 e HEMMING & MCLENNAN, 2001). De acordo com Millot (2004), as razões médias de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para UCC são 19,07; 15,74 e 39,35, respectivamente, quando calculadas por balanço de fluxo de sedimento. Quando calculadas por balanço de área de superfície, esses valores são 18,93; 15,71 e 39,03, respectivamente. As razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para solos apresentaram maior enriquecimento de Pb radiogênico em relação as lateritas ferruginosas endurecidas (Figura 26). O enriquecimento do Pb no solo é esperado, tendo em vista que este é transportado, juntamente com o U e Th, em grãos mais finos de sedimentos ou dissolvidos em soluções aquosas (HEMMING & MCLENNAN, 2001). A proximidade entre as razões isotópicas de Pb observadas no presente estudo e os valores de referência da UCC indicam que os materiais analisados, como as lateritas ferruginosas, solos e materiais parentais, compartilham uma origem comum na crosta continental superior. A variação observada nas razões isotópicas de Pb para as amostras do presente estudo reflete a complexidade geológica do intemperismo e sedimentação atuante nos distintos compartimentos e suas variações locais.

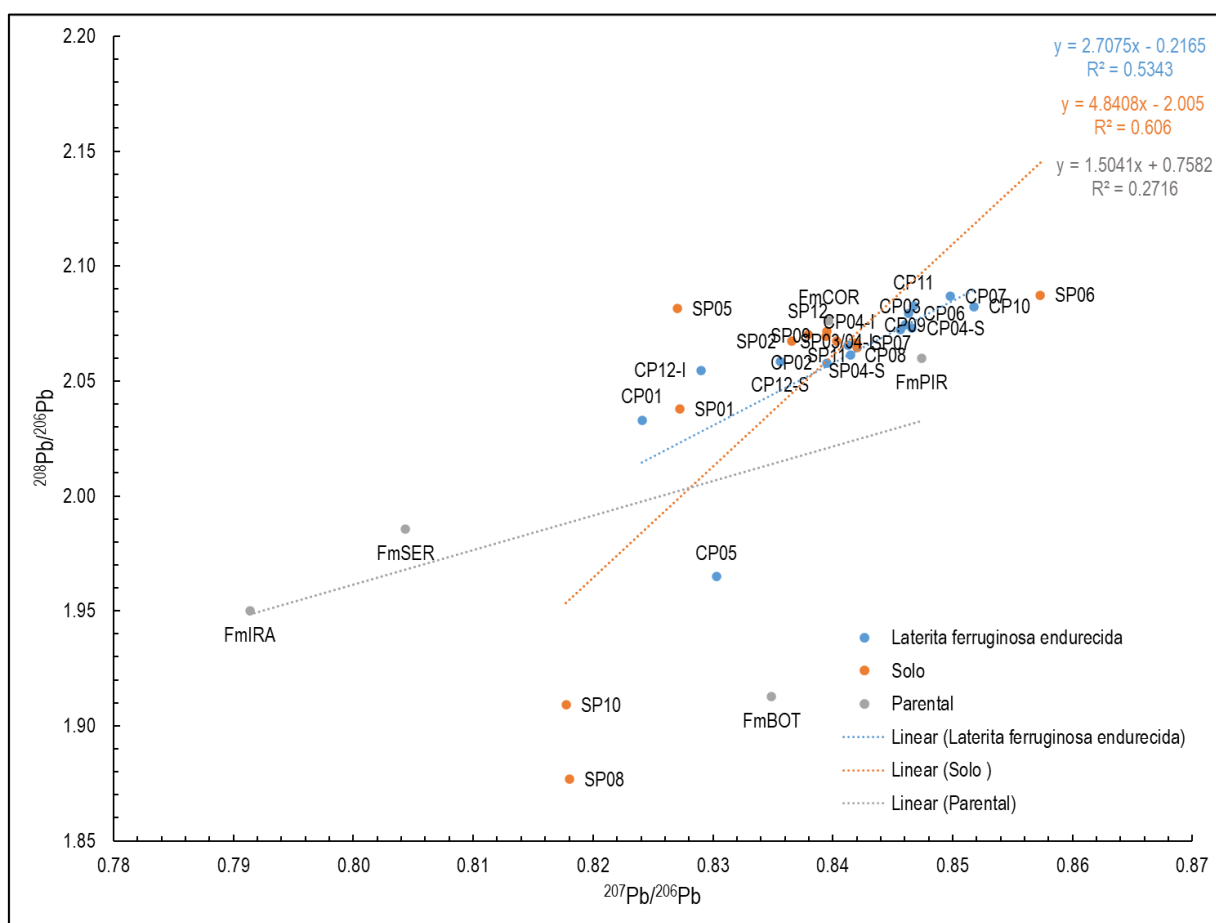
Figura 26 – Razões médias ($n = 2$ digestões) de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para lateritas ferruginosas endurecidas, solos, material parental e valores reportados para a crosta continental superior (UCC): Allègre & Lewin, 1989 (A&L, 1989); Asmerom & Jacobsen, 1993 (A&J, 1993); Hemming & McLennan, 2001 (H&M, 2001); e Millot (2004) considerando os valores por balanço de fluxo de sedimento (Millot, 2004 - I) e por balanço de área de superfície (Millot, 2004 - II).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

As assinaturas isotópicas das $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ entre os materiais analisados sugerem a herança parental entre lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental, com assinatura isotópica de Pb ligeiramente inferior para as parentais da Formação Irati e Serra Geral (Figura 27). No entanto, as variações entre as matrizes analisadas no presente estudo foram menores que os reportados no trabalho de Horbe *et al.* (2021), possivelmente associadas a um arcabouço parental menos diversificado. Os autores reportam variação não significativa entre basalto e arenito e suas respectivas crostas e solos lateríticos assim como o observado no presente estudo. Adicionalmente, Křibek *et al.* (2016) reportaram razões próximas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em solos com baixo teor de Pb e crosta ferruginosa estéril.

Figura 27 – Razões médias ($n = 2$ digestões) de $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ para lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental.



Fonte: Elaborado para a pesquisa.

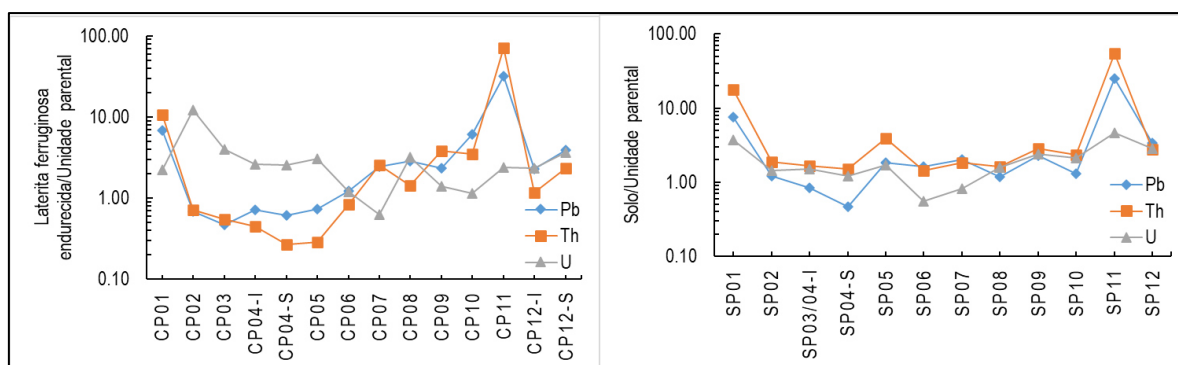
Os resultados indicam que as concentrações de Pb, Th e U nas amostras de lateritas ferruginosas endurecidas exibiram variações significativas em relação a

altitude. Amostras de altitudes elevadas apresentaram maiores concentrações de Pb e Th e menores concentrações de U, enquanto as amostras de baixas altitudes apresentaram padrão inverso. No entanto, a amostra CP12-I apresentou concentrações de Pb e Th semelhantes às das amostras de altitudes mais baixas, e uma concentração de U mais alta, diferindo das demais amostras de altitudes elevadas. Observou-se uma forte correlação positiva entre Th e Pb, enquanto correlações inversas, embora menos acentuadas, ocorreram entre U e Pb, assim como U e Th. Nos solos, a distribuição de U segue uma tendência similar, com concentrações menores em amostras de altitudes mais elevadas. A exceção é a amostra CP12-I, que apresenta concentração de U semelhante ao observado em amostras de baixas altitudes. Uma correlação positiva entre Th e U nos solos reforça uma tendência inversa ao observado para lateritas ferruginosas endurecidas. Nos materiais parentais, as Formações Corumbataí, Piramboia e Botucatu apresentaram as maiores concentrações de Pb, Th e U. Por outro lado, a Formação Serra Geral apresentou as menores concentrações de Pb, U e Th. A correlação positiva entre Pb, Th e U nos materiais parentais indica um padrão condizente com sistemas abertos. Os arenitos das Formações Botucatu e Piramboia são formados por minerais de alta resistência a abrasão por deposição eólica de clima árido, resultando de minerais poucos resistentes a intemperismo químico (WU & CHANG, 1992). Segundo Junior *et al.* (2019), as rochas sedimentares clásticas da Depressão Periférica Paulista, relacionadas às formações Corumbataí e Piramboia, exibiram menores taxas de intemperismo químico quando comparadas aos basaltos da Bacia do Paraná, conforme relatado por Conceição *et al.* (2015). Além disso, os fluxos naturais resultantes do intemperismo químico na região indicam que a composição das águas superficiais é controlada por uma combinação entre a água da chuva local e o intemperismo químico de arenitos e argilitos. Portanto, a correlação positiva entre Pb, Th e U pode indicar que processos secundários, como o intemperismo químico e mistura entre diferentes fontes, podem influenciar a distribuição de Pb, U e Th nos compartimentos estudados.

A figura 28 apresenta as concentrações de Pb, U e Th normalizadas pelos materiais parentais, sendo possível observar que os solos apresentam similaridades de distribuição desses elementos, corroboradas por meio das correlações de Spearman. No entanto, diferentes padrões de distribuição são observados para lateritas ferruginosas, possivelmente relacionado a altitude e prevalência mineral. As

lateritas ferruginosas endurecidas coletadas em baixa-média elevação apresentam uma relação inversa as coletadas em média-alta elevação, o que corrobora com as razões Th/U e U/Pb observadas a partir dos dados não normalizados. Esses resultados indicam predominância de um sistema fechado e diferença expressiva entre as idades desses materiais, onde uma relação inversa de Pb com U e Th é esperada, tendo em vista que o Pb radiogênico é produto do decaimento dos isótopos de U e Th. Adicionalmente é possível inferir que as amostras coletadas em baixa-média elevação são mais jovens que as coletadas em média-alta elevação.

Figura 28 – Pb, U e Th de lateritas ferruginosas e solos relativos, normalizados pelas respectivas unidades parentais.



Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Os resultados mostraram que as lateritas ferruginosas endurecidas de altitudes mais elevadas apresentam maiores concentrações de Pb e Th, mas menores concentrações de U, em comparação com amostras de altitudes mais baixas. A exceção é a amostra CP12-I, que exhibe similaridade com as amostras de baixas altitudes. Esse padrão também se reflete nos solos, onde as concentrações de U são geralmente menores em amostras de altitudes elevadas, com exceção da amostra SP12. A correlação positiva observada entre Th e Pb, e a correlação negativa entre U com Pb e Th, sugere um padrão de distribuição associado a processos de intemperismo e diferenciação mineral. Nos materiais parentais, as Formações Corumbataí, Piramboia e Botucatu apresentam as maiores concentrações de Pb, Th e U, enquanto a Formação Serra Geral exibiu as menores. A correlação positiva entre Pb, Th e U pode indicar processos secundários de intemperismo químico e mistura entre diferentes compartimentos.

A variação nas razões isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) entre as amostras é consistente com valores reportados para a crosta continental

superior, sugerindo uma origem comum dos materiais analisados. As razões Th/Pb, U/Pb e Th/U apresentaram variações que podem ser atribuídas a diferenças nos processos de intemperismo e sedimentação. As lateritas ferruginosas endurecidas de baixa-média altitude apresentaram razões Th/U e U/Pb distintas das encontradas em média-alta altitude, sugerindo diferenças significativas nas idades. A predominância de um sistema fechado, evidenciada pela relação inversa de Pb com U e Th nas amostras de média-alta altitude, sugere idades mais antigas para essas amostras.

Tabela 10 – Valores médios e desvio padrão (média $\pm$ desvio padrão - mg kg⁻¹, n = 2 digestões) de Pb, Th, U e razão Th/Pb, U/Pb e Th/U em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.

Amostra	Pb	Th	U	Th/Pb	U/Pb	Th/U
CP01	23,2 $\pm$ 0,3	9,7 $\pm$ 0,2	3,11 $\pm$ 0,01	0,418 $\pm$ 0,005	0,134 $\pm$ 0,001	3,12 $\pm$ 0,07
CP02	28,23 $\pm$ 0,02	9,489 $\pm$ 0,005	33,5 $\pm$ 0,2	0,3362 $\pm$ 0,0005	1,188 $\pm$ 0,006	0,283 $\pm$ 0,002
CP03	19,1 $\pm$ 0,1	7,27 $\pm$ 0,02	11,19 $\pm$ 0,09	0,380 $\pm$ 0,001	0,585 $\pm$ 0,008	0,650 $\pm$ 0,007
CP04-I	29,41 $\pm$ 0,06	5,857 $\pm$ 0,005	7,21 $\pm$ 0,03	0,1992 $\pm$ 0,0006	0,2451 $\pm$ 0,0005	0,813 $\pm$ 0,004
CP04-S	25,0 $\pm$ 0,5	3,51 $\pm$ 0,08	7,11 $\pm$ 0,09	0,1404 $\pm$ 0,0007	0,284 $\pm$ 0,002	0,494 $\pm$ 0,005
CP05	10,99 $\pm$ 0,05	1,997 $\pm$ 0,004	10,76 $\pm$ 0,07	0,1816 $\pm$ 0,0005	0,979 $\pm$ 0,001	0,1856 $\pm$ 0,0008
CP06	18,5 $\pm$ 0,2	5,91 $\pm$ 0,03	4,28 $\pm$ 0,03	0,319 $\pm$ 0,002	0,2311 $\pm$ 0,0009	1,379 $\pm$ 0,002
CP07	37 $\pm$ 1	17,64 $\pm$ 0,07	2,21 $\pm$ 0,08	0,48 $\pm$ 0,01	0,0600 $\pm$ 0,0005	8,0 $\pm$ 0,3
CP08	36,6 $\pm$ 0,1	11,95 $\pm$ 0,08	4,881 $\pm$ 0,001	0,327 $\pm$ 0,001	0,1334 $\pm$ 0,0005	2,45 $\pm$ 0,02
CP09	29,71 $\pm$ 0,04	31,6 $\pm$ 0,1	2,13 $\pm$ 0,01	1,064 $\pm$ 0,005	0,0718 $\pm$ 0,0005	14,82 $\pm$ 0,03
CP10	77,8 $\pm$ 0,3	29,0 $\pm$ 0,3	1,7528 $\pm$ 0,0007	0,373 $\pm$ 0,003	0,02254 $\pm$ 0,00008	16,6 $\pm$ 0,2
CP11	44,67 $\pm$ 0,09	25,77 $\pm$ 0,02	1,50 $\pm$ 0,03	0,577 $\pm$ 0,002	0,0337 $\pm$ 0,0007	17,1 $\pm$ 0,4
CP12-I	29,04 $\pm$ 0,02	9,8 $\pm$ 0,4	3,56 $\pm$ 0,02	0,34 $\pm$ 0,01	0,1228 $\pm$ 0,0007	2,7 $\pm$ 0,1
CP12-S	49,7 $\pm$ 0,4	19,3 $\pm$ 0,2	5,6 $\pm$ 0,1	0,3873 $\pm$ 0,0005	0,113 $\pm$ 0,001	3,43 $\pm$ 0,02
SP01	25,76 $\pm$ 0,09	16,354 $\pm$ 0,003	5,11 $\pm$ 0,02	0,635 $\pm$ 0,002	0,198238 $\pm$ 0,000005	3,20 $\pm$ 0,01
SP02	49,0 $\pm$ 0,2	24,68 $\pm$ 0,07	4,00 $\pm$ 0,01	0,5041 $\pm$ 0,0009	0,0817 $\pm$ 0,0001	6,1695 $\pm$ 0,0002
SP03/04-I	34,530 $\pm$ 0,002	22,1 $\pm$ 0,2	4,200 $\pm$ 0,003	0,639 $\pm$ 0,007	0,12163 $\pm$ 0,00008	5,25 $\pm$ 0,05
SP04-S	18,87 $\pm$ 0,04	19,77 $\pm$ 0,04	3,35 $\pm$ 0,01	1,048 $\pm$ 0,004	0,178 $\pm$ 0,001	5,90 $\pm$ 0,01
SP05	27,39 $\pm$ 0,07	27,4 $\pm$ 0,1	6,064 $\pm$ 0,004	1,000 $\pm$ 0,002	0,2214 $\pm$ 0,0007	4,52 $\pm$ 0,02
SP06	24,08 $\pm$ 0,07	10,12 $\pm$ 0,04	1,951 $\pm$ 0,001	0,4203 $\pm$ 0,0002	0,0810 $\pm$ 0,0002	5,19 $\pm$ 0,01
SP07	30,60 $\pm$ 0,09	12,71 $\pm$ 0,07	2,897 $\pm$ 0,007	0,415 $\pm$ 0,001	0,09468 $\pm$ 0,00004	4,39 $\pm$ 0,01
SP08	15,08 $\pm$ 0,01	13,5664 $\pm$ 0,0005	2,423 $\pm$ 0,004	0,8997 $\pm$ 0,0007	0,1607 $\pm$ 0,0004	5,600 $\pm$ 0,009
SP09	28,71 $\pm$ 0,08	24 $\pm$ 1	3,64 $\pm$ 0,01	0,82 $\pm$ 0,03	0,12681 $\pm$ 0,00004	6,5 $\pm$ 0,3
SP10	16,69 $\pm$ 0,05	19,38 $\pm$ 0,01	3,265 $\pm$ 0,004	1,162 $\pm$ 0,004	0,1957 $\pm$ 0,0008	5,937 $\pm$ 0,003
SP11	34,99 $\pm$ 0,04	19,67 $\pm$ 0,06	2,912 $\pm$ 0,007	0,562 $\pm$ 0,002	0,0832 $\pm$ 0,0001	6,75 $\pm$ 0,04
SP12	42,64 $\pm$ 0,09	23,3 $\pm$ 0,1	4,34 $\pm$ 0,03	0,546 $\pm$ 0,004	0,1019 $\pm$ 0,0005	5,36 $\pm$ 0,07

