

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PAULA CAROLINE FERREIRA RODRIGUES

**BIOGEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PERFIS DE
SOLOS DERIVADOS DE ROCHAS
CRISTALINAS NO ESTADO DE PERNAMBUCO**

RECIFE

2023

Paula Caroline Ferreira Rodrigues
Engenheira Agrônoma

Biogeoquímica de elementos terras raras em perfis de solos derivados de rochas cristalinas no estado de Pernambuco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Orientadora:
Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi

Coorientadores:
Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento
Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

**Recife
2023**

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

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

- R696b Ferreira Rodrigues, Paula Caroline
BIOGEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM PERFIS DE SOLOS DERIVADOS DE ROCHAS CRISTALINAS NO ESTADO DE PERNAMBUCO / Paula Caroline Ferreira Rodrigues. - 2023.
142 f. : il.
- Orientadora: Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi.
Coorientadora: Prof. Dr. Clístenes Williams Araujo do Nascimento; Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.
Inclui referências.
- Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2023.
1. Contaminantes emergentes. 2. Plantas nativas semiárido brasileiro. 3. Mineralogia do solo. 4. Monitoramento ambiental. 5. Radionuclídeos naturais. I. Biondi, Profa. Dra. Caroline Miranda, orient. II. Silva, Prof. Dr. Clístenes Williams Araujo do Nascimento; Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. III. Título

CDD 631.4

PAULA CAROLINE FERREIRA RODRIGUES

Biogeoquímica de elementos terras raras em perfis de solos derivados de rochas cristalinas no estado de Pernambuco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciência do Solo.

Aprovada em 28 de fevereiro de 2023

Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi

Orientadora

Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos

Instituição: Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Instituição: Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa

Instituição: Universidade Federal do Piauí

Dra. Paula Renata Muniz Araújo

Instituição: Universidade Federal Rural de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Salvadora Nunes Ferreira e Paulo Rodrigues Batista, pelo amor, carinho, cuidado e dedicação em todas as fases da minha vida.

Dedico aos meus irmãos Walisson, Thiago e Raimundo Henrique pelo incentivo em todos os meus planos, projetos e sonhos.

Dedico aos meus padrinhos Magnete e Benedito por todo amor, carinho, cuidado e compreensão.

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram nesta trajetória direta ou indiretamente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a Jesus Cristo e a Maria Santíssima, por guiarem meus passos, me concederem a paciência, a força, a resiliência, a compreensão, a sabedoria e a instrução necessária para a concretização deste sonho.

Agradeço aos meus pais Maria Salvadora Nunes Ferreira e Paulo Rodrigues Batista, aos meus padrinhos, aos meus irmãos e a toda a minha família por todo o carinho, a compreensão, a dedicação e a inspiração nesta jornada.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo e a Universidade Federal Rural do Pernambuco por me possibilitar essa oportunidade de aperfeiçoamento.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Agradeço a Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi, pela amizade, dedicação e orientação durante a concretização deste sonho.

Agradeço ao Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento por me encaminhar a minha orientadora e me conceder a oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Agradeço aos professores do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo pelos ensinamentos compartilhados ao longo da minha pós-graduação.

Agradeço a secretária do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo Maria do Socorro Santana por toda a sua contribuição durante a minha pós-graduação.

Agradeço aos meus coorientadores Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento e Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva pela parceria neste trabalho.

Agradeço a todos os companheiros do Grupo de Química Ambiental de Solos, Grecielle, Adriana, Katerin, Paula Araújo, Fernando Bruno, Franklone, Rafael, Aline Veloso, Aline Correia, Ana Luiza, Luiz Henrique, Simone, Josângela, Willian, Marina Monteiro, Taciana Paraíso, Caio César, Jenifer, Djenifer, Jose Carlos, Venancio, Valdo, Jackson, Antônio Carlos, Lucas, Daniel, Ariadne, Sandrinha, Gustavo, Rayana, Giórgia, Karollyne, Raul, Poliana, Paloma, Maria Rayane e tantos outros que me acompanharam nesse período.

Agradeço a Técnica do Laboratório de Química Ambiental Simone Lins, as pós-doutorandas Adriana e Josângela, aos pós-doutorandos Fernando Bruno, Alfredo, Rennan e William pelo auxílio durante a realização das minhas análises.

Agradeço aos técnicos de laboratório do Departamento de Agronomia Simone Lins, Pedro e Eudes pelo auxílio durante a realização das minhas análises.

Agradeço aos técnicos do Herbário Professor Vasconcelos Sobrinho da UFRPE Irapoan Barbosa e Tianisa Prates pela identificação das plantas.

Agradeço ao apoio durante as coletas de solo ao Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, ao Prof. Peter van Straaten, ao Dr. José Coelho de Araújo Filho, ao Prof. Dr. Valdomiro

Severino de Souza Junior, ao Prof. Dr. Jean Cheison, aos discentes Jakson, ao Luiz Henrique e Marília.

Agradeço ao apoio dos membros do Serviço Geológico do Brasil –CPRM Recife Ana Cláudia Accioly, Vanja Coelho Alcantara, Silvana e ao Carlão pelo apoio nas coletas e análises de rocha.

Agradeço ao Dr. José Coelho de Araújo Filho e ao Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior pela classificação dos perfis de solo.

Agradeço ao Prof. Dr. Jean Cheison o apoio nas coletas de solo, nas análises mineralógicas e micromorfológicas.

Agradeço ao prof. Dr. Marcelo Metri, Prof. Dr. Jean Cheison e a Doutora Juliet Emilia o apoio durante a realização das análises micromorfológicas.

Agradeço aos membros da banca de defesa deste trabalho Prof. Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos, Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa e Dra. Paula Renata Muniz Araújo cujas contribuições são inestimáveis.

Agradeço aos meus orientadores de graduação por compartilharem comigo os conhecimentos necessários para me manter firme e focada diante dos meus objetivos.

Agradeço a Universidade Federal do Piauí por me conceder a oportunidade de cursar minha graduação em Engenharia Agrônoma.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento e para a realização deste trabalho.

Agradeço a todas as portas fechadas na minha vida que me mostraram onde eu não deveria estar.

EPÍGRAFE

Tocando em frente - Almir Sater

Ando devagar porque já tive pressa

E levo esse sorriso

Porque já chorei demais

Hoje me sinto mais forte

Mais feliz, quem sabe

Só levo a certeza

De que muito pouco sei

Ou nada sei

Conhecer as manhas e as manhãs

O sabor das massas e das maçãs

É preciso amor pra poder pulsar

É preciso paz pra poder sorrir

É preciso a chuva para florir

Penso que cumprir a vida

Seja simplesmente

Compreender a marcha

E ir tocando em frente

Como um velho boiadeiro

Levando a boiada

Eu vou tocando os dias

Pela longa estrada, eu vou

Estrada eu sou

Conhecer as manhas e as manhãs

O sabor das massas e das maçãs

É preciso amor pra poder pulsar

É preciso paz pra poder sorrir

É preciso a chuva para florir

Todo mundo ama um dia

Todo mundo chora

Um dia a gente chega

E no outro vai embora

Cada um de nós compõe a sua história

Cada ser em si

Carrega o dom de ser capaz

E ser feliz

Conhecer as manhas e as manhãs

O sabor das massas e das maçãs

É preciso amor pra poder pulsar

É preciso paz pra poder sorrir

É preciso a chuva para florir

Ando devagar porque já tive pressa

E levo esse sorriso

Porque já chorei demais

Cada um de nós compõe a sua história

Cada ser em si

Carrega o dom de ser capaz

E ser feliz.

Biogeoquímica de elementos terras raras em perfis de solos derivados de rochas cristalinas no estado de Pernambuco

RESUMO GERAL

Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo de importância econômica, utilizados em recursos renováveis, na medicina e na metalurgia. No entanto, os ETRs podem causar danos à saúde humana e ao meio ambiente. No estado de Pernambuco ocorrem duas áreas de litologias anômalas: uma área no Agreste do estado, com a ocorrência de radionuclídeos naturais enriquecida com ETRs constituindo uma área de preocupação ambiental e social, relacionada à exposição humana, enquanto, e outra área com litologia ultramáfica, em que os ETRs podem ser avaliados como traçadores pedogenéticos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar como a mineralogia e geoquímica de áreas com anomalia de elementos radioativos e rochas ultramáficas no estado de Pernambuco influenciam os teores naturais, mobilidade e fracionamento de ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb, Tm, Y e Sc), U e Th em perfis de solo. Na área de anomalia radiométrica foram abertos e coletados quatro perfis de solo e respectivas rochas, selecionados em função da radioatividade natural, com teores de Th superiores a 20 mg kg⁻¹ e elevados teores de ETRs. Enquanto na área de anomalia de rochas ultramáficas, foram abertos três perfis e coletadas amostras de solo e respectivas rochas. Foram realizadas as seguintes análises: (I) petrografia e composição química das rochas; (II) análise mineralógica dos solos; (III) análises químicas e físicas dos solos; (IV) teores totais, ambientalmente disponíveis e bioacessibilidade dos ETRs, U e Th. No terceiro capítulo foi estudada a geoquímica de ETRs, U e Th em perfis de solos e metagranitos na área de anomalia radiométrica. Os perfis de solos da área de anomalia radiométrica foram enriquecidos em Σ ETRs (213,95-1340,95 mg kg⁻¹), urânio (0,93-8,08 mg kg⁻¹) e tório (48,03-194,58 mg kg⁻¹). As relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N, Gd_N/Yb_N, La_N/Sm_N, δ Eu e δ Ce são semelhantes entre os materiais de origem e os perfis derivados confirmando a assinatura geoquímica das rochas metagraníticas. Estas relações indicam o enriquecimento de ETRLs, associado à baixa taxa de intemperismo em solos do clima semiárido e a mineralogia caulínica desses solos. No quarto capítulo foram analisados os teores ambientalmente disponíveis, bioacessíveis e biodisponíveis de ETRs, U e Th nos perfis de solo, e a exportação pelas plantas nativas. Assim como os teores totais, os teores ambientalmente disponíveis nesta região foram elevados para ETRs (138,65-687,83 mg kg⁻¹) e Th (38,03-100,55 mg kg⁻¹). Embora, a área apresente elevados teores de Σ ETRs, U e Th os teores bioacessíveis e biodisponíveis são baixos. As plantas nativas desenvolvidas nesta área apresentaram teores elevados de Σ ETRs e Th, no entanto não apresentavam sintomas de toxidez visível. No quinto capítulo foi estudado a geoquímica de ETRs em perfis de solos e materiais de origem. Os teores de Σ ETRs nos perfis de solos foram 52,98-112,78 mg kg⁻¹, enquanto os materiais de origem apresentaram 34,25 mg kg⁻¹ de Σ ETRs no serpentinito e 56,45 mg kg⁻¹ no piroxenito. As relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N, Gd_N/Yb_N, La_N/Sm_N, são semelhantes entre o serpentinito e piroxenito e os perfis de solo derivados, respectivamente, confirmando a assinatura geoquímica.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Plantas nativas semiárido brasileiro. Lantanídeos. Mineralogia do solo. Monitoramento ambiental. Radionuclídeos naturais.

Biogeochemistry of rare earth elements in profiles of derived soils and crystalline rocks in the state of Pernambuco

GENERAL ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) are a group of economic importance, used in renewable resources, medicine and metallurgy. However, REEs can cause harm to human health and the environment. In the state of Pernambuco there are two areas of anomalous lithologies: an area in the Agreste of the state, with the occurrence of natural radionuclides enriched with REEs, constituting an area of environmental and social concern, related to human exposure, while, and another area with ultramafic lithology, in which REEs can be evaluated as pedogenetic tracers. Thus, the objective of this work was to evaluate how the mineralogy and geochemistry of areas with anomaly of radioactive elements and ultramafic rocks in the state of Pernambuco influence the natural grades, mobility and fractionation of REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb, Tm, Y and Sc), U and Th in soil profiles. In the radiometric anomaly area, four soil profiles and respective rocks were opened and collected, selected according to natural radioactivity, with Th contents greater than 20 mg kg⁻¹ and high REEs contents. While in the ultramafic rock anomaly area, three profiles were opened and samples of soil and respective rocks were collected. The following analyzes were carried out: (I) petrography and chemical composition of the rocks; II) mineralogical analysis of soils; III) chemical and physical analysis of soils; IV) total, environmentally available and bioaccessibility of REEs, U and Th. In the third chapter, the geochemistry of REEs, U and Th in soil and metagranite profiles in the radiometric anomaly area was studied. Soil profiles from the radiometric anomaly area were enriched in $\sum\text{REEs}$ (213.95-1340.95 mg kg⁻¹), uranium (0.93-8.08 mg kg⁻¹) and thorium (48.03-194.58 mg kg⁻¹). The $\sum\text{LREEs}/\sum\text{HREEs}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$, δEu and δCe relationships are similar between source materials and derived profiles confirming the geochemical signature of metagranitic rocks. These relationships indicate the enrichment of LREEs, associated with the low rate of weathering in soils of the semi-arid climate and the kaolinitic mineralogy of these soils. In the fourth chapter, the environmentally available, bioaccessible and bioavailable levels of REEs, U and Th in soil profiles, and exportation by native plants were analyzed. As well as the total contents, the environmentally available contents in this region were high for $\sum\text{REEs}$ (138.65-687.83 mg kg⁻¹) and Th (38.03-100.55 mg kg⁻¹). Although the area has high levels of $\sum\text{REEs}$, U and Th, the bioaccessible and bioavailable levels are low. The native plants developed in this area showed high REEs and Th levels, however they did not show symptoms of visible toxicity. In the fifth chapter, the geochemistry of REEs in soil profiles and source materials was studied. The $\sum\text{REEs}$ contents in the soil profiles were 52.98-112.78 mg kg⁻¹, while the source materials showed 34.25 mg kg⁻¹ of $\sum\text{REEs}$ in the serpentinite and 56.45 mg kg⁻¹ in the pyroxenite. The $\sum\text{LREEs}/\sum\text{HREEs}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{Gd}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ ratios are similar between serpentinite and pyroxenite and the derived soil profiles, respectively, confirming the geochemical signature.

Keywords: Emerging contaminants. Brazilian semi-arid native plants. Lanthanides. Soil mineralogy. Environmental monitoring. Natural radionuclides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perfis de solo amostrados na área da anomalia radiométrica no estado de Pernambuco semiárido do Brasil.....	49
Figura 2 - Características petrográficas gerais dos Metagranitos da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.....	53
Figura 3 - Anomalias de δCe e δEu nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica	63
Figura 4 - Elementos terras raras, Sc e Y nos perfis e nas rochas normalizados na área com anomalia radiométrica	64
Figura 5 - Urânio e tório nos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica	65
Figura 6 - Difração de raios X da argila e dos tratamentos de argila dos perfis de solo Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	69
Figura 7 - Componentes de transporte de massa ($\tau_j.w$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs, U e Th nos perfis de solo na área da anomalia radiométrica	71
Figura 8 - Perfis de solo estudados, estado de Pernambuco semiárido do Brasil	85
Figura 9 - Elementos terras raras normalizados nos perfis de solo e metagranitos da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	92
Figura 10 - Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	95
Figura 11 - Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco, ordenados por perfil de solo. As porcentagens entre parênteses indicam os teores ambientalmente disponíveis sobre os teores totais.....	96
Figura 12 - Elementos terras raras normalizados na parte aérea e radicular das plantas da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	101
Figura 13 - Perfis de solo amostrados na área da anomalia ultramáfica na área de clima subtropical no estado de Pernambuco	115
Figura 14 - Caracterização petrográfica das rochas ultramáficas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	119
Figura 15 - Elementos terras raras no solo e rochas normalizados com meteoritos condritos nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	130

Figura 16- Componentes de transporte de massa ($\tau_j \cdot w$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

..... 133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Minerais primários com elementos terras raras, suas fórmulas e teores.	30
Tabela 2 - Teores de elementos terras raras em rochas ígneas.	32
Tabela 3 - Composição mineralógica (%) de metagranitos na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	52
Tabela 4 - Atributos morfológicos dos perfis de solo na área da anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.	55
Tabela 5 - Atributos físicos dos perfis de solo da área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	56
Tabela 6 - Atributos químicos dos perfis de solo na área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	58
Tabela 7 - Elementos terras raras, Sc e Y nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica (em mg kg ⁻¹)	59
Tabela 8 - Elementos terras raras, Sc, Y e fracionamentos nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica (em mg kg ⁻¹)	61
Tabela 9 - Composição elementar e índice de intemperismo químico dos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica (%).....	67
Tabela 10 - Correlação de Pearson entre os ETRs, U e Th e os atributos físicos e químicos do solo na área de anomalia radiométrica	73
Tabela 11 - Caracterização química e física dos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	89
Tabela 12 - Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco (mg kg ⁻¹)	93
Tabela 13 - Teores bioacessíveis, bioacessibilidade e teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório na superfície do solo na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	99
Tabela 14 - Elementos terras raras, urânio e tório nas plantas na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	102
Tabela 15 - Fator de bioacumulação e fator de translocação de elementos terras raras, urânio e tório nas plantas na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.....	104
Tabela 16 - Análise de correlação de Pearson entre os teores de ETRs, U e Th nas plantas, no solo e com as propriedades físicas e químicas do solo.....	104

Tabela 17 - Composição mineralógica (%) das rochas ultramáficas no estado de Pernambuco	119
Tabela 18 - Atributos físicos e morfológicos dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	121
Tabela 19 - Atributos morfológicos dos saprólitos nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	122
Tabela 20 - Atributos químicos dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	124
Tabela 21 - Composição geoquímica semi-quantitativa dos elementos maiores e índices de intemperismo (%) no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.	126
Tabela 22 - Elementos terras raras (mg kg ⁻¹) nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	128
Tabela 23 - Elementos terras raras, Sc, Y, fracionamentos e anomalias de Ce e Eu nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	131
Tabela 24 - Correlação de Pearson entre os ETRs e os atributos químicos e físicos do solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	135

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	20
1.1 Hipóteses	22
1.2 Objetivos.....	22
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	22
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Caracterização dos Elementos Terras Raras.....	23
2.2 Importância econômica dos Elementos Terras Raras.....	25
2.3 Preocupações ambientais sobre a mineração de elementos terras raras	26
2.4 Ecotoxicidade dos Elementos Terras Raras.....	27
2.5 Mineralogia dos Elementos Terras Raras	28
2.6 Distribuição dos Elementos Terras Raras nas rochas	31
2.6.1 Elementos Terras Raras nas rochas ígneas básicas e ultrabásicas	31
2.6.2 Elementos Terras Raras nas rochas ígneas félsicas.....	32
2.6.3 Elementos Terras Raras nas rochas metamórficas	33
2.6.4 Elementos Terras Raras nas rochas sedimentares	33
2.7 Geoquímica dos Elementos Terras Raras no solo	34
2.8 Relação entre dos Elementos Terras Raras e radionuclídeos	35
2.9 Influência das rochas ultramáficas na pedogênese e geoquímica dos solos.....	36
2.10 Elementos Terras Raras em solos do Brasil	38
Referências bibliográficas	39
3 GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM PERFIS DE NEOSSOLOS REGOLÍTICOS DO AGRESTE DE PERNAMBUCO.....	45
3 GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS, URANIUM AND THORIUM IN PROFILES OF REGOSSOL FROM AGRESTE IN PERNAMBUCO.....	46

3.1 Introdução	47
3.2 Material e métodos	48
3.2.1 Caracterização da área de estudo	48
3.2.2 Análise das rochas	49
3.2.3 Caracterização química e física do solo	49
3.2.4 Análise da mineralogia da argila	50
3.2.5 Análises de Elementos Terras Raras, Urânio, Tório e Titânio nos perfis de solo e rocha, fracionamentos e normalização	50
3.2.6 Composição química total da amostra – Índice de intemperismo químico.....	51
3.2.7 Balanço geoquímico de massa	51
3.2.8 Análises estatísticas.....	52
3.3 Resultados e discussão	52
3.3.1 Caracterização mineralógica do material de origem	52
3.3.2 Atributos morfológicos dos perfis de solo	54
3.3.3 Atributos físicos dos perfis de solo	56
3.3.4 Atributos químicos dos perfis de solo	57
3.3.5 Geoquímica de elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica	58
3.3.6 Geoquímica de urânio e tório nos perfis de solo e rochas.....	64
3.3.7 Relação dos elementos terras raras com os índices de intemperismo	66
3.3.8 Relação dos elementos terras raras com os atributos mineralógicos do solo.....	67
3.3.9 Balanço geoquímico de massa dos elementos terras raras, urânio e tório	70
3.3.10 Relação entre ETRs, U, Th e os atributos químicos e físicos do solo.....	71
3.4 Conclusão	74
Referências bibliográficas	74
4 ELEMENTOS TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM PERFIS DE SOLOS E PLANTAS EM ÁREA DE ANOMALIA RADIOMÉTRICA NO AGRESTE DE PERNAMBUCO	81

4 RARE EARTH ELEMENTS, URANIUM AND THORIUM IN SOIL AND PLANT PROFILES IN AN AREA OF RADIOMETRIC ANOMALY IN AGRESTE DE PERNAMBUCO	82
4.1 Introdução	83
4.2 Material e métodos	84
4.2.1 Caracterização da área de estudo	84
4.2.2 Caracterização química e física	86
4.2.3 Análises de elementos terras raras, urânio e tório no solo	86
4.2.3.1 Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório no solo	86
4.2.3.2 Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório no solo	86
4.2.3.3 Bioacessibilidade simples in vitro (SBET) de elementos terras raras, urânio e tório no solo	87
4.2.3.4 Teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório no solo	87
4.2.4 Análises de elementos terras raras nas plantas, fator de bioacumulação e fator de translocação	87
4.2.5 Determinação, fracionamentos e anomalias de elementos terras raras	88
4.2.6 Análises estatísticas	89
4.3 Resultados e discussão	89
4.3.1 Caracterização química e física do solo	89
4.3.2 Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	90
4.3.3 Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	94
4.3.4. Teores bioacessíveis, bioacessibilidade e teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório na superfície do solo na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	97
4.3.5 - Elementos terras raras, urânio e tório nas plantas da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco	100

4.3.6 Relação entre a distribuição de ETRs, U e Th nas plantas e nos perfis de solo.....	103
4.4 Conclusão	105
Referências bibliográficas	105
5 DINÂMICA DE ELEMENTOS TERRRAS RARAS EM TOPOSSEQUÊNCIA DERIVADA DE LITOLOGIA ULTRAMÁFICA EM CLIMA SUBTROPICAL DO BRASIL: SUA MOBILIZAÇÃO, FRACIONAMENTO E REDISTRIBUIÇÃO.....	111
5 DYNAMICS OF RARE EARTH ELEMENTS IN TOPOSSEQUENCE DERIVED FROM ULTRAMAPHIC LITHOLOGY IN A SUBTROPICAL CLIMATE OF BRAZIL: THEIR MOBILIZATION, FRACTIONATION AND REDISTRIBUTION	112
5.1 Introdução.....	113
5.2 Material e métodos	114
5.2.1. Área de estudo	114
5.2.2 Coleta dos perfis de solo e rochas	114
5.2.2 Análise das rochas.....	115
5.2.3 Caracterização química e física do solo	115
5.2.4 Análises de Elementos Terras Raras no solo e rocha, fracionamentos e normalização	116
5.2.5 Composição química total da amostra – Índices de intemperismo químico.....	117
5.2.6 Balanço geoquímico de massa	118
5.2.7 Análises estatísticas.....	118
5.3. Resultados e Discussão.....	118
5.3.1 Caracterização do material de origem no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	118
5.3.2 Propriedades morfológicas e físicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.....	120
5.3.3 Propriedades físicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	122
5.3.4 Propriedades químicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.....	123

5.3.5 Composição total e índices de intemperismo nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.....	125
5.3.6 Geoquímica de elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e nas rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.....	127
5.3.7 Dinâmica dos elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo durante o intemperismo das rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	132
5.3.8 Balanço geoquímico de massa nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.....	133
5.3.9 Relação entre os elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e os atributos químicos e físicos do solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco	134
5.4 Conclusão	136
Referências bibliográficas	137
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	142

1 INTRODUÇÃO GERAL

Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo de elementos químicos formado pela série dos lantanídeos (^{57}La - ^{71}Lu) com acréscimo de escândio (^{21}Sc) e ítrio (^{39}Y), que foram adicionados ao grupo dos ETRs por apresentarem características geoquímicas semelhantes e serem encontrados associados no ambiente. Os ETRs são divididos em elementos terras raras leves (ETRLs) e elementos terras raras pesados (ETRPs). Estes são encontrados em menor quantidade, porém, com maior importância econômica. Os ETRs apresentam características geoquímicas semelhantes sendo encontrados em grupo nos minerais, rochas e solos. Os ETRs compõem vários minerais primários e secundários, e sua distribuição no solo é derivada do material de origem, deposição atmosférica e fontes antrópicas. Os ETRs apresentam elevada importância econômica devido à sua ampla utilização nos setores de alta tecnologia, militar, e de energias renováveis. No entanto, constituem um grupo de contaminantes emergentes promovendo danos à saúde humana e ao meio ambiente.

A distribuição dos ETRs nas rochas é variável, rochas ígneas básicas e ultrabásicas apresentam minerais enriquecidos em ETRs, a exemplo da granada, em rochas ígneas ácidas, os ETRs estão contidos em minerais acessórios, como a monazita e allanita. Os minerais de ETRs de importância econômica são a bastnasita, o xenótimo e a monazita. A geoquímica dos ETRs no solo resulta dos processos e fatores de formação do solo; das características químicas e físicas do solo, como o pH, a CTC, os processos redox, o ponto de carga zero dos minerais, os teores de areia e argila. O material de origem do solo consiste na principal fonte de ETRs no solo, solos derivados de rochas ácidas são enriquecidos em ETRs.

Os ETRs apresentam raio iônico e estado de oxidação semelhantes a outros metais e a elementos radioativos como urânio (U) e tório (Th). Elementos que podem substituir os ETRs em minerais como monazita e allanita. Na década de 1980 foram realizados, no nordeste do Brasil, trabalhos exploratórios visando identificar áreas radioativas, sendo reconhecida uma área com anomalia radioativa no Agreste de Pernambuco, dentro da bacia leiteira do estado. Neste estudo foram registradas atividades de ^{238}U e ^{226}Ra dez vezes maiores que as média em solos (SANTOS JÚNIOR et al., 2006). Esta área também apresenta teores anômalos de ETRs com 1430 mg kg^{-1} em rochas graníticas e 4806 mg kg^{-1} em anfíbolitos (DAMASCENA et al., 2015). Nesta área, são necessários estudos que possam inferir a dinâmica destes elementos em rochas e solos, a mobilidade no perfil de

solo, minerais portadores de ETRs, U e Th, e indicar como ocorre a bioacessibilidade oral destes elementos. Desse modo, no terceiro e quarto capítulos serão dedicados a geoquímica de ETRs, U e Th nos perfis de solo e rochas derivados na área de anomalia radiométrica de Pernambuco e sua exportação por plantas nativas do semiárido brasileiro.

No estado de Pernambuco, no município de Buenos Aires, também ocorre outra anomalia litológica, porém, com rochas ígneas ultramáficas (harzburgitos e ortopiroxênitos). Em rochas ultramáficas os ETRs apresentam baixos teores, não participando da estrutura cristalina dos minerais, no entanto, durante a pedogênese ocorre enriquecimento dos solos em ETRs. A observação de ETRs para estudos de gênese do solo decorrem de mudanças na distribuição destes elementos durante a pedogênese, alterando sua assinatura geoquímica, provenientes de diferentes processos de formação do solo. Dessa forma, no capítulo 5 será estudado a geoquímica de ETRs em perfis de solos derivados de litologia ultramáfica. Logo, é necessária a observação do enriquecimento de ETRs nos solos, a mobilidade no perfil de solo, minerais portadores de ETRs, os ganhos e as perdas durante a pedogênese.

1.1 Hipóteses

- A geoquímica de ETRs, U e Th em perfis de solos derivados de rochas metagraníticas, em ambiente semiárido, é semelhante.
- Neossolos Regolíticos derivados de rochas metagraníticas, no semiárido do Brasil, apresentam baixos teores bioacessíveis e biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório.
- Plantas desenvolvidas em solos pouco intemperizados, de origem metagranítica, apresentam elevados teores de ETRs, U e Th, no semiárido do Brasil.
- Solos derivados de rochas ultramáficas, em ambiente de clima subtropical do Brasil, a geoquímica de ETRs em perfis de solo e materiais de origem é semelhante.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar como a gênese e a mineralogia em áreas com anomalia de elementos radioativos e litologia ultramáfica influenciam os teores, mobilidade e fracionamento de ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb, Tm, Y e Sc), U e Th em perfis de solo visando entender a dinâmica desses elementos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Identificar os principais minerais fonte de ETRs em solos derivados de rochas metagraníticas e ultramáficas.
- Analisar o efeito da mineralogia das rochas na geoquímica de ETRs em perfis de solos derivados de rochas metagraníticas e ultramáficas.
- Determinar os teores totais, ambientalmente disponíveis, bioacessíveis e biodisponíveis de ETRs, U e Th nos perfis de solos derivados de rochas metagraníticas.
- Verificar como a pedogênese afeta os teores bioacessíveis e biodisponíveis de ETRs, U e Th nos perfis de solos derivados de rochas metagraníticas.
- Determinar os teores de ETRs, U e Th em plantas nativas do semiárido brasileiro desenvolvidas em perfis de solos derivados de metagranitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização dos Elementos Terras Raras

Os elementos terras raras são um grupo de elementos químicos, composto pela série dos lantanídeos com o acréscimo de ítrio (^{39}Y) e escândio (^{21}Sc). A série dos lantanídeos são 15 elementos da família 3b da tabela periódica (lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu)). O termo “terras” deve-se ao fato dos elementos estarem na forma de óxidos, enquanto “raras” reflete a baixa pureza que dificulta a extração, mas é inadequado pois são mais abundantes que muitos elementos, sendo encontrados em quase todas as rochas (DUSHYANTHA et al., 2020). O Tm e Lu são os ETRs menos abundantes, com teores médios de 0,5 e 0,8 mg kg⁻¹ na crosta terrestre, respectivamente, são mais abundantes que a prata (0,07 mg kg⁻¹), o bismuto (0,008 mg kg⁻¹), o cádmio (0,1 mg kg⁻¹) e o selênio (0,05 mg kg⁻¹) (MARTINS; ISOLANI, 2005, KABATA-PENDIAS, 2011). O grupo de ETRs são o quinto mais abundante, com o Ce sendo o ETRs mais abundante (60 mg kg⁻¹) e o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre (RAMOS et al., 2016). O Pm é o único elemento que não forma isótopo estável, com aproximadamente 600g na crosta terrestre (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015).

Os ETRs são divididos em dois subgrupos segundo diferenças no raio iônico, nas propriedades físicas e químicas. Os elementos terras raras leves (ETRLs) do ^{57}La a ^{63}Eu e elementos terras raras pesados (ETRPs) do ^{64}Gd ao ^{71}Lu , ocorrendo juntos no ambiente (DUSHYANTHA et al., 2020). Os ETRLs são encontrados em maior quantidade no ambiente, apresentando menor massa atômica, maior solubilidade e alcalinidade (RAMOS et al., 2016). Os teores de ETRs no solo variam de 16-700 mg kg⁻¹ com média de 165 mg kg⁻¹ (LAVEUF; CORNU, 2009). O aumento do número atômico proporciona a redução do raio iônico, a chamada contração lantanídica (MARTINS; ISOLANI, 2005). Cujas consequências principais são a redução da basicidade dos elementos ao longo da série, sendo responsável pela separação nos métodos de fracionamento e resulta em pequenas variações nas propriedades destes elementos. Essa contração resulta do efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f (MARTINS; ISOLANI, 2005). O raio iônico decresce gradualmente do La (103,11) ao Lu (86,1), onde o raio iônico do Y é semelhante ao do Ho (90) (TYLER, 2004).

Os ETRs de números atômicos pares (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) são mais abundantes que os ETRs de números atômicos ímpares (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu). Ocorrendo a regra de Oddo-Harkins em que o aumento da massa atômica proporciona a redução dos teores de ETRs (RAMOS et al., 2016). Ao serem observados diagramas da abundância é possível observar o padrão de distribuição zig-zag, resultante da concentração variável de ETRs, onde os ETRs de número atômico par são mais estáveis, por apresentarem um par de prótons a mais que seus vizinhos ímpares (RAMOS et al., 2016). Para reduzir esse efeito do padrão zig-zag, os ETRs são normalizados utilizando padrões conhecidos. O padrão normalizado de ETRs evidencia o enriquecimento ou o esgotamento de um ETRs individual (anomalia Ce e Eu) ou de um grupo em relação ao outro (LAVEUF; CORNU, 2006). Assim são eliminadas as variações entre os ETRs de números atômicos pares e ímpares, possibilitando a determinação do fracionamento destes elementos e de possíveis anomalias (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015, RAMOS et al., 2016). Dessa forma, são utilizados como padrões a crosta continental superior, meteoritos (condritos), compostos de xisto norte americano, folhelho australiano pós-arqueano (PIPER; BAU, 2013). Esses padrões apresentam composições e teores diferentes, como exemplo os meteoritos condritos são padrões ultramáficos, enquanto os outros são padrões félsicos (PIPER; BAU, 2013).

Os ETRs são elementos litófilos, eletropositivos, realizando principalmente ligações iônicas a covalentes, essas características semelhantes explicam sua ocorrência como um grupo e seu comportamento no ambiente (HENDERSON, 1984, LAVEUF; CORNU, 2009). Os ETRs apresentam grande raio iônico, estado de oxidação 3^+ , eletronegatividade próxima ao cálcio e estrôncio, porém, menor que a dos elementos de transição na tabela periódica (LAVEUF; CORNU, 2009). O estado de oxidação trivalente é o mais comum e estável termodinamicamente. O Ce é o único ETRs com estado de oxidação 4^+ estável, sendo encontrado na superfície em ambientes oxidantes, enquanto o Eu é o único com estado de oxidação 2^+ (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os ETRs são aplicados em estudos de processos pedogênicos, como traçadores em estudos geoquímicos, fertilizantes agrícolas (RAMOS et al., 2016), processos hidrotermais, diagênese, ou na formação de diversos materiais (LAVEUF; CORNU, 2006).

2.2 Importância econômica dos Elementos Terras Raras

Os ETRs são utilizados em muitas aplicações na indústria de eletrônicos, tecnologia, medicina, energias renováveis, manufatura, etc. Devido as suas propriedades físicas de alto brilho, alta condutividade elétrica, forte magnetismo e propriedades ópticas como a fluorescência. A sua utilização industrial foi iniciada em 1890 com a utilização em mantos de gás de óxido de lantânio (DUSHYANTHA et al., 2020). Esses elementos são utilizados de diferentes formas químicas como metais, ligas, óxidos e cloretos. Como exemplo, um carro elétrico ou híbrido pode conter 10 kg de compostos de ETRs, uma turbina grande pode conter 2 toneladas de ETRs (TURRA, 2017). A principal utilização de ETRs ocorre em ímãs (Pr, Nd, Gd, Dy, Tb), enquanto o La e Ce são utilizados em compostos catalíticos. As vantagens de utilizá-los em tecnologias verdes consiste na captação de energia de alta tecnologia por ETRPs. No setor armamentista são utilizados para o armazenamento de energia, amplificação de densidade e capacitância em eletrônicos, em armas de energia direcionada, armas a laser e mísseis (DUSHYANTHA et al., 2020).

Os depósitos de ETRs são formados por processos primários de origem magmática, hidrotermal e metamórfica, enquanto os processos secundários são formados por intemperismo e transporte de sedimentos. Ocorrendo em 34 países somando 120 milhões de toneladas, a China contém 42,6% das reservas e o Brasil 16,2% (USGS, 2018). Os depósitos de carbonatitos são a maior fonte de ETRs, sendo ricos em ETRLs. Os carbonatitos representam 62% dos depósitos, rochas alcalinas ígneas 16%, depósitos de Fe-Cu-Au 15%, sedimentos aluviais 5%, adsorção de íons 1% (BATAPOLA et al., 2020). Onde os principais minerais de ETRs são bastnasita, monazita, apatita e sinquisita, apresentam 250-8000 mg kg⁻¹ de ETRs, sendo os minerais de bastnasita e monazita os mais comuns (BATAPOLA et al., 2020). Bastnasita é o mineral de ETRs mais encontrado nos depósitos, contém cerca de 70% de óxidos de ETRs. A monazita contém aproximadamente 70% de ETRs e 4-12% de Th. Os carbonatitos apresentam mais de 50% de minerais carbonáticos magmáticos, como calcita e dolomita, menos de 20% de silicatos (BATAPOLA et al., 2020).

O depósito de Bayan Obo na China é considerado a maior reserva de ETRs do mundo, foi descoberto em 1927 como um depósito de Fe-Nb-ETRs. Com rochas de carbonatito, mármore dolomítico, minério bandado ETRs-Nb-Fe e veios de ETRs de estágios final, sendo rico em ETRLs representando 97% do total (DUSHYANTHA et al., 2020). A mineração ocorre a céu aberto, e em 2005 a sua produção representou 47% do

total de ETRs extraído na China e 45% da produção mundial (DUSHYANTHA et al., 2020). Os depósitos de argila enriquecidas em ETRs são provenientes de intemperismo, transporte e sedimentação de argila (DUSHYANTHA et al., 2020). Contêm de 0,02 a 0,1% de ETRs e representam 2,9% do total de reservas da China, em 2009 apresentaram 35% do total produzido no país. Apesar de conter baixos teores de ETRs é economicamente viável, devido a facilidade de extração, e a ausência de elementos radioativos (DUSHYANTHA et al., 2020), condição que permite a extração com solução de sulfato de amônio a temperatura ambiente (BATAPOLA et al., 2020).

O depósito Mountain Pass é considerado o segundo maior depósito de ETRs do mundo, foi descoberto em 1949, com 8,5% de óxidos de ETRs enriquecido em ETRLs (DUSHYANTHA et al., 2020). Formado por rochas alcalinas e ultrapotássicas de carbonatito, shonkinita, sienito e granitos. Em 2015 as atividades nesse depósito foram paralisadas devido a falência da empresa Molycorp e aos preços baixos, contudo, voltou a funcionar em 2020 (DUSHYANTHA et al., 2020). O depósito Mont Weld, na Austrália, consiste no perfil laterítico de 70-130m de espessura sobre um complexo de carbonatito, tem a capacidade de produzir 26 mil toneladas de óxidos de ETRs por mais de 25 anos (DUSHYANTHA et al., 2020). Araxá no Brasil consiste no depósito de ampla produção de Nb, com ETRs associados a carbonatitos e enriquecidos em ETRLs, com a monazita sendo o principal mineral de ETRs (DUSHYANTHA et al., 2020).