Continua

Continuação Tabela 10

Amostra	Pb	Th	U	Th/Pb	U/Pb	Th/U
FmCOR	66,4 ± 0,2	19,4 ± 0,8	2,01 ± 0,09	0,29 ± 0,01	0,030 ± 0,002	9,63 ± 0,07
FmPIR	15,0 ± 0,7	7,0 ± 0,4	3,5 ± 0,1	0,464 ± 0,005	0,236 ± 0,003	1,96 ± 0,04
FmIRA	3,40 ± 0,03	0,92 ± 0,01	1,384 ± 0,008	0,269 ± 0,001	0,407 ± 0,001	0,662 ± 0,005
FmBOT	12,70 ± 0,06	8,32 ± 0,02	1,52515 ± 0,00003	0,655 ± 0,005	0,1201 ± 0,0006	5,46 ± 0,01
FmSER	1,40 ± 0,06	0,36 ± 0,02	0,632 ± 0,002	0,26 ± 0,03	0,45 ± 0,02	0,57 ± 0,03

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Tabela 11 – Razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (média $\pm$ desvio padrão, $n = 2$ digestões) em amostras de laterita ferruginosa endurecida, solo e material parental, determinados por ICP-MS.

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
CP01	17,97 $\pm$ 0,01	14,811 $\pm$ 0,005	36,5 $\pm$ 0,2	0,8241 $\pm$ 0,0002	2,033 $\pm$ 0,007
CP02	18,52 $\pm$ 0,05	15,55 $\pm$ 0,03	38,11 $\pm$ 0,08	0,84 $\pm$ 0,004	2,058 $\pm$ 0,002
CP03	17,87 $\pm$ 0,03	15,113 $\pm$ 0,008	37,03 $\pm$ 0,02	0,846 $\pm$ 0,002	2,072 $\pm$ 0,005
CP04-I	18,665 $\pm$ 0,006	15,7 $\pm$ 0,07	38,55 $\pm$ 0,08	0,841 $\pm$ 0,003	2,065 $\pm$ 0,004
CP04-S	17,93 $\pm$ 0,04	15,18 $\pm$ 0,05	37,2 $\pm$ 0,1	0,8466 $\pm$ 0,0007	2,073 $\pm$ 0,002
CP05	20,41 $\pm$ 0,02	16,948 $\pm$ 0,002	40,1 $\pm$ 0,04	0,8303 $\pm$ 0,0008	1,9648 $\pm$ 0,0003
CP06	17,8 $\pm$ 0,03	15,07 $\pm$ 0,04	37,02 $\pm$ 0,01	0,846 $\pm$ 0,003	2,08 $\pm$ 0,003
CP07	17,34 $\pm$ 0,02	14,74 $\pm$ 0,03	36,2 $\pm$ 0,1	0,85 $\pm$ 0,003	2,09 $\pm$ 0,01
CP08	17,84 $\pm$ 0,06	15,01 $\pm$ 0,01	36,78 $\pm$ 0,07	0,841 $\pm$ 0,004	2,061 $\pm$ 0,003
CP09	17,58 $\pm$ 0,05	14,87 $\pm$ 0,02	36,5 $\pm$ 0,1	0,846 $\pm$ 0,001	2,0745 $\pm$ 0,0008
CP10	17,61 $\pm$ 0,03	15 $\pm$ 0,03	36,7 $\pm$ 0,1	0,85178 $\pm$ 0,00007	2,08 $\pm$ 0,01
CP11	17,58 $\pm$ 0,01	14,887 $\pm$ 0,009	36,62 $\pm$ 0,04	0,847 $\pm$ 0,001	2,083 $\pm$ 0,001
CP12-I	18,77 $\pm$ 0,06	15,6 $\pm$ 0,1	38,562 $\pm$ 0,006	0,829 $\pm$ 0,002	2,055 $\pm$ 0,007
CP12-S	18,33 $\pm$ 0,02	15,319 $\pm$ 0,009	37,74 $\pm$ 0,03	0,8356 $\pm$ 0,0006	2,059 $\pm$ 0,001
SP01	19,02 $\pm$ 0,08	15,74 $\pm$ 0,09	38,8 $\pm$ 0,2	0,827 $\pm$ 0,001	2,038 $\pm$ 0,002
SP02	18,52 $\pm$ 0,04	15,49 $\pm$ 0,04	38,28 $\pm$ 0,08	0,8365 $\pm$ 0,0005	2,0672 $\pm$ 0,0003
SP03/04-I	18,654 $\pm$ 0,007	15,67 $\pm$ 0,03	38,564 $\pm$ 0,008	0,84 $\pm$ 0,002	2,067 $\pm$ 0,001
SP04-S	17,64 $\pm$ 0,02	14,85 $\pm$ 0,01	36,42 $\pm$ 0,07	0,842 $\pm$ 0,002	2,065 $\pm$ 0,006
SP05	18,91 $\pm$ 0,09	15,64 $\pm$ 0,06	39,4 $\pm$ 0,2	0,8271 $\pm$ 0,0008	2,082 $\pm$ 0,002
SP06	18,44 $\pm$ 0,02	15,81 $\pm$ 0,05	38,5 $\pm$ 0,03	0,857 $\pm$ 0,002	2,087 $\pm$ 0,003
SP07	18,59 $\pm$ 0,07	15,65 $\pm$ 0,05	38,41 $\pm$ 0,03	0,842 $\pm$ 0,0003	2,067 $\pm$ 0,006
SP08	21,61 $\pm$ 0,03	17,68 $\pm$ 0,03	40,56 $\pm$ 0,05	0,8181 $\pm$ 0,0003	1,877 $\pm$ 0,005
SP09	18,93 $\pm$ 0,02	15,893 $\pm$ 0,006	39,19 $\pm$ 0,08	0,839 $\pm$ 0,001	2,07 $\pm$ 0,007
SP10	21,66 $\pm$ 0,07	17,71 $\pm$ 0,05	41,34 $\pm$ 0,02	0,818 $\pm$ 0,005	1,909 $\pm$ 0,007
SP11	18,79 $\pm$ 0,04	15,77 $\pm$ 0,02	38,92 $\pm$ 0,09	0,8395 $\pm$ 0,0004	2,0715 $\pm$ 0,0006
SP12	18,597 $\pm$ 0,004	15,583 $\pm$ 0,002	38,5 $\pm$ 0,04	0,83792 $\pm$ 0,00006	2,07 $\pm$ 0,002

Continua

Continuação Tabela 11

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
FmIRA	$19,68 \pm 0,02$	$15,58 \pm 0,02$	$38,4 \pm 0,3$	$0,7914 \pm 0,0002$	$1,95 \pm 0,02$
FmCOR	$17,7 \pm 0,1$	$14,85 \pm 0,07$	$36,7 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,002$	$2,076 \pm 0,005$
FmPIR	$17,73 \pm 0,02$	$15,024 \pm 0,009$	$36,5 \pm 0,2$	$0,8474 \pm 0,0003$	$2,06 \pm 0,008$
FmBOT	$20,6 \pm 0,01$	$17,2 \pm 0,05$	$39,4 \pm 0,1$	$0,835 \pm 0,002$	$1,913 \pm 0,004$
FmSER	$19,1 \pm 0,1$	$15,37 \pm 0,04$	$37,94 \pm 0,03$	$0,804 \pm 0,002$	$1,986 \pm 0,009$

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

4.4 Avaliação do teor de C_{total} e da natureza do carbono orgânico $\delta^{13}C$ das lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental

Os resultados do C_{total} e $\delta^{13}C$ nas amostras estão apresentados na tabela 12. A incerteza analítica de $\delta^{13}C$ para os materiais de referência NBS-19 e USGS24 foi de $0,3 \pm 0,1\text{‰}$ e $0,12 \pm 0,06\text{‰}$, respectivamente. Tomando como base, os valores reportados para C (%) na literatura, a recuperação média e desvio padrão (%) para os padrões de referência IVA33802174, NBS-19 e USGS24, foram $101 \pm 8\%$, $94 \pm 5\%$ e $103 \pm 6\%$, respectivamente. Os valores de LD e LQ para C foram 0,001 e 0,002%, respectivamente.

O teor do C_{total} nas lateritas ferruginosas endurecidas variou de 0,050 a 0,479%. Esses valores correspondem à fração do C orgânico incorporado nas crostas lateríticas durante o processo de formação uma vez que esses materiais endurecidos são de origem pedogenética e a determinação foi feita usando um fragmento preservado. Descarta-se influência de carbono inorgânico tendo em vista que os resultados das análises por MEV, DRX e FRX não indicaram minerais de origem carbonática. Assim, nenhum tratamento das amostras com HCl para remoção de material carbonático ou H_2O_2 para remoção de matéria orgânica foi considerado. Quando se compara o teor do C_{total} nas amostras de solo com a laterita ferruginosa, nota-se uma tendência de aumento do teor no solo, que variou de 0,039 a 3,56%. Os horizontes de solo desenvolvidos sobre as lateritas ferruginosas endurecidas são materiais friáveis enriquecidos com matéria orgânica proveniente da flora e fauna atuais que refletem ambientes florestais de condições ambientais úmidas. Contudo, é necessário considerar que a terra vem sendo, há décadas, intensivamente ocupada com pastagem e agricultura favorecendo a oxidação e perda do C do solo. As lateritas ferruginosas endurecidas são formações constituídas por argilas de baixa atividade, ricas em Fe e Al, quartzo residual e pobres em carbono, refletindo ambientes com solos ácidos, com elevada decomposição da matéria orgânica e baixa capacidade de retenção de água criando um ambiente estressante para a crescimento de plantas (SCHAEFER *et al.*, 2016; SKIRYCZ *et al.*, 2014). Assim como as lateritas ferruginosas endurecidas, os materiais parentais também apresentaram baixo teor de C, variando de 0,016 a 0,132%, exceto o diabásio da Formação Serra Geral ($13,3 \pm 0,2\%$) e a Formação Iratí ($8,6 \pm 0,1$). Os diabásios da Formação Serra Geral podem, eventualmente, apresentar carbonato (calcita) associados com piroxênios ou

plagioclásios enquanto a Formação Irati possui camada carbonática como característica estrutural (SQUISATO, 2008; WARREN *et al.*, 2015).

Em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ das lateritas ferruginosas endurecidas, os valores variaram de -21,7 a -14,2‰. Os valores mais enriquecidos (valores menos negativos) indicam a influência de plantas C4 típicas de savana (PESSENDA *et al.*, 1997). Em amostras de hematita com idades (U-Th)/He superiores a 10 Ma (CP07, CP09, CP10 e CP11), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram menor variação (-19,8 a -19,14‰) em comparação às demais amostras, que apresentaram uma variação mais acentuada (-21,7 a -14,2‰) (Figura 29). Tendo em vista que as hematitas mostraram estrutura cristalina bem definida, esses resultados podem refletir condições ambientais no momento de formação da hematita que favoreceram a coexistência de vegetações C3 e C4, indicando uma mistura de vegetação C3 e C3 (COSTA *et al.*, 2023). Em contraste, as goethitas (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05, CP06, CP08, CP12-S) exibiram graus variados de cristalização e, em alguns casos (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP12-S), evidências de materiais alterados ou baixo grau de cristalinidade, conforme observado em análises de MEV e Raman. Comparando com o solo, nota-se que existe, apenas localmente, uma diminuição do enriquecimento (valores mais negativos) como, por exemplo, de -18,3 para -23,3‰ no ponto SP02 e de -17,1 para -22,0‰ no ponto SP04-S indicando possível influência (transição) de ambientes com plantas C3. O oposto também ocorre localmente, ou seja, maior enriquecimento no solo (menos negativo) como nos pontos SP05, SP08, SP10 e SP12. Contudo, é necessário relativizar essa tendência no solo devido a intensificação do uso da terra com agricultura (cana-de-açúcar, pastagem e plantação de eucalipto) que certamente influencia a natureza da matéria orgânica estocada no solo. Considerando que as plantas C3 (floresta) apresentam valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ de -27‰ (-32 a -20‰) e as plantas C4 (gramíneas tropicais relacionadas à ambientes de elevada temperatura e luminosidade e clima seco) apresentam valor médio do $\delta^{13}\text{C}$ de -13‰ (-17 a -9‰) (DESJARDINS *et al.*, 1991), os resultados para as lateritas ferruginosas endurecidas apresentam matéria orgânica de vegetação C4. De acordo com os autores, em solos ferralíticos tropicais sob vegetação de savana com predominância de plantas de ciclo fotossintético C4, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam geralmente de -21 a -17,5‰, valores coerentes com os resultados obtidos para as lateritas ferruginosas endurecidas estudadas (Figura 29). Em várias regiões do mundo, incluindo os trópicos, a contração das florestas do Mioceno e a substituição

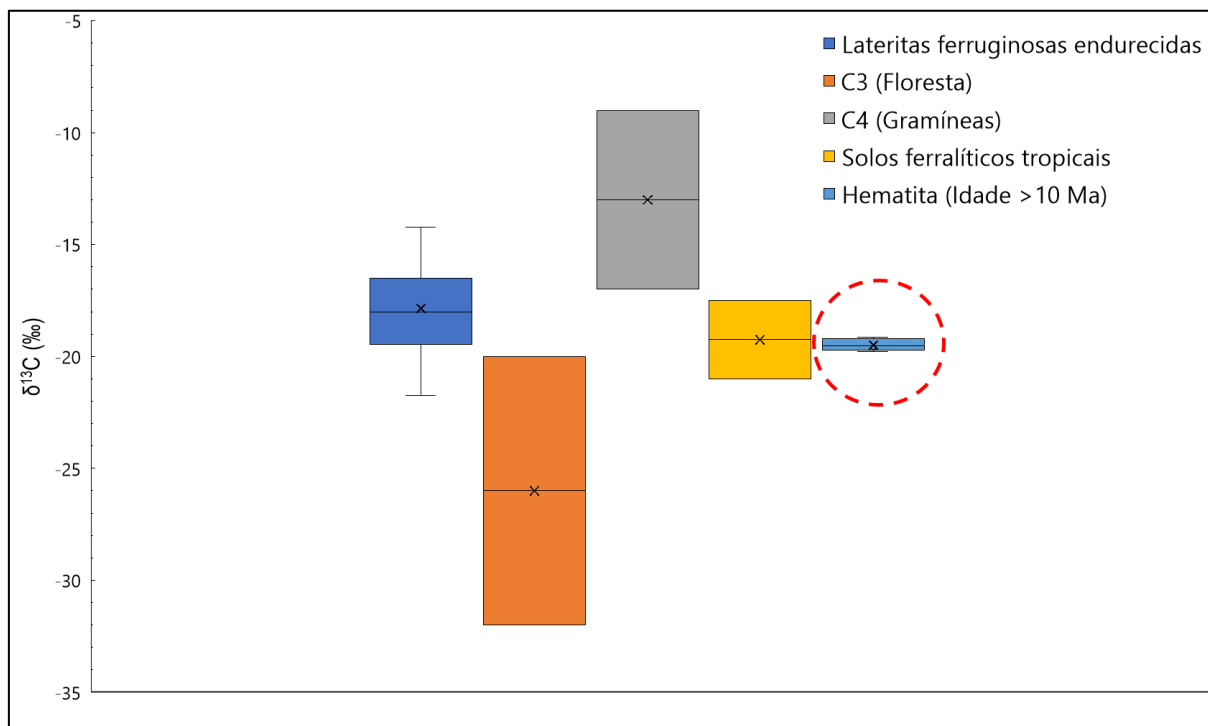
pelas savanas tropicais e os campos de savana ocorreu no Mioceno tardio e se tornou mais comum e mais aberta, com dominância de plantas C₄, após ~ 10Ma. De acordo com Christin *et al.* (2008), as plantas de ciclo fotossintético C₄, como as savanas, são uma resposta à diminuição da concentração de CO₂ atmosférico. De acordo com os autores, essa condição começou a ocorrer no Oligoceno (33,9 a 23,3 Ma) e atingiu o máximo de probabilidade de ocorrência no Oligoceno tardio (27,8 Ma) onde atingiu as condições modernas que persistiram até a revolução industrial. A substituição de plantas C₃ para espécies herbáceas precisam de alta luminosidade e calor e são mantidas por distúrbios ambientais externos como o fogo, herbivoria e mudanças climáticas (BEERLING & OSBORNE, 2006; KEELEY & RUNDEL, 2005; SEGALIN *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ e C_{total} estão de acordo com as condições necessárias para a formação das lateritas ferruginosas endurecidas. Destaca-se como condição importante para que ocorra a segregação do ferro e seu endurecimento como crosta a sazonalidade climática alternando estações secas e úmidas com vegetação savânica (ALEXANDER & CADY, 1962; BEAUVAIS, 2009). Atualmente na área de estudo, assim como em outras regiões do país (cerrado e floresta equatorial) (COELHO *et al.*, 2019; GUIMARÃES *et al.*, 2023), as lateritas ferruginosas endurecidas estão muito fragmentadas em blocos de diferentes tamanhos geralmente contendo núcleos resistentes com bordas e canais biogeoquimicamente alterados reconhecidos pela presença de córtex de alteração com material friável de cor ocre e intensa bioturbação (presença de canais biológicos).

Em relação aos materiais parentais, forte empobrecimento foi encontrado nos materiais da Formação Irati (carbonatos), apresentando valor de 6,336‰ e no diabásio da Formação Serra Geral com valor de 15,4‰. Como exemplo, Guerrera Jr. *et al.* (1997) estudaram rochas carbonáticas da Formação Kaibab (Estados Unidos) que apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ de 1,0 a 4,5‰, dentro dos valores compilados por Veizer & Hoefs (1976) que ressaltam que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ não têm correlação com a idade geológica do material (deslocamento de apenas 3‰ em aproximadamente 570 m.y.) como é o caso do δO^{18} . Processo geológicos de alta temperatura influenciam os valores de $\delta^{13}\text{C}$ tornando-os mais positivos como pode ser o caso dos valores obtidos para a intrusiva básica (PALECHATY *et al.*, 1996). Adicionalmente, é importante considerar que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos nas rochas sedimentares podem refletir a natureza da matéria orgânica e a assimilação enzimática de CO₂ por plantas

associada com o ambiente de deposição. Por exemplo, valores de $\delta^{13}\text{C}$ relacionados às plantas CAM (*Crassulacean acid metabolism*) são similares às plantas de ciclo fotossintético C4 e apresenta valores intermediários entre os grupos C3 e C4, variando de -28 a -10‰, e esse grupo representado pelos grupos principais das cactáceas, suculentas e epífitas é típico de vegetação de clima árido e semi-árido (BOUTTON, 1996; WINTER & HOLTUM, 2002; NOVELLO *et al.*, 2021). Nesse sentido, os ambientes de deposição das Formação Botucatu e Piramboia se enquadram embora a Formação Corumbataí, com assinatura isotópica similar, não tem sua origem nesse tipo de ambiente. É necessário aprofundar a compreensão dos processos ambientais responsáveis pelo fracionamento isotópico e dinâmica do $\delta^{13}\text{C}$ nos diferentes materiais analisados.

Figura 29 – Valores obtidos de $\delta^{13}\text{C}$ em lateritas ferruginosas endurecidas e valores da literatura para C3 (floresta), C4 (gramíneas) e solos ferralíticos tropicais conforme Desjardins et al. (1991). Em destaque, círculo vermelho ressaltando a baixa variação dos valores $\delta^{13}\text{C}$ em amostras de hematita com idades (U-Th)/He >10 Ma (CP07, CP09, CP10 e CP11).



Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Tabela 12 – Concentração de C_{total} (%) e valores $\delta^{13}C$ no material parental, laterita ferruginosa endurecida e solo.

Material parental			Laterita ferruginosa endurecida			Solo		
Amostra	C (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	Amostra	C (%)	$\delta^{13}C$ (‰)	Amostra	C (%)	$\delta^{13}C$ (‰)
FmIRA	8,6 ± 0,1	6,336 ± 0,008	CP01	0,479 ± 0,007	-14,6 ± 0,2	SP01	1,116 ± 0,009	-18,45 ± 0,01
FmCOR e FmPIR	0,016 ± 0,002	-18,5 ± 0,5	CP02	0,098 ± 0,006	-18,3 ± 0,3	SP02	0,039 ± 0,003	-23,3 ± 0,2
			CP03	0,154 ± 0,001	-18,23 ± 0,03	SP03/SP04-I	0,199 ± 0,009	-21,4 ± 0,2
			CP04-I	0,084 ± 0,001	-17,8 ± 0,1			
			CP04-S	0,107 ± 0,001	-17,01 ± 0,02	SP04-S	0,3639 ± 0,0009	-22,0 ± 0,1
			CP05	0,129 ± 0,001	-21,7 ± 0,5	SP05	1,49 ± 0,02	-19,02 ± 0,06
FmPIR	0,019 ± 0,002	-18,9 ± 0,3	CP06	0,1780 ± 0,0005	-16,6 ± 0,1	SP06	1,431 ± 0,006	-20,90 ± 0,08
FmBOT	0,132 ± 0,002	-21,41 ± 0,03	CP07	0,09797 ± 0,00001	-19,6 ± 0,1	SP07	1,800 ± 0,009	-21,7 ± 0,1
			CP08	0,112 ± 0,003	-18,2 ± 0,1	SP08	0,29 ± 0,02	-17,26 ± 0,05
			CP09	0,071 ± 0,001	-19,4 ± 0,3	SP9	1,095 ± 0,002	-19,99 ± 0,04
			CP10	0,178 ± 0,005	-19,8 ± 0,2	SP10	2,71 ± 0,04	-17,3 ± 0,03
FmSRG	13,3 ± 0,2	15,4 ± 0,1	CP11	0,133 ± 0,006	-19,14 ± 0,05	SP11	2,55 ± 0,05	-22,87 ± 0,005
FmBOT	0,132 ± 0,002	-21,41 ± 0,03	CP12-I	0,0503 ± 0,0005	-14,2 ± 0,1	SP12	3,56 ± 0,05	-16,64 ± 0,06
			CP12-S	0,147 ± 0,004	-16,3 ± 0,1			

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

4.5 Idade (U-Th)/He

O valor médio de ^4He nos brancos foi $2,5 \pm 0,6$ fA. Em relação a análise de múltiplos fragmentos, o branco representa menos de que 0,5% do sinal medido nas amostras com maiores concentrações de ^4He (CP06, CP07, CP09, CP10 e CP11). Nas amostras com concentrações intermediárias de ^4He (CP08, CP12-I e CP12-S), o branco corresponde cerca de 3% do sinal. Por outro lado, para amostras com menores quantidades de ^4He (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05), o branco é significativo, podendo representar cerca de 5 a 20% do sinal obtido. Para as amostras de Durango, o valor do branco corresponde a menos de 0,02% do sinal medido. Esses resultados demonstram que, embora o valor médio de ^4He nos brancos seja consistentemente baixo, sua influência varia conforme a concentração de ^4He nas amostras. Em amostras com maiores concentrações de ^4He , o impacto do branco é insignificante. No entanto, à medida que as concentrações de ^4He diminuem, o branco se torna uma parcela mais significativa do sinal, especialmente em amostras com menores concentrações de ^4He . Essa observação reforça a importância de considerar o branco nos resultados, especialmente em amostras com baixas concentrações de ^4He . Por sua vez, em comparação com a Durango, o impacto do branco é desprezível. Ressalta-se ainda que, esses valores estão intrinsecamente relacionados com as massas das amostras analisadas (>1000 μg).

As concentrações de ^4He nas amostras (ccSTP/g) foram determinadas em relação a um padrão de ar. A variação da intensidade (fA) do padrão foi de 2% durante 4 meses de análise. Os resultados de ^4He da re-extração usando fragmentos individuais mostraram que todos os conteúdos foram extraídos no primeiro aquecimento, para todas as amostras. Em múltiplos fragmentos, as concentrações de ^4He do primeiro lote, submetidos a 6 min a 900°C e do segundo lote, submetidas ao dobro do tempo (12 min) a 900°C , mostraram que o ^4He total foi extraído em ambos. A concentração de ^4He em fragmentos individuais variou de $1,89 \times 10^{-7}$ a $2,36 \times 10^{-5}$ ccSTP/g (Tabela 13). Em fragmentos múltiplos, a concentração de ^4He variou de $1,79 \times 10^{-7}$ a $1,65 \times 10^{-5}$ ccSTP/g (Tabela 14 e 15). Nenhum sinal de ^{20}Ne foi detectado nas amostras, o que indica que todo o He extraído é de origem radiogênica, ou seja, sem contribuição do ar atmosférico. Portanto, nenhuma correção para a concentração de ^4He foi necessária. A concentração de ^4He para Durango foi de $2,34 \times 10^{-4}$ e $3,53 \times 10^{-4}$ ccSTP/g (Tabela 14 e 15).

Tabela 13 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), valores médios e desvio padrão ($M \pm DP$; $n = 2$) e respectivo desvio padrão relativo (DPR; %) em fragmentos individuais de lateritas ferruginosas endurecidas.

Amostra	Mineralogia	Peso (μg)	^4He ccSTP/g	$\pm$ erro	$M \pm DP$	DPR
CP01-01	Goethita	120	5,21E-07	3,66E-09	3,55E-07 $\pm$ 2,35E-07	66
CP01-02	Goethita	122	1,89E-07	2,11E-09		
CP02-01	Goethita	50	7,85E-07	6,81E-09	5,54E-07 $\pm$ 3,26E-07	59
CP02-02	Goethita	60	3,24E-07	4,04E-09		
CP03-01	Goethita	40	5,78E-07	6,13E-09	4,67E-07 $\pm$ 1,57E-07	34
CP03-02	Goethita	65	3,55E-07	4,87E-09		
CP04-I-01	Goethita	60	4,70E-07	5,60E-09	5,10E-07 $\pm$ 5,71E-08	11
CP04-I-02	Goethita	50	5,51E-07	4,98E-09		
CP04-S-01	Goethita	70	3,31E-07	4,10E-09	3,33E-07 $\pm$ 2,76E-09	0,8
CP04-S-02	Goethita	40	3,35E-07	3,51E-09		
CP05-01	Goethita	50	1,68E-06	1,19E-08	9,39E-07 $\pm$ 1,04E-06	111
CP05-02	Goethita	125	2,03E-07	1,95E-09		
CP06-01	Goethita	60	9,62E-06	2,43E-08	6,96E-06 $\pm$ 3,76E-06	54
CP06-02	Goethita	70	4,30E-06	1,10E-08		
CP07-01	Hematita	90	2,36E-05	2,02E-08	2,12E-05 $\pm$ 3,49E-06	16
CP07-02	Hematita	70	1,87E-05	1,91E-08		
CP08-01	Goethita	80	6,84E-07	5,34E-09	9,66E-07 $\pm$ 3,98E-07	41
CP08-02	Goethita	70	1,25E-06	7,80E-09		
CP09-01	Hematita	40	1,30E-05	2,52E-08	1,01E-05 $\pm$ 4,11E-06	41
CP09-02	Hematita	70	7,20E-06	1,45E-08		
CP10-01	Hematita	60	7,36E-06	1,93E-08	7,94E-06 $\pm$ 8,26E-07	10
CP10-02	Hematita	50	8,52E-06	2,20E-08		
CP11-01	Hematita	159	1,08E-05	9,01E-09	1,04E-05 $\pm$ 5,59E-07	5
CP11-02	Hematita	151	1,00E-05	8,67E-09		
CP12-I-01	Hematita	70	9,38E-07	8,33E-09	1,13E-06 $\pm$ 2,74E-07	24
CP12-I-02	Hematita	80	1,33E-06	8,48E-09		
CP12-S-01	Goethita	80	1,39E-06	8,87E-09	1,50E-06 $\pm$ 1,49E-07	10
CP12-S-02	Goethita	50	1,60E-06	1,17E-08		

Fonte: Elaborado para a pesquisa.

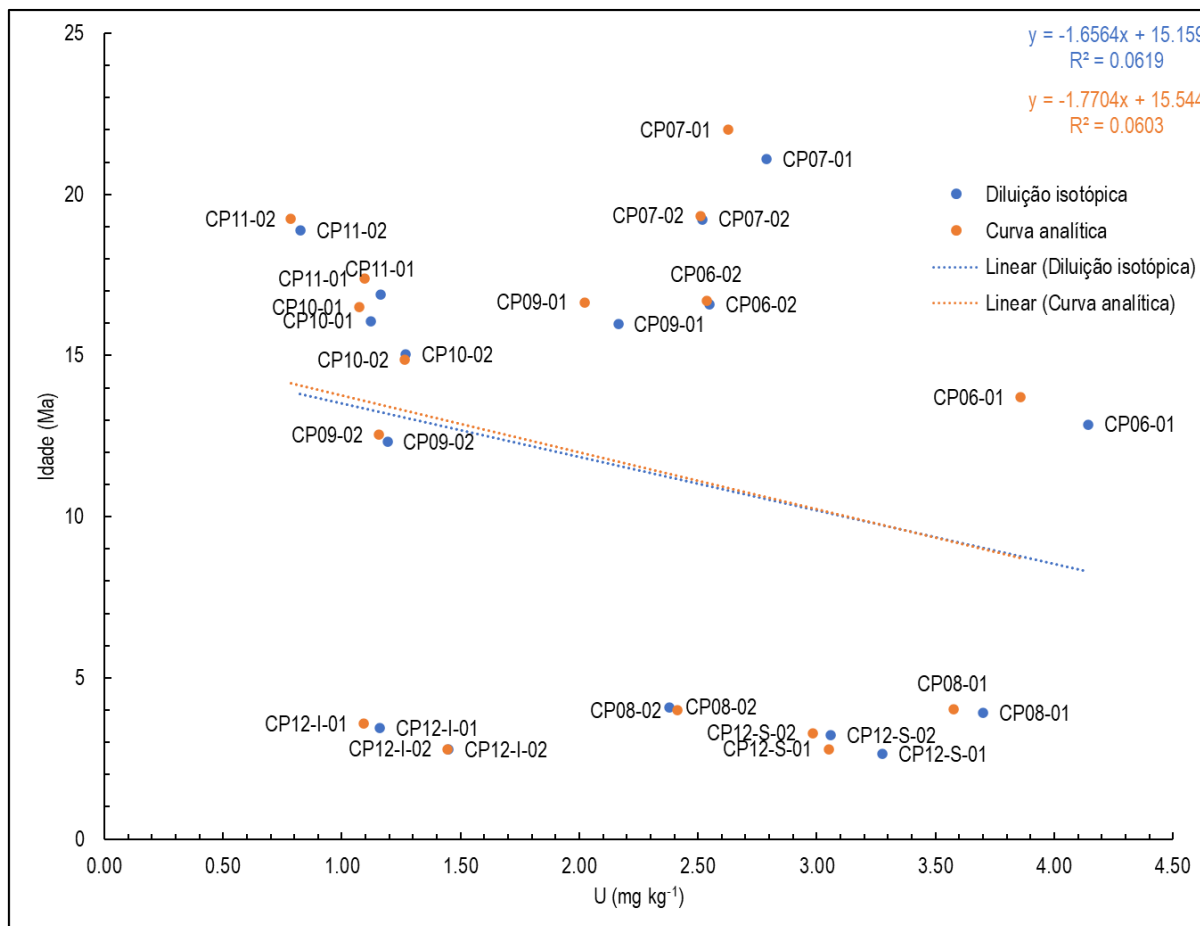
Os resultados de ^4He em fragmentos individuais apresentaram dispersão significativa, com variações superiores a 50% nas amostras CP01, CP02, CP05 e CP06, e acima de 20% para CP03, CP08, CP09 e CP12-I. Em contraste, nas amostras CP04-I, CP04-S, CP07, CP10, CP11 e CP12-S, a variação foi menor que 10%. Quando comparado as concentrações médias de ^4He (ccSTP/g) em fragmentos individuais com as concentrações médias de múltiplos fragmentos, variações maiores que 100% foram observadas em diversas amostras (CP01, CP02, CP05, CP07 e CP12-I). Considerando a alta dispersão dos resultados de ^4He em fragmentos

individuais e potencial impacto significativo dos brancos, especialmente em amostras com menores concentrações de ^4He e menor massa, optou-se por realizar as datações (U-Th)/He utilizando múltiplos fragmentos, afim de garantir a integridade e a precisão dos resultados.