A demanda de ETRs foi ampliada com a utilização da televisão colorida em 1960, em que 1000 toneladas de óxidos de ETRs custava US\$ 25 milhões (DUSHYANTHA et al., 2020). A necessidade de ETRs pode aumentar de 7 a 8% ao ano, com o aumento do preço similarmente. O valor do mercado de ETRs em 2014 era de US\$1,5 a 2 trilhões, com a China produzindo 84% da produção mundial de ETRs (DUSHYANTHA et al., 2020). No período de 2010-2013 houve a “Crise de ETRs”, promovida pela redução das exportações da China afetando o mercado mundial (WENG et al., 2015). A redução da exportação pela China foi desencadeada por motivos como a redução da degradação ambiental e a construção de um estoque estratégico de ETRs, uma vez que é o maior produtor e consumidor mundial (DUSHYANTHA et al., 2020). A partir de 2013 a China aumentou a oferta de ETRs (DUSHYANTHA et al., 2020).

2.3 Preocupações ambientais sobre a mineração de elementos terras raras

A mineração é uma atividade importante para a economia de muitos países, mesmo sendo prejudicial ao meio ambiente e a saúde do homem (PAN; LI, 2015). Devido

a liberação de resíduos contendo ETRs, U, Th, diversos metais e as soluções de solubilização (PAN; LI, 2015). Contaminando o ar, a água superficial e subsuperficial, solos, plantas e desencadeando danos à saúde do homem (FINDEIß; SCHAFFER, 2017). Os ETRs podem ser acumulados em ambientes antropogênicos, sendo observados nos vegetais, nos solos e no corpo humano; considerados poluentes emergentes (GWENZI et al., 2018). Mesmo que ocorram em baixos teores, há controvérsias sobre seus efeitos a longo prazo (WENG et al., 2015). Próximo ao depósito de Bayan Obo foram observados 68,9 ng m⁻³ de ETRs em aerossóis <10 µm (WANG et al., 2014). Foram observados 25 metais em cabelo humano em áreas próximas a esta mina (PAN, LI, 2015). Os teores de U foram 0,41 mg kg⁻¹ em residentes de estradas vicinais e 0,12 mg kg⁻¹ na população que residia a 200 km de distância (PAN, LI, 2015). Tang et al. (2020) observaram que a lagoa de rejeitos da mina de Bayan Obo em Baotu consistia numa fonte pontual de poluição de ETRs para o solo e a água subsuperficial. Embora, os ETRs tenham sido observados em baixos teores, há a possibilidade de contaminação ambiental na ausência de medidas de controle.

Os resíduos da exploração de ETRs, contendo U e Th, apresentam riscos ambientais e a saúde humana, sendo necessário o tratamento e disposição adequados (WENG et al., 2015). Os quais, desencadeiam danos à saúde do homem, contaminação crônica, defeitos congênitos, câncer, redução do QI em crianças, doenças hepáticas e pulmonares (FINDEIß; SCHAFFER, 2017; WANG et al., 2014). Na mina de Mountain Pass, as atividades foram suspensas devido aos baixos preços de ETRs e ao vazamento de águas subsuperficiais radioativas (WENG et al., 2015). Mineiros das etapas de britagem no depósito de Bayan Obo apresentavam 1,71 Bq de Th pessoa⁻¹, enquanto os mineiros de outras etapas de operações apresentavam 0,68 Bq de Th pessoa⁻¹. Dessa forma, os mineiros da britagem apresentavam o dobro de chances de morte por câncer de pulmão do que de outras etapas da mina (WENG et al., 2015). Os novos projetos de mineração apresentam problemas por realizarem a mineração em minas com radioatividade, processamento de minerais de alta energia e intensidade química (WENG et al., 2015).

2.4 Ecotoxicidade dos Elementos Terras Raras

A ecotoxicidade de ETRs é influenciada pela exposição, idade do organismo e teor de ETRs, sendo observada a hormese, em que baixos teores de ETRs são estimulantes enquanto altos teores são tóxicos (GWENZI et al., 2018). Foram observados crescimento

de organismos aquáticos e terrestres com a utilização de baixos teores de ETRs. Alguns ETRs são utilizados como suplementos na nutrição animal alternativos ao Cu e Zn (GWENZI et al., 2018). A absorção de ETRs pela planta é facilitada pela fertilização de nitrogênio e potássio, e dificultada pela adubação fosfatada (RAMOS et al., 2016). Os ETRs podem inibir a absorção de nutrientes às plantas, principalmente Ca, interferindo no crescimento radicular, fotossíntese, desenvolvimento da parede celular e floração (GWENZI et al., 2018).

Os ETRs no solo em pequenas quantidades podem promover a diversidade da macrofauna do solo, no entanto, em maiores quantidades a restringe. O La tem efeito tóxico no solo em baixos teores, com toxicidade menor que a do Zn, Cu, Cd e Pb, apresentando toxicidade maior do que a do Cr (JINXIA et al., 2010). Os gêneros *Carabidae* e *Dermaptera* da macrofauna foram sensíveis aos ETRs no solo, sendo utilizados como indicadores de poluição de ETRs no solo, enquanto *Formicidae* e *Stibaropus formosanus* apresentaram alta tolerância a ETRs no solo (JINXIA et al., 2010).

Os ETRs podem ser bioacumulados nos ossos, fígado e pulmões, sendo observados danos cardíacos, hepáticos, hematológicos e renais, com efeitos no trato gastrointestinal, nos ossos, nos sistemas nervoso central, pulmonar e citogenético (RAMOS et al., 2016). No ser humano ocorre a bioacumulação específica de tecido induzida por ETRs e danos aos pulmões, fígado e cérebro (PAGANO et al., 2015). A exposição humana à ETRs varia de iatrogênica, rotas ocupacionais e exposição ambiental. A via iatrogênica consiste no uso de Gd como contraste em ressonância magnética com uma reação grave como a fibrose sistêmica nefrogênica (PAGANO et al., 2015). Foram observadas partículas de Ce e La em amostras pulmonares de pacientes com ossificação pulmonar dendiforme e pneumoconiose com histórico de exposição ocupacional (PAGANO et al., 2015). Exposições ambientais consistem na contaminação de áreas próximas a áreas próximas de atividade de mineração de ETRs e na liberação de CeO na combustão de combustíveis fósseis (PAGANO et al., 2015).

2.5 Mineralogia dos Elementos Terras Raras

Os ETRs são encontrados em mais de 270 minerais primários e secundários (LAVEUF, CORNU, 2009; RAMOS et al., 2016). Os ETRs estão contidos nas classes minerais de fosfatos, silicatos, haletos, carbonatos e óxidos. Os ETRs estão presentes principalmente em fosfatos e carbonatos, enquanto os ETRs em óxidos

(DUSHYANTHA et al., 2020). Os minerais de ETRs são 43% de silicatos, 23% de carbonatos, 14% de óxidos e de fosfatos (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015). São classificados como minérios a bastnasita, parisita-(Ce), sinquisita, fluorocarbonetos de Ba, monazita, xenótimo, churchita, fergusonita e loparita (MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015). Bastnasita e monazita são enriquecidas em ETRLs e xenótimo em ETRPs, constituindo as principais fontes econômicas de minerais de ETRs com cerca de 95% (RAMOS et al., 2016).

O coeficiente de partição mineral / fundido (D) orienta a distribuição de elementos químicos nos minerais, devido aos fatores composição, temperatura, pressão, fugacidade do oxigênio, química do cristal, teor de água no fundido, seleção do coeficiente de partição adequado (RANDIVE et al., 2014). Em rochas ígneas ácidas, o D maior que 1 para clinopiroxênio e anfibólio, todavia, em rochas básicas e ricas em sílica os ETRPs são mais particionados que os ETRLs como exemplo a granada (HENDERSON, 1984). Em minerais essenciais geralmente $D < 1$, diferentemente dos minerais acessórios em que D é elevado promovendo o particionamento dos elementos, como exemplo a allanita é enriquecida em ETRLs, enquanto o zircão é em ETRPs (HENDERSON, 1984).

O coeficiente de partição mineral / fundido D de ETRs em ambientes ricos em sílica são maiores que em ambientes básicos. A anomalia de Eu pode ser formada pela cristalização fracionada ou fusão de plagioclásio, granada, apatita, allanita, magnetita, possivelmente clinopiroxênio e anfibólio (HENDERSON, 1984). A abundância de ETRs em minerais essenciais é variável com 43,2 mg kg⁻¹ de ETRs em microclina; 79,57 mg kg⁻¹ de ETRs em oligoclásio; 48,15 mg kg⁻¹ de ETRs em hornenblenda; 15,75 mg kg⁻¹ de ETRs em augita (AIDE, AIDE, 2012); 27,03 mg kg⁻¹ de ETRs em turmalina; 241,64 mg kg⁻¹ de ETRs em epídoto; 385,25 mg kg⁻¹ de ETRs em granada; 254,68 mg kg⁻¹ de ETRs em muscovita; 4,04 mg kg⁻¹ de ETRs em biotita e 1,80 mg kg⁻¹ de ETRs em plagioclásio (JAIRETH et al., 2014).

A *bastnasita* (tabela 1) é mineral seletivo para ETRLs com número de coordenação 11 carbonático com flúor, ocorre em diversas rochas, apresenta enriquecimento de ETRLs em granitos, pegmatitos de granito em ocorrências hidrotérmicas, rochas alcalinas e carbonatíticas (CLARK, 1984). No pegmatito o mineral bastnasita ocorre associado a allanita, cerita e fluocerita, até como produto de alteração destas últimas. *Sinquisita* é um fluorocarbonato ocorrendo em pegmatitos e carbonatitos, associado a outros minerais do grupo bastnasita, ocorre também variedades enriquecidas em Nd, Y e ETRPs (CLARK, 1984). *Allanita* é um mineral rico em Ce do grupo do

epídoto, com substituição acoplada do Ca^{2+} por ETRs e Al^{3+} por Fe^{2+} (CLARK, 1984). A allanita é mineral acessório em granitos, granodioritos, monzonitos e sienitos, este mineral reflete a composição química de ETRs durante a cristalização.

Os minerais do grupo da *apatita* são abundantes em vários grupos de rochas, os ETRs substituem o Ca no mineral com número de coordenação 7 e 9 (CLARK, 1984). Os minerais de apatita de rochas ígneas máficas, ultramáficas e alcalinas são enriquecidos em ETRLs. Em rochas graníticas e pegmatitos graníticos os minerais de apatita apresentam composição variada, desde enriquecidos em ETRLs aos enriquecidos em ETRPs. A *monazita* apresenta aproximadamente 13% de tório, com o Th substituindo os ETRs, cuja manutenção da carga ocorre com a substituição do Si^{4+} por P^{5+} , são minerais seletivos para ETRLs, com número de coordenação 9 (CLARK, 1984). Ocorre como mineral detrítico em depósitos de sedimentos e areias de praia; em pegmatitos associados a granitos e sienitos, em rochas metamórficas e depósitos de veios; como mineral acessório em granitos, rochas alcalinas e carbonatitos. *Xenótimo* ocorre como mineral acessório em rochas ígneas ácidas e alcalinas; em pegmatitos, rochas metamórficas, veios de depósitos e como mineral detrítico (CLARK, 1984). É encontrado com a monazita, onde o xenótimo concentra os ETRPs e a monazita os ETRLs. O xenótimo apresenta diferentes teores de ETRPs na sua constituição (CLARK, 1984).

Tabela 1 - Minerais primários com elementos terras raras, suas fórmulas e teores.

Mineral	Formula química	Teor aproximado óxidos de ETRs (%)
Allanita	$(\text{Y,Ln,Ca})_2(\text{Al,Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	39
Apatita	$(\text{Ca,Ln})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,H})$	19
Bastnasita	$(\text{Ln,Y})(\text{CO}_3)\text{F}$	75
Eudialita	$\text{Na}_4(\text{Ca,Ln})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH, Cl})_2$	9
Fergusonita	$(\text{Ln,Y})\text{NbO}_4$	53
Gittinsita	$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$	
Limorita	$\text{Y}_2(\text{SiO}_4)(\text{CO}_3)$	68
Kainosita	$\text{Ca}_2(\text{Y,Ln})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$	38
Loparita	$(\text{Ln,Na,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$	30
Monazita	$(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$	65
Mozandrita	$(\text{Na,Ca})_3\text{Ca}_3\text{Ln}(\text{Ti,Nb,Zr})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O,OH,F})_4$	33
Parisita	$\text{Ca}(\text{Ln})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	61
Pirocloro	$(\text{Ca,Na,Ln})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$	
Rinkita (rinkolita)	$(\text{Ca,Ln})_4\text{Na}(\text{Na,Ca})_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O,F})_2$	20
Steenstrupine	$\text{Na}_{14}\text{Ln}_6\text{Mn}_2\text{Fe}_2(\text{Zr,Th})(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2(\text{PO}_4)_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31
Sinquisita	$\text{Ca}(\text{Ln})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	51
Xenótimo	YPO_4	61
Zircão	$(\text{Zr,Ln})\text{SiO}_4$	4

Fonte: DOSTAL et al., 2017.

2.6 Distribuição dos Elementos Terras Raras nas rochas

2.6.1 Elementos Terras Raras nas rochas ígneas básicas e ultrabásicas

Os ETRs são concentrados preferencialmente em rochas ultrabásicas e básicas de formação inicial (RANDIVE et al., 2014). Em rochas básicas a distribuição de ETRs é carbonatitos > quimberlitos e lamprófiros > basaltos alcalinos > toleitos > komatiitos basálticos > komatiitos (tabela 2). A relação ETRLs/ETRPs diminui com a redução do teor de ETRs, a maioria das rochas básicas não contem anomalia de Eu, sendo observadas a anomalia de Ce para alguns carbonatitos (CULLERS, GRAF, 1984a).

Quimberlito é uma rocha ultrabásica com minerais de ilmenita, flogopita, olivina, piropero, serpentina, clorita, carbonato, magnetita e apatita. Apresentam enriquecimento de elementos traço Sc, Th, Ba, Li, Rb, Sr, Y, Ga, Zr, V, Mo, Pb e ETRLs (CULLERS, GRAF, 1984a). Elevados teores de ETRs, elevada relação ETRLs/ETRPs, anomalia de Eu positiva e negativa. Quimberlitos micáceos apresentam anomalia negativa de Eu devido a presença de flogopita ou perovskita e ausência de feldspatos. Nestas rochas os teores de ETRLs são correlacionadas aos teores de P, onde os minerais fosfatados (apatita, monazita ou perovskita) são enriquecidos, minerais de fosfatos carbonatados são fontes de ETRLs (CULLERS, GRAF, 1984a).

Carbonatitos são rochas ígneas ricas em carbonatos, enriquecidos em Nb, Ti, Zr, Ba, Sr, Th, e ETRLs, não apresentam anomalia de Eu e de Ce. Amostras com anomalias negativas de Ce podem ter se formado em condições menos oxidantes (CULLERS, GRAF, 1984a). Os teores de ETRs e a relação ETRLs/ETRPs dos carbonatitos aumentam com a diminuição da idade em alguns complexos. Em alguns carbonatitos de estágio inicial de cristalização os ETRs são concentrados nos minerais de calcita, apatita e pirocloro, enquanto nos carbonatitos de estágio final os ETRs são concentrados em minerais de ETRs (CULLERS, GRAF, 1984a).

Lamproítos são rochas com minerais euédricos, assembleias de olivina, hornblenda, biotita, augita, plagioclásio, sanidina, melilita e minerais secundários variados (CULLERS, GRAF, 1984a). Apresentam altos teores de elementos alcalinos, baixos teores de Si e de microelementos, nestas rochas o aumento do teor de ETRLs é relacionado ao aumento da alcalinidade (CULLERS, GRAF, 1984a).

Komatiitos apresentam baixos teores de ETRs, onde os teores de ETRs e a relação $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRPs}$ aumentam com a diminuição dos teores de MgO, podem não

apresentar anomalia de Eu, devido a intensa alteração dessas amostras (CULLERS, GRAF, 1984a).

Tabela 2 - Teores de elementos terras raras em rochas ígneas.

Tipo de rocha	ETRs (mg kg ⁻¹)	(La/Lu) _N	Eu/Sm
<i>Rochas ígneas básicas</i>			
Quimberlito	115-4613	15,8-216	0,035-0,29
Carbonatito	72-15.515	7,1-1240	0,15-0,50
Lamproíto	261-1033	20,2-55	0,22-0,29
Komatito	10,1-59,1	0,24-4,8	0,25-0,55
Basalto	90-610	3,6-34	0,24-0,40
Basanitos, Sienito nefelino	202-597	13,7-34	0,24-0,33
Shoshonita	69-240	2,7-18,3	0,25-0,34
<i>Rochas ígneas intermediárias e félsicas</i>			
Andesito	25-341	1,00-21,5	0,15-0,51
Anortosita	1,7-148	0,13-58	0,34-5,00
Granito, Quartzo diorito, tonalito, granodiorito	10,5-499	0,34-413	0,041-1,76
Monzogranito e sienogranito	8-1.977	0,54-137	0,0009-1,07

Fonte: CULLERS; GRAF, 1984

2.6.2 Elementos Terras Raras nas rochas ígneas félsicas

As rochas ígneas félsicas apresentam inúmeros caminhos de cristalização e fonte de materiais, concentrando os ETRs em minerais acessórios, dificultando a utilização de modelos petrogenéticos (CULLERS, GRAF, 1984b). As fontes vulcânicas apresentam magmas variados devido a combinações de fusão, cristalização, mistura de magma, assimilação e transporte de voláteis. Em magmas residuais ácidos os teores de ETRs são semelhantes a magmas básicos, após a cristalização de minerais como feldspato, granada ou anfibólio (CULLERS, GRAF, 1984b).

Anortositos apresentam baixos teores de ETRs e muitos contêm anomalias positivas de Eu. Os minerais máficos apresentam altos teores de ETRs, baixas relações $\Sigma\text{ETRLs}/\Sigma\text{ETRP}$ s e menores anomalias de Eu, enquanto os plagioclásios apresentam baixos teores de ETRs, altas relações ETRLs/ETRP s e maiores anomalias de Eu (CULLERS, GRAF, 1984b).

Andesitos são rochas com baixos teores de ETRs, baixas relações ETRLs/ETRP s e a não ocorrência da anomalia de Eu. Para alguns conjuntos de andesitos os teores de ETRs aumentam conforme o aumento dos teores de K para determinado teor de Si, do modo que os teores de ETRs aumentam com a distância da zona de subducção. Para outros grupos de amostras o teor de ETRs aumenta conforme o teor de Si (CULLERS, GRAF, 1984b).

Granitos ricos em feldspatos alcalinos apresentam anomalia negativa e positiva de Eu, com variados teores de ETRs. Rochas sem anomalia de Eu apresentam baixos teores

de ETRs (40-210 mg kg⁻¹). As anomalias de Eu indicam o equilíbrio do magma com o plagioclásio e a remoção progressiva do plagioclásio do magma quando está na forma de um fenocristal (CULLERS, GRAF, 1984b).

2.6.3 Elementos Terras Raras nas rochas metamórficas

Os ETRs em rochas metamórficas são concentrados em minerais acessórios (monazita, xenótimo, zircão, apatita, allanita), mais do que em minerais essenciais de feldspatos, micas, piroxênios e anfibólios (RANDIVE et al., 2014). Os teores de ETRs nas rochas dependem do protólito, no entanto, em condições de metamorfismo os ETRs são móveis a depender das condições locais (RANDIVE et al., 2014).

O metamorfismo promove a redistribuição local de ETRs, com a formação de novos minerais. A redistribuição local de ETRs também ocorre caso as condições de temperatura e pressão sejam diferentes das condições durante a formação do protólito (HENDERSON, 1984). A redistribuição de ETRs em grande escala é esperada quando o fluido metamórfico ou metassomático é gerado ou introduzido. Contudo a composição do fluido é importante, sendo os ETRs móveis em soluções com carbonatos e formam par iônico com CO⁻, Br⁻, I⁻, NO⁻, SO₄²⁻ (HENDERSON, 1984). Foram observados a imobilidade de ETRs em metamorfismo regional de rochas sedimentares e vulcânicas (HENDERSON, 1984). Como exemplo rochas gnáissicas com assembleias mineralógicas contrastantes apresentaram teores de ETRs variando de 34,6 a 535,5 mg kg⁻¹, com os elevados teores de ETRs relacionados com Fe₂O₃ e MgO (FERREIRA et al., 2020).

2.6.4 Elementos Terras Raras nas rochas sedimentares

Os ETRs são mobilizados durante o intemperismo, sendo reciclados no perfil não apresentando longas movimentações. Os minerais de argila retêm a maioria dos ETRs nos sedimentos (RANDIVE et al., 2014). O padrão de ETRs nos sedimentos podem ser afetados pelo tamanho da partícula, mineralogia e fracionamento de metais pesados. A maioria dos ETRs residem na fração silte e argila, sendo acomodados nos minerais de argila (RANDIVE et al., 2014). Durante a diagênese os ETRs são pouco afetados, uma vez que apenas relações muito altas de água e rocha produzem uma mudança significativa (JAIRETH et al., 2014). Rochas sedimentares apresentam teores variados de ETRs sendo enriquecidas em ETRs, como exemplo, 249,7 mg kg⁻¹ de ETRs em arenito, 120,20 mg kg⁻¹ de ETRs em carbonato, 294,16 mg kg⁻¹ de ETRs em fosforito (JAIRETH et al., 2014).

2.7 Geoquímica dos Elementos Terras Raras no solo

Os teores de ETRs nos solos dependem da fonte do material de origem, contribuição atmosférica (chuva, neve, particulados na atmosfera) e processos antropogênicos (mineração, irrigação e fertilização de áreas agrícolas) (LAVEUF; CORNU, 2009). O teor médio de ETRs no solo é 165 mg kg^{-1} , variando de 16 a 700 mg kg^{-1} de ETRs (LAVEUF; CORNU, 2009). O material de origem constitui a principal fonte de ETRs no solo, solos derivados de rochas ígneas ácidas e básicas são enriquecidos em ETRs ($174\text{-}219 \text{ mg kg}^{-1}$) (LAVEUF; CORNU, 2009). A geoquímica de ETRs no solo é decorrente da mineralogia, distribuição de tamanho de partículas, CTC, PCZ, matéria orgânica, pH, potencial redox e força iônica da solução (LAVEUF; CORNU, 2009). Os ETRs no solo são encontrados nos minerais de fluorocarbonatos, fosfatos, silicatos e óxidos (HU et al., 2006). Os minerais secundários de argila são carreadores de ETRs, parcialmente controlando seu estoque no solo (LAVEUF, CORNU, 2009).

O raio iônico de ETRs propicia a substituição de metais alcalino e alcalino terrosos adsorvidos e no espaço entrecamada dos minerais de argila. A adsorção é controlada pela natureza do mineral de argila, força iônica da solução e pH. A estrutura cristalina do mineral controla a capacidade de deslocar metais alcalino e alcalino terrosos. O pH e a força iônica controlam a adsorção e a quantidade de ETRs adsorvidos nos minerais de argila (LAVEUF, CORNU, 2009). A adsorção de ETRs em minerais de argila aumenta com o aumento do pH. Em pH ácido e baixa força iônica os ETRs são adsorvidos em complexos de esfera externa nas superfícies basais, enquanto em pH alcalino os ETRs são adsorvidos em complexos de esfera interna nos sítios anfotéricos nas bordas das partículas (LAVEUF; CORNU, 2009). A adsorção de La, Y, Pr e Gd dependem do pH e da CTC, com a disponibilidade aumentando conforme a redução do pH e do potencial redox (RAMOS et al., 2016). Os ETRLs são associados a fração argila, enquanto os ETRPs são associados a areia sendo retidos em minerais de difícil intemperismo como zircão (RAMOS et al., 2016). Os minerais de argila apresentam diferentes teores de ETRs; esmectita e clorita são enriquecidos em ETRPs, enquanto a illita e vermiculita são enriquecidas em ETRLs (LAVEUF; CORNU, 2009).

Nos óxidos de Fe e Mn, os ETRs não substituem Fe e Mn na rede mineral. Os ETRs são frequentemente adsorvidos influenciados pelo PCZ do mineral. Os óxidos de Mn apresentam maior adsorção com cinética mais rápida do que nos óxidos de Fe (LAVEUF; CORNU, 2009). Consequentemente os ETRs são mais abundantes nos óxidos amorfos do que nos minerais cristalinos (LAVEUF; CORNU, 2009). Chang et al. (2016)

observaram que 27% dos ETRs no solo estava ligado aos minerais amorfos e cristalinos enquanto 8% estava adsorvido. Além de correlações significativas entre os teores de ETRs, Fe, Al e Mn no solo, evidenciando que os ETRs eram controlados principalmente por oxihidróxidos de Fe, Al e Mn.

A matéria orgânica do solo por ser carregada negativamente pode fixar os ETRs como quelatos ou sulfetos orgânicos (HU et al., 2006) reduzindo sua mobilidade e transporte (TYLER et al., 2004). A estabilidade das ligações de ETRs, Tb, Yb e Gd com substâncias húmicas pode ser alta em ambientes alcalinos (POURRET et al., 2007; TYLER et al., 2004). As ligações de ETRs com ácido húmico são acentuadas com o aumento do pH (POURRET et al., 2007). Ocorrendo a contração lantanídica por vários ligantes orgânicos, sendo uma característica da complexação de ETRs por ligantes orgânicos (POURRET et al., 2007).

2.8 Relação entre dos Elementos Terras Raras e radionuclídeos

A radioatividade natural consiste na radiação cósmica e na radiação do decaimento de radionuclídeos naturais (TZORTZIS et al., 2003). Os radionuclídeos naturais compreendem os radionuclídeos primordiais, os produtos de decaimento e os radionuclídeos produzidos pela interação cósmica. Os radionuclídeos primordiais apresentam meia-vida semelhante a idade do planeta, apresentando as cadeias ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K (TZORTZIS et al., 2003). A radioatividade natural varia conforme a geologia da área, em que rochas graníticas são enriquecidas em U (5 mg kg^{-1}) e Th (15 mg kg^{-1}) (TZORTZIS; TSERTOS, 2004). Nos solos estes teores são derivados da mineralogia do material de origem e a pedogênese.

Os ETRs apresentam valência e raio iônico semelhante a actínídeos trivalentes, ocorrendo juntos no ambiente. São formados radionuclídeos de ETRs a partir da fissão de combustíveis de urânio e plutônio (MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2015). O urânio de ocorrência natural é composto principalmente pelo isótopo ^{238}U cuja meia vida é de 4,5 bilhões de anos, apresentando muitas preocupações com os produtos gerados a partir de sua fissão (DESBARATS et al., 2016). Ao ser ingerido a maior parte é eliminada pelo corpo, provoca danos a células do sangue e rins, no Canadá o máximo aceitável de U na água é $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ (DESBARATS et al., 2016). O tório de ocorrência natural é composto pelo isótopo ^{232}Th com meia vida de 14 bilhões de anos (DESBARATS et al., 2016). O Th é insolúvel nas águas naturais, ao ser ingerido é rapidamente excretado, no entanto, o

restante é acumulado nos ossos podendo causar câncer de ossos, não há legislação de teores aceitáveis na água (DESBARATS et al., 2016).

Os teores de U e Th na crosta terrestre são 0,9-1,7 e 3,6-9,6 mg kg⁻¹, nos solos europeus 0,8-11,0 e 0,21-53,2 mg kg⁻¹, respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2011). Urânio e Th podem substituir os ETRs na estrutura mineral, e estão associadas nos minerais apatita, esfênio, monazita, allanita, xenótimo (KABATA-PENDIAS, 2011). Os teores de U e Th nas rochas ígneas máficas são 0,3-3,0 e 1-14 mg kg⁻¹, nas rochas ígneas félsicas 2,5-6 e 10-23 mg kg⁻¹, 0,5-4 e 2-12 mg kg⁻¹ nas rochas sedimentares, respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2011).

A distribuição de U e Th na crosta é determinada pelo potencial redox e pH, sendo móveis durante o intemperismo, precipitados formando compostos orgânicos e inorgânicos como óxidos, carbonatos, fosfatos, vanadatos e arsenatos (KABATA-PENDIAS, 2011). Urânio e ETRs são mobilizados em fluidos hidrotermais nos minerais de epidoto, esfênio, calcita e gesso, enquanto o Th é pouco móvel (KAMINENI, 1986). Urânio, Th e ETRs são absorvidos nos minerais de argila caulinita, clorita e goethita, precipitados em minerais de bastnasita, uraninita e torogumita a baixas temperaturas (KAMINENI, 1986). Sendo possível observar correlações de ETRS e U com óxidos de Fe e Al, a partir de minerais de argila e goethita neoformados (GNANDI; TOBSCHALL, 2003). Os quais aumentam os teores com o decréscimo do tamanho da partícula (GNANDI; TOBSCHALL, 2003).

A região semiárida do estado de Pernambuco apresenta áreas anômalas de elementos radioativos. Em que a atividade de ²³⁸U e ²²⁶Ra são dez vezes maiores que a média em solos (SANTOS JÚNIOR et al., 2006). Esta área também apresenta teores anômalos de ETRs sendo encontrados 1430 mg kg⁻¹ em rochas graníticas e 4806 mg kg⁻¹ em anfíbolitos (DAMASCENA et al., 2015).

2.9 Influência das rochas ultramáficas na pedogênese e geoquímica dos solos

Afloramentos de rochas ultramáficas são compostos principalmente por minerais ferromagnesianos como a olivina, augita e hiperstênio. Estas rochas ocorrem em menos de 1% da superfície global em todas as zonas climáticas, sendo abundantes em cinturões de ofiolitos ao longo das margens tectônicas (GARNIER et al., 2009). As rochas ultramáficas são compostas por mais de 90% de minerais máficos, olivina e piroxênio, as rochas ultramáficas mais comuns observadas em afloramentos são dunito, harzburgito, lherzolito e piroxenito (ECHEVARRIA, 2018). As rochas ultramáficas apresentam

elevado teor de Mg (18 - 24%), Fe (6 - 9%), baixo teor de Ca (1 - 4%) e Al (1 - 2%) (ECHEVARRIA, 2018).

Em decorrência da ampla distribuição dessas rochas seus solos divergem quanto a intensidade do intemperismo, os fatores e processos de formação do solo (GARNIER et al., 2009). Solos derivados de rochas ultramáficas apresentam grande importância ambiental resultante da sua geoquímica com elevados teores de metais pesados e baixos teores de cátions trocáveis. Os solos derivados destas rochas apresentam baixos teores de P e K, baixas razões Ca/Mg, deficiências de nutrientes minerais e elevados teores de ferro, níquel, cromo, manganês e cobalto (ECHEVARRIA, 2021). A intensidade da drenagem influencia a formação de minerais secundários com a formação e acúmulo de esmectita rica em Fe ou Mg em solos mal - drenados, vermiculita de carga alta em solos bem drenados. Em climas temperados o Mg é parcialmente lixiviado com a formação de argilominerais vermiculita e esmectita, enquanto nas regiões tropicais o Mg e o Si são quase totalmente lixiviados, promovendo o acúmulo de óxidos de Fe livres (ECHEVARRIA, 2018).

No estado de Pernambuco ocorre a suíte intrusiva ultramáfica no município de Buenos Aires, com harzbugitos e anfibólitos com estruturas cumuláticas preservadas, com intercalações de ortopiroxênitos (SANTOS, 2018). Composta por fenocristais de olivina, cúpulos de ortopiroxênio e intercumulos de clinopiroxênio, plagioclásio e anfibólio (MOTA-E-SILVA, 2014). Este depósito armazena 34 Mt com 0,25% de Ni, 0,27% de Cu, 0,40 mg kg⁻¹ de Pd e 0,16 mg kg⁻¹ de Pt (MOTA-E-SILVA et al, 2015). As rochas ultramáficas foram afetadas por metamorfismo de alto grau, metamorfismo de baixo grau associado a hidrotermalismo. Em que os ETRs foram imobilizados durante o processo, verificado pela correlação dos teores de Ce e Zr imóvel, os teores de ETRs nestas rochas variaram de 7,63 a 79 mg kg⁻¹ (MOTA-E-SILVA, 2014). O magma parental apresenta relação Tb/Yb do manto primitivo 1,4; indicando a fusão parcial de uma fonte do manto com profundidade menor que 90km dentro da zona de peridotito portador de espinélio (MOTA-E-SILVA, 2014).

Rochas ultramáficas são depletadas em ETRs, não fazendo parte da estrutura mineral destas rochas, observados com baixos teores (LESNOV, 2010). No entanto, solos derivados destas rochas apresentam teores de ETRs (10,57–15,68 mg kg⁻¹ de ETRs) várias vezes maior que as rochas de origem, com fortes correlações entre teor de argila, matéria orgânica, abundância de Ni e Cr (MAZHARI, ATTAR, 2015). Como exemplo, em uma sequência de rochas metaultramáfica e metamáfica, com predomínio de

serpentinita foi observado 2,78 mg kg⁻¹ de ETRs na rocha, 57,86 mg kg⁻¹ de ETRs no horizonte B, sendo observado ganho exponencial de ETRs da rocha fresca ao solo (FERNANDES et al., 2018).

2.10 Elementos Terras Raras em solos do Brasil

A distribuição de ETRs em solos do Brasil é semelhante à Crosta Continental, influenciado pelo material de origem, enquanto o fracionamento é influenciado pela pedogênese (De SÁ PAYE et al., 2009). Solos derivados de rochas alcalinas apresentam os maiores teores de ETRs (De SÁ PAYE et al., 2009). No entanto, em solos derivados do mesmo material de origem os teores de ETRs são diferentes. Em Argissolos no bioma Cerrado, derivados de rochas gnáissicas foram observados teores de ETRs variando de 34,8 - 468,2 mg kg⁻¹ nos solos e 30,6 - 535,5 mg kg⁻¹ nas rochas (FERREIRA et al., 2020). A distribuição de ETRs nos perfis de solo foram relacionados aos minerais e horizontes, o gnaíse melanocrático e o seu perfil de solo derivado apresentaram os maiores teores de ETRs (468,2 mg kg⁻¹ e 535,5 mg kg⁻¹ respectivamente) (FERREIRA et al., 2020). Em solos da Amazônia Brasileira os teores de ETRs são muito variados decorrentes das interações geológicas, deposição de sedimentos e contribuição antrópica (Da SILVA FERREIRA et al., 2021). Sendo observado ETRs na Bacia do Rio Solimões (76,61-82,93 mg kg⁻¹) e na Bacia do Rio Negro (30,86-35,33 mg kg⁻¹) (Da SILVA FERREIRA et al., 2021). Os teores elevados de ETRs na Bacia do Rio Solimões é devido a sedimentação aluvial e fluvial andina nesses solos.

Na região Nordeste do Brasil os estudos com ETRs estão sendo ampliados (SANTOS et al., 2018) com o estabelecimento de valores de referência de qualidade do solo para vários estados. Silva et al. (2017) observaram que solos derivados de granito no clima semiárido são enriquecidos em ETRs. No estado do Rio Grande do Norte a distribuição de ETRs variou conforme o material de origem, apresentando pouca influência do clima semiárido, com o enriquecimento em solos derivados de rochas ígneas (SILVA et al., 2018). No estado de Pernambuco a distribuição de ETRs no solo é influenciada pelo material de origem, com solos enriquecidos derivados de basalto, biotita gnaíse e sedimentos argilosos (SILVA et al., 2016). Em que, os teores de ETRs no solo são correlacionados com a matéria orgânica do solo e os teores de ferro (SILVA et al., 2016). Na região Agreste do estado ocorre uma área anômala de ETRs variando de 538,6 - 1290 mg kg⁻¹ em rochas, com solos derivados enriquecidos (DAMASCENA et al., 2015). Os ETRs têm sido utilizados para estudos de processos sedimentares em solos de

manguezal. Foram observados em solos e sedimentos no manguezal da Baía de Todos os Santos 220 mg kg⁻¹ de ETRs relacionados significativamente aos oxihidróxidos de Fe e Al (FREITAS; PEDREIRA; HATJE, 2021).

Referências bibliográficas

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. **International Scholarly Research Notices**, v. 2012, p.1-11, 2012.

<http://doi.org/10.5402/2012/783876>

BATAPOLA, N. M.; DUSHYANTHA, N. P.; PREMASIRI, H. M. R.; ABEYSINGHE, A. M. K. B.; ROHITHA, L. P. S.; RATNAYAKE, N. P.; DISSANAYAKE, D. M. D. O. K.; ILANKOON, I. M. S. K.; DHARMARATNE, P. G. R. A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 200, p. 104475, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2020.104475>

CHANG, C.; LI, F.; LIU, C.; GAO, J.; TONG, H.; CHEN, M. Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils **Acta Geochimica**, v. 35, n. 4, p. 329-339, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s11631-016-0119-1>

CLARK, A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. A. U. L. **Developments in geochemistry**. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 33-61.

CULLERS, R. L.; GRAF, J. L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. In: HENDERSON, P. A. U. L. **Developments in geochemistry**. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 237-274. B

Developments in geochemistry. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 237-274. B

CULLERS, R. L.; GRAF, J. L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks—ore petrogenesis. In: HENDERSON, P. A. U. L. **Developments in geochemistry**. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 275-316. B

Developments in geochemistry. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 275-316. B

DA SILVA FERREIRA, M.; FONTES, M. P. F.; BELLATO, C. R.; NETO, J. D. O. M.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, v. 277, p. 116743, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743>

DAMASCENA, K. F. R.; DOS SANTOS AMARAL, R.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; GENEZINI, F. A.; DA SILVA, A. A.; MENEZES, R. S. C. Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.304, n.3, p.1053-1058, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10967-015-3934-7>

DE SÁ PAYE, H.; DE MELLO, J. W.; DE MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARNON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in

Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>

DESBARATS, A. J.; PERCIVAL, J. B.; VENANCE, K. E. Trace element mobility in mine waters from granitic pegmatite U–Th–REE deposits, Bancroft area, Ontario. **Applied Geochemistry**, v. 67, p. 153-167, 2016.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.010>

DOSTAL, J. Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. **Resources**, v. 6, n. 3, p. 34, 2017. <https://doi.org/10.3390/resources6030034>

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I. M. S. K.; ROHITHA, S.; PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B.; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v. 122, p. 103521, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. In: **Agromining: farming for metals**. Springer, Cham, 2021. p. 215-238.

FERNANDES, V. M. T.; EVANGELISTA, H. J.; QUEIROGA, G. N. Pedogeochemistry of ultramafic soils from the Córrego dos Boiadeiros Body, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **REM-International Engineering Journal**, v. 71, p. 571-578, 2018. <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672017710180>

FERREIRA, E. P.; GUERRA, A. R.; AZEVEDO, A. C. D. Rare earth elements in gneiss regoliths in southern Minas Gerais, Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-992X-2019-0190>

FINDEIß, M.; SCHÄFFER, A. Fate and environmental impact of thorium residues during rare earth processing. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 179-189, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0083-3>

FREITAS, T. O. P.; PEDREIRA, R. M. A.; HATJE, V. Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. **Chemosphere**, v. 264, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431>

GARNIER, J.; QUANTIN, C.; GUIMARÃES, E.; GARG, V. K.; MARTINS, E. S.; BECQUER, T. Understanding the genesis of ultramafic soils and catena dynamics in Niquelândia, Brazil. **Geoderma**, v. 151, n. 3/4, p. 204-214, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.04.020>

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H. J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé–Kpogamé, Togo. **Journal of African Earth Sciences**, v. 37, p. 1-10, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2003.08.002>

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of

high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, 636, 299-313, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

HENDERSON, P. A. U. L. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. A. U. L. **Developments in geochemistry**. Amsterdã: Elsevier, 1984. v.2, p. 1-32.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 37, n. 9-10, p. 1381-1420, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/00103620600628680>

HUMPHRIS, S. E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: HENDERSON, P. A. U. L. **Developments in Geochemistry**. Amsterdã: Elsevier, 1984. v2. p. 317-342.