Assim como relatado por House *et al.* (2000), nenhuma dissolução de Pt foi observada após a digestão, conforme verificado em análise microscópica. No entanto, similar ao encontrado por Reiners & Nicolescu (2006), o presente estudo identificou a interferência da $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ no ^{238}U e $^{195}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ no ^{235}U , sendo esta aproximadamente 4,4 vezes maior no ^{235}U do que no ^{238}U . Esse comportamento era esperado, tendo em vista que a abundância da ^{195}Pt (33,832%) é 4,7 vezes maior do que a da ^{198}Pt (7,163%). A correção da interferência da $^{198}\text{Pt}^{40}\text{Ar}$ no ^{238}U , baseada na razão $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$ utilizando as equações 2 e 3 descritas no item 3.3.4, mostrou-se eficiente e parcimoniosa, assim como as correções aplicadas ao Th e Sm, com base nas razões $^{229}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ e $^{229}\text{Th}/^{147}\text{Sm}$, respectivamente.

As concentrações de U e Th por diluição isotópica variaram de 0,825 a 26,25; e 0,396 a 26,9 mg kg^{-1} , respectivamente (Tabela 14). Em relação aos resultados calculados a partir da curva analítica, as concentrações de U, Th e Sm foram de 0,786 a 24,39; 0,366 a 26,0; e 0,129 a 3,1 mg kg^{-1} , respectivamente (Tabela 15). Quando comparados, a diferença entre os resultados de concentração de U e Th obtidos por diluição isotópica e curva analítica foi <10%, resultando em diferenças de idade de menores de 10%. Nenhuma perda significativa de U foi observada por aquecimento, embora uma pequena variação de U tenha sido observada para algumas amostras, isso não impactou significativamente as idades (U-Th)/He obtidas (Figura 30). A contribuição de Sm para as idades não foi significativa para todas as amostras, sendo <0,05% para lateritas ferruginosas endurecidas e <0,5% para Durango.

Figura 30 – Concentração de U (mg kg^{-1}) e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02). A cor azul e laranja indica valores calculados por diluição isotópica e curva analítica, respectivamente.

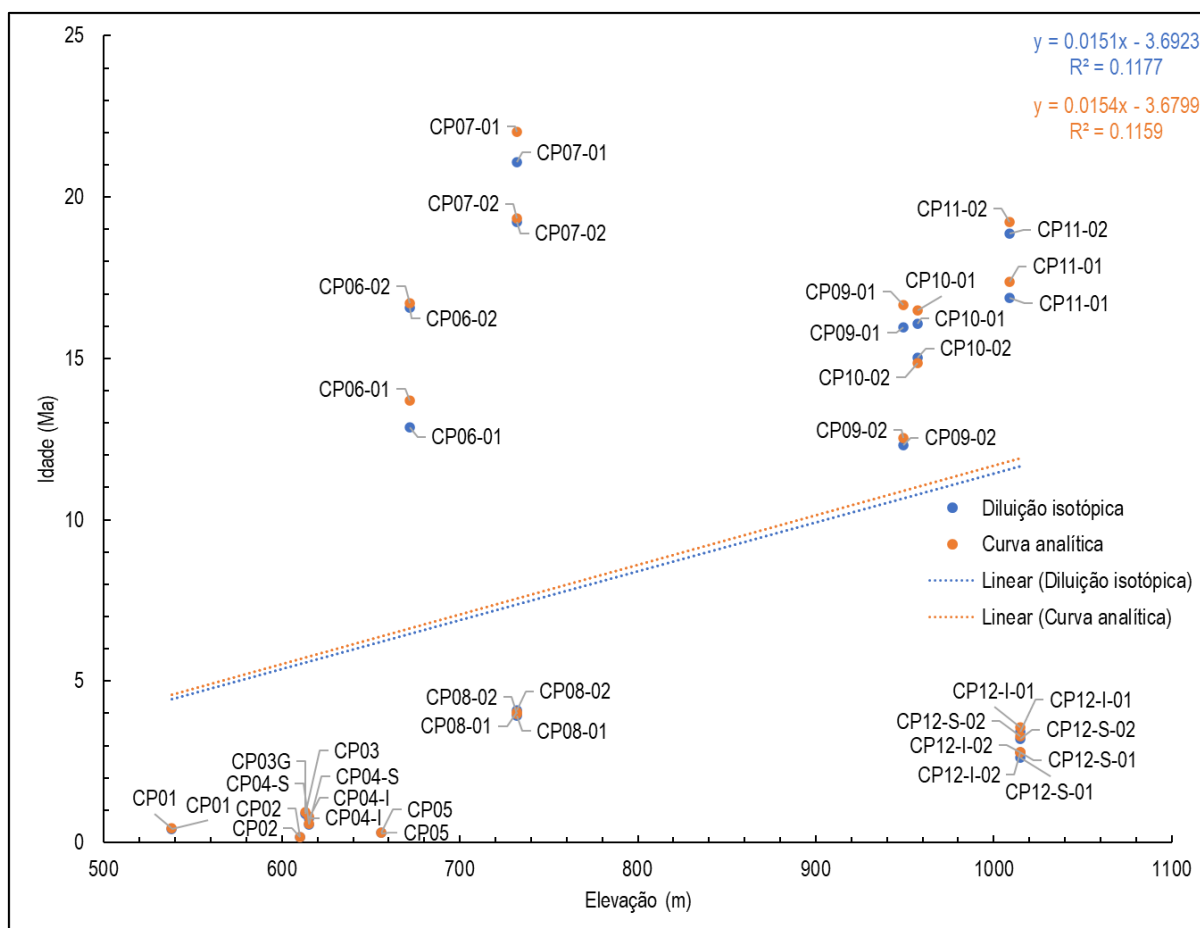


Fonte: Elaborado para a pesquisa.

Os resultados indicam que as concentrações de U e Th obtidas por diluição isotópica e curva analítica são consistentes, com variações menores que 10%. Essas pequenas diferenças nas concentrações não impactaram significativamente as idades (U-Th)/He determinadas, evidenciando a robustez dos métodos empregados. A análise dos dados mostrou que a contribuição de Sm para as idades foi insignificante, confirmando que o Sm não influenciou de maneira relevante as idades (U-Th)/He, tanto para as lateritas ferruginosas endurecidas quanto para Durango. Nenhuma perda significativa de U decorrente do aquecimento para a extração de ^4He foi detectada. Os resultados reforçam a robustez do método, visto que mesmo as amostras do segundo lote de análise com múltiplos fragmentos, submetidas ao dobro do tempo (12 min) a 900°C para extração de ^4He , em comparação ao primeiro lote (6 mim a 900°C) apresentaram concordância.

Considerando os resultados por diluição isotópica, as idades (U-Th)/He das lateritas ferruginosas endurecidas variaram de 0,154 a 21,1 Ma. Análogo, as idades U-Th/He calculadas a partir dos resultados da curva analítica variou de 0,165 a 22 Ma. As amostras coletadas em altitudes inferiores a 660 m (CP01 a CP05) são de idades <1 Ma e, portanto, estão sujeitas à incerteza associada ao equilíbrio secular (FARLEY 2002). No entanto, as amostras restantes (CP06 a CP12), coletadas de 672 a 1015 m de altitude, as idades variaram de 2,63 a 21,1 e de 2,79 a 22 Ma, calculadas a partir de resultados por diluição isotópica e curva analítica, respectivamente (Figura 31).

Figura 31 – Elevação (m) e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02). A cor azul e laranja indica valores calculados por diluição isotópica e curva analítica, respectivamente.



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Tabela 14 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), U e Th (mg kg^{-1}) e idade (U-Th)/He (Ma) e respectivos erros, em múltiplos fragmento de laterita ferruginosa endurecida e padrão de referência Durango calculados por diluição isotópica.

Amostra	Mineralogia	Peso (μg)	^4He ccSTP/g	$\pm$ erro	U (mg kg^{-1})	$\pm$ erro	Th (mg kg^{-1})	$\pm$ erro	Th/U	Idade (Ma)	$\pm$ erro
CP01	Goethita	1375	1,79E-07	5,74E-10	2,6	0,1	4,1	0,2	1,56	0,41	0,03
CP02	Goethita	1400	5,03E-07	7,05E-10	26,25	0,07	3,681	0,008	0,14	0,154	0,001
CP03	Goethita	1001	8,20E-07	1,33E-09	6,93	0,05	3,33	0,02	0,48	0,88	0,01
CP04-I	Goethita	1058	5,73E-07	9,86E-10	5,78	0,04	2,33	0,07	0,40	0,75	0,02
CP04-S	Goethita	871	4,01E-07	1,12E-09	5,92	0,04	0,453	0,001	0,08	0,551	0,006
CP05	Goethita	1398	3,22E-07	8,25E-10	8,84	0,03	0,396	0,003	0,04	0,299	0,003
CP06-01	Goethita	1943	8,62E-06	3,13E-09	4,14	0,01	5,91	0,03	1,43	12,86	0,08
CP06-02	Goethita	1616	6,26E-06	3,58E-09	2,5	0,2	2,4	0,2	0,95	17	2
CP07-01	Hematita	2585	1,62E-05	6,08E-09	2,79	0,07	15,0	0,2	5,40	21,1	0,8
CP07-02	Hematita	2011	1,47E-05	7,42E-09	2,52	0,03	16,0	0,3	6,34	19,2	0,5
CP08-01	Goethita	1896	2,29E-06	1,23E-09	3,70	0,03	4,75	0,05	1,28	3,92	0,06
CP08-02	Goethita	1340	1,92E-06	1,44E-09	2,4	0,2	6,4	0,5	2,68	4,1	0,6
CP09-01	Hematita	1451	1,65E-05	6,62E-09	2,16	0,03	26,9	0,7	12,43	16,0	0,5
CP09-02	Hematita	1568	1,08E-05	4,39E-09	1,19	0,04	25,5	0,8	21,39	12,3	0,7
CP10-01	Hematita	1311	1,18E-05	4,48E-09	1,12	0,02	20,8	0,3	18,57	16,1	0,4
CP10-02	Hematita	1242	1,00E-05	4,20E-09	1,27	0,02	17,9	0,2	14,14	15,0	0,3
CP11-01	Hematita	1861	1,22E-05	2,86E-09	1,16	0,03	20,4	0,6	17,54	16,9	0,8
CP11-02	Hematita	1269	1,31E-05	4,35E-09	0,825	0,005	20,8	0,2	25,20	18,9	0,2
CP12-I-01	Hematita	1920	1,09E-06	8,48E-10	1,160	0,005	6,17	0,05	5,32	3,44	0,03
CP12-I-02	Hematita	1835	1,06E-06	8,31E-10	1,447	0,004	7,16	0,05	4,95	2,79	0,02
CP12-S-01	Goethita	1429	1,76E-06	1,09E-09	3,277	0,007	9,48	0,02	2,89	2,63	0,01
CP12-S-02	Goethita	1011	2,03E-06	1,77E-09	3,06	0,05	9,2	0,1	2,99	3,21	0,08
DUR-01	Fluorapatita	1936	2,34E-04	1,41E-07	12,5	0,2	226	4	18,17	29,2	0,9
DUR-02	Fluorapatita	1673	3,53E-04	2,03E-07	16,6	0,3	337	8	20,31	30	1

Fonte: Elaborado para a pesquisa

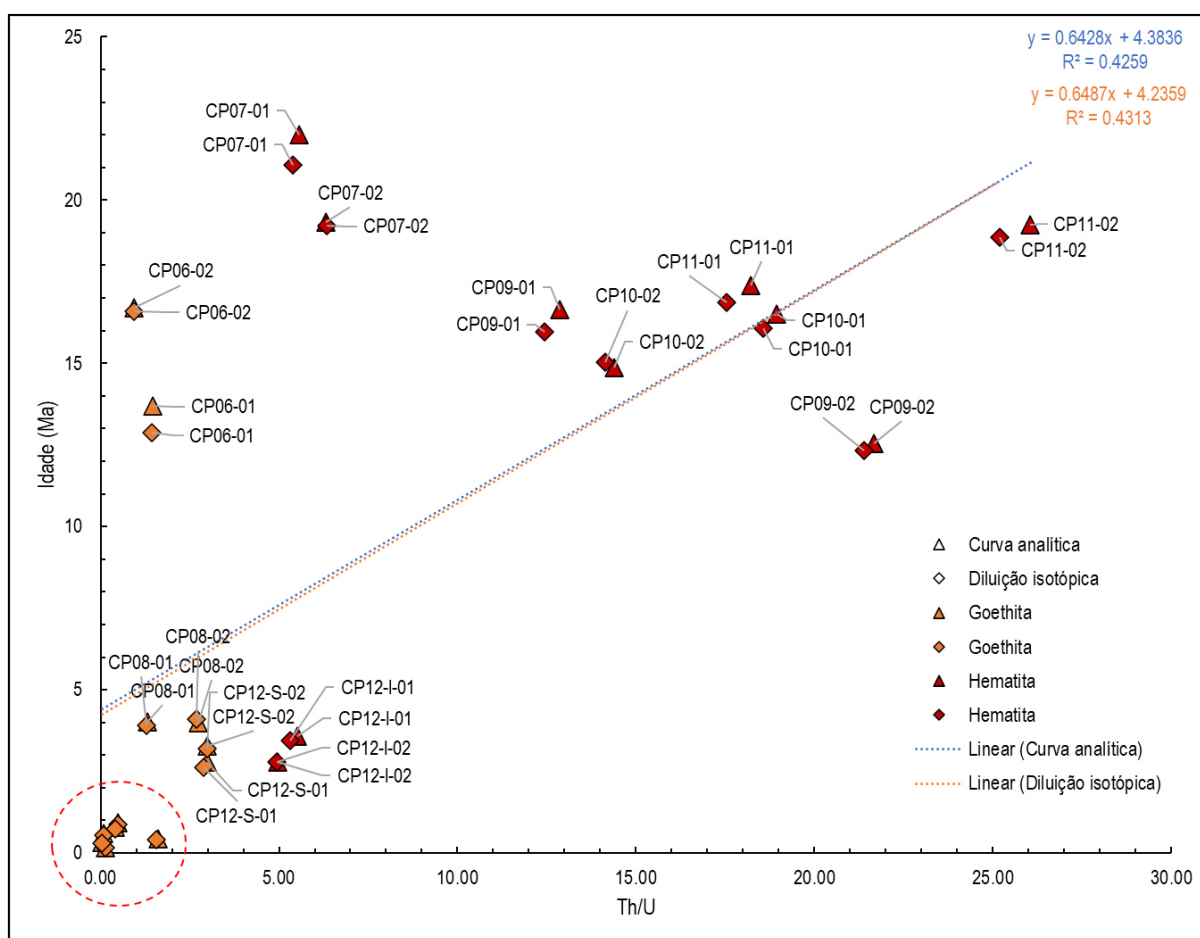
Tabela 15 – Concentração de ^4He (ccSTP/g), U, Th, Sm (mg kg^{-1}), idade (U-Th)/He (Ma) e respectivos erros, em múltiplos fragmento de laterita ferruginosa endurecida e padrão de referência Durango calculados por curva analítica.

Amostra	Mineralogia	Peso (µg)	⁴ He ccSTP/g	± erro	U (mg kg ⁻¹)	± erro	Th (mg kg ⁻¹)	± erro	Sm (mg kg ⁻¹)	± erro	Th/U	Idade (Ma)	± erro
CP01	Goethita	1375	1,79E-07	5,74E-10	2,442	0,005	3,93	0,03	1,12	0,04	1,61	0,44	0,02
CP02	Goethita	1400	5,03E-07	7,05E-10	24,39	0,04	3,5016	0,0001	0,602	0,004	0,14	0,165	0,001
CP03	Goethita	1001	8,20E-07	1,33E-09	6,50	0,01	3,20	0,02	1,371	0,009	0,49	0,93	0,01
CP04-I	Goethita	1058	5,73E-07	9,86E-10	5,403	0,006	2,221	0,006	1,16	0,03	0,41	0,80	0,02
CP04-S	Goethita	871	4,01E-07	1,12E-09	5,48	0,02	0,4059	0,0003	1,531	0,007	0,07	0,595	0,004
CP05	Goethita	1398	3,22E-07	8,25E-10	8,30	0,09	0,366	0,002	1,772	0,009	0,04	0,318	0,006
CP06-01	Goethita	1943	8,62E-06	3,13E-09	3,86	0,03	5,66	0,05	1,20	0,01	1,47	13,7	0,2
CP06-02	Goethita	1616	6,26E-06	3,58E-09	2,54	0,03	2,366	0,007	1,09	0,06	0,93	16,7	0,9
CP07-01	Hematita	2585	1,62E-05	6,08E-09	2,63	0,07	14,6	0,3	0,63	0,01	5,56	22	1
CP07-02	Hematita	2011	1,47E-05	7,42E-09	2,51	0,03	15,8	0,3	0,73	0,02	6,31	19,3	0,7
CP08-01	Goethita	1896	2,29E-06	1,23E-09	3,58	0,01	4,72	0,03	1,8315	0,0002	1,32	4,03	0,03
CP08-02	Goethita	1340	1,92E-06	1,44E-09	2,414	0,005	6,61	0,07	1,26	0,02	2,74	4,00	0,08
CP09-01	Hematita	1451	1,65E-05	6,62E-09	2,02	0,03	26,0	0,6	0,40	0,01	12,87	16,7	0,7
CP09-02	Hematita	1568	1,08E-05	4,39E-09	1,158	0,002	25,1	0,1	0,22205	0,00004	21,67	12,54	0,08
CP10-01	Hematita	1311	1,18E-05	4,48E-09	1,0743	0,0009	20,3	0,1	0,407	0,001	18,94	16,5	0,1
CP10-02	Hematita	1242	1,00E-05	4,20E-09	1,266	0,005	18,22	0,05	0,424	0,003	14,38	14,9	0,1
CP11-01	Hematita	1861	1,22E-05	2,86E-09	1,094	0,005	19,9	0,1	0,130	0,002	18,22	17,4	0,3
CP11-02	Hematita	1269	1,31E-05	4,35E-09	0,7861	0,0005	20,5	0,2	0,129	0,001	26,06	19,2	0,3
CP12-I-01	Hematita	1920	1,09E-06	8,48E-10	1,093	0,002	6,03	0,08	1,153	0,004	5,51	3,57	0,05
CP12-I-02	Hematita	1835	1,06E-06	8,31E-10	1,443	0,003	7,15	0,05	1,718	0,007	4,96	2,79	0,02
CP12-S-01	Goethita	1429	1,76E-06	1,09E-09	3,051	0,004	9,10	0,01	1,719	0,004	2,98	2,790	0,009
CP12-S-02	Goethita	1011	2,03E-06	1,77E-09	2,98	0,05	8,9	0,1	3,1	0,1	2,99	3,3	0,1
DUR-01	Fluorapatita	1936	2,34E-04	1,41E-07	11,60	0,04	218,2	0,4	113,30	0,04	18,81	30,5	0,2
DUR-02	Fluorapatita	1673	3,53E-04	2,03E-07	15,7	0,1	329	4	238	2	21,01	31,0	0,6

Fonte: Elaborado para a pesquisa

A razão Th/U nas amostras de laterita ferruginosa endurecida variou de 0,04 a 25,20. Amostras de hematita (CP07, CP09, CP10, CP11 e CP12-I) apresentaram uma razão Th/U maior do que as amostras de goethita (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S, CP05, CP06, CP08 e CP12-S) (Figura 32).

Figura 32 – Razão Th/U e idade (U-Th)/He (Ma), em múltiplos fragmentos de laterita ferruginosa endurecida submetidas a 900°C por 6 mim (01) e submetidas a 900°C por 12 mim (02). A cor azul e laranja indica valores calculados por diluição isotópica e curva analítica, respectivamente. Em detalhe, o círculo vermelho destaca as amostras com idades <1 Ma (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05).



Fonte: Elaborado para a pesquisa

Considerando a consistência entre os resultados das idades (U-Th)/He obtidos por diluição isotópica e pela curva analítica, foi adotada a idade média com erro propagado para definir as idades finais das amostras coletadas de P06 a P12. Já as amostras coletadas de P01 a P05, por serem mais jovens, foram agrupadas como <1 Ma (Tabela16).

Tabela 16 – Idades (U-Th)/He (média $\pm$ erro) de amostras de laterita ferruginosa endurecida, com informações sobre pontos de coleta, altimetria e superfícies associadas. As amostras mais jovens (P01 a P05) foram agrupadas como <1 Ma.

Ponto de coleta	Altitude (masl)	Superfície	Idade (Ma)	$\pm$ erro
P01-P5	538-656	Rio Claro - Urucaia	<1	
P06	672	Urucaia	15	3
P07	732	Urucaia	20	2
P08	732	Urucaia	4.0	0.1
P09	949	Cuesta	14	4
P10	957	Cuesta	16	1
P11	1009	Cuesta	18	2
P12	1015	Cuesta	3	1

As idades de Durango por diluição isotópica foram de $29,2 \pm 0,9$ e 30 ± 1 Ma. Esses valores refletem uma recuperação de 94% e 98% da idade de $31,02 \pm 1,01$ Ma de McDowell *et al.* (2005). Entretanto, considerando os valores obtidos da curva analítica, as idades de Durango foram de $30,5 \pm 0,2$ e $31 \pm 0,6$ Ma, sendo 98 e 100% do valor esperado. A razão Th/U para Durango foi de 19,34 a 21,97, o que é esperado da literatura (~ 15 -22) (REINERS & NICOLESCU, 2006). As idades obtidas para Durango, tanto por diluição isotópica quanto pela curva analítica, mostram uma excelente concordância com os valores de referência estabelecidos na literatura. A recuperação das idades variou entre 94% e 100%, destacando a precisão dos métodos empregados. Além disso, a razão Th/U, que variou de 19,34 a 21,97, está de acordo com o intervalo esperado, reforçando a consistência dos resultados obtidos com os dados previamente reportados. Esses resultados validam a robustez das técnicas aplicadas e confirmam a confiabilidade das idades determinadas.

Cronologia das lateritas ferruginosas endurecidas

Considerando todas as amostras, as idades (U-Th)/He obtidas correspondem ao intervalo entre o Mioceno, Plioceno (Neógeno) e Pleistoceno (Quaternário). As lateritas ferruginosas endurecidas foram encontradas nas três paleosuperfícies definidas na área de estudo, embora uma possível correlação entre altimetria e cronologia dos materiais lateríticos ferruginosos não seja exata. A idade mais antiga, de 20 ± 2 Ma (P07), foi obtida na Superfície Interplanáltica Urucaia. Nessa superfície também foram obtidas idades de 15 ± 3 Ma (P06), $4,0 \pm 0,1$ Ma (P08) e <1 Ma (P05). Na superfície Cuesta foram encontradas idades de 18 ± 2 Ma (P11), 16 ± 1 Ma (P10),

14 $\pm$ 4 Ma (P09), 3 $\pm$ 1 Ma (P12). Finalmente na Superfície Interplanáltica Rio Claro foram encontradas somente idades menores que 1 Ma (CP01, CP02, CP03, CP04-I, CP04-S e CP05). Esses resultados sugerem três principais períodos de formação das lateritas ferruginosas endurecidas: o primeiro durante o Mioceno (23-5,3 Ma), o segundo no Plioceno (5,3-1,6 Ma) e o mais recente no Pleistoceno (Quaternário), com idades menores que 1,6 Ma.

Considerando uma possível cronologia das superfícies baseada na altimetria, a Superfície Rio Claro relativamente mais jovem, concentrou as amostras com idades mais recentes, inferiores a 1 Ma (P01, P02, P03, P04-I e P04-S,) inseridas no Pleistoceno (Quaternário). Na Superfície Urucaia, quatro amostras com idades que variaram entre 20 $\pm$ 2 Ma (P07) a <1 Ma (P05) pertencem ao Mioceno-Pleistoceno. Na superfície Cuesta, mais elevada e, portanto, mais antiga, cinco amostras com idades substancialmente diferentes, entre 18 $\pm$ 2 Ma (P11) a 3 $\pm$ 1 Ma (P12) pertencem ao Mioceno-Plioceno.

Na literatura, o escalonamento das superfícies de aplainamento e suas posições altimétricas relativas, que exigem milhões de anos para a formação, indica a cronologia dos eventos, uma vez que a superfície topograficamente mais elevada corresponde a mais antiga e a superfície menos elevada, a mais jovem (MANTOVANI & BUENO, 2022). No território brasileiro, inserido majoritariamente em clima tropical úmido e quente, com relativa estabilidade tectônica, resíduos preservados de superfícies aplainadas remontam ao Paleoceno (Superfície Sul Americana) compondo paisagens com embutimentos de superfícies mais recentes, Plioceno (Superfície Velhas) e do Quaternário (Paraguaçu), compondo degraus de pedimentos (SALGADO *et al.*, 2015). A atuação dos processos de superfície resultou na formação generalizada de crostas ferruginosas associadas ao Eoceno-Oligoceno no Paleógeno (65-24 Ma) durante o estabelecimento da superfície de aplainamento Sul-Americana (BARDOSSY & ALEVA, 1990). Os episódios mais antigos que possuíam as condições adequadas para a formação de crosta ferruginosa remontam ao Neocretáceo (70 Ma) e corresponde a borda sul da atual amazônia equatorial, compreendendo uma fase pré e imediatamente pós separação dos continentes sul-americano e africano. No Eoceno (~50 Ma) as condições favoráveis se estendem amplamente no planalto central atualmente coberto pelo cerrado (TARDY *et al.*, 1991). Neste último período, as crostas ferruginosas recobriram a paleossuperfície Sul-Americana sujeita ao clima tropical contrastado (MELFI *et al.*, 1979; TARDY *et al.*, 1991). Dados da África

ocidental, Índia, China, Austrália e Brasil sugerem pulsos de lateritização bem demarcados do Paleoceno ao Mioceno Médio e Plioceno (~60-50 Ma, ~45-40 Ma, ~30 Ma, ~18-10 Ma, 7,2-5,8 Ma e 3,4-2,9 Ma) (ALBUQUERQUE *et al.*, 2020; CASTRO *et al.*, 2022). Contudo, idades <2 Ma foram obtidas, por exemplo, nas formações ferríferas endurecidas em Minas Gerais (MONTEIRO *et al.*, 2014).

Os resultados obtidos em geral na superfície Cuesta e Urucaia são coerentes com os pulsos de ferruginização no Mioceno Médio (20 Ma). Destaque deve ser feito às camadas ferruginosas delgadas na superfície Rio Claro, muito jovens (Quaternário) que correspondem a arenitos limonitizados formados no contato entre a Formação Rio Claro arenosa e a Formação Corumbataí silto-argilosa. Ferruginização quaternária também resulta na formação das concreções ferruginosas que cimentam grãos de quartzo da Estação Ecológica de Itirapina que podem ser consideradas pseudolateritas por representar um material areno-conglomerático quartzoso, cimentado epigeneticamente por oxi-hidróxidos de ferro (COSTA, 1991). No primeiro caso, a pseudolaterita se encontra no limite onde existe uma abrupta descontinuidade da permo-porosidade através do contato entre o material arenoso e o subjacente argiloso, criando um nível freático rico em complexos de ferro solúveis. No segundo caso, o arenito quartzoso da Formação Botucatu é cimentado por óxido-hidróxidos de ferro também dissolvido em zonas de nível freático elevado e oscilante sazonalmente. São materiais ferruginosos muito jovens.

Durante o máximo glacial na transição Pleistoceno-Holoceno, para vários autores, consistiram em períodos muito secos no sudeste brasileiro (LEDRU *et al.*, 1996; MAYLE *et al.*, 2009). Diferente das coberturas bauxíticas, as coberturas com crostas ferruginosas não são amplamente distribuídas pelo território por terem sido formados em clima tropical contrastado (períodos secos e úmidos) e posteriormente desmanteladas seja pelo clima mais úmido ou devido ao fato que os paleoclimas não foram suficientemente contrastantes e longos (TARDY *et al.*, 1988b). Essas condições deixaram de existir no Quaternário, entre 0 e 1 Ma. Contudo, superfícies de diferentes idades formadas em condições climáticas diferentes, que dissecam os níveis topográficos, induzem a formação de crostas de diferentes idades e graus de evolução (NAHON, 1976). Adicionalmente, o controle das posições das paleossuperfícies está ligado aos movimentos epirogenéticos e às mudanças climáticas de longo prazo, que rejuvenescem a rede hidrográfica, rebaixam o nível de base e preservam os topos aplainados (CHARDON *et al.*, 2006; GUILLOCHEAU *et al.*, 2018).

As reativações tectônicas desde o Mioceno têm sido o principal fator no desenvolvimento de novas superfícies de aplainamento no Neoceno, originárias da mais antiga Superfície Sul-Americana (Valadão, 2009). Segundo o autor, as Superfícies Sul Americana I e II constituem eventos de curta duração e foram favorecidas pela presença prévia de topografia regularizada, com manto superficial espesso (que pode ter sido retirado por erosão) e baixa amplitude vertical.

Os dados obtidos são consistentes com a literatura, que aponta para um escalonamento das superfícies de aplainamento em função de sua altimetria. No entanto, ressalta-se que as condições climáticas e tectônicas ao longo do tempo também desempenham um papel fundamental na formação e preservação dessas superfícies, acarretando sobreposição de idades nas superfícies estudadas, como as idades de 3 ± 1 Ma (P12) na superfície de Cuesta e idades de 14 ± 4 a 20 ± 2 Ma (CP06 e CP07) na superfície Urucaia.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises mostraram que os óxi-hidróxidos de Fe cimentam grãos de quartzo. Uma tendência separa as amostras lateritas ferruginosas endurecidas coletadas em baixa e alta elevação. As amostras de maior elevação, predominantemente hematitas de arranjo botrioidal, indicam condições ambientais mais estáveis, enquanto as de baixa elevação, composta por minerais menores e menos organizados, geralmente goethita, refletem ciclos seco-úmido mais curtos, portanto, menos estáveis. A diferenciação entre as lateritas ferruginosas endurecidas foi ressaltada através da relação entre a razão hematita/goethita e a altitude dos pontos de coleta, corroborando com a influência das condições ambientais de formação mineralógica.

As concentrações de ETR nas lateritas ferruginosas endurecidas estão relacionadas com as variadas proporções mineralógicas e estágio de alteração, sendo menores em hematitas e maiores em goethitas e amostras em estágio de alteração. A análise do fracionamento entre ETRL e ETRP mostrou uma predominância de ETRL sobre ETRP em todos os compartimentos estudados (lateritas ferruginosas endurecidas, solos e material parental), sugerindo uma maior mobilidade e acumulação diferencial dos ETR para os solos, possivelmente associada a processos de intemperismo e alteração química dos materiais sedimentares.

A variação nas razões isotópicas de Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) entre as amostras é consistente com valores reportados para a crosta continental superior e reforça uma origem comum entre os materiais analisados. As lateritas ferruginosas endurecidas de baixa-média altitude apresentaram razões Th/U e U/Pb distintas das encontradas em média-alta altitude, sugerindo diferenças significativas nas idades. A predominância de um sistema fechado, evidenciada pela relação inversa de Pb com U e Th nas amostras de média-alta altitude, sugere idades mais antigas para essas amostras.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das lateritas ferruginosas endurecidas indicam a predominância de vegetação C4, típica de savanas, durante a formação dessas crostas, coerente com a transição vegetal e as condições climáticas do Mioceno tardio. As variações observadas no $\delta^{13}\text{C}$ entre as amostras de solo e as lateritas ferruginosas endurecidas refletem influências locais e possíveis transições de ambientes com plantas C3 para C4, além de possíveis impactos devido à intensificação do uso da terra com agricultura. Os resultados obtidos em relação ao

$\delta^{13}\text{C}$ e C_{total} estão de acordo com as condições necessárias para a formação das lateritas ferruginosas endurecidas. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dos materiais parentais mostram empobrecimento significativo nos carbonatos da Formação Irati e no diabásio da Formação Serra Geral. Estudos anteriores corroboram esses resultados, indicando que o $\delta^{13}\text{C}$ não está correlacionado com a idade geológica e pode ser influenciado por processos geológicos de alta temperatura e assimilação de CO_2 por plantas. Embora algumas formações apresentem assinaturas isotópicas compatíveis com ambientes áridos e semi-áridos, outras, como a Formação Corumbataí, não têm a mesma origem ambiental. É necessário aprofundar a compreensão dos processos ambientais responsáveis pelo fracionamento isotópico e dinâmica do $\delta^{13}\text{C}$ nos diferentes materiais analisados.