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

JINXIA, L.; MEI, H.; XIUQIN, Y. I. N.; JILIANG, L. I. U. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community. **Journal of Rare Earths**, v. 28, p. 957-964, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60233-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60233-7)

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca ratón: CRC press, 2011.4ed. p. 548.

KAMINENI, D. C. Distribution of uranium, thorium and rare-earth elements in the Eye-Dashwa Lakes pluton—A study of some analogue elements. **Chemical geology**, v. 55, p. 361-373, 1986. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90036-7](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90036-7)

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

LESNOV, F. P. **Rare earth elements in ultramafic and mafic rocks and their minerals**. Boca Ratón: CRC, 2010. P. 608.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>

MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. S. Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran. **Geoderma regional**, v. 5, p. 25-33, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.03.001>

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 45, n. 5, p. 429-471, 2015. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>

MOTA E SILVA, J. O depósito sulfetado Ni-Cu-(pge) de Limoeiro: metalogênese, magmatismo máfico e metamorfismo no leste da Província Borborema. 2014. 304 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MOTA-E-SILVA, J.; PRICHARD, H. M.; FERREIRA FILHO, C. F.; FISHER, P. C.; MCDONALD, I. Platinum-group minerals in the Limoeiro Ni–Cu–(PGE) sulfide deposit, Brazil: the effect of magmatic and upper amphibolite to granulite metamorphic processes on PGM formation. **Mineralium Deposita**, v. 50, p. 1007-1029, 2015. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0585-0>

PAGANO, G.; GUIDA, M.; TOMMASI, F.; ORAL, R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements—Knowledge gaps and research prospects. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 115, p. 40-48, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>

PAN, Y.; LI, H. Trace elements in scalp hair from potentially exposed individuals in the vicinity of the Bayan Obo mine in Baotou, China. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 40, p. 678-685, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.08.027>

PIPER, D. Z.; BAU, M. Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2013, 2013. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009>

POURRET, O.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A. Rare earth elements complexation with humic acid. **Chemical Geology**, v. 243, n. 1-2, p. 128-141, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.05.018>

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28-50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

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, p. 29-37, 2014.

SANTOS, C. A.; FERNANDES, P. R.; PEREIRA, C. S.; BRITO, M. F. **Projeto Rio Capibaribe - Mapa Geológico-Geofísico da Área do Lineamento que controla a Mineralização de Ni-PGE de Limoeiro (PE), Estado de Pernambuco**. Mapa Geológico-Geofísico. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2018.1.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S., SILVA, C. M., MENEZES, R. S. C., & BEZERRA, J. D. Radium-228 as an indicator of thorium-232 presence in a soil in Pernambuco, Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 82, p. 650-652, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9633-8>

SANTOS JÚNIOR, J.; CARDOSO, J. J. R. F.; SILVA, C. M.; SILVEIRA, S. V.; AMARAL, R. S. Determination of radionuclides in the environment using gamma-spectrometry. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v.269, p.451-455, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10967-006-0417-x>

SANTOS, J. C. B.; LE PERA, E.; OLIVEIRA, C. S. ; SOUZA JÚNIOR, V. S.; PEDRON, F. A.; CORRÊA, M. M.; AZEVEDO, A. C. Impact of weathering on REE distribution in soil-saprolite profiles developed on orthogneisses in Borborema Province, NE Brazil. **GEODERMA**, v. 347, p. 103-117, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.03.040>

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; SILVA, Y. J. A. B. D.; SILVA, Y. J. A. B. D. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different geological and climate patterns of the Brazilian northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20170342>

SILVA, Y. J. A. B. D.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; SILVA, Y. J. A. B. D.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016.

<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20150413>

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

<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>

TANG, S.; ZHENG, C.; CHEN, M.; DU, W.; XU, X. Geobiochemistry characteristics of rare earth elements in soil and ground water: a case study in Baotou,

China. **Scientific reports**, v. 10, p. 1-12, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68661-4>

TURRA, C. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food—a review. **International journal of environmental health research**, v. 28, p. 23-42, 2018.

<https://doi.org/10.1080/09603123.2017.1415307>

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems-A review. **Plant and soil**, v. 267, p. 191-206, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H. Determination of thorium, uranium and potassium elemental concentrations in surface soils in Cyprus. **Journal of Environmental radioactivity**, v. 77, n. 3, p. 325-338, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.03.014>

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES, S.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic geological rocks. **Radiation Measurements**, v. 37, p. 221-229, 2003.

[https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(03\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(03)00028-3)

United States Geological Survey (USGS), 2018. Mineral Commodity Summaries 2018. Gov. Print. Off. Washington, DC.

WANG, L.; LIANG, T.; ZHANG, Q.; LI, K. Rare earth element components in atmospheric particulates in the Bayan Obo mine region. **Environmental research**, v. 131, p. 64-70, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2014.02.006>

WENG, Z.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. **Economic Geology**, v. 110, p. 1925-1952, 2015. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.8.1925>

3 GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM PERFIS DE NEOSSOLOS REGOLÍTICOS DO AGRESTE DE PERNAMBUCO

Resumo

Os elementos terras raras no solo apresentam fontes antropogênica e natural, derivadas da geologia. As características químicas destes elementos são similares a urânio e tório, sendo encontrados juntos em minerais e rochas. Na região Agreste de Pernambuco, a bacia leiteira do estado, ocorre uma área enriquecida em radionuclídeos naturais. Este trabalho apresentou a seguinte hipótese: em solos derivados de rochas metagraníticas, a distribuição e mobilidade de ETRs, U e Th nos perfis de solo apresentarão distribuição e assinatura geoquímicas semelhantes. Neste contexto, os objetivos desse estudo foram: determinar a assinatura de ETRs em quatro perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas metagraníticas; e compreender como a pedogênese afeta a perda ou fracionamento dos ETRs nos solos resultantes. Foram abertos e coletados amostras quatro perfis de solo e rochas de afloramentos próximos, selecionados em função da radioatividade natural com teores de Th superiores a 20 mg kg^{-1} e teores de ETRs elevados. Foram realizadas as análises: (i) análise petrográfica e composição química total da rocha; ii) análises morfológicas, químicas e físicas do solo; iii) análise dos teores totais dos ETRs, U e Th; iv) análise mineralógica da fração argila do solo. Foram realizadas análise estatística descritiva e correlações de Pearson entre os teores de ETRs, U, Th, os atributos físicos e químicos do solo. As rochas analisadas foram 4 metagranitos de diferentes texturas, com minerais de microclina, plagioclásio, quartzo e biotita, minerais acessórios de muscovita, epidoto, apatita e sericita. Os perfis de solos apresentaram grande similaridade nas características morfológicas derivadas do material de origem. A classe textural dos perfis são areia, areia franca e franco arenosa, com muitos poros pequenos e a presença de raízes nos horizontes superficiais. O pH do solo em água variou de 4,65 a 7,02. O carbono orgânico total apresentou baixos teores variando de 0,67 - $1,06 \text{ mg kg}^{-1}$. A capacidade de troca de cátions dos perfis variou de $1,85 - 9,72 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Os minerais da fração argila foram caulinita, mica, feldspato e quartzo. O Ce foi o ETRs mais abundante ($72,78 - 702,68 \text{ mg kg}^{-1}$), os elementos La, Ce, Pr e Nd apresentaram 86-95% dos ETRs nos perfis de solo e rocha. Os teores de U variaram de 1,45 a $8,08 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto os teores de Th 25,20 a $194,58 \text{ mg kg}^{-1}$. Os ETRs se correlacionaram com os teores de Th e o carbono orgânico. Os teores de ETRs são 12 vezes maiores que os teores observados em solos do Brasil variando de 213,95-1340,95 mg kg^{-1} . O metagranito 2 apresentou $458,88 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum \text{ETRs}$ e $912,52 \text{ mg kg}^{-1}$ no P2, decorrentes do mineral epidoto que é enriquecido em $\sum \text{ETRs}$. As relações $\sum \text{ETRLs} / \sum \text{ETRPs}$, $\text{La}_N / \text{Yb}_N$, $\text{Gd}_N / \text{Yb}_N$, $\text{La}_N / \text{Sm}_N$, δEu e δCe são semelhantes entre os materiais de origem e os perfis derivados confirmando a assinatura geoquímica das rochas metagraníticas. Estas relações elevadas indicam o enriquecimento de ETRLs, associado à baixa taxa de intemperismo em solos do clima semiárido e à mineralogia caulinitica desses solos. A área em estudo foi enriquecida em ETRs, urânio e tório, a qual deve ser monitorada quanto a mobilidade e fracionamento de ETRs, U e Th nos solos.

Palavras-chave: Intemperismo. Lantanídeos. Granito. Mineralogia do solo. Radionuclídeos naturais.

3 GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS, URANIUM AND THORIUM IN PROFILES OF REGOSSOL FROM AGRESTE IN PERNAMBUCO

Abstract

Rare earth elements in the soil have anthropogenic and natural sources, derived from geology. The chemical characteristics of these elements are similar to uranium and thorium, being found together in minerals and rocks. In the Agreste region of Pernambuco, the state's dairy basin, there is an area enriched in natural radionuclides. This work presented the following hypothesis: in soils derived from metagranitic rocks, the distribution and mobility of REEs, U and Th in the soil profiles will present similar distribution and geochemical signature. In this context, the objectives of this study were: to determine the signature of REEs in four soil profiles developed from metagranitic rocks; and understand how pedogenesis affects the loss or fractionation of REEs in the resulting soils. Samples were opened and collected from four soil and rock profiles from nearby outcrops, selected on the basis of natural radioactivity with Th levels greater than 20 mg kg^{-1} and high REE levels. Analyzes were carried out: (i) petrographic analysis and total chemical composition of the rock; ii) morphological, chemical and physical analysis of the soil; iii) analysis of the total contents of REEs, U and Th; iv) mineralogical analysis of the clay fraction of the soil. Descriptive statistical analysis and Pearson's correlations were performed between REEs, U, Th, physical and chemical soil attributes. The analyzed rocks were 4 metagranites of different textures, with microcline minerals, plagioclase, quartz and biotite, accessory minerals of muscovite, epidote, apatite and sericite. The soil profiles showed great similarity in the morphological characteristics derived from the source material. The textural class of the profiles are sand, loam sand and sandy loam, with many small pores and the presence of roots in the surface horizons. Soil pH in water ranged from 4.65 to 7.02. Total organic carbon showed low levels ranging from $0.67 - 1.06 \text{ mg kg}^{-1}$. The cation exchange capacity of the profiles ranged from $1.85 - 9.72 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. The clay fraction minerals were kaolinite, mica, feldspar and quartz. Ce was the most abundant REEs ($72.78 - 702.68 \text{ mg kg}^{-1}$), the elements La, Ce, Pr and Nd represented 86-95% of the REEs in the soil and rock profiles. U contents ranged from 1.45 to 8.08 mg kg^{-1} , while Th contents ranged from 25.20 to $194.58 \text{ mg kg}^{-1}$. REEs correlated with Th contents and organic carbon. REE contents are 12 times higher than the contents observed in Brazilian soils, ranging from 213.95 to $1340.95 \text{ mg kg}^{-1}$. Metagranite 2 presented $458.88 \text{ mg kg}^{-1}$ of $\sum\text{ETRs}$ and $912.52 \text{ mg kg}^{-1}$ in P2, resulting from the mineral epidote, which is enriched in $\sum\text{ETRs}$. The $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRPs}$, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Sm_N , δEu and δCe relationships are similar between source materials and derived profiles confirming the geochemical signature of metagranitic rocks. These high ratios indicate the enrichment of LREEs, associated with the low rate of weathering in soils of semi-arid climate and the kaolinite mineralogy of these soils. The area under study was enriched in REEs, uranium and thorium, which must be monitored regarding the mobility and fractionation of REEs, U and Th in the soils.

Keywords: Weathering. Lanthanides. Granite. Soil mineralogy. Natural radionuclides.

3.1 Introdução

Os ETRs são encontrados em 270 minerais primários e secundários, sendo 95% encontrados nos minerais bastnasita, monazita e xenótimo (RAMOS et al., 2016). Os teores de ETRs no solo variam de 16 a 700 mg kg⁻¹ com média de 165 mg kg⁻¹ (LAVEUF; CORNU, 2009). A distribuição de ETRs em solos do Brasil é semelhante à Crosta Continental, influenciado pelo material de origem (De SÁ PAYE et al., 2016). No entanto, em solos derivados do mesmo material de origem os teores de ETRs podem divergir devido a características locais de pedogênese. Os ETRs são utilizados como traçadores de processos pedogenéticos, em perfis de solo (LAVEUF; CORNU, 2009). O fracionamento e a mobilização de ETRs em perfis de solo derivam da dissolução de minerais primários, atividade dos colóides, minerais secundários e atividade biológica (YUSOFF; NGWENYA; PARSONS, 2013). Durante a pedogênese a assinatura de ETRs é afetada por estes processos, que promovem fracionamentos e anomalias de ETRs no perfil de solo. Logo, os teores de ETRs normalizados e o padrão de fracionamento são ferramentas para a observação da pedogênese (YUSOFF et al., 2013).

Os ETRs são encontrados no ambiente com elementos radioativos, urânio e tório, sendo também utilizados como indicadores de depósitos de ETRs (FINDEIß; SCHÄFFER, 2017). Os ETRs apresentam raio iônico semelhante aos elementos Na⁺, Ca²⁺, U⁴⁺ e Th⁴⁺, sendo encontrados associados em minerais (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). Urânio e tório podem substituir os ETRs na estrutura mineral, estando associados nos minerais de apatita, esfênio, monazita, allanita e xenótimo (KABATA-PENDIAS, 2011). Na região Agreste de Pernambuco, responsável por 73% da produção de leite do estado (SEBRAE, 2010), ocorre área anômala de radionuclídeos naturais (SANTOS JÚNIOR et al., 2009). Os radionuclídeos naturais ocorrem em associação com ETRs, sendo esta área enriquecida em ETRs, com 373,02 mg kg⁻¹ de ETRs nos solos e 538,6 mg kg⁻¹ de ETRs nas rochas (DAMASCENA et al., 2015).

Este trabalho apresentou a seguinte hipótese: em solos derivados de rochas metagraníticas a distribuição e mobilidade de ETRs, U e Th nos perfis de solo apresentará distribuição e assinatura geoquímicas semelhantes. Neste contexto os objetivos desse estudo foram: determinar a assinatura de ETRs em quatro perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas metagraníticas; e compreender como a pedogênese afeta a perda ou fracionamento dos ETRs nos solos resultantes.

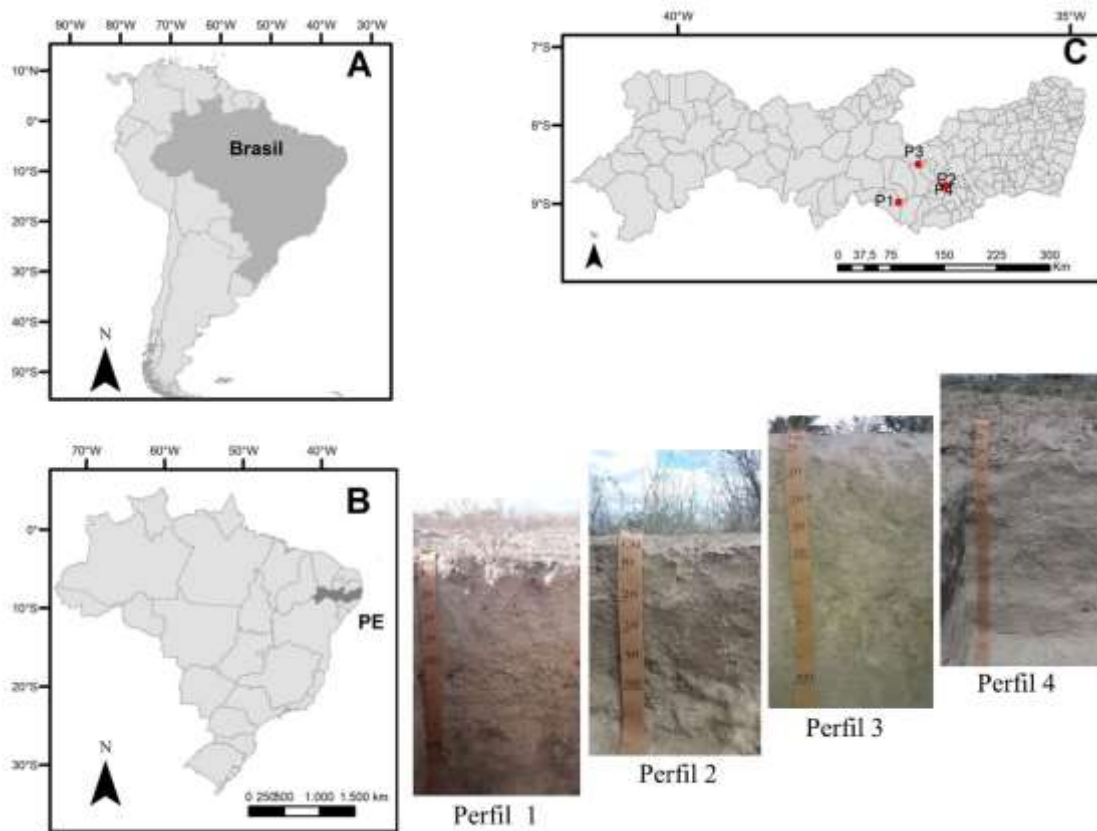
3.2 Material e métodos

3.2.1 Caracterização da área de estudo

A área de estudo se localiza no Planalto da Borborema, com predomínio de rochas cristalinas ácidas, com a formação de solos de profundidade variável principalmente Planossolos, Neossolos Regolíticos, Neossolos Litólicos e Argissolos (ARAÚJO FILHO et al., 2017). O clima BShs, com 685 mm de precipitação pluvial média, com temperaturas máxima de 33°C e mínima de 19,5°C (APAC, 2014). A vegetação compreende a caatinga hiperxerófila e caatinga hipoxerófila (ARAÚJO FILHO et al., 2017). Com o principal uso do solo a agricultura familiar de subsistência (DA SILVA; RANGEL; MACIEL, 2017).

Os pontos selecionados para a abertura dos perfis foram definidos com a utilização dos mapas geofísicos de U e Th (CPRM, 2015), baseados na distribuição de ETRs e teores de Th superiores a 20 mg kg⁻¹ e elevados teores de ETRs (DAMASCENA et al., 2015). As descrições dos perfis e a coleta das amostras foram realizadas conforme o sistema brasileiro de classificação de solos (SANTOS et al., 2018); Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (8°58'52,9"S / 37°11'13,0"W 409 m de altitude, terço superior de suave encosta); Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (8°45'57,6"S / 36°35'34,1"W, 566 m de altitude, terço superior de suave encosta); Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (8°29'53,7"S / 36°56'05,5"W, 628 m de altitude, terço médio de suave encosta); Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (8°46'54,5"S / 36°36'47,4"W 860 m de altitude, terço superior de suave encosta). Foram coletadas amostras deformadas e indeformadas de todos os horizontes para as análises de caracterização física e química, enquanto para as análises de caracterização mineralógica foram utilizadas amostras dos horizontes superficiais (Ap) e intermediários (C2). Para a caracterização petrográfica foram coletadas amostras de rocha, em afloramentos próximos aos perfis de solo (± 10 m de distância), com baixos sinais de intemperismo.

Figura 1 - Perfis de solo amostrados na área da anomalia radiométrica no estado de Pernambuco semiárido do Brasil



Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico; Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico; Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico; Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico.

3.2.2 Análise das rochas

A identificação dos minerais nas rochas foi realizada em finas seções (MURPHY, 1986), utilizando o microscópio (Olympus BX 51, câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3 (8B21549), modelo Infinity 1; software Image-Pro Express).

3.2.3 Caracterização química e física do solo

As amostras de solo foram passadas em peneira de $\varnothing < 2$ mm, caracterizadas química e fisicamente conforme EMBRAPA (2017). O pH foi medido em água (1:2,5); o carbono orgânico foi determinado pelo método de Walkley –Black modificado. Alumínio, Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram extraídos com cloreto de potássio a 1 mol L^{-1} e dosados por titulação. O H^+ e Al foi extraído com solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dosado por titulação. O K^+ e Na^+ trocáveis foram extraídos com Mehlich-1 e dosados

por fotometria. A soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e Al^{3+} foi utilizada para obter a capacidade de troca catiônica (CTC). O P disponível foi extraído com Mehlich⁻¹ e dosado por colorimetria. A granulometria foi realizada pelo método do hidrômetro (GEE; OR 2002). A densidade do solo foi obtida a partir do método do torrão parafinado, e a densidade de partículas com o método do picnômetro (EMBRAPA, 2017).

3.2.4 Análise da mineralogia da argila

A análise de difração de raios-X (DRX) foi realizada na fração argila (<2 μm) dos horizontes superficial (Ap) e subsuperficial (C2) dos perfis de solo. Utilizando o difratômetro Shimadzu 6000 equipado com um conjunto monocromador de grafite para selecionar a radiação $\text{Cu K}\alpha$ (30 mA/40 kV). A faixa de medição foi de 3–35°(2 θ) com etapas de 0,02°(2 θ) a 1,2 s/etapa, exceto para tratamento com solvatação de etilenoglicol (3–15°[2 θ]). Após eliminações dos óxidos de ferro pelo método ditionito-citrato-bicarbonato, as argilas foram orientadas em lâminas de vidro com os seguintes tratamentos: saturação de Mg (MgCl_2 - 1 mol L^{-1}), saturação de Mg / solvatação de glicerol, saturação de K (KCl - 1 mol L^{-1}) e tratamento térmico de amostras saturadas de K durante 3 h a 350°C e 550°C (Whittig e Allardice, 1986). A identificação de minerais de argila foi baseada nos critérios descritos por Brown e Brindley (1980), Jackson (1975) e Moore e Reynolds (1997).

3.2.5 Análises de Elementos Terras Raras, Urânio, Tório e Titânio nos perfis de solo e rocha, fracionamentos e normalização

Os teores totais de ETRs, U, Th e Ti no solo e na rocha foram obtidos a partir da digestão ácida em chapa aquecedora (ALVAREZ et al., 2001). Utilizando a alíquota de 0,5 g de amostra ($\varnothing < 0,075$ mm) e os ácidos fluorídrico, nítrico, perclórico e clorídrico a temperatura de 200°C. Os extratos foram filtrados em papel filtro lento (Macherey Nagel), vertidos em balões volumétricos de 25 mL (certificado pela NBR ISO / IEC) e preenchidos com água ultrapura (Milipore Direct-Q System). As análises foram realizadas em duplicata, para o controle de qualidade das análises foi utilizada amostra de solo certificado (San Joaquin Soil, NIST – National Institute of Standards and Technology).

Os elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb e Tm), U, Th e Ti foram dosados em espectrometria de emissão ótica (ICP-OES / Optima 7000, Perkin Elmer). Para aumentar a sensibilidade na determinação uma câmara

ciclônica de pulverização / sistema de nebulização foi acoplada. As recuperações dos ETRs determinados no material certificado NIST, variaram de 59% (Nd) a 95% (Ce) com uma recuperação média de 76%, a recuperação do Th foi de 90%, comparados com os valores apresentados no guia do material certificado.

Os teores totais de ETRs no solo foram normalizados com a aplicação da seguinte equação: $ETR_{(amostra)}/ETR_{(referência)}$, com a finalidade de discriminar enriquecimentos dos ETRs individualizados, na rocha e no solo. A referência utilizada para amostras de solo foi o teor total dos ETRs na rocha de origem desses solos, enquanto na rocha a normalização foi realizada utilizando como referência a crosta continental superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), Sc:11; Y:22; La: 30,0; Ce:64,0; Pr:7,1; Nd:26,0; Eu:0,88; Gd:3,80; Yb:2,2; Lu:0,32; Dy:3,5; Er:2,3; Ho:0,80; Tb:0,64; Tm:0,33 mg kg⁻¹.

As anomalias de Ce e Eu foram calculados de acordo com Compton et al. (2003), em que $\delta Ce = [(Ce_N / (La_N * Pr_N))^{0.5}]$ e $\delta Eu = [(Eu_N / (Sm_N * Gd_N))^{0.5}]$ onde _N indica valores normalizados. Valores abaixo de "1" (anomalia negativa) representa a depleção, valores acima de 1 indicam enriquecimento (anomalia positiva). Estes elementos apresentam duas valências o qual permite o seu enriquecimento em reação ao seu vizinho mais próximo.

3.2.6 Composição química total da amostra – Índice de intemperismo químico

Os pós das amostras de solo e rocha foram comprimidos mecanicamente para a obtenção de pastilhas para análise de fluorescência de raios-X. A composição molecular dos óxidos de elementos principais foi determinada por espectrometria de FRX (S8 TIGER ECO - WDXRF-1KW). A perda por ignição foi determinada a 1000°C. Os índices de alteração química (CIA) dos perfis do solo foram calculados de acordo com Nesbitt e Young (1982) para confirmar os padrões de intemperismo: $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O)] \times 100$, em que o CIA aumenta com as perdas de cátions (Ca²⁺, K⁺ e Na⁺).

3.2.7 Balanço geoquímico de massa

O balanço geoquímico de massa estima os ganhos e perdas de elementos químicos do solo em relação ao seu material de origem. Sendo utilizados elementos imóveis (Zr, Ti, Nb, Y, V) ou materiais de referência (quartzo) (OH, RICHTER, 2005). A tensão estimada (ϵ) consiste na mudança de volume do solo em comparação com o volume do material do protólito (CHADWICK et al., 1990). Força positiva indica a dilatação

enquanto a força negativa o colapso (OH, RICHTER, 2005), em que: $\varepsilon_{jw} = \left(\frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} \right) - 1$. Onde: densidade do solo (ρ_w) e da rocha (ρ_p) em g cm^{-3} , teor do elemento imóvel i no solo ($C_{i,w}$) e na rocha ($C_{i,p}$).

A perda de massa ou ganho do elemento j através do perfil do solo será calculado como um sistema aberto, em que: $\tau_{j,w} = \left(\frac{\rho_w C_{j,w}}{\rho_p C_{j,p}} \right) (\varepsilon_{j,w} - 1) + 1$. Onde a concentração do elemento móvel ETRs, U e Th no solo ($C_{j,w}$) e na rocha ($C_{j,p}$). Quando $\tau_{j,w}$ é +1 indica que 50% do material foi derivado do material de origem, enquanto $\tau_{j,w} - 1$ o material de origem foi lixiviado resultando na perda de 100% (OH, RICHTER, 2005). O valor $\tau_{j,w} = 0,0$ indica que o elemento está imóvel.

3.2.8 Análises estatísticas

Os resultados foram submetidos à análise estatística descritiva e correlação de Pearson ($p < 0.05$). Foi realizada a correlação de Pearson para observar as relações entre os ETRs, U, Th, e os atributos físicos e químicos do solo. Para as análises estatísticas foi utilizado o software STATISTICA 10.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização mineralógica do material de origem

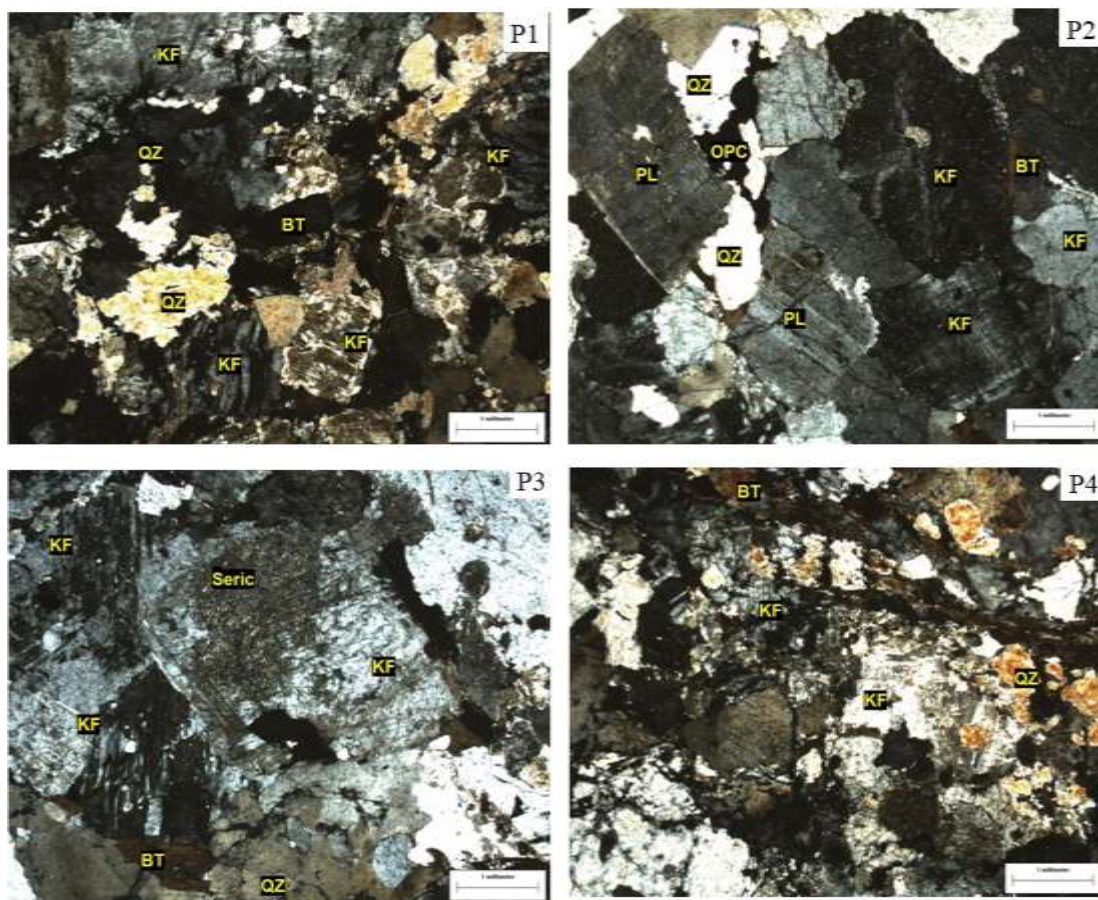
A composição mineralógica das amostras de rochas (tabela 3) apresentou a microclina como principal componente destas rochas, seguido de plagioclásio, quartzo e biotita (figura 2). Muscovita, epídoto, apatita e sericita foram encontrados como minerais acessórios.

Tabela 3 - Composição mineralógica (%) de metagranitos na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Rochas / Minerais	M1 (P1)	M2 (P2)	M3 (P3)	M4 (P4)
Microclina	67	59	63	67
Quartzo	15	18	16	14
Plagioclásio	5	12	10	7
Biotita	8	8	7	11
Minerais opacos	2	2	3	nd.
Epídoto	nd.	<1	<1	<1
Apatita	nd.	<1	<1	nd.
Muscovita	nd.	nd.	nd.	<1
Sericita	3	nd.	nd.	nd.
Total	100	100	100	100

nd= não detectado.

Figura 2- Características petrográficas gerais dos Metagranitos da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.



BT– biotita, KF feldspato potássico, OPC - minerais opacos, PL-plagioclásio, QZ- quartzo, Seri - sericita.

Os quatro perfis apresentaram metagranito como material de origem, sendo uma rocha metamórfica de origem granítica, compostos principalmente por feldspatos. Os metagranitos M1 e M4 apresentam textura gnáissica enquanto os metagranitos M2 e M3 apresentam textura granítica.

O M1 apresenta alternância de faixa granítica com faixa pegmatítica. As deformações e os desgastes proporcionaram alterações nos minerais, sendo observada a sericitização dos feldspatos. No M2, os feldspatos encontram-se parcialmente sericitizados, com pertitas em chamadas, mirmequitas, estando inclusos grãos de quartzo, biotita, e também de outros feldspatos. O epidoto ocorre incluso em biotita, com sinais de decaimento radioativo, manchando a biotita (figura 2). O M3 passou por metamorfismo com dobramento, recristalização de grãos (figura 2). Os feldspatos têm predominância de microclina, podem conter inclusões de quartzo, biotita e plagioclásio. Próximo à microclina há pequenos grãos de feldspato e lamelas de biotita. Apresenta discreta sericitização, pertitas e a geminação xadrez. Sinais de recristalização em que o

quartzo apresenta extinção ondulante e a formação de novos cristais. O metagranito (P4) apresenta foliação com alternância de minerais máficos e félsicos, com biotitas concentradas em planos. Além de apresentar muscovita derivada de sericitização dos feldspatos.

3.3.2 Atributos morfológicos dos perfis de solo

Os perfis estudados não apresentaram diferenças significativas relacionadas às características morfológicas (tabela 4). A similaridade morfológica entre os perfis deriva do seu material de origem, com constituição litológica semelhante, ambos metagranitos. A cor do solo variou de bruno a bruno-claro-acinzentado. O mosqueado no horizonte C4 do P4 apresentou coloração vermelho amarelado, pouca quantidade, tamanho médio e contraste distinto. O P2, horizonte Cx apresentou mosqueado de coloração bruno-amarelado, em pouca quantidade, tamanho pequeno e difuso; além de apresentar fragipã no contato com a rocha. O horizonte R/Cx no P2 continha partes de rocha alterada com manchas ferruginosas irregulares medindo 2 cm de espessura. O P4 continha finas lamelas ao longo do perfil, com espessura média de 0,5 cm, e distância de 15 a 20 cm.

A classe textural dos perfis são areia, areia franca e franco arenosa, com muitos poros pequenos e a presença de raízes nos horizontes superficiais. A consistência varia de ligeiramente dura a muito friável, com estrutura de grãos simples, fraca e pequena. As características morfológicas observadas são semelhantes às de outros Neossolos Regolíticos observados no semiárido brasileiro (SANTOS et al., 2012; ARAUJO FILHO et al., 2017). As pequenas diferenças encontradas nestes solos são devido às condições climáticas e ao material de origem semelhante (SANTOS et al., 2012).

Tabela 4 - Atributos morfológicos dos perfis de solo na área da anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.

Horizonte/ Espessura (cm)	Cor Úmido	Cor Mosqueado	Raízes	Textura	Consistência Seco, úmido, molhado	Estrutura Grau, Tamanho, Tipos
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)						
Ap(0-10)	10 YR 4/3	-	MF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Gr simples, Frc. Moderada Peq. Med. Gr. Bl. Sub. Ag
C1(10-38)	10 YR 5/3	-	C	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Gr simples, Frc. Moderada Peq. Med. Gr. Bl. Sub. Ag
C2(38-60)	10 YR 5/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C3(60-80)	10 YR 6/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C4(80-110+)	10 YR 6/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)						
Ap(0-9)	10 YR 5/3	-	CF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C1(9-25)	10 YR 6/3	-	PF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C2(25-46)	10 YR 6/3	-	PF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C/Cx (46-66)	10 YR 6/3	10 YR 5/6	RF	A	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Mc
R/Cx (66-80)	10 YR 6/3		Ausente		Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Mc
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)						
Ap(0-10)	10 YR 4/3	-	PF	FA	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C1(10-30)	10 YR 5/3	-	RF	FA	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C2(30-55)	10 YR 5/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
Cr (55 -110+)	10 YR 5/3	-	Ausente		Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Mc
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)						
Ap(0-10)	10 YR 4/3	-	CF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C1(10-30)	10 YR 4/3	-	RF	AF	Ma Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C2(30-55)	10 YR 5/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C3(55-100)	10 YR 5/3	-	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.
C4(100-135+)	10 YR 6/3	5YR 5/8	RF	AF	Lig. Dr.,Mt. Fri., não Plt, não Peg	Frc. Peq. Md. Gr. Bl. Sub. Ag.

CF: comuns e finas; RF: raras e finas; C: comuns; A: Areia; F: Franca; Ma.: Macia; Mt.: Muito; Fri.: Friável; Plt.: Plástica; Peg.: Pegajosa; Lig.: Ligeiramente; Dr.: Dura; Ext.: Extremamente; Fir.: Firme; Frc.: Fraca; Md.: Média; Blc.: Blocos; Sb.: Sub; Ag.: Angular; Gr.: Granular; Mc.: Maciça; Md.: Moderadamente.

3.3.3 Atributos físicos dos perfis de solo

Em relação os atributos físicos do solo (tabela 5), a fração areia apresentou teores elevados variando entre 515,09 e 832,17 mg kg⁻¹. Os horizontes R/Cx no P2 e Cr n P3 apresentaram os menores teores de areia e os maiores teores de argila. O predomínio da fração areia é uma característica geral dos Neossolos Regolíticos principalmente em regiões de clima semiárido (ARAÚJO FILHO, 2017). As frações, areia fina e areia grossa, foram semelhantes nos perfis. Os teores de argila foram baixos variando de 20,15 - 255,62 mg kg⁻¹ e os teores de silte variaram de 139,13 a 285,05 mg kg⁻¹. O horizonte R/Cx no P2 e nos horizontes C2 e Cr no P3 apresentaram os maiores teores de argila. Solos com baixo desenvolvimento pedogenético, como os Neossolos, apresentam baixos teores de argila e silte, principalmente quando derivados de rochas cristalinas em áreas de clima semiárido (SANTOS et al., 2012; ALMEIDA et al., 2015).