As idades (U-Th)/He das lateritas ferruginosas endurecidas sugerem três eventos de formação: Mioceno (23-5,3 Ma), Plioceno (5,3-1,6 Ma) e Pleistoceno (idades menores que 1,6 Ma). A cronologia das superfícies de aplainamento mostra uma relação direta com a altimetria, onde a Superfície Rio Claro, relativamente mais jovem, apresentou amostras com idades inferiores a 1 Ma, correspondentes ao Pleistoceno. Na Superfície Urucaia, foram obtidas idades que variaram de 20 ± 2 Ma a menos de 1 Ma, abrangendo o Mioceno e o Pleistoceno. Já a Superfície Cuesta, mais elevada, mostrou uma variação de idades de 18 ± 2 Ma a 3 ± 1 Ma, abarcando o Mioceno e Plioceno. Esses resultados são consistentes com a literatura, que correlaciona a altimetria das superfícies ao seu período de formação, sendo que as superfícies mais elevadas são geralmente mais antigas. No entanto, a complexidade dos eventos tectônicos e climáticos ao longo do tempo acarretou uma sobreposição de idades, refletindo a formação de laterita ferruginosa endurecida em diferentes períodos, evidenciado pelas idades do Mioceno na superfície Urucaia e idades do Plioceno encontradas na superfície de Cuesta.

REFERÊNCIAS

- AB'SÁBER, A. N. A depressão periférica paulista: um setor das áreas de circundesnudação pós-cretácica na Bacia do Paraná. *Geomorfologia*, n. 15, p. 1 -15, 1969. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/item/001351571>
- ALBUQUERQUE, M.F.S.; HORBE, A.M.C.; DANIŠÍK, M. Episodic weathering in Southwestern Amazonia based on (U-Th)/He dating of Fe and Mn lateritic duricrust. *Chemical Geology*, v. 553, 119792, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119792>
- ALEXANDER, L.T.; CADY, J.G. Genesis and hardening of laterite in soil. Technical Bulletin n. 1282. Soil Conservation Service / United State Department of Agriculture: Washington, DC, 1962.
- ALLARD, T.; GAUTHERON, C.; RIFFEL, S. B.; BALAN, E.; SOARES, B. F.; PINNA-JAMME, R.; DERYCKE, A.; MORIN, G.; BUENO, G. T.; NASCIMENTO, N. Combined dating of goethites and kaolinites from ferruginous duricrusts. Deciphering the Late Neogene erosion history of Central Amazonia. *Chemical Geology*, v. 479, p. 136-150, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.004>
- ALLÈGRE, C. J.; LEWIN, E. Chemical structure and history of the Earth: evidence from global non-linear inversion of isotopic data in a three-box model. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 96, p. 61-88, 1989. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(89\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(89)90124-6)
- ALMEIDA, F. F. M. Relevô de “cuestas” na bacia sedimentar do Rio Paraná. *Boletim Paulista De Geografia*, (3), 21-33, 1949. Disponível em: <https://publicacoes.agb.org.br/boletim-paulista/article/view/1408>
- ALMEIDA, F. F. M. O planalto basáltico da Bacia do Paraná. *Boletim Paulista de Geografia*, n. 24, p. 3-34, 1956. Disponível em: <https://publicacoes.agb.org.br/boletim-paulista/article/view/1293>
- ALMEIDA, F.F. M. Fundamentos Geológicos do relevo paulista. *Bol. Inst. de Geol. e Geogr.*, 41, 167-263, 1964.
- ALMEIDA, F.F.M.; HASUI, Y.; PONÇANO, W.L.; DANTAS, A.S.L.; CARNEIRO, C.D.R.; MELO, M.S.; BISTRICH, C.A. Mapa geológico do Estado de São Paulo na escala 1:500.000, nota explicativa. São Paulo, IPT, Monografias, v. 1, 126 p. 1981.
- ANGÉLICA, R. S.; COSTA, M. L. Geochemistry of rare-earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Para, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 47, n. 1-3, p. 165-182, 1993. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(93\)90064-S](https://doi.org/10.1016/0375-6742(93)90064-S)
- ANSART C.; QUANTIN C.; CALMELS D.; ALLARD T.; ROIG J. Y.; COUEFFE R.; HELLER B.; PINNA-JAMME R.; NOUET J.; REGUER S.; VANTELON D.; GAUTHERON C. (U-Th)/He Geochronology Constraints on Lateritic Duricrust Formation on the Guiana Shield. *Frontiers in Earth Science*, v. 10, 2022. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.888993>
- ASMEROM, Y.; JACOBSEN, S.B. The Pb isotopic evolution of the Earth: inferences from river water suspended loads. *Earth and Planetary Science Letters*, v 115, p. 245-256, 1993. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90225-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90225-X)
- BABECHUK, M.G.; WIDDOWSON, M.; KAMBER, B.S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. *Chemical Geology*, v. 363, p. 56-75, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.10.027>

BAKER, J.; PEATE, D.; WRIGHT, T.; MEYZEN, C. Pb isotopic analysis of standards and samples using a ^{207}Pb – ^{204}Pb double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS, *Chemical Geology*, v. 211 (3-4), p. 275-303, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.030>

BARDOSSY, G.; ALEVA, G. J. J. Lateritic bauxites. Elsevier; Distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., 624 p, 1990. Disponível em: <https://nla.gov.au/nla.cat-vn1736689>

BEAUVAIS, A. Ferricrete biochemical degradation on the rainforest–savannas boundary of Central African Republic. *Geoderma*, v. 150 (3-4), p. 379 - 388, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.02.023>

BEERLING, D.J.; OSBORNE, C.P. The origin of the savanna biome. *Global Change Biology*, v. 12, p. 2023-2031, 2006. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2006.01239.x>

BIGARELLA, J. J. Estrutura e origem das paisagens tropicais e subtropicais. Florianópolis (SC): Ed. da UFSC, v. 3, p. 877-1436, 2003.

BJÖRNBERG, A. J. S.; LANDIM, P. M. B. Contribuição ao estudo da Formação Rio Claro (neocenoico). *Boletim Sociedade Brasileira de Geologia*, São Paulo, v.15, n. 4, p.43 - 67, 1966.

BLANCHARD, M.; MORIN, G.; LAZZERI, M.; BALAN, E. First-principles study of the structural and isotopic properties of Al- and OH-bearing hematite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74(14), p. 3948-3962, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.018>.

BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; MULLER, J.P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54 (3), p. 781-795, 1990. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)

BOCQUIER, G.; MULLER, J. P.; BOULANGE, B. Les latérites : connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation. In: Livre jubilaire du cinquantenaire AFES 1934-1984. Paris: AFES, p. 123-138, 1984. Disponível em:

<https://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:21625>

BOUTTON, T. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: T.W. Boutton & S.-I. Yamasaki (ed.) *Mass spectrometry of soils*. New York, Marcel Dekker, p. 47 - 82, 1996.

BRAUCHER, R.; BOURLÈS, D.L.; COLIN, F.; BROWN, E.T.; BOULANGE, B. Brazilian laterite dynamics using in situ-produced ^{10}Be . *Earth and Planetary Science Letters*, v. 163 (1-4), p. 197-205, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00187-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00187-3)

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

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.10.027>

CARMO, I. O.; VASCONCELOS, P. M. P. Geochronological evidence for pervasive Miocene weathering, Minas Gerais, Brazil. *Earth Surface, Processes and Landforms*, v. 29, p.1303-1320, 2004. <https://doi.org/10.1002/esp.1090>

- CASTRO, R. T.; HORBE, A. M. C.; CHEREM, L. F. S. The Brazilian Midwest lateritic domains: Regolith features and dynamic. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 118, 103959, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103959>
- CHARDON, D.; CHEVILLOTTE, V.; BEAUVAIS, A.; GRANDIN, G.; BOULANGÉ, B. Planation, bauxites and epeirogeny: One or two paleosurfaces on the West African margin? *Geomorphology*, v 82, p. 273-282, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.05.008>
- CHRISTIN, P. A.; BESNARD, G.; SAMARITANI, E.; DUVALL, M. R.; HODKINSON, T. R.; SAVOLAINEN, V.; SALAMIN, N. Oligocene CO₂ decline promoted C4 photosynthesis in grasses. *Current Biology*, 18 (1), 37-43, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2007.11.058>
- CHRISTOFOLETTI, A.; QUEIROZ NETO, J. P. Estudos geomorfológicos a respeito da Serra de Santana, SP. *Boletim Paulista De Geografia*, n 38, p. 3-20, 1961. Recuperado de <https://publicacoes.agb.org.br/boletim-paulista/article/view/1210>
- COELHO, C.V.S.; ROSOLEN, V.; BUENO, G.T.; MESQUITA, A.; MOREIRA, C.A.; FURLAN, L.M.; GOVONE, S. The formation of high-alumina-clay in a pedosedimentary sequence of Marília formation (Western Minas Gerais, Brazil). *Journal of South American Earth Science*, 95, 102263, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102263>
- COLLERSON, K. D.; KAMBER, B. S.; SCHOENBERG, R. Applications of accurate, high-precision Pb isotope ratio measurement by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, v. 188 (1-2), p. 65-83, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00059-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00059-1)
- COMPTON, J. S.; WHITE, R. A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, v. 201 (3-4), p. 239-255, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0)
- CONCEIÇÃO, F. T.; SANTOS, C. M.; SARDINHA, D. S.; NAVARRO, G. R. B.; GODOY, L. H. Chemical weathering rate, denudation rate, and atmospheric and soil CO₂ consumption of Paraná flood basalts in São Paulo State, Brazil. *Geomorphology*, v. 233, p. 41-51, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.10.040>
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2nd Edition, p.39-58, 2003. <https://doi.org/10.1002/3527602097.ch3>
- COSTA, M. L. Aspectos Geológicos dos Lateritos da Amazônia. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 21 (2), p. 146 -160, 1991. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.1991146160>
- COSTA, C. R.; PINTO DA LUZ, C. F.; HORÁK-TERRA, I.; DE CAMARGO, P. B.; BARRAL, U. M.; MENDONÇA-FILHO, C. V.; CONÇALVES, T. S.; SILVA, A. C. Paleoenvironmental dynamics in central-eastern Brazil during the last 23 000 years: tropical peatland record in the Cerrado biome. *Journal of Quaternary Science*, v. 38 (1), p. 61-75, 2023. <https://doi.org/10.1002/jqs.3459>
- DANIŠÍK, M.; EVANS, N. J.; RAMANAIDOU, E. R.; MCDONALD, B. J.; MAYERS, C.; MCINNES, B. I. A. (U-Th)/He chronology of the Robe River channel iron deposits, Hamersley Province, Western Australia. *Chemical Geology*, v. 354, p. 150 - 162, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.06.012>
- DE CAMPOS, D. S.; MONTEIRO, H. S.; VASCONCELOS, P. M.; FARLEY, K. A.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. A new model of bauxitization in quartzitic landscapes: A case

study from the Southern Espinhaço Range (Brazil). *Earth Surf Process Landforms*, v. 48, p. 2788-2807, 2023. <https://doi.org/10.1002/esp.5660>

DE FARIA, D. L. A.; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, v. 28, p. 873-878, 1997. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B)

DENG, XIAO-DONG; LI, JIAN-WEI; SHUSTER, D. L. Late Mio-Pliocene chemical weathering of the Yulong porphyry Cu deposit in the eastern Tibetan Plateau constrained by goethite (U-Th)/He dating: Implication for Asian summer monsoon. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 472, p. 289-298, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.04.043>

DENYS, A.; JANOTS, E.; AUZENDE, A.; LANSON, M.; FINDLING, N.; TRCERA N. Evaluation of selectivity of sequential extraction procedure applied to REE speciation in laterite. *Chemical Geology*, v. 559, p. 119954, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119954>

DESEM, C. U.; MAAS, R.; WOODHEAD, J.; CARR, G.; GREIG, A. The utility of rapid throughput single-collector sector-field ICP-MS for soil Pb isotope studies, *Applied Geochemistry*, v. 143, 105361, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105361>

DESJARDINS, T.; VOLKOFF, B.; ANDREUX, F.; CERRI, C. C. Distribution du carbone total et de l'isotope ^{13}C dans des sols ferrallitiques du Brésil. *Science du Sol*, v. 29, 3, p.175 - 187, 1991. <https://www.documentation.ird.fr/hor/fdi:010016054>

FARLEY, K. A.; WOLF, R. A.; SILVER, L.T. The effects of long alpha-stopping distances on (U-Th)/He ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60 (21), p. 4223-4229, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00193-7)

FARLEY, K. A. (U-Th)/He Dating: Techniques, Calibrations, and Applications. *Reviews in mineralogy and Geochemistry*, v. 47 (1), p. 819-844, 2002. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.18>

FARLEY, K. A.; KOHN, B. P.; PILLANS, B. The effects of secular disequilibrium on (U-Th)/He systematics and dating of Quaternary volcanic zircon and apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 201 (1), p. 117-125, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00659-3](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00659-3)

FARLEY, K.A.; FLOWERS, R.M. (U-Th)/Ne and multidomain (U-Th)/He systematics of a hydrothermal hematite from eastern Grand Canyon. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 359-360, p. 131-140, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.10.010>

FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, v. 27, p. 335-347, 1982. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(82\)90022-2](https://doi.org/10.1016/0016-7061(82)90022-2)

FREEDMAN, P. A. Mass bias in ICP mass spectrometers. *Goldschmidt Conference Abstracts*, p. A245, 2002. <https://goldschmidtabstracts.info/abstracts/abstractView?id=2002001555>

FRITZ, T. O.; YAPP, C. J. Miocene weathering environments in Western Australia-Inferences from the abundance and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}$ in CID goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 227, p. 186-210, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.023>

FULFARO, V.J.; BARCELOS, J.H. Movimentações verticais e evolução da Depressão Periférica e escarpa da Serra Geral em São Paulo. In: SBG, SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 1, Rio de Janeiro, Boletim de Resumos, p. 109-110, 1989.

GARCIA, V. H.; REINERS, P. W.; SHUSTER, D. L.; IDLEMAN, B.; ZEITLER, P. K. Thermochronology of sandstone-hosted secondary Fe- and Mn-oxides near Moab, Utah: Record of paleo-fluid flow along a fault. *GSA Bulletin*, v. 130 (1-2), p. 93-113, 2017. <https://doi.org/10.1130/B31627.1>

GAUTHERON, C.; SAWAKUCHI, A. O.; ALBUQUERQUE, M. F. S.; CABRIOLU, C.; PARRA, M.; RIBAS, C. C.; PUPIM, F. N.; SCHWARTZ, S.; KERN, A. K.; GÓMEZ, S.; ALMEIDA, R. P.; HORBE, A. M.C.; HAURINE, F.; MISKA, S.; NOUET, J.; FINDLING, N.; RIFFEL, S. B.; PINNA-JAMME, R. Cenozoic weathering of fluvial terraces and emergence of biogeographic boundaries in Central Amazonia. *Global and Planetary Change*, v. 212, 103815, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2022.103815>

GEBRU, Y.; GIDEY, T.; GEBRESILASSIE, B.; HADGU, T. Mineralogical and geochemical characteristics of the iron-duricrust deposit in Adi-Daero area, northwestern Tigray, Ethiopia: implication for the origin and controlling factors. *Applied Earth Science*, v. 129:4, p. 231 - 247, 2020. <https://doi.org/10.1080/25726838.2020.1809956>

GODOY, D. F. Termotectônica por traços de fissão em apatitas dos altos Estruturais de pitanga, pau d'álho e jiboia - centro do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências - Área de Concentração em Geologia Regional p. 9, 2006. <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92914>

GODOY, D.F.; HACKSPACHER, P.; GUEDES, S.; HADLER NETO, J.C. Reconhecimento da tectônica Mesozóica-Cenozóica na borda leste da Bacia do Paraná através da aplicação de traços de fissão em apatitas no Domo de Pitanga (sudoeste de Rio Claro, SP). *Geociências*, v. 25 (1), p. 151-164, 2006. <https://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/geociencias/article/view/132/94>

GRANDIN, G.; THIRY, M. Les grandes surfaces continentales tertiaires des régions chaudes. Succession des types d'altération. *Cah. ORSTOM, Sér. Géol.* v. 13 (1), p. 3-18, 1983. https://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/cahiers/geologie/03264.pdf

GREGOIRE, D. C. Determination of boron isotope ratios in geological material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *American Chemical Society, Analytical Chemistry*, v. 59 (20), 1987. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00147a009>

GUERRERA JR, A.; PEACOCK, S.M.; KNAUTH, L.P. Large ¹⁸O and ¹³C depletions in greenschist facies carbonate rocks, western Arizona. *Geology*, v. 25 (10), p. 943-946, 1997. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1997\)025<0943:LOACDI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1997)025<0943:LOACDI>2.3.CO;2)

GUILLOCHEAU, G.; SIMON, B.; BABY, G.; BESSIN, P.; ROBIN, C.; DAUTEUIL, O. Planation surfaces as a record of mantle dynamics: The case example of Africa. *Gondwana Research, Elsevier*, v. 53, p. 82-98, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2017.05.015>

GUIMARÃES, J.T.F.; SAHOO, P.K.; E SOUZA-FILHO, P.W.M.; SILVA, M.S.; RODRIGUES, T.M.; SILVA, E.F.; REIS, L.S.; DE FIGUEIREDO, M.M.J.C.; LOPES, K.D.S.; MORAES, A.M.; LEITE, A. S.; JÚNIOR, R. O. S.; SALOMÃO, G. N.; AGNOL, R. D. Landscape and Climate Changes in Southeastern Amazonia from Quaternary Records of Upland Lakes. *Atmosphere*, v. 14 (4), p. 621, 2023. <https://doi.org/10.3390/atmos14040621>

GÜLYÜZ, N.; KUŞCU, İ.; DANIŞIK, M. Application of (U-Th)/He hematite geochronology to the Çaldağ lateritic Ni-Co deposit, Western Anatolia: Implications for multi-stage weathering events during interglacial periods/segments. *Ore Geology Reviews*, v. 172, 106203, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.106203>

HANESCH, M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, v. 177, p. 941-948, 2009. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>

HEIM, J. A.; VASCONCELOS, P. M.; SHUSTER, D. L.; FARLEY, K. A.; BROADBENT, G. Dating paleochannel iron ore by (U-Th)/He analysis of supergene goethite, Hamersley province, Australia. *Geology*, v. 34 (3), p. 173-176, 2006. <https://doi.org/10.1130/G22003.1>

HELLER, B. M.; RIFFEL, S. B.; ALLARD, T.; MORIN, G.; ROIG, J. Y.; COUËFFÉ, R.; AERTGEERTS, G.; DERYCKE, A.; ANSART, C.; PINNA-JAMME, R.; GAUTHERON, C. Reading the climate signals hidden in bauxite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 323, p. 40-73, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.02.017>

HEMMING, S. R.; MCLENNAN, S. M. Pb isotope compositions of modern deep sea turbidites. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 184 (2), p. 489-503, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00340-X)

HENDERSON, P. Rare earth element geochemistry. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1984.