Tabela 5 - Atributos físicos dos perfis de solo da área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Horizonte	<2 mm	<20mm	<200mm	Areia	Argila	Silte	AF	AG	Ds	Dp	Pt
Espessura (cm)	-----%-----			-----g kg ⁻¹ -----		-----%-----		--g cm ⁻³ --		%	
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)											
Ap(0-10)	93,31	6,34	0,35	832,17	20,07	147,76	82,42	17,58	1,68	2,60	0,35
C1(10-38)	87,53	12,20	0,27	799,19	40,16	160,65	80,69	19,31	1,59	2,62	0,39
C2(38-60)	52,16	39,43	8,41	779,91	20,08	200,01	77,27	22,73	1,74	2,62	0,34
C3(60-80)	54,96	33,12	11,93	751,79	30,10	218,10	78,03	21,97	1,67	2,61	0,36
C4(80-110+)	16,48	54,57	28,95	783,27	50,32	166,41	69,65	30,35	2,16	2,64	0,18
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)											
Ap(0-9)	94,33	5,67	0,00	786,56	20,15	193,29	78,04	21,96	1,55	2,57	0,40
C1(9-25)	90,53	9,47	0,00	811,04	50,20	138,76	74,16	25,84	1,58	2,58	0,39
C2(25-46)	87,02	12,98	0,00	802,77	30,13	167,09	63,48	36,52	1,56	2,58	0,40
C/Cx (46-66)	71,11	28,89	0,00	744,31	60,27	195,42	58,77	41,23	2,06	2,59	0,21
R/Cx (66-80)	48,80	51,20	0,00	535,07	255,62	209,31	53,88	46,12	1,91	2,61	0,27
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)											
Ap(0-10)	87,25	12,75	0,00	735,24	60,24	204,52	75,46	24,54	1,74	2,60	0,33
C1(10-30)	84,85	15,15	0,00	701,31	60,30	238,39	72,67	27,33	1,64	2,57	0,36
C2(30-55)	57,33	42,67	0,00	615,85	141,41	242,74	65,52	34,48	1,79	2,56	0,30
Cr (55 -110+)	28,86	71,14	0,00	514,59	244,99	240,41	56,59	43,41	2,26	2,66	0,15
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)											
Ap(0-10)	93,92	5,68	0,40	820,73	40,14	139,13	84,05	15,95	1,61	2,62	0,38
C1(10-30)	94,70	5,30	0,00	758,31	40,14	201,55	87,34	12,66	1,67	2,61	0,36
C2(30-55)	94,35	5,65	0,00	694,90	20,05	285,05	85,01	14,99	1,66	2,61	0,36
C3(55-100)	91,34	8,66	0,00	750,85	20,06	229,09	82,75	17,25	1,69	2,63	0,36
C4(100-135+)	91,35	8,65	0,00	753,64	40,10	206,26	80,70	19,30	1,83	2,61	0,30

AF: areia fina, AG: areia grossa, Ds: densidade do solo, Dp: densidade de partículas, Pt: porosidade total.

A densidade do solo nesses perfis foi elevada variando de 1,55 - 2,06 g cm⁻³, superior aos valores observados em solos arenosos (ALMEIDA et al., 2015). Nos

horizontes subsuperficiais foram encontrados os valores mais elevados de densidade do solo. A maior densidade do solo em subsuperfície é devido ao menor teor de matéria orgânica, menor agregação, menor quantidade de raízes, à compactação causada pelas camadas superiores e horizontes com fragipã (BRADY, WEIL, 2013). A densidade de partículas do solo variou de 2,57 - 2,64 g cm⁻³ refletindo a composição mineralógica do material de origem com predomínio de quartzo com massa específica de 2,65 g cm⁻³ (BRADY, WEIL, 2013). A porosidade total dos solos variou de 0,15-0,40 g cm⁻³, sendo observados os menores valores de porosidade total em profundidade. O aumento da densidade do solo promove a redução da porosidade total devido à redução do espaço poroso com a alteração dos tamanhos dos poros (SILVA et al., 2014).

3.3.4 Atributos químicos dos perfis de solo

O pH do solo em água (tabela 6) variou de ácido a moderadamente alcalino com 4,65 - 7,02. O carbono orgânico total (CO) apresentou baixos teores variando de 0,67 - 1,06 mg kg⁻¹, em virtude do baixo aporte de matéria orgânica, da textura arenosa que facilita a rápida mineralização da matéria orgânica do solo, e a coleta ter sido realizada no final do período seco. O teor fósforo disponível variou de 1 a 19,71 mg kg⁻¹, com maiores teores observados na superfície, onde a atividade biológica da vegetação natural é maior.

Os teores de Na⁺ e K⁺ variaram de 0,02 a 1,89 cmol_c dm⁻³ e 0,06-0,24 cmol_c dm⁻³, respectivamente. Os teores de Ca²⁺ variaram de 0,78 a 5,55 cmol_c dm⁻³, os teores de Mg²⁺ variaram de 0,20 a 1,60 cmol_c dm⁻³. Os teores de cátions trocáveis resultam da mineralogia da fração argila, os feldspatos e micas que podem liberar potássio, cálcio, sódio e a baixa intensidade do intemperismo (figura 6). Os teores de Al³⁺ foram baixos variando de 0,00-0,29 cmol_c dm⁻³, a acidez potencial (H+Al) variou de 0,47-1,67 cmol_c dm⁻³. A capacidade de troca de cátions dos perfis variou de 1,85-9,72 cmol_c dm⁻³, em que os maiores valores foram observados nos horizontes R/Cx (P2) e Cr (P3) devido aos maiores teores de argila. A mineralogia da fração argila foi o principal responsável pela CTC nos perfis estudados. A mica na fração argila confere ao solo 5-15 cmol_c kg⁻¹ de CTC e eleva a disponibilidade de K⁺, principalmente, em solos derivados de gnaiss e granito que apresentam elevada quantidade de mica (KAMPF; MARQUES; CURI, 2012).

Os perfis são eutróficos com saturação por bases (V%)>50%, variando de 54,55 - 86,36 %. O percentual de sódio trocável (PST) variou de 1,09 - 19,40 %, conferindo

aos perfis o caráter solódico ($PST \geq 15\%$) e o caráter sódico (PST entre 6 e $< 15\%$) (SANTOS et al., 2018). Neossolos Regolíticos derivados de granito em ambientes de clima semiárido apresentam acúmulo de sódio e a presença de fragipã (ARAÚJO FILHO et al., 2017).

Tabela 6 - Atributos químicos dos perfis de solo na área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Horizonte Espessura (cm)	pH H ₂ O	COT g kg ⁻¹	P mg kg ⁻¹	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	V	PST
				-----cmol _c dm ⁻³ -----								-----%-----
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)												
Ap(0-10)	5,35	0,75	6,99	0,04	0,24	0,90	0,58	0,04	1,16	2,91	60,25	1,39
C1(10-38)	4,96	0,68	0,00	0,04	0,12	0,93	0,48	0,18	1,24	2,80	55,68	1,37
C2(38-60)	5,46	0,69	0,00	0,05	0,09	1,45	0,63	0,11	0,60	2,81	78,70	1,88
C3(60-80)	5,62	0,67	0,00	0,08	0,10	1,45	0,60	0,00	0,47	2,70	82,54	2,88
C4(80-110+)	6,08	0,68	0,00	0,14	0,16	1,50	1,38	0,00	0,51	3,69	86,08	3,83
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)												
Ap(0-9)	5,96	1,06	19,71	0,13	0,24	3,35	1,20	0,00	1,45	6,37	77,16	1,99
C1(9-25)	4,85	0,77	1,92	0,02	0,15	1,35	0,20	0,22	1,41	3,14	54,97	0,70
C2(25-46)	4,65	0,76	1,70	0,06	0,10	1,03	0,83	0,29	1,67	3,67	54,55	1,55
C/Cx (46-66)	5,24	0,72	1,70	0,12	0,15	1,15	1,60	0,22	0,81	3,83	78,79	3,04
R/Cx (66-80)	5,44	0,71	0,00	1,89	0,06	5,55	0,90	0,29	1,33	9,72	86,36	19,40
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)												
Ap(0-10)	5,72	0,86	11,68	0,06	0,24	1,65	0,75	0,00	1,41	4,11	65,61	1,39
C1(10-30)	5,67	0,78	1,06	0,05	0,24	1,18	0,65	0,00	1,50	3,61	58,47	1,30
C2(30-55)	6,39	0,75	0,30	0,19	0,24	1,50	1,45	0,00	1,41	4,79	70,51	3,94
Cr (55 -110+)	7,02	0,70	0,46	0,60	0,24	2,40	3,35	0,00	1,07	7,66	86,03	7,83
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)												
Ap(0-10)	5,04	0,77	10,02	0,04	0,17	1,03	0,65	0,07	1,20	3,08	61,12	1,25
C1(10-30)	5,45	0,70	1,00	0,03	0,14	1,43	0,58	0,11	0,60	2,77	78,35	1,09
C2(30-55)	5,93	0,73	2,37	0,04	0,10	1,20	0,70	0,00	0,73	2,77	73,73	1,54
C3(55-100)	5,91	0,67	0,00	0,09	0,07	0,78	0,28	0,00	0,64	1,85	65,30	4,86
C4(100-135+)	5,80	0,66	0,00	0,13	0,07	0,55	0,35	0,00	0,98	2,08	52,65	6,20

COT: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases; PST: percentual de sódio trocável

3.3.5 Geoquímica de elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica

A distribuição de ETRs apresentou a seguinte ordem: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Tb > Y > Sc > Er > Eu > Yb > Ho no solo; Ce > La > Nd > Pr > Y > Sm > Gd > Dy > Sc > Er > Eu > Yb > Tb > Ho nas rochas (tabela 7). Seguindo a regra de Oddo-Harkins em que elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar.

Tabela 7 - Elementos terras raras, Sc e Y nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica (em mg kg⁻¹)

Horizonte / Espessura (cm)	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)															
Ap(0-10)	1,98	24,98	114,75	250,93	34,58	69,60	17,60	1,35	11,10	2,18	7,35	1,03	2,10	nd	1,18
C1(10-38)	1,95	23,15	108,00	238,38	32,08	66,35	17,23	1,20	10,50	1,83	6,88	1,03	1,93	nd	1,05
C2(38-60)	2,10	19,33	88,83	202,40	23,80	54,38	13,85	1,05	8,68	1,75	5,53	0,80	1,55	nd	0,93
C3(60-80)	2,25	20,20	91,15	201,93	25,38	55,05	14,48	1,08	8,90	1,45	5,75	0,80	1,65	nd	1,00
C4(80-110+)	4,63	14,48	43,05	104,60	12,40	29,80	8,38	0,65	6,90	1,48	4,05	0,65	1,40	nd	0,95
Metagranito 1	3,05	10,60	34,15	72,78	8,10	18,10	4,90	0,65	4,50	0,35	2,58	0,35	1,08	nd	0,90
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)															
Ap(0-9)	0,95	13,05	213,55	444,40	56,70	102,83	22,18	1,13	9,28	2,48	5,23	0,65	0,65	nd	0,40
C1(9-25)	0,88	15,28	258,23	538,43	67,40	123,78	26,30	1,30	11,15	2,63	6,03	0,68	0,75	nd	0,45
C2(25-46)	0,85	14,48	284,15	507,43	63,95	116,00	24,03	1,18	10,13	2,43	5,58	0,65	0,70	nd	0,40
C/Cx (46-66)	1,03	16,23	273,28	565,33	71,63	128,25	27,45	1,40	11,23	3,30	6,28	0,80	0,85	nd	0,53
R/Cx (66-80)	2,75	10,38	140,43	290,73	35,20	65,40	13,43	0,85	6,63	1,70	3,65	0,48	0,70	nd	0,53
Metagranito 2	1,78	8,45	114,48	239,50	28,23	55,28	11,50	1,03	5,90	0,78	2,70	0,25	0,55	nd	0,40
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)															
Ap(0-10)	1,10	14,83	341,23	702,68	84,93	156,90	31,78	1,33	11,33	2,95	5,73	0,85	0,83	nd	0,58
C1(10-30)	1,40	13,80	293,48	593,18	76,08	136,78	27,90	1,25	10,93	2,30	5,15	0,73	0,85	nd	0,65
C2(30-55)	1,93	10,63	210,30	440,90	52,83	95,45	19,98	1,00	7,85	1,68	3,85	0,55	0,73	nd	0,60
Cr (55 -110+)	5,55	11,13	220,60	437,10	54,03	98,55	20,00	1,25	10,78	2,43	4,10	0,68	0,95	nd	0,80
Metagranito 3	2,25	6,13	116,20	240,53	28,15	53,38	10,63	0,98	5,35	0,78	2,33	0,23	0,50	nd	0,45
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)															
Ap(0-10)	1,03	18,45	100,15	228,65	30,75	66,40	16,10	1,10	8,78	1,53	5,38	0,78	1,60	nd	0,95
C1(10-30)	1,88	26,23	136,80	311,05	45,18	91,88	22,88	1,68	13,80	3,08	7,83	1,15	2,40	nd	1,45
C2(30-55)	1,20	16,15	83,40	190,98	25,38	54,63	13,60	0,95	7,30	1,33	4,65	0,73	1,43	nd	0,90
C3(55-100)	1,15	20,28	107,28	242,15	33,85	69,80	17,48	1,20	9,40	1,60	5,85	0,83	1,75	nd	1,10
C4(100-135+)	1,20	17,48	90,08	205,73	28,30	60,25	14,80	1,05	8,08	1,48	5,05	0,75	1,55	nd	0,95
Metagranito 4	3,05	12,33	38,88	108,43	12,35	28,75	8,18	0,68	5,83	0,65	3,28	0,40	1,28	nd	0,93

O Ce foi o ETRs mais abundante (72,78 - 702,68 mg kg⁻¹) com 47-51% do total de ETRs nos perfis de solo e rocha. Proporções equivalentes a encontradas em solos do Brasil (SÁ PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2017). O Ce é o ETRs mais abundante e o 25° elemento mais abundante da crosta terrestre (RAMOS et al., 2016). Os \sum ETRLs foram mais abundantes que os \sum ETRP, em que os elementos La, Ce, Pr e Nd apresentaram 86-95% dos \sum ETRs nos perfis de solo e rocha. Os ETRLs foram mais abundantes nestes perfis de solo e rocha devido à alta quantidade de minerais félsicos como plagioclásio, feldspatos e microclina (tabela 7). Os teores de Sc foram inferiores aos teores médios no solo, enquanto os de Y foram superiores. Os teores médios de Sc e Y nos solos são 9,5 mg kg⁻¹ e 12 mg kg⁻¹; em rochas ígneas ácidas os teores de Sc são 3-15 mg kg⁻¹ e Y são 20-33 mg kg⁻¹, respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2011).

O teor médio de ETRs nos perfis de solos avaliados foi de 692,84 mg kg⁻¹ (tabela 8). A distribuição dos teores de \sum ETRs (tabela 8) seguiu a seguinte ordem: P3(1044,08 mg kg⁻¹) > P2 (912,52 mg kg⁻¹) > P4 (479,27 mg kg⁻¹) > P1 (405,18 mg kg⁻¹). O P3 apresentava posição na paisagem de terço médio de suave encosta, posição que favorece o acúmulo de coloides orgânicos e inorgânicos, sendo observado pelo maior teor de argila, silte e a CTC. Em posições mais baixas da paisagem ocorre a deposição das partículas mais finas, em que a caulinita foi o filossilicato transportado (figura 6). A caulinita é um dos principais hospedeiros de ETRs no solo (YUSOFF et al., 2013). Os teores de ETRs nos perfis foram superiores à média dos solos da Europa (125,28 mg kg⁻¹, SADEGHI et al., 2013), da China (154,6 mg kg⁻¹, WEI et al., 1991), da Crosta continental (179,7 mg kg⁻¹, TYLER; OLSSON, 2002), e dos solos do Brasil (107,54 mg kg⁻¹ SILVA et al., 2016). Em perfis de solos derivados de rochas graníticas foram observados 58,8 - 829,4 mg kg⁻¹ de ETRs (SILVA et al., 2017).

Em rochas graníticas os ETRs são concentrados em minerais acessórios como a allanita, monazita e apatita que, por sua vez estão associados a feldspatos alcalinos (YUSOFF et al., 2013). Com a degradação desses minerais, há a liberação de ETRs (YUSOFF et al., 2013). A distribuição de \sum ETRs nas rochas seguiu a seguinte ordem: M3 (460,15 mg kg⁻¹) > M2 (458,88 mg kg⁻¹) > M4 (209,4 mg kg⁻¹) > M1 (148,25 mg kg⁻¹) (tabela 8). Situando-se no grupo de granitos com teores elevados de \sum ETRs (60 - 499 mg kg⁻¹), consistindo de amostras continentais de qualquer idade geológica (CULLERS, GRAFF, 1984). Os teores de ETRs elevados nos M2 e M3 derivam de sua mineralogia composta por de epídoto e apatita <1% (tabela 1), sendo observado com o decaimento radioativo no M2 (figura 2). Minerais de epídoto são enriquecidos em ETRs apresentando

241,64 mg kg⁻¹ (JAIRETH et al., 2014) Os teores de ETRs nos metagranitos foram superiores aos observados por Silva et al. (2017) que encontraram valores entre de 147,7 e 277,8 mg kg⁻¹ de Σ ETRs em rochas graníticas. Rochas graníticas com elevados teores de minerais máficos e acessórios, como exemplo biotita, bastnasita, allanita, titanita, apatita e anfibólio, apresentam elevados teores de ETRs (SILVA et al., 2017). Em que, o enriquecimento de ETRs em granitos dependem da origem e geoquímica das rochas, sendo relacionados a presença de minerais radioativos e minerais acessórios de esfênio, apatita, zircão e monazita (El-TAHER, 2007).

Tabela 8 - Elementos terras raras, Sc, Y e fracionamentos nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica (em mg kg⁻¹)

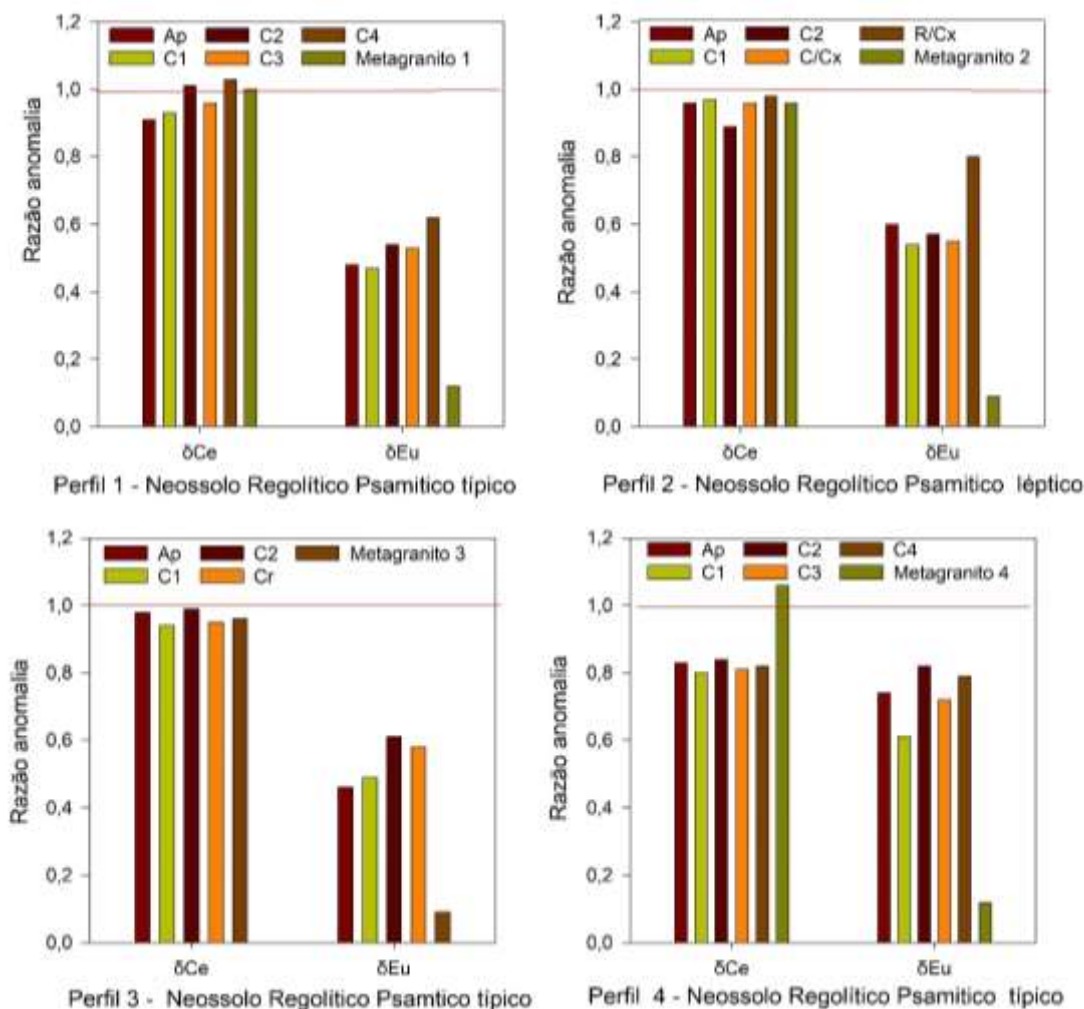
Horizonte / espessura(cm)	Σ ETRLs	Σ ETRPs	Σ ETRs	Σ ETRs+Y+Sc	La _N /Yb _N	Gd _N /Yb _N	La _N /Sm _N	$\frac{\Sigma$ ETRLs / Σ ETRPs
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)								
Ap(0-10)	488,80	24,90	513,70	540,65	2,57	1,89	0,94	19,63
C1(10-38)	463,23	23,15	486,38	511,48	2,71	2,00	0,90	20,01
C2(38-60)	384,30	19,10	403,40	424,83	2,53	1,88	0,92	20,12
C3(60-80)	389,05	19,43	408,48	430,93	2,40	1,78	0,90	20,02
C4(80-110+)	198,88	15,08	213,95	233,05	1,19	1,45	0,74	13,19
Metagranito 1	138,68	9,58	148,25	161,90	0,42	0,75	0,20	14,48
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)								
Ap(0-9)	840,78	18,55	859,33	873,33	1,87	1,57	0,97	45,33
C1(9-25)	1015,43	21,60	1037,03	1053,18	2,01	1,68	0,99	47,01
C2(25-46)	996,73	19,83	1016,55	1031,88	2,48	1,72	1,19	50,26
C/Cx (46-66)	1067,33	22,88	1090,20	1107,45	1,82	1,45	1,00	46,65
R/Cx (66-80)	546,03	13,48	559,50	572,63	0,93	0,86	1,05	40,51
Metagranito 2	450,00	10,15	460,15	470,38	3,15	2,21	0,29	44,33
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)								
Ap(0-10)	1318,83	22,13	1340,95	1356,88	2,30	1,66	0,98	59,59
C1(10-30)	1128,65	20,43	1149,08	1164,28	1,75	1,41	0,96	55,24
C2(30-55)	820,45	15,03	835,48	848,03	1,36	1,10	0,96	54,59
Cr (55 -110+)	831,53	19,30	850,83	867,50	1,07	1,13	1,01	43,08
Metagranito 3	449,85	9,03	458,88	467,25	2,84	1,78	0,32	49,82
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)								
Ap(0-10)	443,15	18,70	461,85	481,33	2,51	1,47	1,31	23,70
C1(10-30)	609,45	29,68	639,13	667,23	2,24	1,51	1,26	20,53
C2(30-55)	368,93	16,25	385,18	402,53	2,20	1,29	1,29	22,70
C3(55-100)	471,75	20,43	492,18	513,60	2,32	1,36	1,29	23,09
C4(100-135+)	400,20	17,80	418,00	436,68	2,26	1,35	1,28	22,48
Metagranito 4	197,25	12,15	209,40	224,78	0,36	1,13	0,17	16,24

O enriquecimento de ETRLs foi observado com as relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N, Gd_N/Yb_N e La_N/Sm_N, variando de 13,19-59,59 mg kg⁻¹, 0,93-2,71, 0,86-2,00, 0,74-1, respectivamente. A relação La_N/Yb_N maior que um indica o fracionamento do magma durante a cristalização, com o enriquecimento de ETRLs (BOLARINWA, BUTE, 2015). O enriquecimento de ETRLs decorre de sua menor solubilidade e mobilidade no

solo, quando comparado a ETRPs que são extremamente móveis (LAVEUF, CORNU, 2009), onde os fracionamentos de ETRs podem ser utilizados para inferir sobre a intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). Sendo observados nestes perfis de solo elevados teores de fracionamentos (tabela 8) e baixa intensidade de intemperismo, a partir da observação de minerais primários na fração argila do solo (figura 6). A relação $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRP}$ s elevadas são semelhantes às observadas no norte e nordeste brasileiros, associados ao intemperismo em solos tropicais (SILVA et al., 2016; da SILVA FERREIRA et al., 2021). Minerais de caulinita e illita adsorvem os ETRLs no processo de intemperismo resultando no enriquecimento de ETRLs nos perfis de solo (da SILVA FERREIRA et al., 2021, MEI et al., 2021). Em solos mais intemperizados de clima tropical relações $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRP}$ s são menores (FERREIRA et al., 2021).

Os perfis de solo e rochas não apresentaram anomalias δCe e δEu (figura 3). As δCe positivas são comuns na superfície dos perfis de solo, em que o Ce^{3+} é solúvel e facilmente oxidável, ao ser oxidado a CeO_2 participará do recobrimento de óxidos de Fe e Mn em ambientes óxicos (MEI et al., 2021). Os horizontes apresentaram δCe negativa. Exceto os horizontes C2 e C4 do P1, o M1 e o M4 apresentaram δCe positiva. Rochas graníticas e perfis de solo derivados apresentam δCe negativas, também observado por Yusoff et al. (2013) e Silva et al. (2017). Os perfis de solo e metagranitos analisados apresentaram δEu negativa (figura 3), que podem estar associadas ao equilíbrio do magma com o plagioclásio (ALNOUR et al., 2015). Em que o Eu é preferencialmente concentrado no mineral plagioclásio ressaltando a cristalização progressiva do plagioclásio fora do magma, através do fracionamento magmático (BOLARINWA, BUTE, 2015).

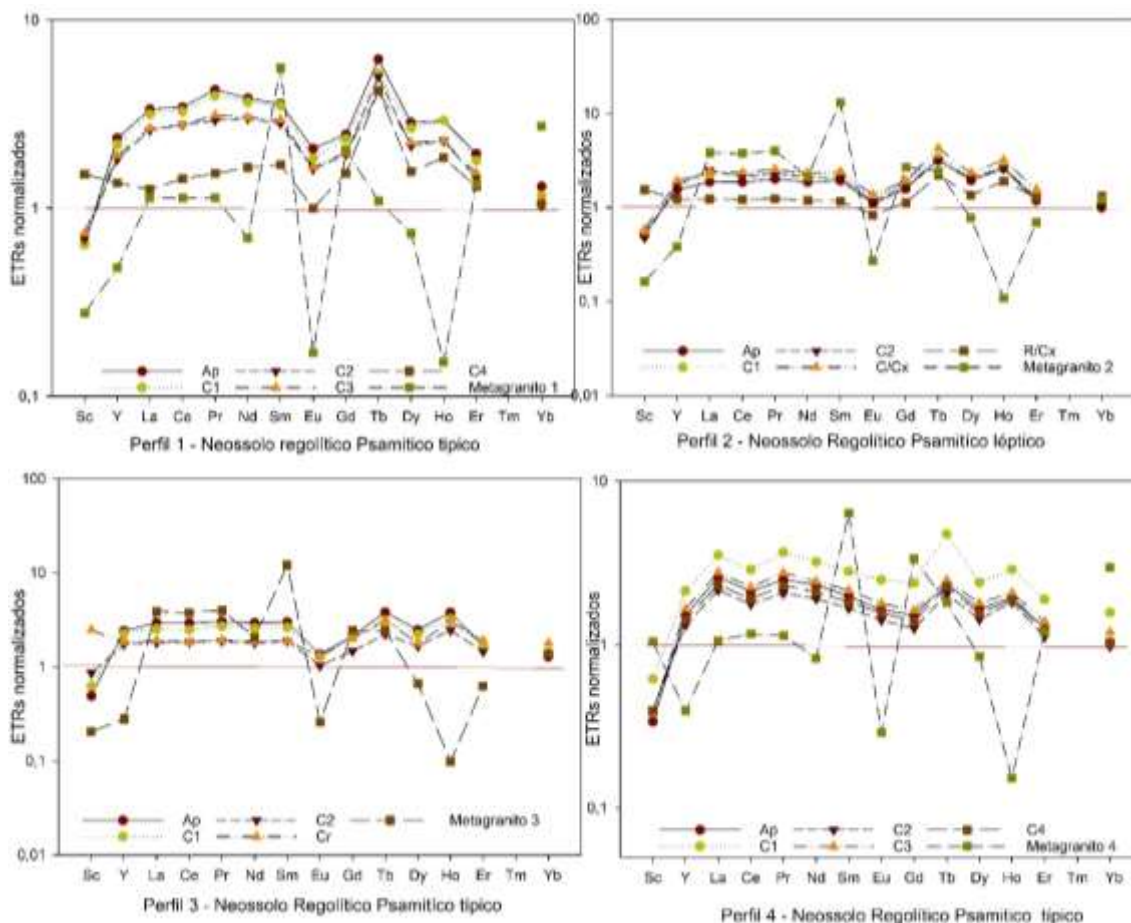
Figura 3 - Anomalias de δCe e δEu nos perfis e nas rochas na área com anomalia radiométrica



Os ETRs nas rochas foram normalizados com a crosta continental enquanto os teores no solo foram normalizados com o material de origem (figura 4), buscando evidenciar fracionamentos e anomalias ocorridos durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009). Os ETRs foram enriquecidos nos perfis de solo, exceto o elemento Sc que foi depletado. Os teores de Sc aumentaram em profundidade nos perfis de solo, sendo enriquecidos no saprólito (tabela 5, figura 4). O enriquecimento de ETRs nos perfis de solo indicam a reduzida intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). O enriquecimento de ETRs foi observado com os teores variando de 213,95 – 1340,95 mg kg⁻¹. A reduzida taxa de intemperismo e os reduzidos processos pedogenéticos favoreceram o acúmulo de ETRs nos perfis de solo proporcionando o seu enriquecimento. As anomalias em δEu nas rochas são observados com depleções em Eu (figura 4), enquanto o enriquecimento de ETRs foi observado a partir das relações

$\Sigma ETRLs/\Sigma ETRPs$, La_n/Yb_n e as depleções em Y e ETRPs (figura 4). Rochas graníticas apresentam enriquecimento de ETRLs quando comparados a ETRPs, devido as quantidades variáveis de minerais pesados (como exemplo a monazita, o zircão) enriquecidos em ETRPs (ALNOUR et al., 2015).

Figura 4 - Elementos terras raras, Sc e Y nos perfis e nas rochas normalizados na área com anomalia radiométrica

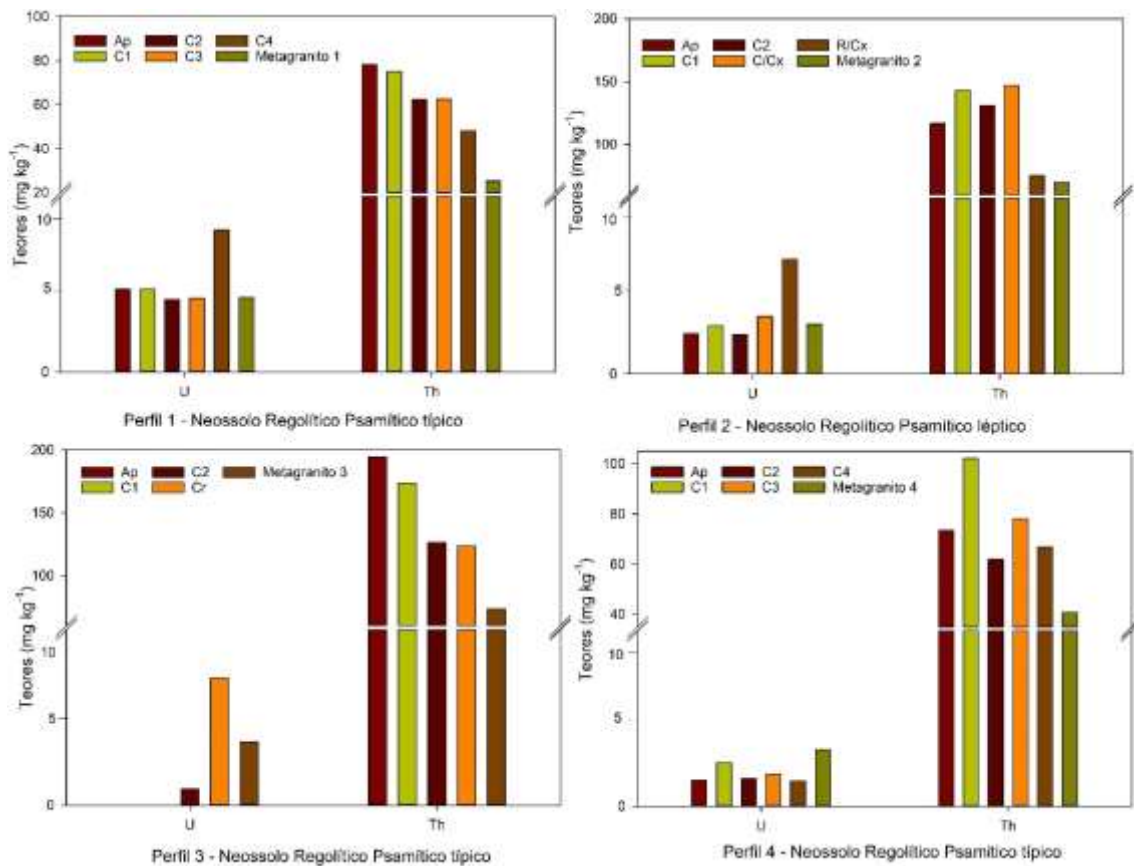


3.3.6 Geoquímica de urânio e tório nos perfis de solo e rochas

Foram observados teores de U superiores à média nos solos e nas rochas (figura 5). Os teores de U variaram de 1,45 – 8,08 mg kg⁻¹. Os teores de U em rochas ígneas félsicas variam de 2,5 a 6 mg kg⁻¹ de U, enquanto nos solos o teor médio é 3 mg kg⁻¹ de U (KABATA PENDIAS 2011). A distribuição de urânio nos solos aumentou com a profundidade do horizonte, sendo observado enriquecimento no saprólito (6,53 – 8,08 mg kg⁻¹ de U). O urânio tende a se concentrar em horizontes mais profundos e com acúmulo de argila devido aos processos de intemperismo e lixiviação da superfície do solo

(SANTOS-FRANCÉS et al., 2018). Os teores de urânio nas rochas variaram de 2,83 – 4,25 mg kg⁻¹. Em rochas graníticas, o urânio apresenta como um dos principais hospedeiros dos minerais zircão, apatita e monazita (PAPAGEORGIU et al., 2022). Urânio e tório são enriquecidos em rochas graníticas, e a abundância destes elementos aumenta com o teor de sílica, devido ao seu elevado tamanho proporcionando enriquecimento em rochas magmáticas de formação tardia (TABOADA et al., 2007).

Figura 5 - Urânio e tório nos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica



Os teores de Th (figura 5) observados foram superiores à média nos solos 9,2 mg kg⁻¹ e rochas ácidas 10 a 23 mg kg⁻¹ (KABATA PENDIAS 2011). O P3 apresentou os maiores teores de Th (123,53 - 194,58 mg kg⁻¹), enquanto o P1 apresentou os menores teores (48,03 - 78,23 mg kg⁻¹ de Th). O Th apresentou os maiores teores na superfície dos horizontes, reduzindo em profundidade. Os teores elevados na superfície dos perfis são relacionados ao fósforo no solo, uma vez que a apatita é um hospedeiro de Th (TABOADA et al., 2008). Solos derivados de rochas ígneas apresentam elevados teores de Th, devido à presença de minerais contendo Th (monazita, zircão, xenótimo) e a

estabilidade do ThO_2 durante os processos de intemperismo (SANUSI et al., 2017). Nos metagranitos os teores de Th variaram de 25,20 - 73,33 mg kg^{-1} . Taboada et al. (2006) observaram 5,55 – 50,7 mg kg^{-1} de Th em rochas graníticas, com minerais hospedeiros de Th, torita, apatita, zircão, monazita, xenótimo. O P3 foi enriquecido em U e Th devido a sua posição na paisagem de terço médio de suave encosta, que favorece o acúmulo de coloides orgânicos e inorgânicos, sendo observado pelo maior teor de argila, silte e a CTC. Em posições mais baixas da paisagem ocorre a deposição das partículas mais finas, em que a caulinita foi o filossilicato transportado (figura 6).

3.3.7 Relação dos elementos terras raras com os índices de intemperismo

A distribuição dos óxidos nos perfis de solo seguiu a ordem: $\text{Si} > \text{Al} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Ti} > \text{Mg}$. Os teores dos óxidos aumentaram com o aumento da profundidade nos perfis de solo (tabela 9). Os horizontes C/Cx e R/Cx no P2 apresentaram os maiores teores de Fe_2O_3 do perfil, derivados de manchas ferruginosas. A perda ao fogo aumentou em profundidade nos perfis de solo, os horizontes com maiores teores de argila apresentaram 5,65% de perda ao fogo (horizonte R/Cx no P2 e o horizonte Cr no P3). A perda ao fogo está relacionada com a hidratação e a formação de argila durante o intemperismo, em que elevados teores indicam maior quantidade de argilominerais no solo (MEI et al., 2021). Os metagranitos analisados apresentaram a relação molar $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Ca}_2\text{O})$ variando de 1,21-1,35. Os granitos foram classificados como granitos peraluminosos tipo-S (sedimentar ou supracrustal), granitos com $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Ca}_2\text{O}) > 1,1$, baixos teores de Na_2O e elevados teores de SiO_2 (CHAPPELL; WHITE, 2001).

O índice de intemperismo químico para os metagranitos variou de 54,93-57,48%, sendo semelhante a rochas graníticas (45-55%, NESBITT; YOUNG, 1982). Os perfis de solo apresentaram o CIA próximo aos materiais de origem variando de 52,35-75,98%, aumentando em profundidade. O horizonte R/Cx no P2 e o Cr no P3 apresentaram o CIA de 70,66% e 75,98% respectivamente, resultantes do acúmulo de argila em profundidade. O CIA varia de 50-100% com o aumento do intemperismo químico, para os argilominerais 2:1 o CIA é 75-85% e próximo de 100% para a caulinita (NESBITT; YOUNG, 1982). Em áreas de clima semiárido devido à baixa intensidade de intemperismo químico o CIA apresenta baixos valores conforme também observados por Silva et al. (2017) e Silva et al. (2018).

Tabela 9 - Composição elementar e índice de intemperismo químico dos perfis de solo e nas rochas na área com anomalia radiométrica (%)

Horizonte/ Espessura	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	CIA
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)											
Ap(0-10)	78,36	10,34	0,94	0,35	0,52	0,88	6,06	0,25	0,51	1,54	58,09
C1(10-38)	76,50	11,50	1,22	0,44	0,53	0,69	6,63	0,35	0,52	1,35	59,43
C2(38-60)	75,74	11,64	1,26	0,41	0,48	0,64	6,67	0,36	0,54	2,03	59,91
C3(60-80)	75,66	12,19	1,27	0,37	0,46	1,00	6,45	0,32	0,52	1,55	60,65
C4(80-110+)	66,96	15,65	4,15	0,83	0,97	1,72	5,84	0,54	0,52	2,56	64,72
metagranito 1	71,97	13,83	1,84	0,36	1,25	2,73	6,25	0,19	0,55	0,78	57,48
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (566 m)											
Ap(0-9)	71,78	13,05	0,99	0,15	0,48	0,55	8,56	0,38	0,58	3,08	57,64
C1(9-25)	74,29	12,22	0,73	0,14	0,34	0,60	8,92	0,39	0,57	1,50	55,34
C2(25-46)	73,36	12,82	0,90	0,15	0,37	N.D.	9,42	0,46	0,59	1,63	56,70
C/Cx (46-66)	71,26	13,98	1,04	0,11	0,41	1,04	9,10	0,43	0,56	1,74	56,99
R/Cx (66-80)	61,97	18,59	4,07	0,61	0,44	1,31	5,97	0,66	0,49	5,65	70,66
metagranito 2	69,77	14,03	1,89	0,39	1,32	2,27	7,92	0,44	0,74	0,81	54,93
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)											
Ap(0-10)	76,38	10,19	0,99	0,22	0,26	0,49	7,88	0,47	0,60	2,13	54,14
C1(10-30)	74,81	12,36	1,24	0,20	0,22	N.D.	7,67	0,47	0,52	2,19	61,04
C2(30-55)	68,74	16,02	2,23	0,38	0,25	0,49	6,87	0,55	0,49	3,69	67,80
Cr (55 -110+)	59,52	20,34	5,59	0,90	0,67	0,88	4,88	0,83	0,45	5,65	75,98
Metagranito 3	69,82	14,10	2,45	0,39	1,54	2,63	7,27	0,32	0,56	0,61	55,21
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (860 m)											
Ap(0-10)	79,16	9,85	0,70	0,18	0,45	1,05	6,15	0,24	0,49	1,48	56,29
C1(10-30)	78,47	11,12	0,82	0,24	0,43	N.D.	6,66	0,28	0,46	1,25	61,07
C2(30-55)	78,25	10,65	0,78	0,16	0,39	1,02	6,71	0,28	0,45	1,05	56,74
C3(55-100)	77,91	10,12	0,70	0,15	0,37	1,61	7,23	0,27	0,49	0,90	52,35
C4(100-135+)	79,16	10,14	0,64	0,17	0,35	0,68	7,05	0,25	0,47	0,83	55,65
Metagranito 4	69,05	13,71	2,19	0,41	0,84	2,73	7,46	0,28	0,54	2,55	55,42

PF: perda ao fogo; ND: não detectado.

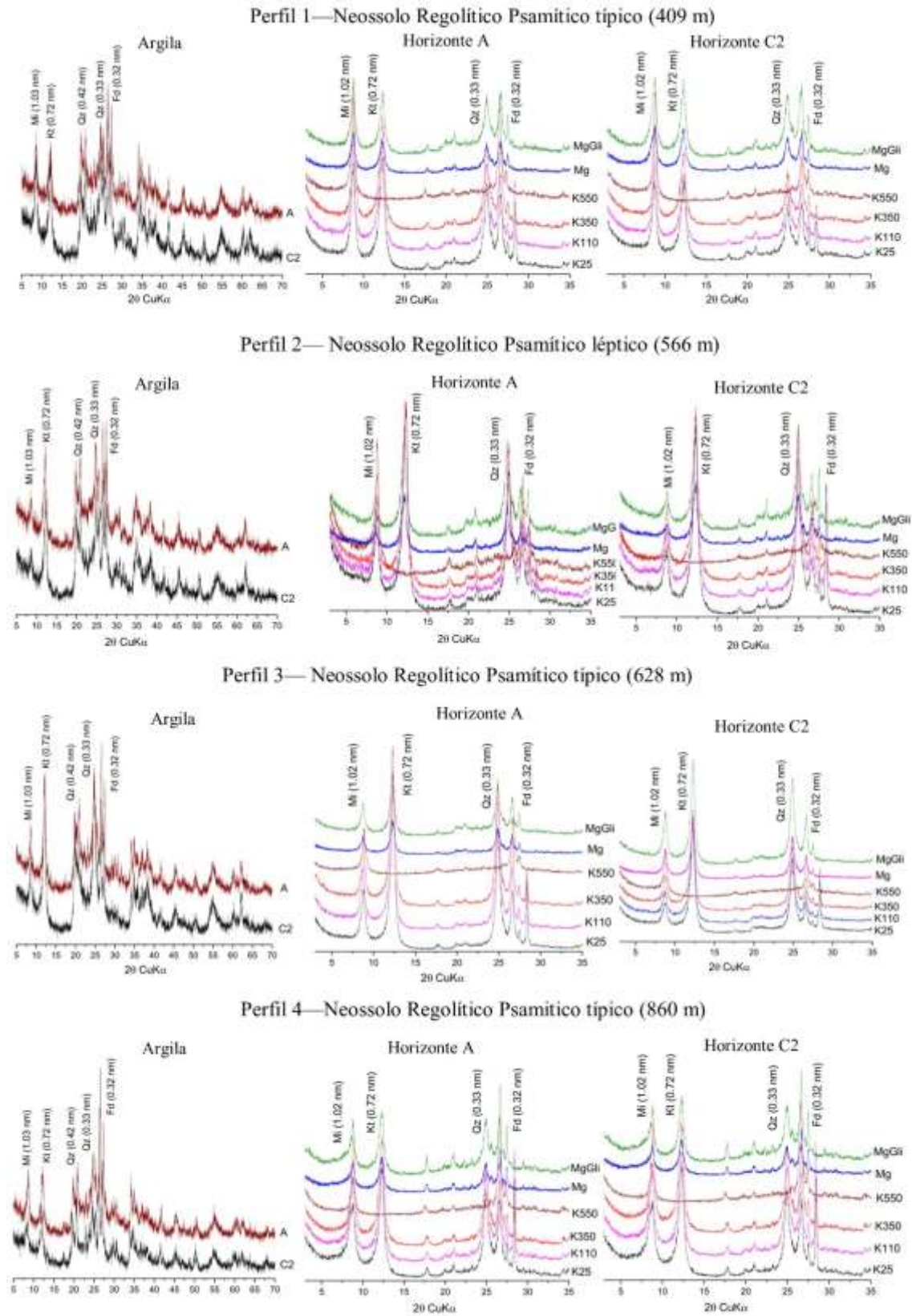
3.3.8 Relação dos elementos terras raras com os atributos mineralógicos do solo

A fração argila destes perfis apresentou minerais de caulinita, mica, feldspato e quartzo (figura 6). A ocorrência destes minerais está relacionada ao material de origem e ao grau de desenvolvimento do solo (SANTOS et al., 2012). Os minerais mica, quartzo e feldspato foram observados nos picos de difração 1,03; 0,42 e 0,33; 0,32 nm respectivamente. Minerais primários são comumente encontrados na fração argila em solos tropicais de clima semiárido, devido à baixa intensidade do intemperismo químico (SILVA et al., 2016). A caulinita foi observada em todos os tratamentos, com pico de difração em 0,72 nm, sendo colapsada após o aquecimento em 550°C. A ocorrência de feldspatos e micas confere ao solo uma reserva mineral, além de serem fatores importantes para a neoformação de caulinita (SANTOS et al., 2012, MELO, 2009). A presença de quartzo nas frações mais finas do solo promove a lenta liberação de sílica

para a fase solúvel, contribuindo para a formação de caulinita (SANTOS et al., 2012, MELO et al., 2009).

O enriquecimento de ETRLs e a depleção de ETRPs observado nos perfis de solo derivam do processo de intemperismo. Os ETRLs são mais móveis que os ETRPs sendo enriquecidos no solo, enquanto a depleção de ETRPs aumenta com a intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). O enriquecimento de ETRs, U e Th com o aumento da profundidade, indica a translocação das camadas superficiais e deposição no saprólito (tabela 6, figura 6). O enriquecimento destes elementos em profundidade foi observado por Silva et al. (2017), Taboada et al. (2006). O comportamento dos ETRs no solo depende dos tipos de minerais de argila formados (YUSOFF et al., 2013). A caulinita consiste no principal mineral de argila formado em solos derivados de rochas graníticas (figura 6). Os ETRLs são preferencialmente adsorvidos pela caulinita, sendo enriquecidos em solos argilosos (YUSOFF et al., 2013; SANEMATSU et al., 2015). Enquanto os ETRPs são enriquecidos em solos arenosos com minerais resistentes ao intemperismo, minerais pesados (SILVA et al., 2017). Embora estes perfis de solos sejam arenosos seus materiais de origem apresentam poucos minerais pesados (tabela 1), evidenciando-se o enriquecimento de ETRLs (tabela 6).

Figura 6 - Difração de raios X da argila e dos tratamentos de argila dos perfis de solo Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco.



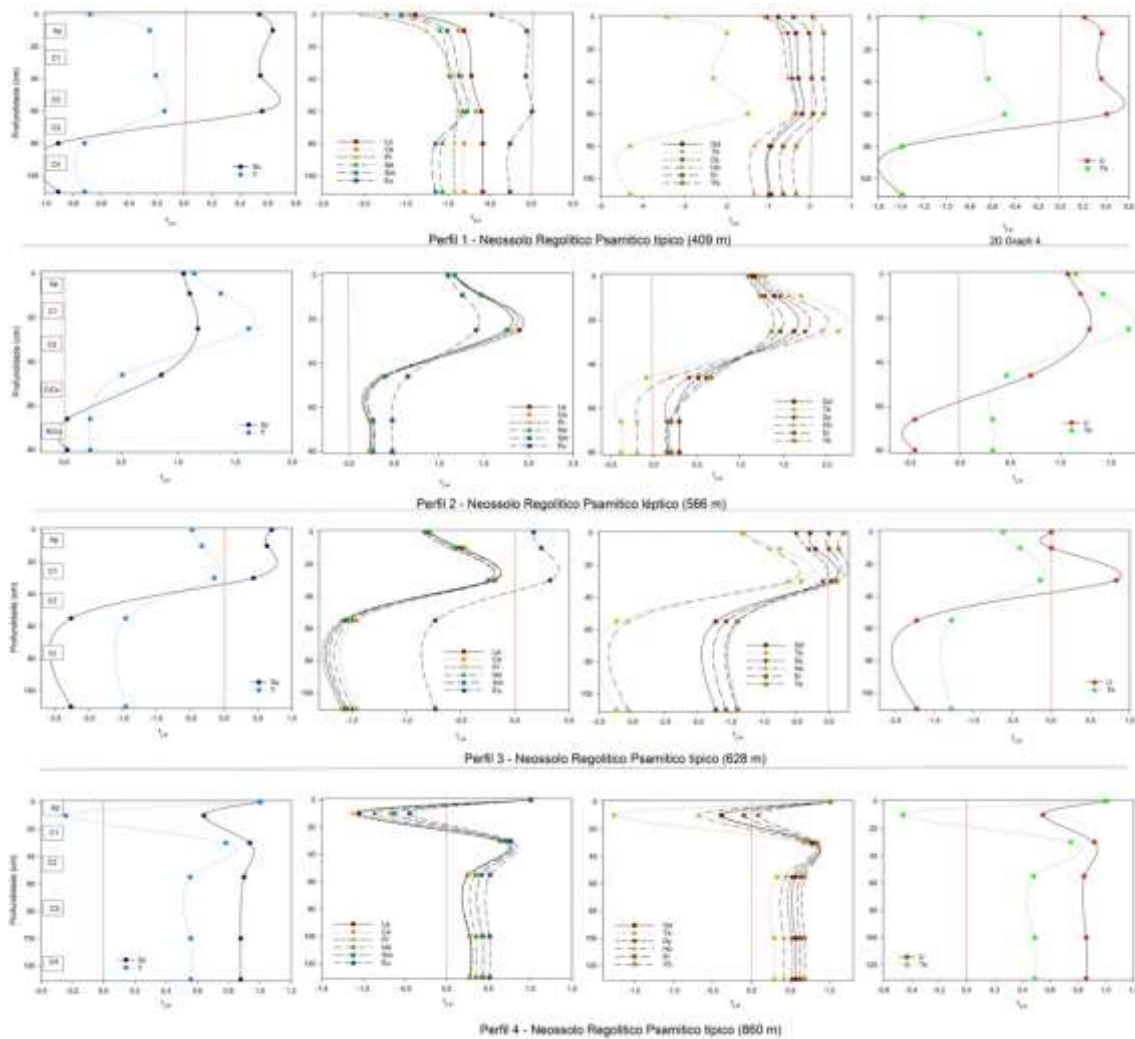
kt- caulinita, Fd – feldspato, Mi-mica, Qz- quartzo.

3.3.9 Balanço geoquímico de massa dos elementos terras raras, urânio e tório

O balanço geoquímico de massa foi utilizado em relação ao elemento titânio visando observar a depleção ou enriquecimento de ETRs, U e Th, em profundidade devido a remoção preferencial ou a sorção destes elementos (figura 7). O P2 apresentou enriquecimento de ETRs ($\tau_{j,w}$ entre 1,17 a 1,79), U ($\tau_{j,w}$ entre 1,27 a 1,08) e Th ($\tau_{j,w}$ entre 1,51 a 1,67) nos horizontes superficiais com a massa constante em profundidade, observado pelos elevados teores do elementos ETRs ($912,52 \text{ mg kg}^{-1}$), U ($3,22 \text{ mg kg}^{-1}$) e Th ($122,61 \text{ mg kg}^{-1}$) (tabela 6) e o menor desenvolvimento pedogenético, 80 cm de espessura. O P3 apresentou as maiores depleções em profundidade ETRs ($\tau_{j,w}$ entre -0,20 a -1,5), U ($\tau_{j,w}$ entre 0,83 a -1,72) e Th ($\tau_{j,w}$ entre -0,13 a -1,27) (figura 7) derivadas do seu desenvolvimento pedogenético com os maiores teores de argila ($240,41 \text{ g kg}^{-1}$), o CIA (75,98%), os elevados teores de ETRs (1044 mg kg^{-1}) e Th ($154,63 \text{ mg kg}^{-1}$). As perdas nestes perfis de solo decorrem da lixiviação dos produtos do intemperismo devido a sua elevada macroporosidade e condutividade hidráulica (TABOADA et al., 2006). Os ETRs são móveis no ambiente supracrustal sendo observados por depleções e enriquecimentos, o fracionamento de ETRs é influenciado pela mineralogia primária e secundária do material de origem (NESBITT, 1979).

Elementos terras raras, tório e urânio apresentaram leve enriquecimento na superfície do solo com depleção em profundidade. No horizonte superficial foram observados os maiores teores de P (tabela 4), uma vez que a apatita é uma fonte desses elementos no solo. A mobilidade de Th é observada em solos ácidos e com muita matéria orgânica, em que o Th se liga com ácidos húmicos e fúlvicos que são extremamente móveis (TABOADA et al., 2006). A mobilidade do urânio no solo decorre de suas características geoquímicas, a oxidação do urânio promove a sua solubilização e posterior lixiviação (TABOADA et al., 2006).

Figura 7 - Componentes de transporte de massa ($\tau_j \cdot w$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs, U e Th nos perfis de solo na área da anomalia radiométrica



3.3.10 Relação entre ETRs, U, Th e os atributos químicos e físicos do solo

Os ETRs, urânio e tório no solo são relacionados às propriedades físicas e químicas do solo, em que sua adsorção depende do pH, CTC, teor e mineralogia de argila, carbono orgânico, óxidos de ferro e manganês (RAMOS et al., 2016, SÁ PAYE et al., 2016, RACHKOVA et al., 2010). Os ETRs se correlacionaram positivamente com o carbono orgânico ($r=0,51$) (tabela 10). A matéria orgânica pode complexar, quelar ou adsorver os ETRs, em quantidades que variam com o pH, teor e composição da matéria orgânica e condições redox (SÁ PAYE et al., 2016). A distribuição de ETRs e Th foram correlacionadas positivamente apresentando os maiores fatores de correlação ($r=0,99$) (tabela 8). A distribuição de Th nos perfis de solo e rochas foi semelhante à distribuição de ETRs, observado com o M2 (figura 2) apresentando epidoto manchando a biotita com

decaimento radioativo e teores elevados de ETRs e Th (tabela 6, figura 6). ETRs e Th ocorrem associados em rochas graníticas (ALNOUR et al., 2015). O Th se correlacionou positivamente com o carbono orgânico do solo ($r=0,48$). As correlações significativas entre o K^+ , o Na^+ e os ETRs, U e Th decorrem da mineralogia desses solos sendo observados feldspatos e mica na mineralogia de argila (figura 6), microclina e plagioclásio nos materiais de origem (tabela 1, figura 2). O Th se correlacionou positivamente com o carbono orgânico ($r=0,48$). A adsorção de elementos radioativos no solo, urânio e tório, são relacionados a matéria orgânica, teor e composição mineralógica da argila nos solos (RACHKOVA et al., 2010). Os ETRLs se correlacionaram com CaO ($r=-0,54$), K_2O ($r=0,64$), P_2O_5 ($r=0,58$). Rochas graníticas tipo-S apresentam os minerais acessórios de muscovita, monazita, granada, apatita (CHAPPELL; WHITE, 2011) que concentram ETRs. ETRLs, U e Th são encontrados principalmente em minerais de monazita (CULLERS, GRAF, 1984). O U se correlacionou com o Th ($r=-0,48$), SiO_2 ($r=-0,63$), Al_2O_3 ($r=0,63$), Fe_2O_3 ($r=0,75$), MgO ($r=0,84$), CaO ($r=0,86$), K_2O ($r=-0,52$), TiO_2 ($r=-0,48$), CIA ($r=-0,61$). U e Th são elementos litófilos se concentrando principalmente em rochas ígneas ácidas (MOURA et al., 2010). Em rochas graníticas o U é principalmente concentrado nos minerais de monazita, allanita, esfênio e zircônio (MOURA et al., 2010). O CIA se correlacionou com La_n/Yb_n ($r=-0,77$), Gd_n/Yb_n ($r=-0,54$) e U ($r=0,61$). Silva et al. (2017) observaram que a $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ pode ser um proxy da intensidade de intemperismo para solos derivados de granitos metaluminosos.

Tabela 10 - Correlação de Pearson entre os ETRs, U e Th e os atributos físicos e químicos do solo na área de anomalia radiométrica

	pH	COT	P	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	CTC	V	PST	Areia	Argila	U	Th	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	CIA
∑ETRLs	-0,08	0,51	0,29	-0,06	0,52	0,06	0,20	0,20	0,65	0,24	-0,23	-0,17	-0,14	0,16	-0,44	0,99	-0,16	0,12	-0,11	-0,33	-0,54	0,64	0,35	0,58	-0,08
∑ETRPs	-0,36	0,00	0,09	-0,46	0,17	-0,42	-0,21	0,12	-0,09	-0,43	-0,26	-0,52	0,44	-0,39	-0,19	0,28	0,48	-0,45	-0,45	-0,33	-0,15	0,21	-0,39	0,13	-0,35
∑ETRs	-0,09	0,50	0,29	-0,07	0,52	0,06	0,20	0,20	0,65	0,23	-0,24	-0,17	-0,13	0,15	-0,44	0,99	-0,15	0,11	-0,11	-0,33	-0,54	0,64	0,35	0,58	-0,08
∑ETRs+Y+Sc	-0,09	0,50	0,29	-0,07	0,53	0,05	0,20	0,20	0,65	0,23	-0,24	-0,18	-0,13	0,15	-0,44	0,99	-0,14	0,10	-0,12	-0,33	-0,54	0,64	0,34	0,58	-0,09
La _n /Yb _n	-0,59	-0,03	0,17	-0,65	-0,24	-0,64	-0,66	0,02	-0,09	-0,77	-0,59	-0,65	0,77	-0,79	-0,42	-0,14	0,89	-0,89	-0,82	-0,61	-0,29	0,26	-0,83	0,22	-0,77
Gd _n /Yb _n	-0,55	0,08	0,19	-0,65	0,02	-0,52	-0,43	0,09	-0,06	-0,60	-0,39	-0,71	0,81	-0,72	-0,05	-0,04	0,58	-0,60	-0,54	-0,26	0,06	0,27	-0,53	0,52	-0,54
La _n /Sm _n	-0,13	-0,11	0,01	-0,04	-0,39	-0,19	-0,27	0,04	-0,02	-0,23	-0,31	0,02	0,02	-0,13	-0,48	-0,11	0,42	-0,39	-0,40	-0,52	-0,42	0,09	-0,42	-0,41	-0,36
∑ETRLs/ ∑ETRPs	0,06	0,52	0,26	0,16	0,49	0,27	0,29	0,18	0,74	0,45	-0,14	0,06	-0,36	0,37	-0,39	0,90	-0,36	0,32	0,07	-0,20	-0,55	0,55	0,52	0,49	0,12
Sc	0,61	-0,35	-0,34	0,38	0,16	0,30	0,71	-0,20	-0,31	0,45	0,62	0,40	-0,53	0,60	0,81	-0,27	-0,72	0,73	0,92	0,97	0,76	-0,73	0,68	-0,40	0,83
Y	-0,41	-0,32	-0,08	-0,47	-0,24	-0,52	-0,52	-0,02	-0,46	-0,68	-0,24	-0,45	0,62	-0,61	-0,04	-0,38	0,72	-0,67	-0,53	-0,25	0,06	-0,14	-0,74	-0,16	-0,46
La	-0,08	0,50	0,27	-0,04	0,51	0,08	0,23	0,22	0,68	0,27	-0,23	-0,14	-0,16	0,19	-0,41	0,98	-0,20	0,16	-0,07	-0,29	-0,52	0,64	0,39	0,59	-0,05
Ce	-0,07	0,51	0,30	-0,05	0,53	0,08	0,21	0,19	0,65	0,25	-0,22	-0,16	-0,15	0,17	-0,44	0,99	-0,17	0,13	-0,09	-0,32	-0,54	0,63	0,36	0,58	-0,07
Pr	-0,10	0,51	0,30	-0,09	0,53	0,04	0,18	0,19	0,64	0,21	-0,26	-0,19	-0,11	0,13	-0,47	0,99	-0,11	0,08	-0,15	-0,37	-0,56	0,65	0,30	0,55	-0,11
Nd	-0,12	0,50	0,31	-0,13	0,52	0,00	0,13	0,17	0,62	0,15	-0,28	-0,23	-0,07	0,08	-0,51	0,99	-0,05	0,01	-0,20	-0,40	-0,58	0,65	0,25	0,55	-0,16
Sm	-0,19	0,47	0,32	-0,24	0,49	-0,11	0,04	0,16	0,55	0,02	-0,34	-0,34	0,05	-0,04	-0,55	0,96	0,09	-0,12	-0,32	-0,48	-0,60	0,67	0,11	0,54	-0,26
Eu	-0,25	0,12	0,14	-0,34	0,27	-0,29	-0,07	0,14	0,11	-0,24	-0,27	-0,41	0,21	-0,19	-0,35	0,52	0,35	-0,32	-0,42	-0,43	-0,40	0,32	-0,24	0,12	-0,27
Gd	-0,25	0,13	0,12	-0,39	0,36	-0,31	-0,01	0,14	0,13	-0,23	-0,25	-0,47	0,25	-0,19	-0,23	0,57	0,27	-0,25	-0,31	-0,29	-0,24	0,30	-0,12	0,22	-0,21
Tb	-0,19	0,38	0,28	-0,13	0,42	0,03	0,22	0,31	0,28	0,13	-0,01	-0,24	0,06	0,02	-0,16	0,76	-0,07	0,05	-0,12	-0,25	-0,22	0,53	0,18	0,47	-0,09
Dy	-0,56	-0,03	0,11	-0,51	-0,02	-0,47	-0,46	0,18	-0,14	-0,57	-0,37	-0,56	0,66	-0,59	-0,20	0,07	0,66	-0,64	-0,64	-0,46	-0,15	0,26	-0,63	0,19	-0,55
Ho	-0,28	-0,19	0,02	-0,50	0,02	-0,52	-0,33	-0,09	-0,34	-0,59	-0,23	-0,52	0,50	-0,51	-0,11	-0,09	0,64	-0,60	-0,46	-0,22	0,01	-0,10	-0,58	-0,10	-0,39
Er	-0,13	-0,49	-0,21	-0,33	-0,28	-0,45	-0,37	-0,22	-0,62	-0,59	-0,07	-0,27	0,41	-0,43	0,11	-0,60	0,57	-0,51	-0,28	0,01	0,26	-0,47	-0,63	-0,48	-0,22
Yb	0,07	-0,55	-0,29	-0,26	-0,22	-0,40	-0,23	-0,34	-0,67	-0,50	0,06	-0,18	0,23	-0,29	0,15	-0,59	0,44	-0,37	-0,11	0,15	0,30	-0,61	-0,48	-0,62	-0,06
U	0,17	-0,35	-0,31	0,47	-0,15	0,39	0,46	0,23	-0,32	0,42	0,57	0,46	-0,24	0,43	1,00	-0,48	-0,63	0,63	0,75	0,84	0,86	-0,52	0,48	-0,17	0,61
Th	-0,02	0,48	0,28	-0,12	0,58	0,00	0,19	0,09	0,61	0,18	-0,24	-0,21	-0,14	0,14	-0,48	1,00	-0,12	0,08	-0,10	-0,30	-0,54	0,58	0,34	0,52	-0,07
δCe	0,28	-0,21	-0,14	0,03	-0,12	0,07	0,00	-0,32	-0,54	-0,06	0,47	0,08	0,01	-0,04	0,33	-0,46	-0,13	0,10	0,29	0,43	0,48	-0,41	0,04	-0,08	0,16
δEu	0,05	-0,55	-0,31	0,06	-0,55	-0,11	-0,23	-0,16	-0,67	-0,28	0,18	0,16	0,08	-0,14	0,29	-0,89	0,30	-0,23	-0,05	0,14	0,28	-0,61	-0,46	-0,67	0,01

* significativo a p<0,05.

3.4 Conclusão

A área em estudo foi enriquecida em Σ ETRs, U e Th, apresentando teores destes elementos superiores a crosta terrestre e a solos do Brasil. Os metagranitos foram enriquecidos em Σ ETRs, U e Th. Os solos derivados de metagranitos na área de anomalia radiométrica apresentam mineralogia de argila semelhantes, apresentando os minerais de mica, feldspatos, caulinita e quartzo. Os teores de Σ ETRs foram até 12 vezes maior que os teores observados em solos do Brasil. As relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Sm_N , δEu e δCe são semelhantes entre os materiais de origem e os perfis derivados confirmando a assinatura geoquímica das rochas metagraníticas. O enriquecimento de ETRLs foi observado com as relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N e La_N/Sm_N . Estas relações elevadas indicam o enriquecimento de ETRLs, associado à baixa taxa de intemperismo em solos do clima semiárido e a mineralogia caulínica desses solos. Os ETRs se correlacionaram com os teores de U e Th, as propriedades químicas e físicas do solo.

Referências bibliográficas

- ALMEIDA, A. V. D. L. D.; CORRÊA, M. M.; LIMA, J. R. D. S.; SOUZA, E. S. D.; SANTORO, K. R.; ANTONINO, A. C. D. Atributos físicos, macro e micromorfológicos de Neossolos Regolíticos no agreste meridional de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 5, p. 1235-1246, 2015. <https://doi.org/10.1590/01000683rbc20140757>
- ALNOUR, I. A.; WAGIRAN, H.; IBRAHIM, N.; HAMZAH, S.; WEE, B. S.; ELIAS, M. S. Rare earth elements determination and distribution patterns in granite rock samples by using INAA absolute method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 303, n. 3, p. 1999-2009, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3756-z>
- ALVAREZ, J. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUNIZ, U. O.; PADILLA, A. R.; MOLINA, R. J.; DE VERA, S. Q. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.247, p.479-486, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1010640009301>
- APAC, Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Boletim do Clima: Síntese Climática**. Recife: APAC, 2014.
- ARAÚJO FILHO, J. C.; RIBEIRO, M. R.; BURGOS, N.; MARQUES, F. A. Solos da Caatinga. 2017. 227-260 p. In: CURI, N.; KER, J. C.; NOVAIS, R. F.; VIDAL-TORRADO, P., SCHAEFE, C. E. G. R. Pedologia; Biomas brasileiros. Viçosa: SBCS, 2017. 597 p.

BATAPOLA, N. M.; DUSHYANTHA, N. P.; PREMASIRI, H. M. R.; ABEYSINGHE, A. M. K. B.; ROHITHA, L. P. S.; RATNAYAKE, N. P.; DISSANAYAKE, D. M. D. O. K.; ILANKOON, I. M. S. K.; DHARMARATNE, P. G. R. A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 200, p. 104475, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2020.104475>

BOLARINWA A. T.; BUTE S. I. Petrochemical and tectonogenesis of granitoids in the Wuyo-Gubrunde Horst, Northeastern Nigeria: implication for uranium enrichment. **Natural Resources Research**, v. 25, n. 2, p. 197-210, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11053-015-9279-7>

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Porto Alegre: Bookman Editora, 2013. 3ed. 686 p.

BROWN, G.; BRINDLEY, G.W. **X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification**. London: Mineralogical Society, 1980, p.305–360.

CHADWICK, O. A.; BRIMHALL, G. H.; HENDRICKS, D. M. From a black to a gray box—a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, n. 3-4, p. 369-390, 1990. [https://doi.org/10.1016/0169-555X\(90\)90012-F](https://doi.org/10.1016/0169-555X(90)90012-F)

CHAPPELL, B. W.; WHITE, A. J. Two contrasting granite types: 25 years later. **Australian journal of earth sciences**, v. 48, n. 4, p. 489-499, 2001. <https://doi.org/10.1046/j.1440-0952.2001.00882.x>

CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco**. CPRM, Recife, p.215, 2001.

CULLERS, R. L.; GRAF, J. L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rocks—ore petrogenesis. In: **Developments in geochemistry**. Elsevier, 1984. p. 275-316.

da SILVA FERREIRA, M.; FONTES, M. P. F.; BELLATO, C. R.; NETO, J. D. O. M.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, v. 277, p. 116743, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743>

DA SILVA, S.G.; RANGEL, C.D.F.C.B.; MACIEL, B. Expansão universitária no Brasil e suas contribuições para o desenvolvimento sustentável na vida dos agricultores familiares do Agreste Meridional no estado de Pernambuco. **Revista Hum@ Nae**, Recife, v.11, p.1-23, 2017. ISSN: 1517-7606

DAMASCENA, K. F. R.; DOS SANTOS AMARAL, R.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; GENEZINI, F. A.; DA SILVA, A. A.; MENEZES, R. S. C. Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.304, n.3, p.1053-1058, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3934-7>

DE SÁ PAYE, H.; DE MELLO, J. W.; DE MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARNON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>.

EL-TAHER, A. Rare-earth elements in Egyptian granite by instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, n. 4, p. 458-464, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.07.014>

EMBRAPA, C.N.D.P.E.S., 2017. **Manual de métodos de análise de solo**, 3rd ed. In Portuguese, Rio de Janeiro: EMBRAPA, 575 p., 2017.

FERREIRA, E. P.; GUERRA, A. R.; AZEVEDO, A. C. Rare earth elements in gneiss regoliths in southern Minas Gerais, Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, 2020. <http://dx.doi.org/10.1590/1678-992X-2019-0190>

FINDEIß, M.; SCHÄFFER, A. Fate and environmental impact of thorium residues during rare earth processing. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 179-189, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0083-3>

GEE, G. W.; OR, D. (2002). Particle size analysis. In: DANE J.H.; TOPP, G. C. **Methods of soil analysis: Physical methods**. Soil Science Society of America, pp. 255–293.

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, 636, 299-313, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

JACKSON, M. L. **Soil Chemical Analysis: Advanced Course**. Madison: University of Wisconsin, 1975, 895 p.

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

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca ratón: CRC press, 2011.4ed. p. 548.

KAMPF, J. C.; MARQUES, J. J.; CURI, N. Mineralogia de solos brasileiros. Viçosa: SBCS,2012. 82-146p. IN: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. **Pedologia; Fundamentos**. Viçosa: SBCS,2012. 343 p.

KANAZAWA, Y; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of alloys and compounds**, v. 408, p. 1339-1343, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>

KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a

review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 22764-22789, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7427-1>

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

LIMA, D. A. Estudos fitogeográficos de Pernambuco. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, v. 4, p.243-274, 2007.

LUZ, R. M. N.; JULIÀ, J.; NASCIMENTO, A. F. "Bulk crustal properties of the Borborema Province, NE Brazil, from P-wave receiver functions: Implications for models of intraplate Cenozoic uplift." **Tectonophysics**, v.644, p.81-91, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.12.017>.

MEI, H.; JIAN, X.; ZHANG, W.; FU, H.; ZHANG, S. Behavioral differences between weathering and pedogenesis in a subtropical humid granitic terrain: Implications for chemical weathering intensity evaluation. **Catena**, v. 203, p. 105368, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105368>

MELO, V. F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. reserva mineral do solo. in: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo; conceitos básicos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, p.251-332, 2009.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. **Identification of Mixed-layered Clay Minerals. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals**. New York: Oxford University Press, 1997, 378 p.

MOURA, C. L.; ARTUR, A. C.; BONOTTO, D. M.; GUEDES, S.; MARTINELLI, C. D. Natural radioactivity and radon exhalation rate in Brazilian igneous rocks. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, n. 7, p. 1094-1099, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.03.004>

NESBITT, H. W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, n. 5710, p. 206-210, 1979. <https://doi.org/10.1038/279206a0>

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

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

OH, N.; RICHTER, D. D. Elemental translocation and loss from three highly weathered soil–bedrock profiles in the southeastern United States. **Geoderma**, v. 126, n. 1-2, p. 5-25, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.11.005>

PAPAGEORGIOU, F.; MCDERMOTT, F.; VAN ACKEN, D. Uranium in groundwaters: Insights from the Leinster granite, SE Ireland. **Applied Geochemistry**, v. 139, p. 105236, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105236>

RACHKOVA, N. G.; SHUKTOMOVA, I. I.; TASKAEV, A. I. The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils. **Eurasian Soil Science**, v. 43, n. 6, p. 651-658, 2010. <https://doi.org/10.1134/S1064229310060050>

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28-50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

RASMUSSEN, C.; DAHLGREN, R.A.; SOUTHARD, R. J. Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma**, v.154, p.473–485, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.019>

SANEMATSU, K.; KON, Y.; IMAI, A. Influence of phosphate on mobility and adsorption of REEs during weathering of granites in Thailand. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 111, p. 14-30, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.05.018>

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. Radium-228 as an indicator of thorium-232 presence in a soil in Pernambuco, Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 82, p. 650-652, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9633-8>

SANTOS, J. C. B. D.; SOUZA JÚNIOR, V. S. D.; CORRÊA, M. M.; RIBEIRO, M. R.; ALMEIDA, M. D. C. D.; BORGES, L. E. P. Neossolos Regolíticos da região semiárida do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 36, n. 3, p. 683-696, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832012000300001>

SANTOS-FRANCÉS, F.; PACHECO, E. G.; MARTINEZ-GRANA, A.; ROJO, P. A.; ZARZA, C. Á.; SÁNCHEZ, A. G. Concentration of uranium in the soils of the west of Spain. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 1-11, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.038>

SEBRAE, 2010. Boletim Setorial do Agronegócio Bovinocultura leiteira n 03. <https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Boletim-bovinocultura.pdf> (accessed 15 december 2021)

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; SILVA, Y. J. A. B. D.; SILVA, Y. J. A. B. D. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different geological and climate patterns of the Brazilian northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20170342>

SILVA, R. A. B. D.; LIMA, J. R. D. S.; ANTONINO, A. C. D.; GONDIM, P. S. D. S.; SOUZA, E. S. D.; BARROS JÚNIOR, G. Balanço hídrico em Neossolo Regolítico

cultivado com braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 147-157, 2014. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000100014>

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; DA SILVA, Y. J. A. B., SANTOS, C. A.; DE ARAÚJO, J. D. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, p. 28-39, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JUNIOR, V. S.; FERREIRA, T. O. Weathering rates and carbon storage along a climosequence of soils developed from contrasting granites in northeast Brazil. **Geoderma**, v. 284, p. 1-12, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.08.009>

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20150413>

SOLOS, Embrapa. Sistema brasileiro de classificação de solos. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro**, 355 p., 2018.

TABOADA, T.; CORTIZAS, A. M.; GARCÍA, C.; GARCÍA-RODEJA, E. Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. **Science of the Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 192-206, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.030>

TAYLOR, S.R. AND MCLENNAN, S.M. The continental crust: its composition and evolution. 1985.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and Soil**, The Hague, n.267, p.191–206, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, n. 5, p. 594-601, 2002. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200210\)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200210)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K)

USEPA- United States Environmental Protection Agency. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC; 1998.

VELLOSO, A. L.; EVERARDO, V. S. B.; SAMPAIO, F. G.; C. PAREYN. **Ecorregiões Propostas para o bioma Caatinga**. Recife: Associação Plantas do Nordeste: Instituto de Conservação Ambiental The Nature Conservancy do Brasil, 2002, 76 p.

WEI, F. S.; ZHENG, C. J.; CHEN, J. S.; WU, Y.Y., Study on the background contents on 61 elements of soils in China. **Environmental Science**, v. 12, n. 4, p. 12-19, 1991.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W.R., 1986. X-ray diffraction techniques. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis — Part I. Physical and Mineralogical Methods*. Madison: Soil Science Society of America, 1986, p.331–362.

YUSOFF, Z. M.; NGWENYA, B. T.; PARSONS, I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. **Chemical Geology**, v. 349, p. 71-86, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.016>

4 ELEMENTOS TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM PERFIS DE SOLOS E PLANTAS EM ÁREA DE ANOMALIA RADIOMÉTRICA NO AGRESTE DE PERNAMBUCO

Resumo

Os elementos terras raras ocorrem associados a urânio e tório em área com anomalia radiométrica no Agreste do estado de Pernambuco. As ingestões de solo e de plantas consistem em uma rota de exposição a contaminantes, sendo importante a análise dos teores bioacessíveis e biodisponíveis de ETRs, U e Th para seu monitoramento ambiental. Logo, as hipóteses desse trabalho foram: (i) Neossolos Regolíticos derivados de rochas metagraníticas, no semiárido do Brasil, apresentam baixos teores de elementos terras raras, urânio e tório bioacessíveis e biodisponíveis; (ii) plantas desenvolvidas em Neossolos Regolíticos derivados de rochas metagraníticas, no semiárido do Brasil apresentam elevados teores de ETRs, U e Th. Os objetivos desse trabalho foram: i) determinar os teores de ETRs, U e Th em Neossolos Regolíticos derivados de granito no semiárido do Brasil; ii) avaliar a bioacessibilidade e biodisponibilidade de ETRs, U e Th em solos de área de anomalia radiométrica. Foram abertos e coletadas amostras de quatro perfis de solo, selecionados em função da radioatividade natural com teores de Th superiores a 20 mg kg^{-1} e elevados teores de ETRs. Foram realizadas as análises: i) análises químicas e físicas do solo; ii) análise dos teores totais, teores ambientalmente disponíveis, teores biodisponíveis e a bioacessibilidade dos ETRs, U e Th; iii) análise dos teores de ETRs, U e Th nas plantas nativas. Os resultados foram submetidos a análise estatística descritiva e correlação de Pearson ($p < 0.05$). Os teores ambientalmente disponíveis e totais foram elevados. A área apresentou teores ambientalmente disponíveis elevados, $138,65$ a $687,83 \text{ mg kg}^{-1}$ de ETRs, $38,03$ a $100,55 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th e $0,38$ a $5,93 \text{ mg kg}^{-1}$ de U. Os teores bioacessíveis variaram de $5,06$ a $13,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum \text{ETRs}$, e $0,10$ a $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th. A bioacessibilidade de ETRs variou de $0,11$ - $5,88\%$, e $0,8$ - $0,16\%$ de Th. Os teores de U bioacessíveis e biodisponíveis ficaram abaixo do limite de detecção. Os ETRs apresentaram teores biodisponíveis maiores que os ETRPs. Os teores biodisponíveis de ETRs variaram de $1,95$ a $6,07 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,06$ a $0,45 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th. As plantas nativas desenvolvidas nesta área apresentaram teores elevados de ETRs e Th, no entanto, não apresentavam sintomas de toxidez visível. Os teores de ETRs variaram de $4,33$ a $127,50 \text{ mg kg}^{-1}$ na parte aérea e $1,73$ a $28,65 \text{ mg kg}^{-1}$ na parte radicular. Os teores de Th nas plantas variaram de $0,50$ a $19,25 \text{ mg kg}^{-1}$ na parte aérea e $0,30$ – $9,80 \text{ mg kg}^{-1}$ na parte radicular. O fator de translocação variou de $0,33$ - 11 para os ETRs e $0,213$ - $5,833$ para o Th. Embora, a área apresente elevados teores de ETRs, U e Th os teores bioacessíveis e biodisponíveis nos solos são baixos, indicando baixo risco de contaminação para a população local.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Lantanídeos. Método SBET. Radionuclídeos naturais. Plantas nativas semiárido brasileiro.