HILL, I. G.; WORDEN, R. H.; MEIGHAN, I. G. Geochemical evolution of a palaeolaterite: the Interbasaltic Formation, Northern Ireland. *Chemical Geology*, v. 166 (1-2), p. 65-84, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00179-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00179-5)

HOFMANN, F.; REICHENBACHER, B.; FARLEY, K. A. Evidence for >5 Ma paleo-exposure of an Eocene–Miocene paleosol of the Bohnerz Formation, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 465, p. 168-175, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.02.042>

HOFMANN, F.; TREFFKORN, J.; FARLEY, K. A. U-loss associated with laser-heating of hematite and goethite in vacuum during (U–Th)/He dating and prevention using high O₂ partial pressure. *Chemical Geology*, v. 532, 119350, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119350>

HORBE, A.M.C.; COSTA, M.L. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma*, v. 126 (3-4), p. 225-239, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.09.011>

HORBE, A. M. C.; ALBUQUERQUE, M. F. S.; CASTRO, R. T.; PEIXOTO, S.F. Advances in geochemical footprint, iron speciation, and Pb isotopes in the tropical regolith of north-northwestern Amazonia, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 106, 103096, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.103096>

HOUSE, M. A.; FARLEY, K. A.; STOCKLI, D. Helium chronometry of apatite and titanite using Nd-YAG laser heating. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 183 (3-4), p. 365-368, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00286-7](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00286-7)

INMETRO, 2020. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientação Sobre validação de métodos de analíticos -DOQ-CGCRE-008. Revisão: 09 – JUN/2020. Disponível em: <https://www.gov.br/cdtn/pt-br/assuntos/documentos-cgcre-abnt-nbr-iso-iec-17025/doq-cgcre-008/view>

IUPAC, 1997. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>

JÚNIOR, E. P. S.; CONCEIÇÃO, F. T.; FERNANDES, A. M.; SARDINHA, D. S.; MENEGÁRIO, A. A.; MORUZZI, R. B. Chemical weathering rates of clastic sedimentary rocks from the Paraná Basin in the Paulista Peripheral Depression, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 96, 102369, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102369>

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, v. 29 (1), p. 27-39, 1983. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(83\)90028-9](https://doi.org/10.1016/0016-7061(83)90028-9).

KEELEY, J.E.; RUNDEL, P.W. Fire and the Miocene expansion of C4 grasslands. *Ecology Letters*, v. 8, p. 683-690, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2005.00767.x>

KETCHAM, R. A.; GAUTHERON, C.; TASSAN-GOT, L. Accounting for long alpha-particle stopping distances in (U-Th-Sm)/He geochronology: Refinement of the baseline case. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75 (24), p. 7779-7791, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.011>

KING, L. C. A Geomorfologia do Brasil Oriental. *Revista Brasileira de Geografia*., Rio de Janeiro, v. 18, n 2, 1956, p 147-265, 1956. Disponível em: http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/115/rbg_1956_v18_n2.pdf

KNORR, K.; NEUMANN, R. Advances in quantitative X-ray mineralogy: Mixed crystals in bauxite. In: Broekmans, M. (eds) *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27682-8_45

KŘÍBEK, B.; ZACHARIÁŠ, J.; KNĚSL, I.; MÍKOVÁ, J.; MIHALJEVIČ, M.; VESELOVSKÝ, F.; BAMBA, O. Geochemistry, mineralogy, and isotope composition of Pb, Zn, and Cu in primary ores, gossan and barren ferruginous crust from the Perkoa base metal deposit, Burkina Faso. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 168, p. 49-64, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.05.007>

KYNICKY, J.; SMITH, M.P.; XU, C. Diversity of rare earth deposits: the key example of China. *Elements*, v. 8 (5), p. 361-367, 2012. <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.361>

LAFUENTE, B.; DOWNS, R. T.; YANG, H.; STONE, N. The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, p. 1-30, 2015. Disponível em: <https://rruff.info/about/downloads/HMC1-30.pdf>

LEDRU, M.P.; BRAGA, P. I. S.; SOUBIES, F.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SUGUIO, K.; TURCQ, B. The last 50.000 years in the Neotropics (Southern Brazil): evolution of vegetation and climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 123 (1-4), p. 239-257. 1996. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(96\)00105-8](https://doi.org/10.1016/0031-0182(96)00105-8)

LIPPOLT, H. J.; WERNICKE, R. S.; BAHR, R. Paragenetic specularite and adularia (Elba, Italy): Concordant (U + Th)-He and K-Ar ages. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 132 (1-4), p. 43-51, 1995. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(95\)00046-F](https://doi.org/10.1016/0012-821X(95)00046-F)

MAMEDE, L.; ROSS, J. L. S.; SANTOS, L. M.; NASCIMENTO, M. A. L. S. GEOMORFOLOGIA DA FOLHA SE22 - GOIÂNIA. In: Projeto RADAMBRASIL. (Org.). LEVANTAMENTO DE RECURSOS NATURAIS - PROJETO RADAMBRASIL. Rio de Janeiro: Gráfica do Projeto RADAMBRASIL, v. 31, p. 349-403, 1984.

MANTOVANI, J. R.; BUENO, G. T. Uma proposta metodológica para o mapeamento de superfícies de aplanamento. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 23 (2), p. 1456-1480, 2022. <https://doi.org/10.20502/rbg.v23i2.2094>

MARQUES, K. P. P.; ALLARD, T.; GAUTHERON, C.; BAPTISTE, B.; PINNA-JAMME, R.; MORIN, G.; DELBES, L.; VIDAL-TORRADO, P. Supergene phases from ferruginous duricrusts: non-destructive microsampling and mineralogy prior to (U-Th)/He geochronological analysis. *European Journal of Mineralogy*, v. 35, p. 383-395, 2023. <https://doi.org/10.5194/ejm-35-383-2023>

MARTINELLI, L.A.; OMETTO, J.P.H.B.; FERRAZ, E.S.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; MOREIRA, M.Z. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo: Oficina de Textos, Edição: 1, ISBN: 9788586238857, p. 144, 2009.

MAYLE, F. E.; BURN, M. J.; POWER, M.; URREGO, D. H. Vegetation and fire at the Last Glacial Maximum in tropical South America. In: VIMEUX, F.; SYLVESTRE, F.; KHODRY, M. (eds) Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions. Springer, v. 14, p. 89-112, 2009. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2672-9_4

MCDOWELL, F. W.; MCINTOSH, W. C.; FARLEY, K. A. A precise ^{40}Ar - ^{39}Ar reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard. *Chemical Geology*, v. 214 (3-4), p. 249-263, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.10.002>

MEESTERS, A. G. C. A.; T. J. DUNAI. A noniterative solution of the (U-Th)/He age equation, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, v. 6 (4), Q04002, 2005. <https://doi.org/10.1029/2004GC000834>

MELFI, A. J.; PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Natureza e distribuição dos compostos ferríferos nos solos do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 3, p. 47-54, 1979.

MILAGRES, A. R.; OLIVEIRA, F. S.; VARAJÃO A. F. D. C.; VARAJÃO, C. A. C.; MEDEIROS, E. B. DE; RAMANAIDOU, E. R. Lithological control on the formation of ferruginous duricrusts in the Espinhaço Range (Minas Gerais, Brazil). *CATENA*, v. 231, 107374, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107374>

MILLOT G. *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 126-130, 1970. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-41609-9>

MILLOT, R.; ALLÈGRE, C. J.; GAILLARDET, J.; ROY, S. Lead isotopic systematics of major river sediments: a new estimate of the Pb isotopic composition of the Upper Continental Crust. *Chemical Geology*, v. 203 (1-2), p. 75-90, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.002>

MONTEIRO, H. S.; VASCONCELOS, P. M.; FARLEY, K. A.; SPIER, C. A.; MELLO, C. L. (U-Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 131, p. 267-289, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.01.036>

MONTEIRO, H. S.; VASCONCELOS, P. M. P.; FARLEY, K. A. A combined (U-Th)/He and cosmogenic ^3He record of landscape armoring by biogeochemical iron cycling. *J. of*

Geophysical Research: Earth Surface, v.123, p. 298-323, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.045>

MONTEIRO, H. S.; VASCONCELOS, P. M. P.; FARLEY, K. A.; MELLO, C.L.; CONCEIÇÃO, F.T. Long-term vegetation-induced goethite and hematite dissolution-reprecipitation along the Brazilian Atlantic margin. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 601, 111137, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111137>

NAHON, D. Cuirasses ferrugineuses et encroûtements calcaires au Sénégal occidental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs: géochimie, structure, relais et coexistence. Strasbourg: Institut de Géologie - Université Louis-Pasteur, 44, p 3-232, 1976.

NAHON D. B. Evolution of iron crusts in tropical landscapes. In *Rates of Chemical Weathering of Rocks and Minerals* (eds. Steven M. Colman and David P. Dethier). Academic Press, Orlando, pp. 169-191, 1986.

NAHON, D.B. Altérations dans la zone tropicale. Signification à travers les mécanismes anciens et/ou encore actuels. *Comptes Rendus Acad. Sci. Geoscience* v. 335, p. 1109-1119, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.10.008>

NAVARRO, M. S.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H.; GOMES, C. B.; GIRARDI, V. A.V. The Direct Determination of Rare Earth Elements in Basaltic and Related Rocks using ICP-MS: Testing the Efficiency of Microwave Oven Sample Decomposition Procedures. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 32 (2), p. 167-180, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00840.x>

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

NEGRÃO, L.; COSTA, M.; PÖLLMANN, H.; ABREU, D.; SILVA, A.; SANTOS, P. Quantification of Al in goethites and hematites of Salinópolis-PA and lateritic profiles in Carajás, Juruti and Rondon do Pará (Eastern Amazon). *Contribuições à Geologia da Amazônia*, v. 10, p. 41-51, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/327416583>

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, v. 299 (5885), p. 715-717, 1982. <https://doi.org/10.1038/299715a0>

NEUMANN, R.; AVELAR, A. N.; COSTA, G. M. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. *Minerals Engineering*, v. 55, p. 80-86, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.020>

NEWMAN, K.; GEORG, R. B. The measurement of Pb isotope ratios in sub-ng quantities by fast scanning single collector sector field-ICP-MS. *Chemical Geology*, v. 304-305, p. 151-157, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.02.010>

NGON, G. F. N.; ETAME, J.; NTAMAK-NIDA, M. J.; MBESSE, C. O.; MBAI, J. S.; BAYIGA, É. C.; GERARD, M. Geochemical and palaeoenvironmental characteristics of Missole I iron duricrusts of the Douala sub-basin (Western Cameroon). *Comptes Rendus Geoscience*, v. 348 (2), p. 127-137, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.10.006>

NORTHFLEET, A. A.; NEVES, S. B. Interpretação fotogeológica da região nordeste de Franca, São Paulo Ponta Grossa, PETROBRAS/DESUL (Relatório Técnico Interno, 373), 38 p., 1968.

NOVELLO, V.F.; CAMPOS, M.C.; CHIESSI, C.M.; PAULA-SANTOS, G.M.; PESSEDA, L.C.R.; GOMES, T.; UTIDA, G.; CRUZ, F.W. Aplicação de Isótopos Estáveis de Carbono no Estudo das Mudanças Climáticas e Ambientais. *Derbyana*, São Paulo, 42: e735, 2021. <https://doi.org/10.14295/derb.v42.735>

OLIVEIRA, S. M. B.; IMBERNON, R. A. L. Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil. *Journal of American Earth Sciences*, v. 11 (4), p. 379-388, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(98\)00024-8](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(98)00024-8)

ORTIZ, J.E.; TORRES, T.; DELGADO, A.; JULIA, R.; LUCINI, M.; LLAMAS, F.J.; REYES, E.; SOLER, V.; VALLE, M. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. *Organic geochemistry*, v. 35 (11), p. 1243-1260, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.05.013>

PALECHATY, S.M.; KAUFMAN, A.J.; GROTZINGER, J.P. Evaluation of $\delta^{13}\text{C}$ chemostratigraphy for intrabasinal correlation: Vendian strata of northeast Siberia. *GSA Bulletin*, v. 108; no. 8; p. 992-1003, 1996. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1996\)108<0992:EOCCFI>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1996)108<0992:EOCCFI>2.3.CO;2)

PEDRO, G.; VOLKOFF, B. Grandes provinces pédologiques du Brésil. Cadre général de l'évolution pédologique. In C.R. du séminaire du lab. de géologie Cah. ORSTOM, sér. Géol. XII (2), 165-169, 1984.

PENG, B.; RATE, A.; SONG, Z.; YU, C.; TANG, X.; XIE, S.; TU, X.; TAN, C. Geochemistry of major and trace elements and Pb-Sr isotopes of a weathering profile developed on the Lower Cambrian black shales in central Hunan, China, *Applied Geochemistry*, v. 51, p. 191-203, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.007>

PENTEADO, M. M. Geomorfologia do Setor Centro-Occidental da Depressão Periférica Paulista. (Tese de Doutorado). Rio Claro, 1976. Disponível em: <https://geoparkcorumbatai.com.br/wp-content/uploads/2017/11/Penteado-1976-Geomorfologia-do-Setor-Centro-Occidental-da-Depress%C3%A3o-Perif%C3%A9rica-Paulista.pdf>. Originalmente apresentado como tese do autor (doutorado - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Rio Claro, 1968). Bibliografia: p. 70-77. Universidade de São Paulo, Instituto de Geografia. <https://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=26915>

PERINOTTO, J. A.; LINO, I. C. Geologia, Recursos Minerais e Passivos Ambientais. Atlas Ambiental da Bacia do Rio Corumbataí. Centro de Análise e Planejamento Ambiental, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Campus de Rio Claro, 2007. Disponível em: <http://www1.rc.unesp.br/igce/ceapla/atlasv3/geologia.php>

PESSEDA, L.; GOUVEIA, S.; ARAVENA, R.; GOMES, B.; BOULET, R.; RIBEIRO, A. ^{14}C Dating and Stable Carbon Isotopes of Soil Organic Matter in Forest–Savanna Boundary Areas in the Southern Brazilian Amazon Region. *Radiocarbon*, 40(2), 1013-1022, 1997. <https://doi.org/10.1017/S0033822200018981>

PIDGEON, R. T.; BRANDER, T.; LIPPOLT, H. J. Late Miocene (U+Th)– ^4He ages of ferruginous nodules from lateritic duricrust, Darling Range, Western Australia. *Australian*

Journal of Earth Sciences, v.51 (6), p. 901-909, 2004. <https://doi.org/10.1111/j.1400-0952.2004.01094.x>

RADAMBRASIL. Levantamento de Recursos Naturais, Folhas SF.23/24 Rio de Janeiro/Vitória, geologia; geomorfologia; pedologia; vegetação; uso potencial da terra / Projeto RAMDAMBRASIL - Rio de Janeiro, v. 32, 780 p., 1983. Disponível em: <https://biblioteca.ibge.gov.br/bibliotecacatalogo?id=217129&view=detalhes>

RAMANAIDOU, E.; NAHON, D.; DECARREAU, A.; MELFI, A. J. Hematite and goethite from duricrusts developed by lateritic chemical weathering of Precambrian banded iron formations, Minas Gerais, Brazil. *Clays and Clay Minerals*, v. 44 (1), p. 22-31, 1996. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440102>

RAMANAIDOU, E.; WELLS, M.; LAU, I.; LAUKAMP, C. 6 - Characterization of iron ore by visible and infrared reflectance and, Raman spectroscopies, Editor(s): Liming Lu, *Iron Ore*, Woodhead Publishing, p. 191-228, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-156-6.00006-X>

RANDIVE, K.; KUMAR, J. V.; BHONDWE, A.; LANJEWAR, S. Understanding the behaviour of rare earth elements in minerals and rocks. *Gondwana Geological Magazine*, v. 29 (1-2), p. 29-37, 2014. <https://www.researchgate.net/publication/275337571>

RANZANI, G.; PENTEADO, M.M.; SILVEIRA, J.D. Concreções ferruginosas, paleosolo e a superfície de cimeira no planalto ocidental Paulista. *Geomorfologia (São Paulo)*. Editora: Universidade de São Paulo, Instituto de Geografia, n. 31, 28 p., 1972.