4 RARE EARTH ELEMENTS, URANIUM AND THORIUM IN SOIL AND PLANT PROFILES IN AN AREA OF RADIOMETRIC ANOMALY IN AGRESTE DE PERNAMBUCO

Abstract

Rare earth elements occur associated with uranium and thorium in an area with radiometric anomalies in the Agreste region of the state of Pernambuco. Soil and plant ingestions are a route of exposure to contaminants, and it is important to analyze the bioaccessible and bioavailable levels of ETRs, U and Th for environmental monitoring. Therefore, the hypotheses of this work were: (i) Regosols derived from metagranitic rocks, in the semi-arid region of Brazil, have low levels of bioaccessible and bioavailable rare earth elements, uranium and thorium; (ii) plants developed in Regosol derived from metagranitic rocks, in the semi-arid region of Brazil, have high REE, U and Th contents. The objectives of this work were: i) to determine the levels of REEs, U and Th in Regosols derived from granite in the semi-arid region of Brazil; ii) to evaluate the bioaccessibility and bioavailability of REEs, U and Th in soils from an area of radiometric anomaly. Samples were opened and collected from four soil profiles, selected according to their natural radioactivity with Th levels greater than 20 mg kg⁻¹ and high REE levels. Analyzes were carried out: i) chemical and physical analysis of the soil; ii) analysis of total levels, environmentally available levels, bioavailable levels and the bioaccessibility of REEs, U and Th; iii) analysis of ETRs, U and Th contents in native plants. The results were submitted to descriptive statistical analysis and Pearson's correlation ($p < 0.05$). Environmentally available and total grades were high. The area showed high levels of environmentally available content, 138.65 to 687.83 mg kg⁻¹ of REEs, 38.03 to 100.55 mg kg⁻¹ of Th and 0.38 to 5.93 mg kg⁻¹ of U. Bioaccessible contents ranged from 5.06 to 13.20 mg kg⁻¹ of \sum REEs, and 0.10 to 0.28 mg kg⁻¹ of Th. The bioaccessibility of REEs ranged from 0.11-5.88%, and 0.8-0.16% of Th. The bioaccessible and bioavailable U levels were below the detection limit. LREEs showed higher bioavailable levels than HREEs. The bioavailable levels of REEs ranged from 1.95 to 6.07 mg kg⁻¹ and 0.06 to 0.45 mg kg⁻¹ of Th. The native plants developed in this area showed high REEs and Th levels, however, they did not show symptoms of visible toxicity. REEs contents ranged from 4.33 to 127.50 mg kg⁻¹ in the aerial part and from 1.73 to 28.65 mg kg⁻¹ in the root part. The levels of Th in the plants ranged from 0.50 to 19.25 mg kg⁻¹ in the aerial part and from 0.30 to 9.80 mg kg⁻¹ in the root part. The translocation factor ranged from 0.33-11 for ETRs and 0.213-5.833 for Th. Although the area has high levels of REEs, U and Th, the bioaccessible and bioavailable levels in the soils are low, indicating a low risk of contamination for the local population.

Keywords: Emerging contaminants. Lanthanides. SBET method. Natural radionuclides. Brazilian semi-arid native plants.

4.1 Introdução

Os ETRs são encontrados no ambiente em associação com elementos radioativos, urânio e tório, sendo estes utilizados como indicadores de depósitos de ETRs (FINDEIß; SCHÄFFER, 2017). Os ETRs apresentam raio iônico semelhante à Na^+ , Ca^{2+} , U^{4+} e Th^{4+} , sendo encontrados associados em minerais (KANAZAWA; KAMITANI, 2006), e podem ser substituídos por estes na estrutura de minerais. Deste modo ocorrem associados nos minerais apatita, esfênio, monazita, allanita e xenótimo (KABATA-PENDIAS, 2011). A região Agreste de Pernambuco, responsável por 73% da produção de leite do estado (SEBRAE, 2010), apresenta área anômala de radionuclídeos naturais (SANTOS JÚNIOR et al., 2009). Os radionuclídeos naturais ocorrem em associação com ETRs, sendo esta área enriquecida em ETRs, com $373,02 \text{ mg kg}^{-1}$ de ETRs no solo e 1430 mg kg^{-1} de ETRs na rocha (DAMASCENA et al., 2015). Dessa forma os dados deste trabalho constituem uma fonte para o monitoramento de ETRs no solo do Agreste de Pernambuco, devido ao potencial impacto sobre a saúde dos moradores da região, sistemas de produção agrícola e meio ambiente.

A ingestão do solo ocorre deliberadamente ou involuntariamente, consistindo em uma das principais rotas de exposição de metais e radionuclídeos (ABRAHAMS, 2002). Sendo comum a ingestão de 10 mg dia^{-1} de solo por um adulto, e quantidade superior em crianças pequenas devido a atividades de mão-a-boca (ABRAHAMS, 2002). A ingestão de urânio por seres humanos apresenta efeito quimiotóxico de elementos pesados e radiotóxico devido à radiação ionizante (FOULKES et al., 2017). No ser humano, o urânio é acumulado nos ossos, fígado e rins, promovendo alterações patológicas (FOULKES et al., 2017). Os ETRs podem ser bioacumulados no ser humano promovendo danos cardíacos, hepáticos, hematológicos, renais, gastrointestinais, ósseo e sistema nervoso (RAMOS et al., 2016). Dessa forma, são necessários estudos que avaliem a dinâmica destes contaminantes no corpo humano. A bioacessibilidade oral consiste na fração solúvel de uma substância no trato gastrointestinal ou pulmões (RUBY et al., 1999). Sendo utilizados estudo *in vitro*, testes de extração de base fisiológico (PBET) e o teste de extração de bioacessibilidade simples *in vitro* (SBET) que avaliam a solubilização de metais em fluidos biológicos semelhantes a fluido pulmonar ou gastrointestinal (RUBY et al., 1999; LUO et al., 2011).

Os ETRs podem ser absorvidos facilmente pelas plantas, substituindo o cálcio em vários compostos afetando processos metabólicos (CARPENTER et al., 2015). A biodisponibilidade de ETRs é um dos fatores importantes para a relação entre ETRs e

plantas. Contudo, a relação de ETRs nas plantas e solo é menor que um, com exceção das espécies hiperacumuladoras em que os teores de ETRs nas plantas é elevado (TAO et al., 2022). Apesar do baixo acúmulo de ETRs nas plantas, os ETRs podem entrar na cadeia alimentar levando a bioacumulação e biomagnificação, como exemplo a cevada que pode absorver 51-176 mg kg⁻¹ de ETRs (TAO et al., 2022). Para plantas vasculares os teores de ETRs são principalmente influenciados pelos teores de ETRs no solo (TAO et al., 2022). Os ETRs apresentam efeitos positivos e negativos nas plantas dependendo da dosagem e outras condições (ZHANG et al., 2013), sendo necessários estudos sobre a absorção de ETRs em plantas nativas para a observação de possíveis impactos ambientais.

Logo, as hipóteses desse trabalho foram: (i) Neossolos Regolíticos derivados de rochas metagraníticas, no Agreste de Pernambuco em área de anomalia radiométrica, apresentam baixos teores de elementos terras raras, urânio e tório bioacessíveis e biodisponíveis; (ii) plantas desenvolvidas em Neossolos Regolíticos, no Agreste de Pernambuco em área de anomalia radiométrica, apresentam elevados teores de ETRs, U e Th. Os objetivos desse trabalho foram: i) determinar os teores de ETRs, U e Th em Neossolos Regolíticos derivados de metagranito no semiárido do Brasil; ii) avaliar a bioacessibilidade e biodisponibilidade de ETRs, U e Th em solos de área de anomalia radiométrica; iii) determinar os teores de ETRs, U e Th em plantas nativas do semiárido brasileiro.

4.2 Material e métodos

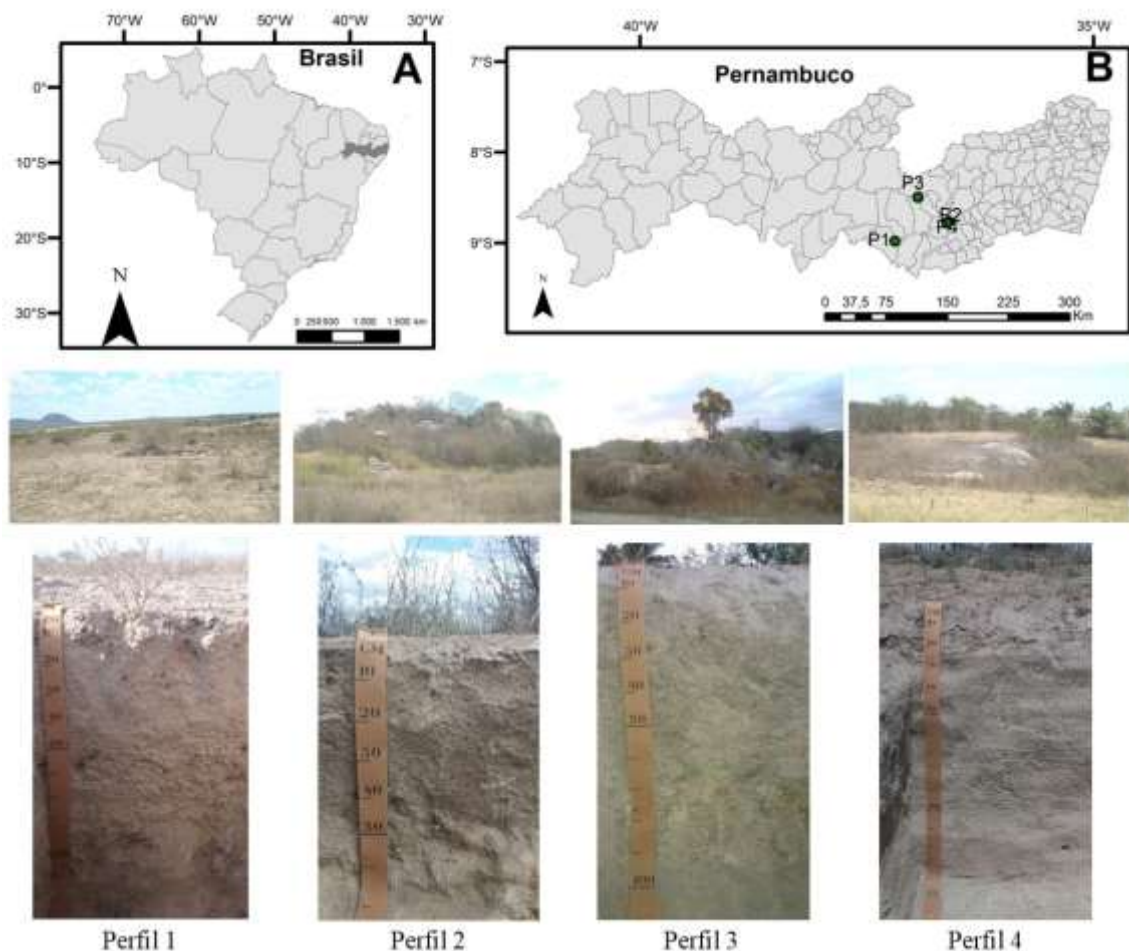
4.2.1 Caracterização da área de estudo

A área de estudo se localiza no Planalto da Borborema, com predomínio de rochas cristalinas ácidas, com a formação de solos de profundidade variável principalmente Planossolos, Neossolos Regolíticos, Neossolos Litólicos e Argissolos (ARAÚJO FILHO et al., 2017). O clima BShs, com 685 mm de precipitação pluvial média, com temperaturas máxima de 33°C e mínima de 19,5°C (APAC, 2014). A vegetação compreende a caatinga hiperxerófila e caatinga hipoxerófila (ARAÚJO FILHO et al., 2017). Com o principal uso do solo a agricultura familiar de subsistência (DA SILVA; RANGEL; MACIEL, 2017).

Os pontos selecionados para a abertura dos perfis foram definidos com a utilização dos mapas geofísicos de U e Th (CPRM, 2015), baseados na distribuição de ETRs e teores de Th superiores a 20 mg kg⁻¹ e elevados teores de ETRs. As descrições dos perfis e a coleta das amostras foram realizadas conforme o sistema brasileiro de classificação de

solos (SANTOS et al., 2018); Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico ($8^{\circ}58'52,9''S$ / $37^{\circ}11'13,0''W$ 409 m de altitude, terço superior de suave encosta); Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico ($8^{\circ}45'57,6''S$ / $36^{\circ}35'34,1''W$, 566 m de altitude, terço superior de suave encosta); Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico ($8^{\circ}29'53,7''S$ / $36^{\circ}56'05,5''W$, 628 m de altitude, terço médio de suave encosta); Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico típico ($8^{\circ}46'54,5''S$ / $36^{\circ}36'47,4''W$ 860 m de altitude, terço superior de suave encosta) (figura 8). Foram coletadas amostras deformadas de todos os horizontes para as análises de caracterização físicas e químicas. Foram coletadas plantas herbáceas e arbustivas na fase adulta representativas da paisagem local, próximas aos perfis de solo. As plantas herbáceas foram *Tridax procumbens* (L.) (P1); família Asteraceae e *Borreria verticillata* (L.) G. Mey (P2) família Rubiaceae, enquanto as plantas arbustivas foram *Croton heliotropiifolius* kunth (P2 e P3); família Euphorbiaceae, *Sidastrum paniculatum* (L) Fryxell (P2); família Malvaceae, *Chloris barbata* (L.) Sw (P4) família Poacea

Figura 8 - Perfis de solo estudados, estado de Pernambuco semiárido do Brasil



4.2.2 Caracterização química e física

As amostras de solo foram passadas em peneira de 2 mm, caracterizadas química e fisicamente segundo a EMBRAPA, 2017. O pH foi medido em água (1:2,5). A determinação do carbono orgânico, determinado pelo método de Walkley –Black modificado. O Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram extraídos com cloreto de potássio 1 mol L^{-1} , dosados por titulação. O H+Al foi extraído com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} e dosado por titulação. O K^{+} e Na^{+} trocáveis foram extraídos com Mehlich-1 e dosados por fotometria. A soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , H^{+} e Al^{3+} foi utilizada para obter a capacidade de troca catiônica (CTC). O P disponível foi extraído com Mehlich-1 e dosado por colorimetria. A granulometria foi realizada pelo método do hidrômetro (GEE; OR 2002).

4.2.3 Análises de elementos terras raras, urânio e tório no solo

4.2.3.1 Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório no solo

Os teores totais no solo e na rocha foram obtidos com a utilização de digestão ácida em chapa aquecedora. Utilizando a alíquota de 0,5 g de amostra ($\varnothing < 0,075$ mm) os ácidos fluorídrico, nítrico, perclórico e clorídrico a temperatura de 200°C (ALVAREZ et al., 2001). Os extratos foram filtrados em papel filtro lento (Macherey Nagel), vertidos em balões volumétricos de 25 mL (certificado pela NBR ISO / IEC), preenchidos com água ultrapura (Milipore Direct-Q System). As análises foram realizadas em duplicata, para o controle de qualidade das análises foi utilizada amostra de solo certificado (San Joaquin Soil, NIST – National Institute of Standards and Technology).

4.2.3.2 Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório no solo

Os teores ambientalmente disponíveis foram extraídos das amostras de solo utilizando a digestão ácida 3051A (USEPA, 1998). Os extratos foram filtrados em papel filtro lento (Macherey Nagel), vertidos em balões volumétricos de 25 mL (certificado pela NBR ISO / IEC), preenchidos com água ultrapura (Milipore Direct-Q System). As análises foram realizadas em duplicata, para o controle de qualidade das análises foi utilizada amostra de solo certificado (San Joaquin Soil, NIST – National Institute of Standards and Technology).

4.2.3.3 Bioacessibilidade simples in vitro (SBET) de elementos terras raras, urânio e tório no solo

A bioacessibilidade dos ETRs, U e Th foi avaliada na camada superficial (0,00-0,20 m) dos perfis. Pesou-se 1g de solo, tamisados em peneira com malha de $\varnothing < 0,150$ mm transferidos para tubos falcon com 50 mL da solução extratora composta por 0,4 mol L⁻¹ de glicina ajustado para pH 1,5 com ácido clorídrico concentrado sendo agitado a 30 rpm por 1h a 37°C (DREXLER; BRATTIN, 2007; LUO et al., 2011). Os sobrenadantes foram centrifugados a 3000 rpm por 10'' em seguida filtrado em papel filtro lento (Macherey Nagel), armazenadas a 4°C, em seguida, analisados por ICP-OES. A porcentagem de fração bioacessível ingerida por via oral dos ETRs foi calculada como a porcentagem da fração solúvel em ácido estomacal simulado em relação aos teores totais do metal na amostra usando a equação: Bioacessibilidade (%) = [(teor bioacessível (mg kg⁻¹)/teor total no solo (mg kg⁻¹)]*100.

4.2.3.4 Teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório no solo

Os teores de ETRs biodisponíveis foram analisados na camada superficial (0,00-0,20 m) dos perfis. Foram extraídos utilizando 10,0 cm⁻³ de solo em 20 mL de solução de 0,005 mol L⁻¹ DTPA + 0,01 mol L⁻¹ CaCl₂ + 0,1 mol L⁻¹ trietanolamina em pH 7,3, agitado a 30 rpm por 2 h a 25°C (LINDSAY; NORVELL, 1978). Os sobrenadantes foram centrifugados a 3000 rpm por 10' em seguida filtrado em papel filtro lento (Macherey Nagel), armazenadas a 4°C, em seguida, analisados por ICP-OES.

4.2.4 Análises de elementos terras raras nas plantas, fator de bioacumulação e fator de translocação

As amostras de plantas foram lavadas três vezes em água destilada posteriormente secas em estufa até obtenção de massa constante a 65°C. Após a secagem o material foi moído em moinho de facas. Foi realizada a digestão das amostras em forno microondas, com a utilização de 0,5g de amostra, a adição de 9 mL de ácido nítrico e 3 mL de peróxido de hidrogênio, sendo mantido em pré-digestão (overnight). O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno micro-ondas (Mars Xpress) e digerido a uma temperatura de 175°C por 5 minutos. Após resfriamento a temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para balões certificados de 25 mL, completando-os com água ultrapura e os extratos filtrados. As análises foram realizadas em duplicata. Para o controle de qualidade

das análises foi utilizada amostra vegetal certificada (NIST SPINACH 1570^a STANDARD REFERENCE MATERIAL).

Foram calculados o fator de translocação e o fator de bioacumulação para descrever a absorção de ETRs, U e Th nas plantas. Foram calculados utilizando as seguintes fórmulas: Fator de translocação= [teor do elemento na parte aérea (mg kg^{-1})]/[teor do elemento na raiz (mg kg^{-1})] e Fator de Bioacumulação= [teor do elemento na parte aérea(mg kg^{-1})]/[teor do elemento no solo (mg kg^{-1})]. O fator de translocação indica a eficiência do transporte de um elemento da raiz para os órgãos da planta acima do solo (DINH et al., 2022). O fator de bioacumulação indica capacidade tanto de absorção do elemento do solo quanto de sua translocação para a parte aérea (DINH et al., 2022).

4.2.5 Determinação, fracionamentos e anomalias de elementos terras raras

Os elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb e Tm), U e Th, foram quantificados em espectrometria de emissão ótica (ICP-OES / Optima 7000, Perkin Elmer). Para aumentar a sensibilidade na determinação uma câmara ciclônica de pulverização / sistema de nebulização foi acoplada. As recuperações dos ETRs determinados no material certificado NIST, variaram de 59% (Nd) a 95% (Ce) com uma recuperação média de 76%, a recuperação do Th foi de 90%, comparados com os valores apresentados no guia do material certificado.

Os teores de ETRs no solo foram normalizados com a aplicação da seguinte equação: $\text{ETR}_{(\text{amostra})}/\text{ETR}_{(\text{referencia})}$, com a finalidade de discriminar enriquecimentos dos ETRs individualizados, no solo e nas plantas. A referência utilizada foi a crosta continental superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), Sc: 11; Y:22; La: 30,0; Ce:64,0; Pr:7,1; Nd:26,0; Eu:0,88; Gd:3,80; Yb:2,2; Lu:0,32; Dy:3,5; Er:2,3; Ho:0,80; Tb:0,64; Tm:0,33 mg kg^{-1} .

As anomalias de Ce e Eu foram calculadas de acordo com Compton et al. (2003), em que $\delta\text{Ce}=[(\text{Ce}_N/(\text{La}_N*\text{Pr}_N)^{0,5})]$ e $\delta\text{Eu}=[(\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N*\text{Gd}_N)^{0,5})]$ onde N indica valores normalizados. Valores abaixo de "1" (anomalia negativa) representa a depleção, valores acima de 1 indicam enriquecimento (anomalia positiva) em comparação com a crosta terrestre. Estes elementos apresentam duas valências o que favorece o seu enriquecimento em relação ao seu vizinho mais próximo.

4.2.6 Análises estatísticas

Os resultados foram submetidos a análise estatística descritiva e correlação de Pearson ($p < 0.05$). Foi realizada a correlação de Pearson para observar as relações entre os teores de ETRs, U e Th nas plantas suas relações com os teores totais no solo e teores biodisponíveis no solo, as propriedades físicas e químicas do solo.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Caracterização química e física do solo

O pH do solo em água (tabela 11) variou de ácido a moderadamente alcalino com 4,65-7,02. O carbono orgânico total apresentou baixos teores variando de 0,67-1,06 g kg^{-1} , em virtude do baixo aporte de matéria orgânica, a textura arenosa com rápida mineralização da matéria orgânica do solo, e a coleta ter sido realizada no final do período seco. Em áreas de clima semiárido do Brasil o CO é inferior a 10 g kg^{-1} (ARAÚJO FILHO et al., 2017). O teor de fósforo disponível variou de 1-19,71 mg kg^{-1} . Em que os maiores teores foram observados na superfície, associado a atividade biológica da vegetação natural.

Tabela 11 - Caracterização química e física dos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Horizonte / Espessura	pH H ₂ O	COT g kg^{-1}	P mg kg^{-1}	CTC $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	V -----%	PST	Areia ----- g kg^{-1} -----	Argila ----- g kg^{-1} -----	Silte
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)									
Ap(0-10)	5,35	0,75	6,99	2,91	60,25	1,39	832,17	20,07	147,76
C1(10-38)	4,96	0,68	0,00	2,80	55,68	1,37	799,19	40,16	160,65
C2(38-60)	5,46	0,69	0,00	2,81	78,70	1,88	779,91	20,08	200,01
C3(60-80)	5,62	0,67	0,00	2,70	82,54	2,88	751,79	30,10	218,10
C4(80-110+)	6,08	0,68	0,00	3,69	86,08	3,83	783,27	50,32	166,41
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (566 m)									
Ap(0-9)	5,96	1,06	19,71	6,37	77,16	1,99	786,56	20,15	193,29
C1(9-25)	4,85	0,77	1,92	3,14	54,97	0,70	811,04	50,20	138,76
C2(25-46)	4,65	0,76	1,70	3,67	54,55	1,55	802,77	30,13	167,09
C/Cx (46-66)	5,24	0,72	1,70	3,83	78,79	3,04	744,31	60,27	195,42
R/Cx (66-80)	5,44	0,71	0,00	9,72	86,36	19,40	535,07	255,62	209,31
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)									
Ap(0-10)	5,72	0,86	11,68	4,11	65,61	1,39	735,24	60,24	204,52
C1(10-30)	5,67	0,78	1,06	3,61	58,47	1,30	701,31	60,30	238,39
C2(30-55)	6,39	0,75	0,30	4,79	70,51	3,94	615,85	141,41	242,74
Cr (55 -110+)	7,02	0,70	0,46	7,66	86,03	7,83	514,59	244,99	240,41
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (860 m)									
Ap(0-10)	5,04	0,77	10,02	3,08	61,12	1,25	820,73	40,14	139,13
C1(10-30)	5,45	0,70	1,00	2,77	78,35	1,09	758,31	40,14	201,55
C2(30-55)	5,93	0,73	2,37	2,77	73,73	1,54	694,90	20,05	285,05
C3(55-100)	5,91	0,67	0,00	1,85	65,30	4,86	750,85	20,06	229,09
C4(100-135+)	5,80	0,66	0,00	2,08	52,65	6,20	753,64	40,10	206,26

COT: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases; PST: percentual de sódio trocável

A capacidade de troca de cátions dos perfis é decorrente da mineralogia de argila variando de 1,85-9,72 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. A mica na fração argila confere ao solo 5-15 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de CTC e eleva disponibilidade de K^+ , em que solos derivados de gnaiss e granito apresentam elevada quantidade (KAMPF; MARQUES; CURI, 2012). Os perfis de solo são eutróficos com saturação por bases ($\text{V}\%$)>50%, variando de 52,65-86,36%. O percentual de sódio trocável (PST) variou de 0,70-19,40%, conferindo aos perfis o caráter solódico ($\text{PST}\geq 15\%$) e o caráter sódico (PST entre 6 e <15%) (SANTOS et al., 2018). O P2 apresentou fragipã nos horizontes C/Cx e R/Cx. Em ambientes de clima semiárido, Neossolos Regolíticos derivados de granito apresentam acúmulo de sódio e a presença de fragipã (ARAÚJO FILHO et al., 2017).

A fração areia apresentou teores elevados com 515,09-832,17 g kg^{-1} . O predomínio da fração areia é uma característica geral dos Neossolos Regolíticos principalmente em regiões de clima semiárido (ARAÚJO FILHO, 2017). Solos com baixo desenvolvimento pedogenético, como os Neossolos, apresentam baixos teores de argila e silte, principalmente quando derivados de rochas cristalinas em áreas de clima semiárido (SANTOS et al., 2012; ALMEIDA et al., 2015).

4.3.2 Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

A distribuição de ETRs nos perfis de solo apresentou a seguinte ordem: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Tb} > \text{Y} > \text{Sc} > \text{Er} > \text{Eu} > \text{Yb} > \text{Ho}$ (tabela 12). Seguindo a regra de Oddo-Harkins em que elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar. O Ce foi o ETRs mais abundante (72,78 - 702,68 mg kg^{-1}) com 49-53% do total de $\sum \text{ETRs}$ nos perfis de solo. Proporções equivalentes a encontradas em solos do Brasil (SÁ PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2017). O Ce é o ETRs mais abundante e o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre (RAMOS et al., 2016). Os $\sum \text{ETRLs}$ foram mais abundantes que os $\sum \text{ETRPs}$, em que os elementos La, Ce, Pr e Nd apresentaram 86-95% dos $\sum \text{ETRs}$ nos perfis de solo e rocha. Os teores de Sc foram inferiores aos teores médios no solo, enquanto os de Y foram superiores. Os teores médios de Sc e Y nos solos são 9,5 mg kg^{-1} e 12 mg kg^{-1} respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2011). Sc e Y apresentam baixos teores em solos arenosos (KABATA-PENDIAS, 2011).

O teor médio de ETRs nesta área foi 692,84 mg kg^{-1} . A distribuição dos teores médios de $\sum \text{ETRs}$ (tabela 2) seguiu a seguinte ordem: P3(1044,08 mg kg^{-1})> P2 (912,52

mg kg⁻¹) > P4 (479,27 mg kg⁻¹) > P1 (405,18 mg kg⁻¹). Os teores de ETRs nos perfis foram superiores à média dos solos da Europa, (125,28 mg kg⁻¹, SADEGHI et al., 2013), da China (154,6 mg kg⁻¹, WEI et al., 1991), da Crosta continental (179,7 mg kg⁻¹, TYLER; OLSSON, 2002) e aos solos do Brasil (107,54 mg kg⁻¹ SILVA et al., 2016). Solos derivados de rochas ígneas são enriquecidos em ETRs, apresentando teores de ETRs variando de 16-700 mg kg⁻¹ (LAVEUF, CORNU, 2009). Em perfis de solos derivados de rochas graníticas foram observados 58,8 - 829,4 mg kg⁻¹ de ETRs (SILVA et al., 2017).

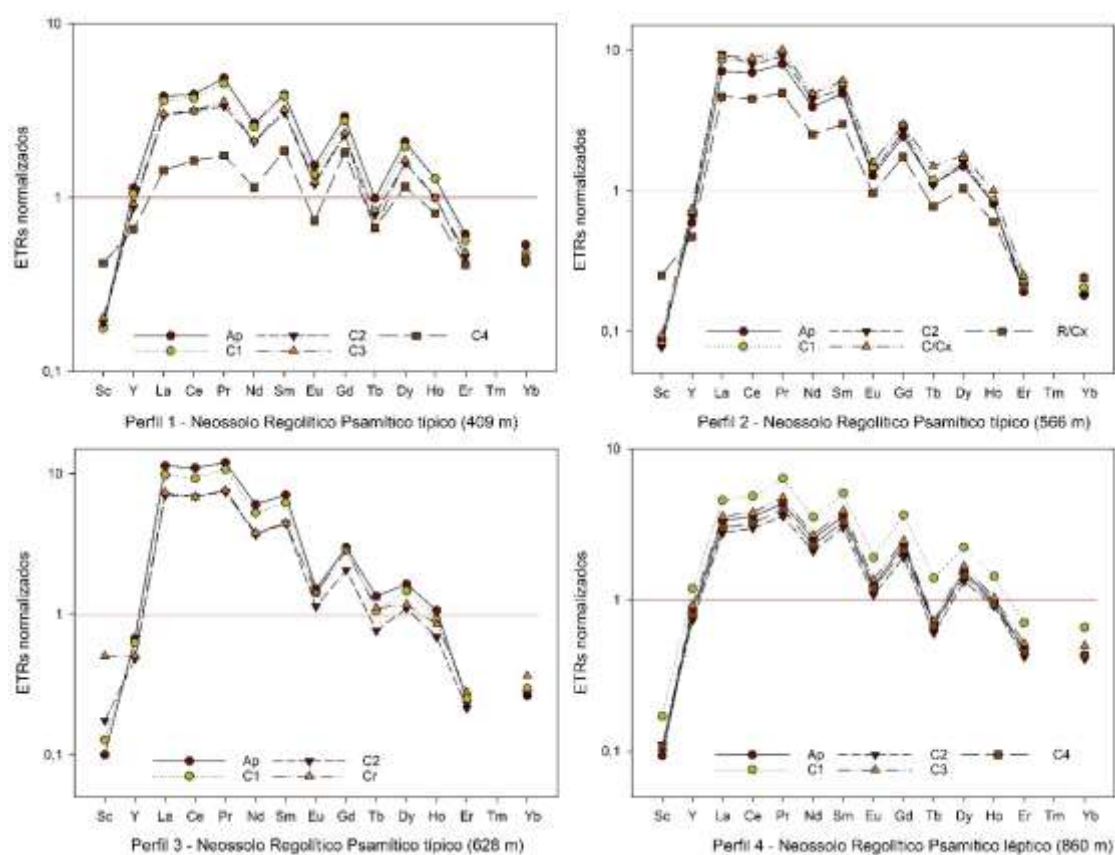
O enriquecimento de ETRLs foi observado com a relação $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRP}$ s variando de 13,19 – 59,59 mg kg⁻¹. O enriquecimento de ETRLs decorre de sua menor solubilidade e mobilidade no solo, quando comparado a ETRPs que são extremamente móveis (LAVEUF, CORNU, 2009). Fracionamentos de ETRs podem ser utilizados para inferir sobre a intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). Sendo observados nestes perfis de solo elevados teores de fracionamentos (tabela 12) e baixa intensidade de intemperismo. A relação $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRP}$ s elevada é semelhante a observada no norte e nordeste brasileiros, associados ao intemperismo em solos tropicais (SILVA et al., 2016; da SILVA FERREIRA et al., 2021). Minerais de caulinita e illita adsorvem os ETRLs no processo de intemperismo resultando no enriquecimento de ETRLs nos perfis de solo (da SILVA FERREIRA et al., 2021, MEI et al., 2021).

Os perfis de solo apresentaram negativas anomalias δCe e δEu (tabela 12). As δCe positivas são comuns na superfície dos perfis de solo, em que o Ce^{3+} é solúvel e facilmente oxidável, ao ser oxidado a CeO_2 participará do recobrimento de óxidos de Fe e Mn em ambientes óxicos (MEI et al., 2021). Os horizontes apresentaram δCe negativa, exceto o horizonte C4 do P1 que apresentou anomalia positiva. Rochas graníticas e perfis de solo derivados apresentam δCe negativas, também observado por Yusoff et al. (2013) e Silva et al. (2017). Rochas graníticas e solos derivados apresentam δEu negativas relacionadas ao equilíbrio do magma com o plagioclásio (ALNOUR et al., 2015). Em que o Eu é preferencialmente concentrado no mineral plagioclásio ressaltando a cristalização progressiva do plagioclásio fora do magma, através do fracionamento magmático (BOLARINWA, BUTE, 2015).

Os ETRs nos perfis de solo foram normalizados com a crosta continental superior (figura 9), buscando evidenciar fracionamentos e anomalias ocorridos durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009). Os ETRs foram enriquecidos nos perfis de solo, exceto o elemento Sc que foi depletado. Os teores de Sc aumentaram em profundidade nos perfis de solo, sendo enriquecidos no saprólito (tabela 12, figura 9). O enriquecimento

de ETRs nos perfis de solo indicam a reduzida intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). O enriquecimento de ETRs foi observado com os teores variando de 213,95 – 1340,95 mg kg⁻¹. A reduzida taxa de intemperismo e os reduzidos processos pedogenéticos favoreceram o acúmulo de ETRs nos perfis de solo proporcionando o seu enriquecimento.

Figura 9 - Elementos terras raras normalizados nos perfis de solo e metagranitos da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco



Foram observados teores de U superiores à média nos solos. Os teores de U variaram de 1,45 – 8,08 mg kg⁻¹. O teor médio de urânio nos solos é 3 mg kg⁻¹ (KABATA PENDIAS 2011). A distribuição de urânio nos solos aumentou com a profundidade do horizonte, sendo observado enriquecimento no saprólito (6,53 – 8,08 mg kg⁻¹ de U). O urânio tende a se concentrar em horizontes mais profundos e com acúmulo de argila devido aos processos de intemperismo e lixiviação da superfície do solo (SANTOS-FRANCÉS et al., 2018).

Tabela 12 - Teores totais de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco (mg kg⁻¹)

Horizonte / Espessura	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	∑ETRLs	∑ETRPs	∑ETRs	$\frac{\sum\text{ETRL}}{\sum\text{ETRP}}$	∑ETR+Y+Sc	δCe	δEu	U	Th
Perfil 1 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (409 m)																								
Ap(0-10)	1,98	24,98	114,75	250,93	34,58	69,60	17,60	1,35	11,10	2,18	7,35	1,03	2,10	nd	1,18	488,80	24,93	513,73	19,63	540,68	0,91	0,45	4,70	78,30
C1(10-38)	1,95	23,15	108,00	238,38	32,08	66,35	17,23	1,20	10,50	1,83	6,88	1,03	1,93	nd	1,05	463,23	23,20	486,43	20,01	511,53	0,92	0,42	4,73	75,23
C2(38-60)	2,10	19,33	88,83	202,40	23,80	54,38	13,85	1,05	8,68	1,75	5,53	0,80	1,55	nd	0,93	384,30	19,23	403,53	20,12	424,95	1,00	0,45	4,13	62,25
C3(60-80)	2,25	20,20	91,15	201,93	25,38	55,05	14,48	1,08	8,90	1,45	5,75	0,80	1,65	nd	1,00	389,05	19,55	408,60	20,02	431,05	0,96	0,45	4,20	62,55
C4(80-110+)	4,63	14,48	43,05	104,60	12,40	29,80	8,38	0,65	6,90	1,48	4,05	0,65	1,40	nd	0,95	198,88	15,43	214,30	13,19	233,40	1,03	0,40	8,08	48,03
Perfil 2 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (566 m)																								
Ap(0-9)	0,95	13,05	213,55	444,40	56,70	102,83	22,18	1,13	9,28	2,48	5,23	0,65	0,65	nd	0,40	840,78	18,68	859,45	45,33	873,45	0,92	0,37	2,38	116,60
C1(9-25)	0,88	15,28	258,23	538,43	67,40	123,78	26,30	1,30	11,15	2,63	6,03	0,68	0,75	nd	0,45	1015,43	21,68	1037,10	47,01	1053,25	0,93	0,36	2,75	142,98
C2(25-46)	0,85	14,48	284,15	507,43	63,95	116,00	24,03	1,18	10,13	2,43	5,58	0,65	0,70	nd	0,40	996,73	19,88	1016,60	50,26	1031,93	0,86	0,36	2,73	131,23
C/Cx (46-66)	1,03	16,23	273,28	565,33	71,63	128,25	27,45	1,40	11,23	3,30	6,28	0,80	0,85	nd	0,53	1067,33	22,98	1090,30	46,65	1107,55	0,92	0,37	3,28	147,05
R/Cx (66-80)	2,75	10,38	140,43	290,73	35,20	65,40	13,43	0,85	6,63	1,70	3,65	0,48	0,70	nd	0,53	546,03	13,68	559,70	40,51	572,83	0,94	0,42	6,53	75,18
Perfil 3 - Neossolo Regolítico Psamítico típico (628 m)																								
Ap(0-10)	1,10	14,83	341,23	702,68	84,93	156,90	31,78	1,33	11,33	2,95	5,73	0,85	0,83	nd	0,58	1318,83	22,25	1341,08	59,59	1357,00	0,94	0,33	nd	194,58
C1(10-30)	1,40	13,80	293,48	593,18	76,08	136,78	27,90	1,25	10,93	2,30	5,15	0,73	0,85	nd	0,65	1128,65	20,60	1149,25	55,24	1164,45	0,91	0,34	nd	173,95
C2(30-55)	1,93	10,63	210,30	440,90	52,83	95,45	19,98	1,00	7,85	1,68	3,85	0,55	0,73	nd	0,60	820,45	15,25	835,70	54,59	848,25	0,95	0,38	0,93	126,45
Cr (55 -110+)	5,55	11,13	220,60	437,10	54,03	98,55	20,00	1,25	10,78	2,43	4,10	0,68	0,95	nd	0,80	831,53	19,73	851,25	43,08	867,93	0,91	0,40	7,25	123,53
Perfil 4 - Neossolo Regolítico Psamítico léptico (860 m)																								
Ap(0-10)	1,03	18,45	100,15	228,65	30,75	66,40	16,10	1,10	8,78	1,53	5,38	0,78	1,60	nd	0,95	443,15	19,00	462,15	23,70	481,63	0,94	0,43	1,48	73,53
C1(10-30)	1,88	26,23	136,80	311,05	45,18	91,88	22,88	1,68	13,80	3,08	7,83	1,15	2,40	nd	1,45	609,45	29,70	639,15	20,53	667,25	0,90	0,44	2,50	102,23
C2(30-55)	1,20	16,15	83,40	190,98	25,38	54,63	13,60	0,95	7,30	1,33	4,65	0,73	1,43	nd	0,90	368,93	16,33	385,25	22,70	402,60	0,95	0,45	1,60	61,93
C3(55-100)	1,15	20,28	107,28	242,15	33,85	69,80	17,48	1,20	9,40	1,60	5,85	0,83	1,75	nd	1,10	471,75	20,53	492,28	23,09	513,70	0,92	0,44	1,85	78,18
C4(100-135+)	1,20	17,48	90,08	205,73	28,30	60,25	14,80	1,05	8,08	1,48	5,05	0,75	1,55	nd	0,95	400,20	17,85	418,05	22,48	436,73	0,93	0,45	1,45	66,90

nd: não detectado

Os teores de Th observados foram superiores à média nos solos $9,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (KABATA PENDIAS 2011). O P1 apresentou os maiores teores de Th ($123,53 - 194,58 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto o P3 apresentou os menores teores ($48,03 - 78,23 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th). O Th apresentou os maiores teores na superfície dos horizontes, reduzindo em profundidade. Os teores elevados na superfície dos perfis são relacionados ao fosforo no solo, uma vez que a apatita é um hospedeiro de Th (TABOADA et al., 2008). Solos derivados de rochas ígneas apresentam elevados teores de Th, devido à presença de minerais contendo Th (monazita, zircão, xenótimo) e a estabilidade do ThO_2 durante os processos de intemperismo (SANUSI et al., 2017).

4.3.3 Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

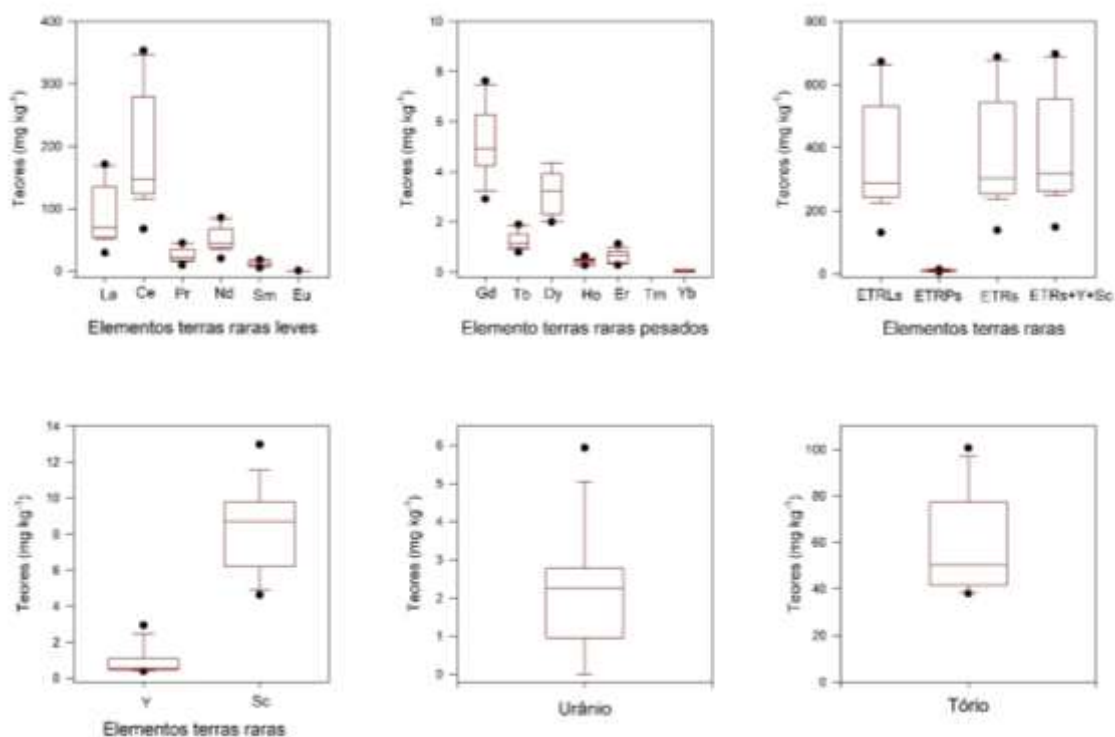
Os teores ambientalmente disponíveis correspondem as frações ligados em carbonatos, sulfatos, óxidos e nas fases menos lábeis (MIHAJLOVICH et al., 2014; LOLL et al., 2009). O método ambientalmente disponível extrai os ETRs que podem se tornar disponíveis a médio e longo prazo, os teores ecologicamente ou ambientalmente relevantes (MIHAJLOVICH et al., 2014; USEPA, 1998; ALLOWAY, 2012). Enquanto a fração total ou residual pode acessar as frações menos recalcitrantes e as frações fortemente ligadas a estrutura cristalina (PARK et al., 2021).

Os teores ambientalmente disponíveis dependem da composição química do material de origem, processos pedogenéticos e grau de desenvolvimento do solo, sendo importante para a definição de valores de referência de qualidade do solo (BIONDI et al., 2011). Assim como os teores totais, os teores ambientalmente disponíveis nesta região foram elevados para ETRs e Th, com médias de $391,97 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum \text{ETRs}$, $401,26 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum \text{ETRs} + \text{Y} + \text{Sc}$, $2,12 \text{ mg kg}^{-1}$ de U e $60,58 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th nos perfis de solo (figura 10). Os teores de ETRs foram superiores aos elementos essenciais Cu, Fe, Zn, Mn, Ni e Co em solos do estado de Pernambuco (BIONDI et al., 2011). A distribuição de ETRs apresentou a seguinte ordem: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Tb} > \text{Er} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Yb}$. Seguindo a regra de Oddo-Harkins em que elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar. O Ce foi o ETRs mais abundante variando de $67,28 - 353,23 \text{ mg kg}^{-1}$, os ETRLs representaram 97% dos teores de ETRs. Os teores de ETRs ambientalmente disponíveis foram superiores aos do estado de Pernambuco ($100,08 \text{ mg kg}^{-1}$, SILVA et al., 2016), ao estado do Rio Grande do Norte ($91,9 \text{ mg kg}^{-1}$, SILVA et al., 2018) e ao estado do Piauí ($107,8 \text{ mg kg}^{-1}$, LANDIM et al.,

2021). A área com anomalia radiométrica é enriquecida em ETRs, apresentando teores ambientalmente disponíveis superiores aos valores de referência de qualidade do solo do estado de Pernambuco (SILVA et al., 2018; FEITOSA et al., 2020), necessitando de monitoramento visando reduzir os danos ao meio ambiente e a saúde humana.

Os teores ambientalmente disponíveis de U e Th (figura 10) variaram de 0,38-5,93 mg kg⁻¹ e 38,03-100,55 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores de U e Th foram superiores à média nos solos do mundo cujos teores médios são 3 mg kg⁻¹ de U e 9,2 mg kg⁻¹ de Th (KABATA PENDIAS 2011). O urânio e o tório ao ser ingerido pelo ser humano são excretados em maior quantidade, em que o U pode causar danos as células dos rins e o Th é bioacumulado nos ossos podendo causar câncer (DESBARATS et al., 2016). Na legislação brasileira não há padrões de teores de referência de qualidade para urânio e tório em solos, sendo admitidos 0,02 mg L⁻¹ de urânio total na água doce (CONAMA, 2011).

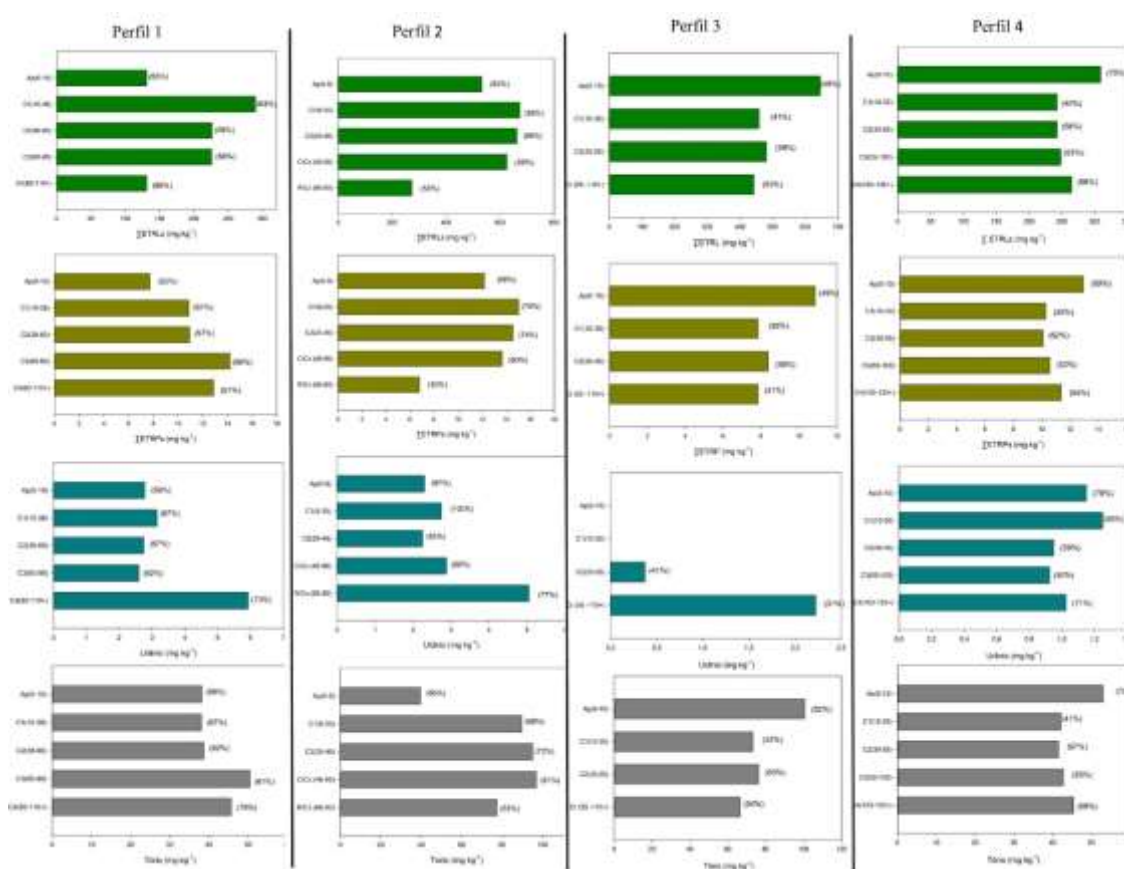
Figura 10 - Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco



Os teores ambientalmente disponíveis representaram 40-70% dos teores totais de \sum ETRLs e 35-74% dos \sum ETRLs (figura 11). O P3 apresentou os maiores teores totais de ETRs (1024,87 mg kg⁻¹) e ambientalmente disponíveis (506,39 mg kg⁻¹), no entanto os percentuais de ambientalmente disponíveis foram inferiores aos outros perfis de solo (41-

59%). Embora, os teores de ETRs sejam elevados esta fração é importante por indicar a fase em que estão contidos no solo. Xinde et al. (2000) observaram que 10 a 40% dos ETRs do solo estavam contidos nestas frações ambientalmente relevantes, com os maiores teores nas frações residuais, sendo relacionadas as propriedades físico-químicas do solo e materiais de origem. No solo os ETRs são incorporados nos minerais secundários, óxidos de Fe e Mn, fosfatos etc. (LAVEUF, CORNU, 2009).

Figura 11- Teores ambientalmente disponíveis de elementos terras raras, urânio e tório nos perfis de solo da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco, ordenados por perfil de solo. As porcentagens entre parênteses indicam os teores ambientalmente disponíveis sobre os teores totais.



Os teores ambientalmente disponíveis de U variaram de 31-100% dos teores totais, enquanto o Th variou de 41-79% (figura 11). O P2 apresentou as maiores porcentagens de U ambientalmente disponível (77%-100%) com 2,3-5,05 mg kg⁻¹, devido a acumulação do urânio no solo com o humus (VODYANITSKII, 2011). O P3 apresentou o maior teor total de Th (154,63 mg kg⁻¹), no entanto os percentuais de teores ambientalmente disponíveis foram inferiores aos outros perfis de solo (42-60%). Estes teores são devido a complexação preferencial do Th por ácidos orgânicos e minerais de argila, a precipitação do Th(OH)₄ e ou com óxidos de Fe (RACHKOVA et al., 2010).

4.3.4. Teores bioacessíveis, bioacessibilidade e teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório na superfície do solo na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Os teores bioacessíveis simulam a quantidade de elementos que podem ser absorvidos pelo organismo humano. A distribuição dos teores bioacessíveis de ETRs na camada superficial foram $Ce > La > Nd > Y > Pr = Sm > Gd > Dy > Tb = Ho = Eu > Er = Yb$ (tabela 13). Ce, La e Nd apresentaram teores bioacessíveis >1 . Logo, os $\sum ETRLs$ apresentaram os maiores teores bioacessíveis, variando de 5,06 a 13,20 $mg\ kg^{-1}$ de $\sum ETRs$. Wang et al. (2017) observaram teores bioacessíveis de ETRs em diferentes métodos variando de 3,74 - 19,58 $mg\ kg^{-1}$ na fase gástrica. Esses teores são decorrentes ao baixo pH da solução, que consiste no principal fator que afeta a análise que simula o pH do corpo humano (WANG et al., 2017). Os elementos urânio, túlio e escândio não foram detectados. Em estudos *in vivo* foi observado a absorção de urânio exclusivamente no intestino delgado (DUBLINEAU et al., 2005). O Th apresentou baixos teores bioacessíveis (0,10-0,28 $mg\ kg^{-1}$), pois em soluções ácidas formam a espécie hidrolisada $Th(OH)_2^{2+}$ que é retida pela fase particulada do solo (FOULKES et al., 2017).

A bioacessibilidade representa uma fração do teor do total do elemento que podem ser absorvidos pelo organismo humano. A distribuição da bioacessibilidade de ETRs na camada superficial foram $Yb > Ho > Y > Dy > Er > Eu > Tb > Gd > La > Ce > Sm > Nd > Pr$ (tabela 13). Os $\sum ETRPs$ apresentaram maior bioacessibilidade que os $\sum ETRLs$. A bioacessibilidade de ETRs variou de 0,11 - 5,88%. A bioacessibilidade de elementos radioativos como U e Th *in vitro* depende das características do solo e do método utilizado (HÖLLRIEGL et al., 2010). A bioacessibilidade do Th variou de 0,08 - 0,16 %, em solos arenosos são observadas baixas frações bioacessíveis de U e Th. Frelon et al. (2007) observaram 0,37% e 0,14% de U e Th nas frações bioacessíveis em amostras de areia preta.

A biodisponibilidade se refere a fração do contaminante que pode ser absorvida pelas plantas ou qualquer outro organismo que habite o solo. A biodisponibilidade de ETRs depende dos outros fatores do solo que controlam a sua disponibilidade como baixos valores de pH, teores de argila e CTC (LOELL et al., 2011). A distribuição dos teores biodisponíveis de ETRs na camada superficial foram $Ce > La > Nd > Pr > Y > Eu > Gd > Dy > Eu = Tb > Sc = Ho = Er = Yb$. Os teores de ETRs biodisponíveis variaram de 1,95 - 6,07 $mg\ kg^{-1}$. Loell et al. (2011) observaram teores biodisponíveis variando de 0,02-15,9% dos teores totais. Os teores de Th biodisponíveis variaram de 0,06-0,45 mg

kg⁻¹. Os teores de ETRs e Th biodisponíveis no solo são baixos, estando principalmente ligados a fração orgânica, óxidos de ferro e residual (GALHARDI et al., 2020). São observados baixos teores de ETRs biodisponíveis em pH do solo alcalino, todavia ao tornar o pH ácido os teores de ETRs podem se tornar tóxicos (CARPENTER et al., 2015). Os teores de ETRs biodisponíveis no solo variam conforme a composição e o tipo de solo, dessa forma, os solos apresentarem elevados teores totais não implica em elevados teores biodisponíveis (LOELL et al., 2011).

Tabela 13 - Teores bioacessíveis, bioacessibilidade e teores biodisponíveis de elementos terras raras, urânio e tório na superfície do solo na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Pontos	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	ΣETRLs	ΣETRPs	ΣETRs	ΣETRs+Y+Sc	U	Th
Teores bioacessíveis (mg kg⁻¹)																					
P1	nd	0,33	2,11	2,78	0,04	0,56	0,16	0,03	0,14	0,03	0,13	0,03	nd	nd	nd	5,68	0,31	5,99	6,31	nd	0,13
P2	nd	0,90	1,56	2,40	nd	0,38	0,13	0,03	0,15	0,05	0,25	0,05	0,05	nd	0,03	4,49	0,58	5,06	5,96	nd	0,10
P3	nd	0,39	4,58	6,36	0,31	1,21	0,26	0,05	0,20	0,05	0,13	0,04	0,01	nd	nd	12,78	0,43	13,2	13,59	nd	0,28
P4	nd	0,40	1,80	2,63	nd	0,60	0,18	0,03	0,16	0,04	0,10	0,05	0,03	nd	nd	5,23	0,38	5,60	6,00	nd	0,10
Média	nd	0,51	2,51	3,54	0,18	0,69	0,18	0,04	0,16	0,04	0,15	0,04	0,03	nd	0,03	7,05	0,43	7,46	7,97	nd	0,15
Mediana	nd	0,40	1,96	2,71	0,18	0,58	0,17	0,03	0,16	0,05	0,13	0,05	0,03	nd	0,03	5,46	0,41	5,80	6,16	nd	0,12
Máximo	nd	0,90	4,58	6,36	0,31	1,21	0,26	0,05	0,20	0,05	0,25	0,05	0,05	nd	0,03	12,78	0,58	13,20	13,59	nd	0,28
Mínimo	nd	0,33	1,56	2,40	0,04	0,38	0,13	0,03	0,14	0,03	0,10	0,03	0,01	nd	0,03	4,49	0,31	5,06	5,96	nd	0,10
Bioacessibilidade (%)																					
P1	nd	1,35	1,9	1,13	0,11	0,83	0,93	1,96	1,27	1,25	1,76	2,44	nd	nd	nd	1,19	1,30	1,20	1,20	nd	0,16
P2	nd	6,35	0,66	0,49	nd	0,33	0,52	2,06	1,47	1,96	4,44	7,55	7,14	nd	5,88	0,48	2,86	0,53	0,62	nd	0,08
P3	nd	2,71	1,44	0,98	0,39	0,83	0,88	3,88	1,80	1,90	2,30	4,76	1,49	nd	nd	1,04	2,00	1,06	1,08	nd	0,15
P4	nd	1,79	1,52	0,97	nd	0,76	0,90	1,80	1,44	1,63	1,52	5,19	1,25	nd	nd	0,99	1,55	1,02	1,04	nd	0,11
Média	nd	3,05	1,38	0,89	0,25	0,69	0,81	2,43	1,50	1,69	2,51	4,99	3,29	nd	5,88	0,93	1,93	0,95	0,99	nd	0,13
Mediana	nd	2,25	1,48	0,98	0,25	0,80	0,89	2,01	1,46	1,77	2,03	4,98	1,49	nd	5,88	1,02	1,78	1,04	1,06	nd	0,13
Máximo	nd	6,35	1,90	1,13	0,39	0,83	0,93	3,88	1,80	1,96	4,44	7,55	7,14	nd	5,88	1,19	2,86	1,20	1,20	nd	0,16
Mínimo	nd	1,35	0,66	0,49	0,11	0,33	0,52	1,80	1,27	1,25	1,52	2,44	1,25	nd	5,88	0,48	1,30	0,53	0,62	nd	0,08
Teores biodisponíveis (mg kg⁻¹)																					
P1	0,02	0,08	0,65	0,92	0,09	0,20	0,05	0,01	0,04	0,01	0,04	nd	0,01	nd	nd	1,91	0,10	2,01	2,11	nd	0,10
P2	0,02	0,25	0,52	0,92	0,08	0,18	0,05	0,02	0,05	0,01	0,09	0,01	0,02	nd	0,01	1,76	0,19	1,95	2,22	nd	0,06
P3	0,01	0,15	2,00	2,67	0,44	0,63	0,14	0,02	0,09	0,02	0,05	0,01	0,01	nd	0,01	5,90	0,17	6,07	6,24	nd	0,45
P4	0,03	0,15	0,84	1,37	0,15	0,34	0,08	0,01	0,06	0,01	0,05	0,01	0,01	nd	0,01	2,80	0,15	2,95	3,12	nd	0,21
Média	0,02	0,16	1,00	1,47	0,19	0,34	0,08	0,02	0,06	0,01	0,06	0,01	0,01	nd	0,01	3,09	0,15	3,25	3,42	nd	0,21
Mediana	0,02	0,15	0,75	1,15	0,12	0,27	0,07	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	0,01	nd	0,01	2,36	0,16	2,48	2,67	nd	0,16
Máximo	0,03	0,25	2,00	2,67	0,44	0,63	0,14	0,02	0,09	0,02	0,09	0,01	0,02	nd	0,01	5,90	0,19	6,07	6,24	nd	0,45
Mínimo	0,01	0,08	0,52	0,92	0,08	0,18	0,05	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	nd	0,01	1,76	0,10	1,95	2,11	nd	0,06

Nd: não detectado

4.3.5 - Elementos terras raras, urânio e tório nas plantas da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Nesse estudo as plantas não apresentaram sintomas visíveis de toxicidade de ETRs, U ou Th. Embora, espécies nativas sejam mais sensíveis a teores elevados de ETRs do que cultivos agrícolas (CARPENTER et al., 2015). A distribuição de ETRs nas plantas diferem sensivelmente, sendo enriquecidos na parte radicular (TYLER et al., 2004). A distribuição dos ETRs na parte aérea seguiu a ordem $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Y > Gd > Dy > Tb > Sc > Tm > Ho = Er = Eu > Yb$. A distribuição dos ETRs na parte radicular seguiu a ordem $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Y > Gd > Dy > Er > Tb = Eu > Sc > Yb > Ho = Tm$. Os $\sum ETRLs$ corresponderam a 97% dos teores totais de $\sum ETRs$ (tabela 14). A distribuição de ETRs seguiu a regra de Oddo-Harkins em que elementos com número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos ímpares.

Os teores de ETRs variaram de 4,33-127,50 mg kg⁻¹ na parte aérea e 1,73 – 60,95 mg kg⁻¹ na parte radicular. O fracionamento de ETRs nas plantas depende dos teores biodisponíveis, da espécie da planta, características litológicas, e diferenças nas características intrínsecas dos ETRs (TAO et al., 2022). Vários estudos indicam que os teores de ETRs são maiores nas raízes do que nas folhas, sendo explicado pelo acúmulo de ETRs do substrato para a raiz maior que a taxa de translocação da raiz para a parte aérea (DINH et al., 2022). Porém, a ocorrência de plantas com maiores teores de ETRs na parte aérea é devido à translocação substancial desses elementos (DINH et al., 2022). Logo, os teores elevados de ETRs nas plantas podem ser derivados do acúmulo de metabolitos secundários em ambiente de clima semiárido, em que os ETRs promovem a biossíntese de flavonoides, isoflavonoides, glicosídeos, benzil etanol, alcaloides, polissacarídeos (ZHANG et al., 2013). Metais não essenciais como os ETRs, em árvores tropicais tendem a se concentrar na casca e em folhas velhas (TYLER et al., 2004). Para plantas vasculares os teores de ETRs são principalmente influenciados pelos teores de ETRs no solo (TAO et al., 2022).

As plantas observadas na área de estudo não são plantas hiperacumuladoras de ETRs, em que para a acumulação de ETRs em plantas não ocorrem limites definidos, variando de 100-1000 mg kg⁻¹ de ETRs (DINH et al., 2022). Os ETRs nas plantas foram normalizados com a crosta continental superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), sendo depletados para a maioria das plantas na parte aérea e na parte radicular (figura 12). Os elementos La, Ce, e Pr foram enriquecidos na parte aérea da planta *Croton heliotropiifolius* (P3). A planta *Croton heliotropiifolius* kunth no P3 apresentou os

maiores teores de ETRs e Th (tabela 5) e o seu perfil também apresentou os maiores teores de ETRs (figura 12).

Os teores de Th nas plantas variaram de 0,50 – 19,25 mg kg⁻¹ na parte aérea e 0,30 – 9,80 mg kg⁻¹ na parte radicular. Os teores de Th na planta dependem dos teores no solo, a espécie da planta, apresentando translocação limitada sendo enriquecido na parte radicular (MITCHELL et al., 2013). A biodisponibilidade de Th no solo é aumentada em solos com baixo teor de fósforo, sendo positivamente relacionada com o teor de matéria orgânica, CTC e argila, negativamente relacionada com o pH (MITCHELL et al., 2013). Matveyeva et al. (2015) observaram teores semelhantes e superiores de Th nas partes aéreas e radiculares em diferentes espécies de plantas. As plantas apresentaram o mesmo comportamento de enriquecimento na parte aérea para ETRs e Th, decorrente da concentração de metais não essenciais em folhas velhas (TYLER et al., 2004).

Figura 12 - Elementos terras raras normalizados na parte aérea e radicular das plantas da Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

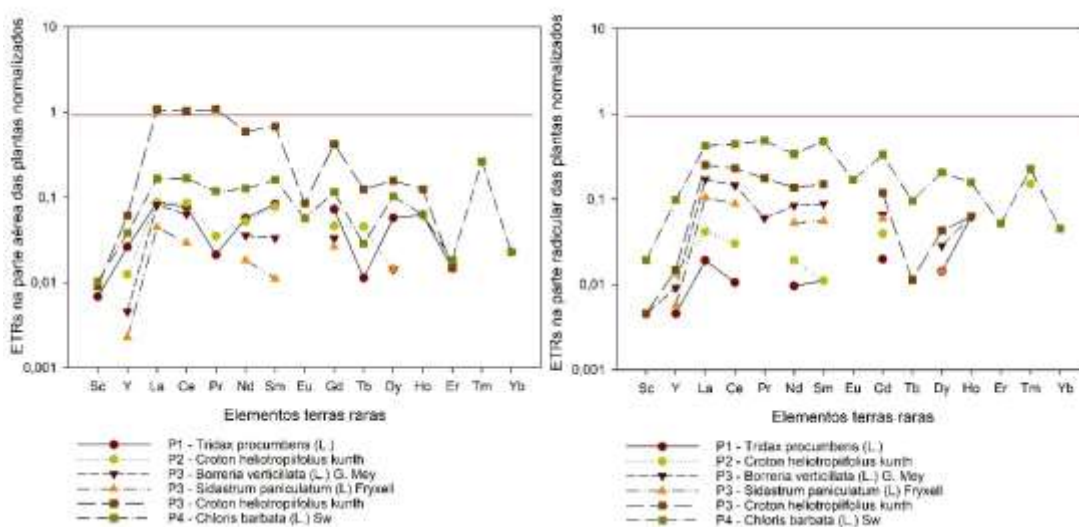


Tabela 14 - Elementos terras raras, urânio e tório nas plantas na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Perfil	Espécie	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	∑ETRLs	ETRLs	∑ETRs	∑ETRs+Y+Sc	U	Th
<i>Parte Aérea</i>																						
P1	<i>Tridax procumbens (L.)</i>	0,08	0,58	2,60	4,95	0,15	1,48	0,38	nd	0,28	0,03	0,20	0,05	0,05	nd	0,05	9,55	0,65	10,20	10,85	nd	1,75
P2	<i>Croton heliotropifolius kunth</i>	nd	0,28	2,63	5,50	0,25	1,35	0,35	nd	0,18	0,1	0,05	nd	nd	nd	nd	10,08	0,33	10,40	10,68	nd	1,40
P3	<i>Borreria verticillata (L.) G. Mey</i>	nd	0,10	2,45	4,05	Nd	0,93	0,15	nd	0,13	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	7,58	0,18	7,75	7,85	nd	1,08
P3	<i>Sidastrum paniculatum (L) Fryxell</i>	nd	0,05	1,33	1,88	Nd	0,48	0,05	nd	0,10	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	3,73	0,15	3,88	3,93	nd	0,50
P3	<i>Croton heliotropifolius kunth</i>	0,10	1,35	32,35	66,08	7,73	15,45	3,08	0,08	1,60	0,28	0,55	0,10	0,05	nd	0,05	124,75	2,63	127,38	128,83	nd	19,25
P4	<i>Chloris barbata (L.) Sw</i>	0,11	0,84	4,99	10,71	0,84	3,29	0,73	0,05	0,44	0,06	0,36	0,05	0,06	0,09	0,05	20,58	1,11	21,69	22,64	0,08	3,64
	Média	0,10	0,53	7,72	15,53	2,24	3,83	0,79	0,06	0,45	0,12	0,21	0,07	0,05	0,09	0,05	29,38	0,84	30,21	30,79	0,08	4,60
	Mediana	0,10	0,43	2,61	5,23	0,54	1,41	0,36	0,06	0,23	0,08	0,13	0,05	0,05	0,09	0,05	9,81	0,49	10,30	10,76	0,08	1,58
	Máximo	0,11	1,35	32,35	66,08	7,73	15,45	3,08	0,08	1,60	0,28	0,55	0,10	0,06	0,09	0,05	124,75	2,63	127,38	128,83	0,08	19,25
	Mínimo	0,08	0,05	1,33	1,88	0,15	0,48	0,05	0,05	0,10	0,03	0,05	0,05	0,05	0,09	0,05	3,73	0,15	3,88	3,93	0,08	0,50
<i>Parte radicular</i>																						
P1	<i>Tridax procumbens (L.)</i>	nd	0,10	0,58	0,68	Nd	0,25	0,05	nd	0,08	nd	0,05	0,05	nd	nd	nd	1,55	0,18	1,73	1,83	Nd	0,30
P2	<i>Croton heliotropifolius kunth</i>	nd	0,30	1,25	1,93	Nd	0,50	0,05	nd	0,15	nd	0,15	0,05	nd	0,05	nd	3,73	0,40	4,13	4,43	Nd	0,43
P3	<i>Borreria verticillata (L.) G. Mey</i>	0,05	0,20	5,15	9,38	0,43	2,20	0,40	nd	0,25	nd	0,10	0,05	nd	nd	nd	17,55	0,40	17,95	18,20	Nd	2,60
P3	<i>Sidastrum paniculatum (L) Fryxell</i>	nd	0,13	3,15	5,70	Nd	1,38	0,25	nd	0,23	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	10,48	0,28	10,75	10,88	Nd	1,60
P3	<i>Croton heliotropifolius kunth</i>	0,05	0,33	7,58	14,88	1,25	3,60	0,68	nd	0,45	0,03	0,15	0,05	nd	nd	nd	27,98	0,68	28,65	29,03	Nd	4,40
P4	<i>Chloris barbata (L.) Sw</i>	0,21	2,16	12,75	28,63	3,48	8,84	2,18	0,15	1,26	0,21	0,73	0,13	0,18	0,08	0,10	55,94	2,64	58,58	60,95	0,30	9,80
	Média	0,13	0,54	5,08	10,20	1,72	2,79	0,60	0,15	0,40	0,12	0,20	0,07	0,18	0,06	0,10	19,54	0,76	20,30	20,88	0,30	3,19
	Mediana	0,05	0,25	4,15	7,54	1,25	1,79	0,33	0,15	0,24	0,12	0,13	0,05	0,18	0,06	0,10	14,01	0,40	14,35	14,54	0,30	2,10
	Máximo	0,21	2,16	12,75	28,63	3,48	8,84	2,18	0,15	1,26	0,21	0,73	0,13	0,18	0,08	0,10	55,94	2,64	58,58	60,95	0,30	9,80
	Mínimo	0,05	0,10	0,58	0,68	0,43	0,25	0,05	0,15	0,08	0,03	0,05	0,05	0,18	0,05	0,10	1,55	0,18	1,73	1,83	0,30	0,30

O fator de translocação (tabela 15) de ETRs e Th foi maior que um para *Tridax procumbens* (L.) (P1), *Croton heliotropiifolius kunth* (P2), *Croton heliotropiifolius kunth* (P3). Variando de 0,33-11 para ETRs e 0,31-5,83 para o Th. O fator de translocação dos ETRLs variou de 0,24-7,50 e 0,50-11,00 para os ETRPs, o Tb apresentou o maior fator de translocação (11,00). O fator de translocação elevado para ETRPs decorre da ligação preferencial destes com ligantes orgânicos e migração do conjunto para cima através do xilema (CHENG et al., 2015).

O fator de bioacumulação (tabela 15) é o quociente dos teores de ETRs na parte aérea e no solo. O fator de bioacumulação foi menor que um para as plantas analisadas, variando de 0,01-0,11 para ETRLs e 0,01-0,14 para ETRPs. O Th apresentou o fator de bioacumulação variando de 0,01 – 0,10. Os fatores de translocação e bioacumulação são maiores que 1 para plantas hiperacumuladoras de ETRs, sendo relatado várias espécies de plantas lenhosas hiperacumuladoras (DINH et al., 2022).

4.3.6 Relação entre a distribuição de ETRs, U e Th nas plantas e nos perfis de solo

Os teores de ETRs, U e Th nas plantas não se correlacionaram com as propriedades físicas e químicas do solo, os teores totais de ETRs, U e Th (tabela 16). A absorção de ETRs é relacionada com os teores totais no solo, e os teores de ETRs nas plantas reflete os teores no solo (MLECZEK et al., 2021). A mobilidade e absorção de ETRs são afetadas pelas propriedades físico-químicas do solo, como CTC, pH, potencial redox, teor de matéria orgânica, teor e mineralogia de argila (MLECZEK et al., 2021; CHENG et al., 2015). Os teores biodisponíveis de Σ ETRLs, Σ ETRs, Th, teores de areia, argila e silte foram correlacionados com os teores na parte aérea das plantas. A absorção de ETRs pelas plantas é influenciada pelos teores biodisponíveis (TAO et al., 2022). Os teores de ETRs, U e Th na parte radicular foram correlacionados com a PST, relacionado a função do sódio na planta que é a regulação osmótica controlando a absorção de água (NOVAIS et al., 2007). As correlações entre os teores totais e os teores biodisponíveis não foram significativas, devido a outros fatores do solo como pH, matéria orgânica e óxidos de Fe que controlam a disponibilidade destes elementos no solo (NKRUMAH et al., 2021).

Tabela 15 - Fator de bioacumulação e fator de translocação de elementos terras raras, urânio e tório nas plantas na Área de anomalia radiométrica no Agreste de Pernambuco

Perfil	Espécie	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	∑ETRLs	∑ETRPs	∑ETRs	ETR+Y+Sc	U	Th
<i>Fator de translocação</i>																						
P1	<i>Tridax procumbens (L.)</i>	nd	5,75	4,52	7,33	nd	5,90	7,50	nd	3,67	nd	4,00	1,00	nd	nd	nd	6,16	3,71	5,91	5,95	nd	5,83
P2	<i>Croton heliotropiifolius kunth</i>	nd	0,92	2,10	2,86	nd	2,70	7,00	nd	1,17	nd	0,33	nd	nd	nd	nd	2,70	0,81	2,52	2,41	nd	3,29
P3	<i>Borreria verticillata (L.) G. Mey</i>	nd	0,50	0,48	0,43	nd	0,42	0,38	nd	0,50	nd	0,50	nd	nd	nd	nd	0,43	0,44	0,43	0,43	nd	0,41
P3	<i>Sidastrum paniculatum (L) Fryxell</i>	nd	0,40	0,42	0,33	nd	0,35	0,20	nd	0,44	nd	1,00	nd	nd	nd	nd	0,36	0,55	0,36	0,36	nd	0,31
P3	<i>Croton heliotropiifolius kunth</i>	2,00	4,15	4,27	4,44	6,18	4,29	4,56	nd	3,56	11,00	3,67	2,00	nd	nd	nd	4,46	3,89	4,45	4,44	nd	4,38
P4	<i>Chloris barbata (L.) Sw</i>	0,53	0,39	0,39	0,37	0,24	0,37	0,33	0,33	0,35	0,29	0,50	0,40	0,36	1,17	0,50	0,37	0,42	0,37	0,37	0,25	0,37
<i>Fator de bioacumulação</i>																						
P1	<i>Tridax procumbens (L.)</i>	0,04	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	nd	0,03	0,01	0,03	0,05	0,02	nd	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	nd	0,02
P2	<i>Croton heliotropiifolius kunth</i>	nd	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	nd	0,02	0,04	0,01	nd	nd	nd	nd	0,01	0,02	0,01	0,01	nd	0,01
P3	<i>Borreria verticillata (L.) G. Mey</i>	nd	0,01	0,01	0,01	nd	0,01	0,01	nd	0,01	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	0,01	0,01	0,01	0,01	nd	0,01
P3	<i>Sidastrum paniculatum (L) Fryxell</i>	nd	0,00	0,00	0,00	nd	0,00	0,00	nd	0,01	nd	0,01	nd	nd	nd	nd	0,00	0,01	0,00	0,00	nd	0,00
P3	<i>Croton heliotropiifolius kunth</i>	0,08	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,06	0,14	0,10	0,10	0,13	0,06	nd	0,08	0,10	0,12	0,10	0,10	nd	0,10
P4	<i>Chloris barbata (L.) Sw</i>	0,08	0,04	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05	0,03	nd	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04

Tabela 16 - Análise de correlação de Pearson entre os teores de ETRs, U e Th nas plantas, no solo e com as propriedades físicas e químicas do solo

	pH	COT	P	CTC	V	PST	Areia	Argila	Silte	t∑ETRLs	t∑ETRPs	t∑ETRs	t∑ETRs +Y+Sc	tU	tTh	d∑ETRLs	d∑ETRPs	d∑ETRs	d∑ETRs +Y+Sc	dTh
aETRL	0,78	-0,16	-0,30	-0,15	-0,27	0,05	-0,98*	0,97*	0,98*	0,61	0,01	0,61	0,62	-0,80	0,74	0,99*	0,03	0,99*	0,99*	0,96*
aETRP	0,60	-0,41	-0,52	-0,40	-0,24	-0,15	-0,91*	0,93*	0,91*	0,38	0,28	0,38	0,39	-0,72	0,53	0,98*	-0,18	0,98*	0,97*	0,99*
aETR	0,78	-0,16	-0,31	-0,15	-0,27	0,04	-0,98*	0,97*	0,98*	0,61	0,02	0,61	0,62	-0,79	0,73	0,99*	0,02	0,99*	0,99*	0,96*
aETR+Y+Sc	0,78	-0,17	-0,31	-0,16	-0,27	0,04	-0,97*	0,97*	0,97*	0,60	0,02	0,61	0,61	-0,79	0,73	0,99*	0,02	0,99*	0,99*	0,96*
aU	-0,37	-0,53	-0,37	-0,57	0,61	-0,98*	0,04	0,04	-0,08	-0,53	0,65	-0,53	-0,53	-0,13	-0,45	0,05	-0,21	0,04	0,03	0,17
aTh	0,77	-0,19	-0,33	-0,18	-0,27	0,03	-0,97*	0,97*	0,97*	0,58	0,04	0,59	0,59	-0,79	0,72	0,99*	0,00	0,99*	0,99*	0,97*
rETRL	0,06	-0,40	-0,30	-0,43	0,59	-0,91*	-0,38	0,44	0,35	-0,14	0,46	-0,14	-0,13	-0,53	-0,03	0,42	0,00	0,42	0,42	0,51
rETRP	-0,21	-0,49	-0,35	-0,52	0,63	-0,99*	-0,13	0,20	0,09	-0,39	0,59	-0,39	-0,39	-0,30	-0,29	0,20	-0,12	0,19	0,19	0,31
rETR	0,05	-0,40	-0,30	-0,44	0,60	-0,92*	-0,37	0,43	0,34	-0,15	0,47	-0,15	-0,15	-0,52	-0,04	0,41	-0,01	0,41	0,41	0,50
rETR+Y+Sc	0,04	-0,41	-0,31	-0,44	0,60	-0,92*	-0,36	0,42	0,32	-0,16	0,47	-0,16	-0,16	-0,51	-0,05	0,40	-0,01	0,40	0,40	0,49
rU	-0,37	-0,53	-0,37	-0,57	0,61	-0,98*	0,04	0,04	-0,08	-0,53	0,65	-0,53	-0,53	-0,13	-0,45	0,05	-0,21	0,04	0,03	0,17
rTh	0,00	-0,43	-0,33	-0,47	0,59	-0,93*	-0,34	0,41	0,30	-0,20	0,50	-0,19	-0,19	-0,49	-0,09	0,39	-0,05	0,39	0,38	0,49

*significativo a $p < 0,05$; a: parte aérea; r: parte radicular; t: teores totais no solo; d: teores biodisponíveis no solo.