REINERS, P.W.; NICOLESCU, S. Measurement of parent nuclides for (U-Th)/He chronometry by solution sector ICP-MS, ARHDL Report 1, 33 p, 2006. <http://www.geo.arizona.edu/~reinners/arhdl/arhdl.htm>

REINERS, P. W.; CHAN, M. A.; EVENSON, N S. (U-Th)/He geochronology and chemical compositions of diagenetic cement, concretions, and fracture-filling oxide minerals in Mesozoic sandstones of the Colorado Plateau. *GSA Bulletin*; v. 126 (9-10), p. 1363-1383, 2014. <https://doi.org/10.1130/B30983.1>

RIFFEL, S. B.; VASCONCELOS, P. M.; CARMO, I. O.; FARLEY, K. A. Combined $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and (U-Th)/He geochronological constraints on long-term landscape evolution of the Second Paraná Plateau and its ruiniform surface features, Paraná, Brazil. *Geomorphology*, v. 233, p. 52-63, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2014.10.041>

RIFFEL, S. B.; VASCONCELOS, P. M.; CARMO, I. O., FARLEY, K. A. Goethite (U-Th)/He geochronology and precipitation mechanisms during weathering of basalts. *Chemical Geology*, v. 446, p. 18-32, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.033>

ROSOLEN, V.; BUENO, G.T.; MELFI, A.J.; MONTES, C.R.; COELHO, C.V.S.; ISHIDA, D.A.; GOVONE, J.S. Evolution of iron crust and clayey Ferralsol in deeply weathered sandstones of Marília Formation (Western Minas Gerais State). *Journal of South American Earth Sciences*, v. 79, p. 421-430, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2017.09.001>

RUTHERFORD, E. Present problems in radioactivity. *The Popular Science Monthly*, v. 67, p. 5-34, 1905.

SALGADO, A.A.R.; BUENO, G.T.; DINIZ, A.D.; MARENT, B.R. Long-Term Geomorphological Evolution of the Brazilian Territory. In: Vieira, B., Salgado, A., Santos, L.

(eds) Landscapes and Landforms of Brazil. World Geomorphological Landscapes. Springer, Dordrecht, p. 19-31, 2015. https://doi.org/10.1007/978-94-017-8023-0_3

SCHAEFER, C. E. G. R.; RIBEIRO, A. S. S.; CORRÊA, G. R.; LIMA NETO, E.; SIMAS, F. N. B.; KER, J. C. Características químicas e mineralogia de solos perféricos da Serra Sul de Carajás. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais, v. 11(1): p. 57-69, 2016. <https://doi.org/10.46357/bcnaturais.v11i1.460>

SCHELLMANN, W. A new definition of laterite. Natural Resources and Development, v. 18, p. 7 - 21, 1983.

SCHELLMANN, W. Geochemical differentiation in laterite and bauxite formation. CATENA, v. 21, p. 2 - 3, 1994. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0341-8162(94)90007-8)

SCHELLMANN, W. Discussion of "A critique of the Schellmann definition and classification of laterite" by R. P. Bourman and C. D. Ollier (Catena 47, 117 - 131). Catena, v. 52(1), p. 77 - 79, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(02\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(02)00178-9)

SCHIEBER, A. Chapter 1 - Introduction to Food Authentication, Editor(s): Da-Wen Sun, Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition), Academic Press, 2018, Pages 1-21, ISBN 9780128142646, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814264-6.00001-3>

SCHULZE, D. G. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VIII. Unit-Cell Dimensions of Al-Substituted Goethites and Estimation of Al from them. Clays and Clay Minerals, v. 32 (1), p. 36-44, 1984. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1984.0320105>

SEGALEN, L.; RENARD, M.; LEE-THORP, J.A.; EMMANUEL, L.; LE CALLONNEC, L.; DE RAFAELIS, M.; SENUT, B.; PICKFORD, M.; MELICE, J.L. Neogene climate change and emergence of C4 grasses in the Namib, southwestern Africa, as reflected in ratite ^{13}C and ^{18}O . Earth and Planetary Science Letters, v. 244 (3-4), p. 725-734. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.012>

SHUSTER, D. L.; FARLEY, K. A.; SISTERTON, J. M.; BURNETT, D. S. Quantifying the diffusion kinetics and spatial distributions of radiogenic ^4He in minerals containing proton-induced ^3He . Earth and Planetary Science Letters, v. 217(1-2), p. 19-32, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00594-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00594-6)

SHUSTER, D. L.; VASCONCELOS, P. M.; HEIM, J. A.; FARLEY, K. A. Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 69, n. 3, p. 659-673, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.07.028>

SHUSTER D. L.; FARLEY K. A.; VASCONCELOS P. M.; BALCO G.; MONTEIRO H. S.; WALTEBERG K.; STONE J. O. Cosmogenic ^3He in hematite and goethite from Brazilian "canga" duricrust demonstrates the extreme stability of these surfaces. Earth Planet. Sci. Lett. 329-330, 41-50, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.02.017>

SIQUEIRA-RIBEIRO, M. C.; MARIN, D. F. C.; HACKSPACHER, P. C.; STUART, F. M. The performance of the (U-Th)/He thermochronology laboratory at UNESP Rio Claro, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 91, n. 1, 2019. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201920170397>

SKIRYCH, A.; CASTILHO, A.; CHAPARRO, C.; CARVALHO, N.; TZOTZOS, G.; SIQUEIRA, J.O. Canga biodiversity, a matter of mining. Frontiers in Plant Science, v. 5, 653, 9 p, 2014. <https://doi.org/10.3389/fpls.2014.00653>

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B. Aspectos regionais da estratigrafia da Bacia do Paraná no seu flanco nordeste. Congr. Bras. Geologia 27, Aracaju, SBG. Anais, Aracaju, SBG, v.1, p. 243 - 56, 1973.

SOMBROEK, W.G.; CAMARGO, M.N. Groundwater laterite and ironstone soil in Brazil with example from the Amazonian region. Proceeding 2nd Seminar on laterization processes. A.J.Melfi and Carvalho, A., USP, São Paulo, Brazil, p. 541-552, 1983.

SOUSA, D. J. L.; VARAJÃO, A. F. D. C.; YVON, J.; COSTA, G. M. Mineralogical, micromorphological and geochemical evolution of the kaolin facies deposit from the Capim region (northern Brazil). Clay Minerals, v. 42, n. 1, p. 69–87, 9 mar. 2007.
<https://doi.org/10.1180/claymin.2007.042.1.06>

SPIER, C. A.; VASCONCELOS, P. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronological constraints on the Evolution of lateritic iron deposits in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Chemical Geology, v. 234, p. 79-104, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.04.006>

SQUISATO, E. 2008. A FORMAÇÃO SERRA GERAL NA PORÇÃO CENTRO - NORTE DO ESTADO DE SÃO PAULO. Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Programa de Pós-Graduação em Geociências - Área de Concentração em Geologia Regional, Rio Claro, 63p. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/92875>

STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron oxides. Part XVI: Hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. Clays and Clay Mineral, v. 40 (3), p. 347-354, 1992. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400316>

STOOPS, G.; MARCELINO, V. 15 - Lateritic and Bauxitic Materials. Editor(s): Georges Stoops, Vera Marcelino, Florias Mees, Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths, Elsevier, ISBN 9780444531568, p. 329-350, 2010.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53156-8.00015-5>

STRUTT, R. J. On the radio-active minerals. Proceedings. Royal Society of London, v. 76 (508), p. 88-101, 1905. <https://doi.org/10.1098/rspa.1905.0006>

SUGUIO, K.; BIGARELLA, J. J. Ambiente fluvial Curitiba: UFPR, 1979. 183 p. (Ambientes de Sedimentação e sua Interpretação e Importância).

TARDY, Y.; MELFI, A.J.; VALETON, I. Climats et paléoclimats tropicaux périanatlantiques. Rôle des facteurs climatiques et thermodynamiques: température et activité de l'eau sur la repartition et la composition mineralogique des bauxites et des cuirasses ferrugineuses au Brésil et en Afrique. C.R. Acad. Sci. Paris, v. 306 (2), p. 289-295, 1988a.

TARDY, Y.; MAZALTARIM, D.; BOEGLIN, J.L.; ROQUIN, C.; PION, J.C.; PAQUET, H.; MILLOT, G. Lithodependance et homogenisation de la composition mineralogique et chimique des cuirasses ferrugineuses lateritiques. C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. II, v. 307, p. 1765-1772, 1988b.

TARDY, Y.; KOBILSEK, B.; PAQUET, H. Mineralogical composition and geographical distribution of African and Brazilian periatlantic laterites. The influence of continental drift and tropical paleoclimates during the past 150 million years and implications for India and Australia. Journal of African Earth Sciences, v. 12 (1-2), p. 283-295, 1991.
[https://doi.org/10.1016/0899-5362\(91\)90077-C](https://doi.org/10.1016/0899-5362(91)90077-C)

TARDY, Y. Chapter 15 - Diversity and terminology of lateritic profiles. Editor(s): I.P. Martini, W. Chesworth, *Developments in Earth Surface Processes*, Elsevier, v. 2, p. 379-405, 1992. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-89198-3.50020-9>

TARDY, Y., ROQUIN, C. Geochemistry and evolution of laterite landscapes. In: *Weathering, soil and paleosols*. I.P. Martini and W. Chestworth (Eds). Elsevier, Amsterdam, p. 407-443, 1992.

TARDY, Y., ROQUIN, C. Dérive des continents, paléoclimats et altérations tropicales: 473 p, Orléans, BRGM, ISBN: 2715908652, 1998. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=6223780>

TARDY, Y., ROQUIN, C. Dérive des continents: paléoclimats et distribution des couvertures pédologiques tropicales (Continental drift: paleoclimates and distribution of the pedological tropical covers). *Bulletin de l'Association de géographes français*, v. 77 (4), p. 373-383, 2000. <https://doi.org/10.3406/bagf.2000.2185>

TAYLOR, S R; MCLENNAN, S M. The continental crust: Its composition and evolution. United States: N. p., 1985.

THÉVENIAUT, H.; FREYSSINET, PH. Timing of lateritization on the Guiana Shield: synthesis of paleomagnetic results from French Guiana and Suriname. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 178, p. 91-117, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(01\)00404-7](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(01)00404-7)

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2007. EPA 6020a: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. Washington DC.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2014. EPA 6020b: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry. Washington DC.

VALADÃO, R. C. Evolução de longo-termo do relevo do Brasil Oriental (desnudação, superfícies de aplanamento e soerguimentos crustais). Tese de doutorado não publicada, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 1998. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.22366.13120>

VALADÃO, R. C. Geodinâmica de superfícies de aplanamento, desnudação continental e tectônica ativa como condicionantes da megageomorfologia do Brasil orienta. *Revista Brasileira de Geomorfologia*, v. 10(2), 2009. <https://doi.org/10.20502/rbg.v10i2.132>

VANHAECKE, F.; BALCAEN, L.; MALINOVSKY, D. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 24, p. 863-886, 2009. <https://doi.org/10.1039/B903887F>

VASCONCELOS, P. M.; BECKER, T. A.; RENNE, P. R.; BRIMHALL G. H. Direct dating of weathering phenomena by K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of supergene K-Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, p. 1635-1665, 1994a. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90565-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90565-7)

VASCONCELOS, P.M.; BRIMHALL, G. H.; BECKER, T.; RENNE, P. R. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis of supergene jarosite and alunite: Implications to the paleo wathering history of western US and West Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 401-420, 1994b. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90473-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90473-1)

VASCONCELOS P. M. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of supergene processes in ore deposits. In Application of Radiogenic Isotopes to Ore Deposit Research and Exploration. Reviews in Economic Geology (eds. D. Lambert David and J. Ruiz). Society of Economic Geologists, Boulder, CO, United States, p. 73-113, 1999. <https://doi.org/10.5382/Rev.12.04>

VASCONCELOS P. M.; KNESEL K. M.; COHEN B. E.; HEIM J. A. Geochronology of the Australian Cenozoic: a history of tectonic and igneous activity, weathering, erosion, and sedimentation. Aust. J. Earth Sci, v. 55, p. 865-914, 2008. <https://doi.org/10.1080/08120090802120120>

VASCONCELOS P. M.; HEIM, J. A.; FARLEY, K. A.; MONTEIRO, H.; WALTEBERG, K. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and (U-Th)/He - $^4\text{He}/^3\text{He}$ geochronology of landscape evolution and channel iron deposit genesis at Lynn Peak, Western Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 117, p. 283-312, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.037>

VEIZER, J.; HOEFS, J. The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks: Geochimica Cosmochimica Acta, v. 47, p. 697-706, 1976. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90129-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90129-0)

VERMEESCH, P. IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. Geoscience Frontiers, v.9, p.1479-1493, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.04.001>

VOLKOFF, B. Organisations régionales de la couverture pédologique du Brésil. Chronologie des différenciations. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XXI, no 4, p. 225-236, 1985.

WARREN, L.V.; ASSINE, M.L.; SIMÕES, M.G.; RICCOMINI, C.; ANELLI, L.E. A Formação Serra Alta, Permiano, no centro-leste do Estado de São Paulo, Bacia do Paraná, Brasil. Brazilian Journal of Geology, 45 (1), p.109-126, 2015. <https://doi.org/10.1590/23174889201500010008>

WEIS, D.; KIEFFER, B.; MAERSCHALK, C.; BARLING, J.; DE JONG, J.; WILLIAMS, G. A.; HANANO, D.; PRETORIUS, W.; MATTIELLI, N.; SCOATES, J. S.; GOOLAERTS, A.; FRIEDMAN, R. M.; MAHONEY, J. B. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 7 (8), 2006. <https://doi.org/10.1029/2006GC001283>

WELLS, M.A.; DANIŠÍK, M.; MCINNES, B.I.A.; MORRIS, P.A. (U-Th)/He-dating of ferruginous duricrust: Insight into laterite formation at Boddington, WA, Chemical Geology, v. 522, p. 148-161, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.030>

WIDDOWSON, M. The geomorphological and geological importance of palaeosurfaces. In: Widdowson, M. (Ed.), Palaeosurfaces: Recognition, Reconstruction and Palaeoenvironmental Interpretation. Geological Society Special Publication, n 120, p. 1-12, 1997. <https://doi.org/10.1144/gsl.sp.197.120.01.01>

WIDDOWSON, M.; GUNNELL, Y. Lateritization, Geomorphology and Geodynamics of a Passive Continental Margin: The Konkan and Kanara Coastal Lowlands of Western Peninsular India. Spec. Pubs int. Ass. Sediment, v. 27, p. 245-274, 1999. <https://doi.org/10.1002/9781444304190.ch10>

WINTER, K.; HOLTUM, J.A.M. How Closely Do the ^{13}C Values of Crassulacean Acid Metabolism Plants Reflect the Proportion of CO_2 Fixed during Day and Night? Plant Physiology, v. 129, p. 1843 - 1851, 2002. <https://doi.org/10.1104/pp.002915>

WOLF, R. A.; FARLEY, K. A.; SILVER, L. T. Helium diffusion and low-temperature thermochronometry of apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60 (21), p. 4231-4240, 1996. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00192-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00192-5)

WOODHEAD, J. D.; HERGT, J. M. Pb-Isotope Analyses of USGS Reference Materials. *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, v. 24 (1), p. 33-38, 2000. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2000.tb00584.x>.

WU, F. T.; CHANG, C. Estudo mineralógico dos arenitos das formações Pirambóia e Botucatu no Centro-Leste de São Paulo. *Revista Instituto Geológico*, v. 13 (1), p. 58-68, 1992. <https://doi.org/10.5935/0100-929X.19920004>

YAPP, C. J.; SHUSTER, D. L. Environmental memory and a possible seasonal bias in the stable isotope composition of (U-Th)/He-dated goethite from the Canadian Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75 (15), p. 4194-4215, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.029>

ZEITLER, P.K. U-Th/He Dating. In: Rink, W., Thompson, J. (eds) *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. Springer, Dordrecht., p. 1-14, 2014. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6326-5_131-1