4.4 Conclusão

A área em estudo foi enriquecida com Σ ETRs, U e Th, os teores ambientalmente disponíveis variaram de 138,70 a 687,83 mg kg⁻¹ de Σ ETRs, 0,38 a 5,93 mg kg⁻¹ de U, 38,03 a 100,55 mg kg⁻¹. Os teores bioacessíveis e biodisponíveis no solo foram baixos, o urânio não apresentou teores detectáveis. As plantas nativas desenvolvidas nesta área apresentaram teores elevados de ETRs e Th, no entanto, não apresentavam sintomas de toxicidade visível. Embora, a área apresente elevados teores de ETRs, U e Th os teores bioacessíveis e biodisponíveis são baixos, indicando baixo risco de contaminação para a população local.

Referências bibliográficas

ABRAHAMS, P. W. Soils: their implications to human health. **Science of the Total Environment**, v. 291, p. 1-32, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(01\)01102-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01102-0)

ALFARO, M. R.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DE AGUIAR ACCIOLY, A. M.; MONTEIRO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, v. 162, p. 317-324, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.031>

ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. Springer Science & Business Media, 2012.

ALVAREZ, J. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUNIZ, U. O.; PADILLA, A. R.; MOLINA, R. J.; DE VERA, S. Q. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.247, p.479-486, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1010640009301>

APAC, Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Boletim do Clima: Síntese Climática**. Recife: APAC, 2014.

ARAÚJO FILHO, J. C.; RIBEIRO, M. R.; BURGOS, N.; MARQUES, F. A. Solos da Caatinga. 2017. 227-260 p. In: CURI, N.; KER, J. C.; NOVAIS, R. F.; VIDAL-TORRADO, P., SCHAEFE, C. E. G. R. Pedologia; Biomas brasileiros. Viçosa: SBCS, 2017. 597 p.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; FABRICIO NETA, A. D. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1057-1066, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039>

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E.; PARSONS, J. L.; ELLIS, D. M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species

growing in contaminated soils. **PLoS one**, v. 10, n. 6, p. e0129936, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E.; PARSONS, J. L.; ELLIS, D. M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated soils. **PLoS one**, v. 10, n. 6, p. e0129936, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>

CHENG, J.; DING, C.; LI, X.; ZHANG, T.; WANG, X. Rare earth element transfer from soil to navel orange pulp (*Citrus sinensis* Osbeck cv. Newhall) and the effects on internal fruit quality. **PLoS One**, v. 10, n. 3, p. e0120618, 2015. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0120618>

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011.

CPRM - COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Geologia e recursos minerais do Estado de Pernambuco**. CPRM, Recife, p.215, 2001.

DA SILVA, S. G.; RANGEL, C. D. F. C. B.; MACIEL, B. Expansão universitária no Brasil e suas contribuições para o desenvolvimento sustentável na vida dos agricultores familiares do Agreste Meridional no estado de Pernambuco. **Revista Hum@ Nae**, Recife, v.11, p.1-23, 2017. ISSN: 1517-7606

DAMASCENA, K. F. R.; DOS SANTOS AMARAL, R.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; GENEZINI, F. A.; DA SILVA, A. A.; MENEZES, R. S. C. Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.304, n.3, p.1053-1058, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3934-7>

DESBARATS, A. J.; PERCIVAL, J. B.; VENANCE, K. E. Trace element mobility in mine waters from granitic pegmatite U–Th–REE deposits, Bancroft area, Ontario. **Applied Geochemistry**, v. 67, p. 153-167, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.02.010088>

DINH, T.; DOBO, Z.; KOVACS, H. Phytomining of rare earth elements—A review. **Chemosphere**, p. 134259, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134259>

DREXLER, J. W.; BRATTIN, W. J. An in vitro procedure for estimation of lead relative bioavailability: with validation. **Human and Ecological Risk Assessment**, v. 13, n. 2, p. 383-401, 2007. <https://doi.org/10.1080/10807030701226350>

DUBLINEAU, I.; GRISON, S.; BAUDELIN, C.; DUDOIGNON, N.; SOUIDI, M.; MARQUETTE, C.; PAQUET, F.; AIGEPERSE, J.; GOURMELON, P. Absorption of uranium through the entire gastrointestinal tract of the rat. **International journal of radiation biology**, v. 81, n. 6, p. 473-482, 2005. <https://doi.org/10.1080/09553000500196029>

EMBRAPA, C.N.D.P.E.S., 2017. **Manual de métodos de análise de solo**, 3rd ed. In Portugues, Rio de Janeiro: EMBRAPA, 575 p., 2017.

FINDEIß, M.; SCHÄFFER, A. Fate and environmental impact of thorium residues during rare earth processing. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 179-189, 2017. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0083-3>

FOULKES, M.; MILLWARD, G.; HENDERSON, S.; BLAKE, W. Bioaccessibility of U, Th and Pb in solid wastes and soils from an abandoned uranium mine. **Journal of environmental radioactivity**, v. 173, p. 85-96, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.11.030>

FRELON, S.; CHAZEL, V.; TOURLONIAS, E.; BLANCHARDON, E.; BOUISSET, P.; POURCELOT, L.; PAQUET, F. Risk assessment after internal exposure to black sand from Camargue: uptake and prospective dose calculation. **Radiation protection dosimetry**, v. 127, n. 1-4, p. 64-67, 2007. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncm252>

GALHARDI, J. A.; LELES, B. P.; DE MELLO, J. W.; WILKINSON, K. J. Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 134484, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134484>

GEE, G. W.; OR, D. (2002). Particle size analysis. In: DANE J.H.; TOPP, G. C. **Methods of soil analysis: Physical methods**. Soil Science Society of America, pp. 255–293.

HÖLLRIEGL, V.; LI, W. B.; LEOPOLD, K.; GERSTMANN, U.; OEH, U. Solubility of uranium and thorium from a healing earth in synthetic gut fluids: A case study for use in dose assessments. **Science of the total environment**, v. 408, n. 23, p. 5794-5800, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.020>

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca ratón: CRC press, 2011.4ed. p. 548.

KANAZAWA, Y; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of alloys and compounds**, v. 408, p. 1339-1343, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>

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

LIMA, D. A. Estudos fitogeográficos de Pernambuco. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, v. 4, p.243-274, 2007.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil science society of America journal**, v. 42, n. 3, p. 421-428, 1978. <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x>

LOELL, M.; ALBRECHT, C.;FELIX-HENNINGSEN, P. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment

(Central Germany). **Plant and soil**, v. 349, n. 1, p. 303-317, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11104-011-0875-y>

LUO, X.; YU, S.; LI, X. The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. **Applied geochemistry**, v. 27, n. 5, p. 995-1004, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.07.001>

LUZ, R. M. N.; JULIÀ, J.; NASCIMENTO, A. F. "Bulk crustal properties of the Borborema Province, NE Brazil, from P-wave receiver functions: Implications for models of intraplate Cenozoic uplift." **Tectonophysics**, v.644, p.81-91, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2014.12.017>

MATVEYEVA, I.; JAĆIMOVIĆ, R.; PLANINŠEK, P.; SMODIŠ, B.; BURKITBAYEV, M. Uptake of uranium, thorium and radium isotopes by plants growing in dam impoundment Tasotkel and the Lower Shu region (Kazakhstan). **Radiochimica Acta**, v. 104, n. 1, p. 51-57, 2016. <https://doi.org/10.1515/ract-2015-2457>

MIHAJLOVIC, J.; STÄRK, H.-J.; RINKLEBE, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. **Geoderma**, v. 228, p. 160-172, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.12.009>

MITCHELL, N.; PÉREZ-SÁNCHEZ, D.; THORNE, M. C. A review of the behaviour of U-238 series radionuclides in soils and plants. **Journal of Radiological Protection**, v. 33, n. 2, p. R17, 2013. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/33/2/R17>

MLECZEK, P.; BOROWIAK, K.; BUDKA, A.; SZOSTEK, M.; NIEDZIELSKI, P. Possible sources of rare earth elements near different classes of road in Poland and their phytoextraction to herbaceous plant species. **Environmental Research**, v. 193, p. 110580, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110580>

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

NKRUMAH, P. N.; ERSKINE, P. D.; ERSKINE, J. D.; VAN DER ENT, A. Rare earth elements (REE) in soils and plants of a uranium-REE mine site and exploration target in Central Queensland, Australia. **Plant and Soil**, v. 464, n. 1, p. 375-389, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11104-021-04956-3>

NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; LIMA, J. C. Fertilidade do solo. **Viçosa: SBCS**, 2007. 1017 p.
PARK, S.; KIM, M.; LIM, Y.; YU, J.; CHEN, S.; WOO, S. W.; SUNHOYOON, S.; BAE, S.; KIM, H. S. Characterization of rare earth elements present in coal ash by sequential extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123760, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123760>

RACHKOVA, N. G.; SHUKTOMOVA, I. I.; TASKAEV, A. I. The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils. **Eurasian Soil Science**, v. 43, p. 651-658, 2010. <https://doi.org/10.1134/S1064229310060050>

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28-50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

RUBY, M. V.; SCHOOF, R.; BRATTIN, W.; GOLDADE, M.; POST, G.; HARNOIS, M. D. E.; MOSBY, S. W.; CASTEEL, W.; BERTI, M.; CARPENTER, D.; EDWARDS, D.; CRAGIN, D.; CHAPPELL, W. Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. **Environmental science & technology**, v. 33, p. 3697-3705, 1999. <https://doi.org/10.1021/es990479z>

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. Radium-228 as an indicator of thorium-232 presence in a soil in Pernambuco, Brazil. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 82, p. 650-652, 2009. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9633-8>

SEBRAE, 2010. Boletim Setorial do Agronegócio Bovinocultura leiteira n 03. <https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Boletim-bovinocultura.pdf> (accessed 15 december 2021)

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; SILVA, Y.J.A.B.D., SILVA, Y.J.A.B.D. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different geological and climate patterns of the Brazilian northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcS20170342>

SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JUNIOR, V. S.; FERREIRA, T. O. Weathering rates and carbon storage along a climosequence of soils developed from contrasting granites in northeast Brazil. **Geoderma**, v. 284, p. 1-12, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.08.009>

TAO, Y.; SHEN, L.; FENG, C.; QU, J.; JU, H.; YANG, R.; ZHANG, Y. Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plants growth: A review. **Environmental Pollution**, p. 118540, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118540>

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and Soil**, The Hague, n.267, p.191–206, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, n. 5, p. 594-601, 2002. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200210\)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200210)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K)

USEPA- United States Environmental Protection Agency. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Washington, DC; 1998.

VELLOSO, A. L.; EVERARDO, V. S. B.; SAMPAIO, F. G.; C. PAREYN. **Ecorregiões Propostas para o bioma Caatinga**. Recife: Associação Plantas do Nordeste: Instituto de Conservação Ambiental The Nature Conservancy do Brasil, 2002, 76 p.

VODYANITSKII, Y. N. Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review. **Eurasian soil science**, v. 44, p. 862-873, 2011.

<https://doi.org/10.1134/S1064229311080163>

WANG, C.; CHEN, G.; ZHU, Y.; YAO, D.; WANG, W.; WANG, L. Assessment of leaching behavior and human bioaccessibility of rare earth elements in typical hospital waste incineration ash in China. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 11, n. 6, p. 1-11, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0946-2>

WEI, F. S.; ZHENG, C. J.; CHEN, J. S.; WU, Y.Y., Study on the background contents on 61 elements of soils in China. **Environmental Science**, v. 12, n. 4, p. 12-19, 1991.

WICHE, O.; ZERTANI, V.; HENTSCHEL, W.; ACHTZIGER, R.; MIDULA, P. Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 175, p. 120-129, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.01.008>

XINDE, C.; XIAORONG, W.; GUIWEN, Z. Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Chemosphere**, v. 40, n. 1, p. 23-28, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00225-8](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00225-8)

ZHANG, C.; LI, Q.; ZHANG, M.; ZHANG, N.; LI, M. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 3, n. 1, p. 20-24, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsb.2012.12.005>

5 DINÂMICA DE ELEMENTOS TERRRAS RARAS EM TOPOSSEQUÊNCIA DERIVADA DE LITOLOGIA ULTRAMÁFICA EM CLIMA SUBTROPICAL DO BRASIL: SUA MOBILIZAÇÃO, FRACIONAMENTO E REDISTRIBUIÇÃO

Resumo

Rochas ultramáficas cobrem 1% da superfície terrestre, em que os solos derivados apresentam fertilidade limitada e são enriquecidos com metais pesados. Em rochas ultramáficas os ETRs apresentam baixos teores não fazendo parte da estrutura mineral. No entanto estes elementos são enriquecidos nos perfis de solo, sendo necessários a observação quanto a mobilidade no solo e minerais carreadores. Dessa forma, os objetivos desse trabalho foram: (I) caracterizar a petrografia e composição mineralógica de rochas ultramáficas; (II) determinar os teores totais de ETRs nas rochas e solos derivados; (III) interpretar a assinatura de ETRs em três perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas ultramáficas; (IV) compreender como os ETRs podem auxiliar na compreensão dos processos de pedogênese destes solos. Foram abertos e coletados amostras de solo e rocha de três perfis derivados de rochas ultramáficas. Realizadas as análises: (I) análise petrográfica da rocha; II) análises morfológicas, químicas e físicas do solo; III) análise dos teores totais dos ETRs. Os resultados foram submetidos a análise estatística descritiva e a correlação de Pearson ($p < 0.05$). As rochas analisadas foram um serpentinito (P1 e P2) e um piroxenito (P3), compostos principalmente por serpentina e piroxênio respectivamente. Os perfis são pouco profundos <100 cm de espessura, com coloração variando de preta 5 YR 2,5/1 a bruno escuro 7,5 YR 3/2. O P1 foi o perfil de solo mais desenvolvido observado pelas maiores relações silte/argila, menores teores de areia e elevados teores de argila e silte. Os perfis de solo apresentaram pH em água variando de 6,08-7,00. Os teores de Mg variaram de 9,15-41,05 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, com baixa relação Ca/Mg 0,09-0,74 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Os teores de CO, K e P foram maiores em superfície decrescendo em subsuperfície, em que os maiores teores de P e K são associados a matéria orgânica do solo. A distribuição de ETRs nos perfis de solo seguiu a ordem: Ce > Sc > Nd > La > Y > Pr > Sm > Dy > Gd > Tb > Yb > Er > Ho > Tm > Eu. O Ce foi o ETRs mais abundante variando de 22,43-48,28 mg kg^{-1} , representando 39-43% dos teores de $\sum \text{ETRs}$. Os teores de Sc e Y nos perfis de solo derivados de rochas ultramáficas foram elevados, variando de 9,75-24,48 mg kg^{-1} de Sc e 5,23-13,55 mg kg^{-1} de Y. Os teores médios de $\sum \text{ETRs}$ nos perfis de solo foram 79,13 mg kg^{-1} e 100,73 mg kg^{-1} de $\sum \text{ETRs} + \text{Sc} + \text{Y}$. O serpentinito apresentou 34,25 mg kg^{-1} de $\sum \text{ETRs}$, 41,20 mg kg^{-1} de $\sum \text{ETRs} + \text{Sc} + \text{Y}$ enquanto o piroxenito apresentou 56,45 mg kg^{-1} de $\sum \text{ETRs}$ e 76,33 mg kg^{-1} de $\sum \text{ETRs} + \text{Sc} + \text{Y}$. Os perfis de solo e rocha foram enriquecidos em $\sum \text{ETRLs}$, os horizontes superficiais apresentaram os maiores teores de $\sum \text{ETRs}$. As relações $\sum \text{ETRLs} / \sum \text{ETRLs}$, $\text{La}_N / \text{Yb}_N$, $\text{Gd}_N / \text{Yb}_N$, $\text{La}_N / \text{Sm}_N$, são semelhantes entre o serpentinito e piroxenito e os perfis de solo derivados, respectivamente, confirmando a assinatura geoquímica.

Palavras-chave: Geoquímica do solo. Intemperismo químico. Lantanídeos. Mineralogia do solo. Monitoramento ambiental. Suíte Ultramáfica.

5 DYNAMICS OF RARE EARTH ELEMENTS IN TOPOSSEQUENCE DERIVED FROM ULTRAMAFIC LITHOLOGY IN A SUBTROPICAL CLIMATE OF BRAZIL: THEIR MOBILIZATION, FRACTIONATION AND REDISTRIBUTION

Abstract

Ultramafic rocks cover 1% of the Earth's surface, where derived soils have limited fertility and are enriched with heavy metals. In ultramafic rocks, REEs have low levels and are not part of the mineral structure, however these elements are enriched in soil profiles, requiring observation regarding soil mobility and carrier minerals. Thus, the objectives of this work were: (I) to characterize the petrography and mineralogical composition of ultramafic rocks; (II) determine the total levels of REEs in rocks and derived soils; (III) interpret REEs signatures in three soil profiles developed from ultramafic rocks; (IV) understand how the REEs can help in understanding the pedogenesis processes of these soils. Soil and rock samples from three profiles derived from ultramafic rocks were opened and collected. Analyzes were carried out: (I) petrographic analysis of the rock; (II) morphological, chemical and physical analysis of the soil; (III) analysis of the total levels of REEs. The results were submitted to descriptive statistical analysis and Pearson's correlation ($p < 0.05$). The analyzed rocks were a serpentinite (P1 and P2) and a pyroxenite (P3), composed mainly by serpentine and pyroxene respectively. Profiles are shallow <100 cm thick, with color ranging from black 5 YR 2.5/1 to dark brown 7.5 YR 3/2. P1 was the most developed soil profile observed by the highest silt/clay ratios, lowest sand contents and high clay and silt contents. Soil profiles showed pH in water ranging from 6.08-7.00. Mg contents ranged from 9.15 to 41.05 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, with a low Ca/Mg ratio of 0.09 to 0.74 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. The CO, K and P contents were higher on the surface, decreasing in the subsurface, where the highest P and K contents are associated with soil organic matter. The distribution of REEs in the soil profiles followed the order: Ce > Sc > Nd > La > Y > Pr > Sm > Dy > Gd > Tb > Yb > Er > Ho > Tm > Eu. Ce was the most abundant REEs ranging from 22.43-48.28 mg kg^{-1} , representing 39-43% of $\sum \text{REEs}$ contents. Sc and Y contents in soil profiles derived from ultramafic rocks were high, ranging from 9.75-24.48 mg kg^{-1} of Sc and 5.23-13.55 mg kg^{-1} of Y. The average contents of $\sum \text{REEs}$ in the soil profiles were 79.13 mg kg^{-1} and 100.73 mg kg^{-1} of $\sum \text{REEs} + \text{Sc} + \text{Y}$. The serpentinite presented 34.25 mg kg^{-1} of $\sum \text{REEs}$, 41.20 mg kg^{-1} of $\sum \text{REEs} + \text{Sc} + \text{Y}$ while the pyroxenite presented 56.45 mg kg^{-1} of $\sum \text{REEs}$ and 76.33 mg kg^{-1} of $\sum \text{REEs} + \text{Sc} + \text{Y}$. The soil and rock profiles were enriched in $\sum \text{LREEs}$, the surface horizons showed the highest levels of $\sum \text{REEs}$. The $\sum \text{LREEs} / \sum \text{HREEs}$, $\text{La}_N / \text{Yb}_N$, $\text{Gd}_N / \text{Yb}_N$, $\text{La}_N / \text{Sm}_N$ relationships are similar between serpentinite and pyroxenite and the derived soil profiles, respectively, confirming the geochemical signature.

Keywords: Soil geochemistry. Chemical weathering. Lanthanides. Soil mineralogy. Environmental monitoring. Ultramafic Suite.

5.1 Introdução

Solos ultramáficos são encontrados em menos de 1% da superfície terrestre, sendo abundantes nas margens de placas tectônicas (ECHEVARRIA, 2021). Estes solos apresentam fertilidade limitada, baixos teores de P e K, baixas razões Ca/Mg, deficiências de nutrientes minerais e elevados teores de ferro, níquel, cromo, manganês e cobalto (ECHEVARRIA, 2021). As principais rochas deste grupo são dunito, harzburgito, lherzolito e piroxenito, as quais ao passarem por processos de metamorfismo originam serpentinitos, apresentando mais de 90% de minerais máficos (ECHEVARRIA, 2021). Rochas ultramáficas são depletadas em elementos terras raras (ETRs), não fazendo parte da estrutura mineral. No entanto, solos derivados destas rochas apresentam teores de ETRs várias vezes maior que as rochas de origem (MAZHARI; ATTAR, 2015).

No estado de Pernambuco ocorre a suíte intrusiva ultramáfica com harzburgitos e anfibolitos apresentando estruturas cumuláticas preservadas, com intercalações de ortopiroxênitos (SANTOS, 2018). Esta suíte é composta por fenocristais de olivina, cúpulos de ortopiroxênio e intercumulos de clinopiroxênio, plagioclásio e anfibólio (MOTA-E-SILVA, 2014). Estas rochas foram afetadas por metamorfismo de alto grau, metamorfismo de baixo grau associado a hidrotermalismo. Os ETRs foram imobilizados durante os processos de metamorfismo, verificado pela correlação dos teores de Ce e Zr imóvel, em que os teores de ETRs nestas rochas variaram de 7,63 a 79 mg kg⁻¹ (MOTA-E-SILVA, 2014). Os ETRs por serem um grupo com características geoquímicas semelhantes, são utilizados como traçadores pedogenéticos. Uma vez que seus teores no solo são derivados do material de origem, a assinatura destes elementos no solo é alterada durante a pedogênese com processos de dissolução, oxirredução, precipitação e complexação (VERMEIRE et al., 2015). Sendo observados por fracionamentos ETRLs/ETRP, anomalias de Cério e Európio (VERMEIRE et al., 2015).

Este trabalho apresentou a hipótese que os perfis de solo derivados de rocha ultramáfica, em clima subtropical do Brasil, apresentam assinaturas geoquímicas de ETRs derivada de sua litologia, sendo determinantes para a dinâmica desses elementos no solo. Neste contexto os objetivos desse estudo foram: (i) caracterizar a petrografia e composição mineralógica de rochas ultramáficas; (ii) determinar os teores totais de ETRs nas rochas e solos derivados; (iii) interpretar a assinatura de ETRs em três perfis de solo desenvolvidos a partir de rochas ultramáficas; (iv) compreender como os ETRs podem auxiliar na compreensão dos processos de pedogênese destes solos.

5.2 Material e métodos

5.2.1. Área de estudo

A área em estudo apresenta clima tropical chuvoso, com verão seco, a precipitação varia de 1250-2000 mm, temperaturas médias anuais de 25°C, a estação chuvosa ocorre de janeiro a setembro a vegetação compreende Florestas Subcaducifólias e Caducifólias (BELTRÃO et al., 2005). A área está inserida no Planalto da Borborema onde a geologia compreende principalmente rochas cristalinas ácidas (ARAÚJO FILHO et al., 2017). Os solos apresentam fertilidade variada, com a ocorrência de Neossolos Litólicos, Argissolos e Planossolos (BELTRÃO et al., 2005).

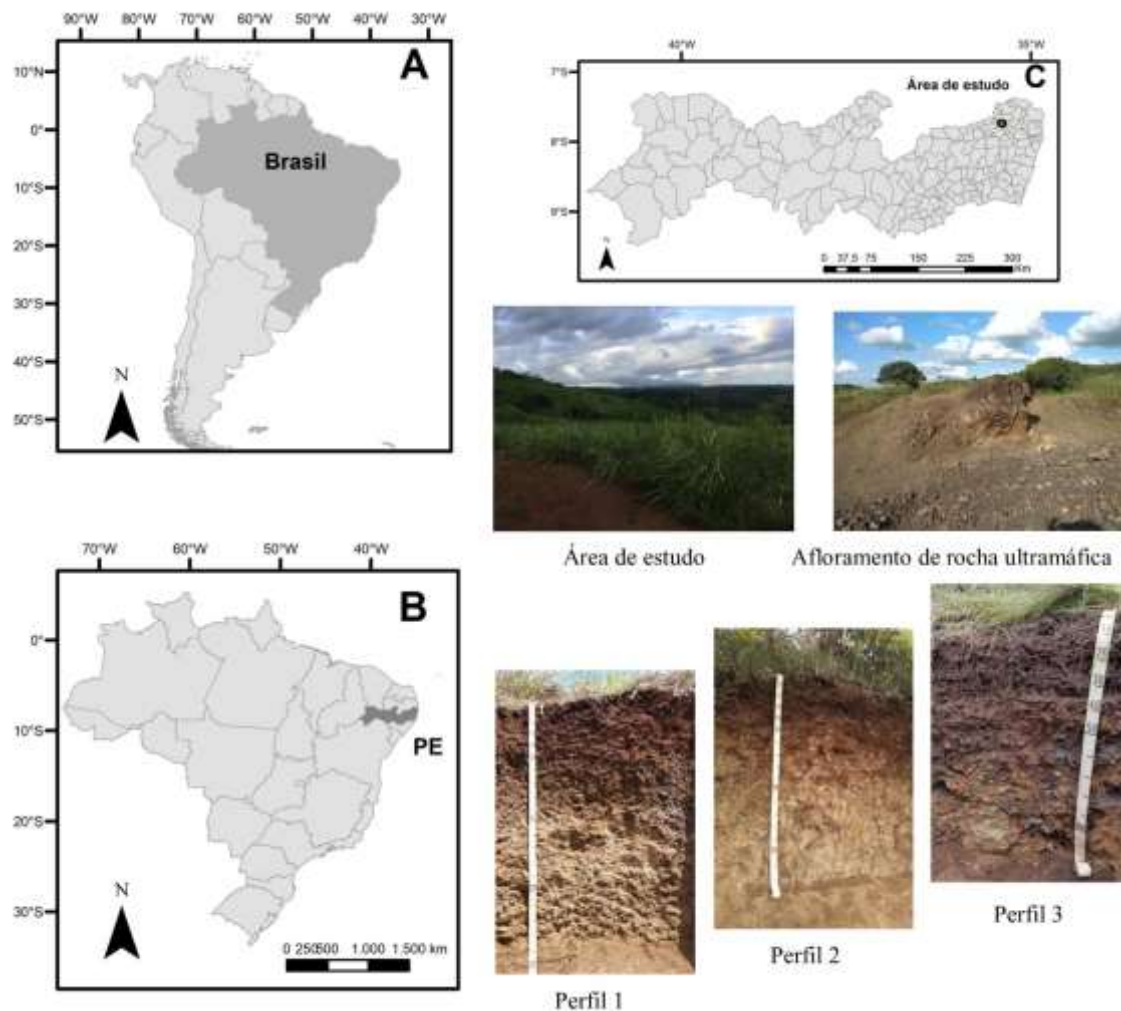
O depósito de Limoeiro ocorre na área de anomalia ultramáfica intrusão harzburgito – ortopiroxênitos na Província da Borborema (MOTA - E -SILVA et al., 2015). Constitui um depósito de sulfeto de níquel em um cinturão móvel de alto grau formado durante o período Neoproterozóico Brasileiro / Pan -Africano. As rochas consistem de cumulados de olivina e ortopiroxênio, com pequenas intrusões de cromita e sulfetos, que passaram por metamorfismo de alto grau (MOTA - E -SILVA et al., 2015). O núcleo harzburgito é envolto por ortopiroxênitos com uma camada irregular de anfíbolito.

5.2.2 Coleta dos perfis de solo e rochas

Os pontos selecionados para a abertura dos perfis foram definidos com base na utilização dos - Mapa Geológico-Geofísico da Área do Lineamento que controla a Mineralização de Ni-PGE de Limoeiro (PE) (SANTOS et al., 2018). As descrições dos perfis e a coleta das amostras foi realizada conforme o sistema brasileiro de classificação de solos (SANTOS et al., 2018); Perfil 1 - Cambissolo Háptico Ta Eutrófico vertissólico (S 07°44' 26,5'', W 035° 23'56,8'', 168 m; terço inferior da vertente), Perfil 2 – Neossolo Litólico eutrófico típico (S 07°44' 26,5'', W 035° 25'06,7'', 216 m; terço médio da vertente), Perfil 3 - Cambissolo Háptico Ta Eutrófico típico (S 07°44' 35,8'', W 035° 24'36,2'', 276 m; terço superior da vertente) (figura 13).

Foram coletadas amostras deformadas de todos os horizontes para as análises de caracterização físicas e químicas, enquanto para as análises de caracterização mineralógica foram coletadas amostras dos horizontes superficiais e intermediários. Para a caracterização petrográfica foram coletadas amostras de rocha com baixos sinais de intemperismo próximo aos perfis amostrados.

Figura 13 - Perfis de solo amostrados na área da anomalia ultramáfica na área de clima subtropical no estado de Pernambuco



5.2.2 Análise das rochas

Foram coletadas amostras de rochas frescas próximas a cada perfil (± 10 m de distância). A identificação dos minerais nas rochas foi realizada a partir de camadas delgadas (MURPHY, 1986) observadas em microscópio (Olympus BX 51, câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3 (8B21549), modelo Infinity 1; software Image-Pro Express).

5.2.3 Caracterização química e física do solo

As amostras de solo foram passadas em peneira de 2 mm, caracterizadas química e fisicamente segundo EMBRAPA, 2017. O pH foi medido em água (1:2,5). A

determinação do carbono orgânico foi realizada pelo método de Walkley –Black modificado. O Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis foram extraídos com cloreto de potássio 1 mol L^{-1} , dosados por titulação. O H+Al foi extraído com solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e dosado por titulação. O K^+ e Na^+ trocáveis foram extraídos com Mehlich-1 e dosados por fotometria. A soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ e Al^{3+} foi utilizada para obter a capacidade de troca catiônica (CTC). O P disponível foi extraído com Mehlich-1 e dosado por colorimetria. A granulometria foi realizada pelo método do hidrômetro (GEE; OR 2002). A densidade do solo com o método do torrão parafinado, e a densidade de partículas com o método do picnômetro (EMBRAPA, 2017). Os óxidos de ferro pedogênicos foram extraídos com a alíquota de 0,5 g de solo com 40 mL da solução 8:1 (v/v) de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} e ditionito de sódio em pó, sendo determinado por espectroscopia de absorção atômica (MEHRA; JACKSON, 1960). Os óxidos de ferro de baixa cristalinidade foram obtidos com a alíquota de 0,50 g com 20 mL da solução de oxalato ácido de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0 (McKEAGUE; DAY, 1966).

5.2.4 Análises de Elementos Terras Raras no solo e rocha, fracionamentos e normalização

Os teores totais no solo e na rocha foram obtidos com a utilização de digestão ácida aberta em chapa aquecedora. Utilizando a alíquota de 0,5 g de amostra ($<0,150 \text{ mm}$) os ácidos fluorídrico, nítrico, perclórico e clorídrico a temperatura de 200°C (ALVAREZ et al., 2001). Os extratos foram filtrados em papel filtro lento (Macherey Nagel), vertidos em balões volumétricos de 25 mL (certificado pela NBR ISO / IEC), preenchidos com água ultrapura (Milipore Direct-Q System). As análises foram realizadas em duplicata, para o controle de qualidade das análises foi utilizada amostra de solo certificado (San Joaquin Soil, NIST – National Institute of Standards and Technology).

Os elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb e Tm), foram quantificados em espectrometria de emissão ótica (ICP-OES / Optima 7000, Perkin Elmer). Para aumentar a sensibilidade na determinação uma câmara ciclônica de pulverização / sistema de nebulização foi acoplada. As recuperações dos ETRs determinados no material certificado NIST, variaram de 61 (Eu) a 92,48% (Ce) com uma recuperação média de 77%, comparado com os valores apresentados no guia do material certificado.

Os teores totais de ETRs no solo foram normalizados com a aplicação da seguinte equação: $ETR_{(amostra)}/ETR_{(referencia)}$, com a finalidade de discriminar enriquecimentos dos ETRs individualizados, na rocha e no solo. Para este trabalho foi utilizado o padrão meteorito condrito que é um padrão ultramáfico, (HASKIN et al., 1968) Y 1,96; La 0,33; Ce 0,876; Pr 0,112; Nd 0,6; Sm 0,181; Eu: 0,069; Gd: 0,249; Tb: 0,047; Dy: 0,317; Ho:0,07; Er:2; Tm:0,03; Yb:0,2 mg kg⁻¹.

As anomalias de Ce e Eu foram calculados de acordo com Compton et al. (2003), em que $\delta Ce = [(Ce_N / (La_N * Pr_N))^{0,5}]$ e $\delta Eu = [(Eu_N / (Sm_N * Gd_N))^{0,5}]$ onde N indica valores normalizados. Valores abaixo de "1" (anomalia negativa) representa a depleção, valores acima de 1 indicam enriquecimento (anomalia positiva) em comparação com a crosta terrestre. Estes elementos apresentam duas valências o qual permite o seu enriquecimento em relação ao seu vizinho mais próximo.

5.2.5 Composição química total da amostra – Índices de intemperismo químico

Os pós das amostras de solo, saprólito e rocha foram comprimidos mecanicamente para fazer pastilhas para análise de fluorescência de raios-X. A composição molecular dos óxidos de elementos principais foi determinada por espectrometria de XRF (S8 TIGER ECO - WDXRF-1KW). A perda por ignição foi determinada a 1000°C. Os índices de alteração química (CIA) dos perfis do solo foram calculados de acordo com Nesbitt e Young (1982) para confirmar os padrões de intemperismo: $CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O)] \times 100$. O índice de alteração química aumenta com as perdas de cátions básicos (Ca²⁺, K⁺ e Na⁺), sendo a transformação dos feldspatos em caulinitas o processo de intemperismo predominante e o Al sendo considerado relativamente imóvel (RASMUSSEN et al., 2010). O índice de alteração máfico (MIA) adiciona os elementos Mg e Fe a expressão do CIA. Os minerais máficos são susceptíveis ao intemperismo químico liberando os elementos com posterior lixiviação dos perfis de solo. O Fe ao ser liberado dos minerais primários apresenta comportamento relacionado as condições redox. Em ambientes redutores o Fe²⁺ pode ser móvel ocorrendo sua lixiviação junto com o Mg²⁺. Em ambientes oxidados o ferro é retido pela formação de óxidos e hidróxidos de Fe³⁺ e enriquecido em Al. Dessa forma o MIA é proposto conforme as condições de redução – oxidação, em ambientes oxidados a equação do MIA em que: $MIA = 100 * [(Al_2O_3 + Fe_2O_{3(t)}) / (Al_2O_3 + Fe_2O_{3(t)} + MgO + CaO^* + Na_2O + K_2O)]$. Os índices CIA e MIA próximos de 100 indicam a perda dos elementos (BABECHUK; WIDDOWSON; KAMBER, 2014).

5.2.6 Balanço geoquímico de massa

O balanço geoquímico de massa estima os ganhos e perdas de elementos químicos do solo em relação ao seu material de origem. Sendo utilizados elementos imóveis (Zr, Ti, Nb, Y, V) ou materiais de referência (quartzo) (OH, RICHTER, 2005). A tensão estimada (ϵ) consiste na mudança de volume do solo em comparação com o volume do material do protólito (CHADWICK et al., 1990). Força positiva indica a dilatação enquanto a força negativa o colapso (OH, RICHTER, 2005); em que: $\epsilon_{jw} = \left(\frac{\rho_p C_{i,p}}{\rho_w C_{i,w}} \right) - 1$. Onde: densidade do solo (ρ_w) e da rocha (ρ_p) em g cm^{-3} , teor do elemento imóvel i no solo ($C_{i,w}$) e na rocha ($C_{i,p}$).

A perda de massa ou ganho do elemento j através do perfil do solo será calculado como um sistema aberto, em que: $\tau_{j,w} = \left(\frac{\rho_w C_{j,w}}{\rho_p C_{j,p}} \right) (\epsilon_{j,w} - 1) + 1$.

Em que a concentração do elemento móvel ETRs no solo ($C_{j,w}$) e na rocha ($C_{j,p}$). Os valores $\tau_{j,w} = -1$ indica que 100% da massa do elemento j presente no material de origem foi perdido durante o intemperismo. O valor $\tau_{j,w} = 0,0$ indica que o elemento está imóvel. O valor $\tau_{j,w}$ positivo significa aumento da massa do elemento j adicionado ao volume da amostra (CHADWICK et al., 1990).

5.2.7 Análises estatísticas

Os resultados foram submetidos a análise estatística descritiva e correlação de Pearson ($p < 0.05$), para observar as relações entre os ETRs, os atributos físicos e químicos do solo utilizando o software STATISTICA 10.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1 Caracterização do material de origem no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

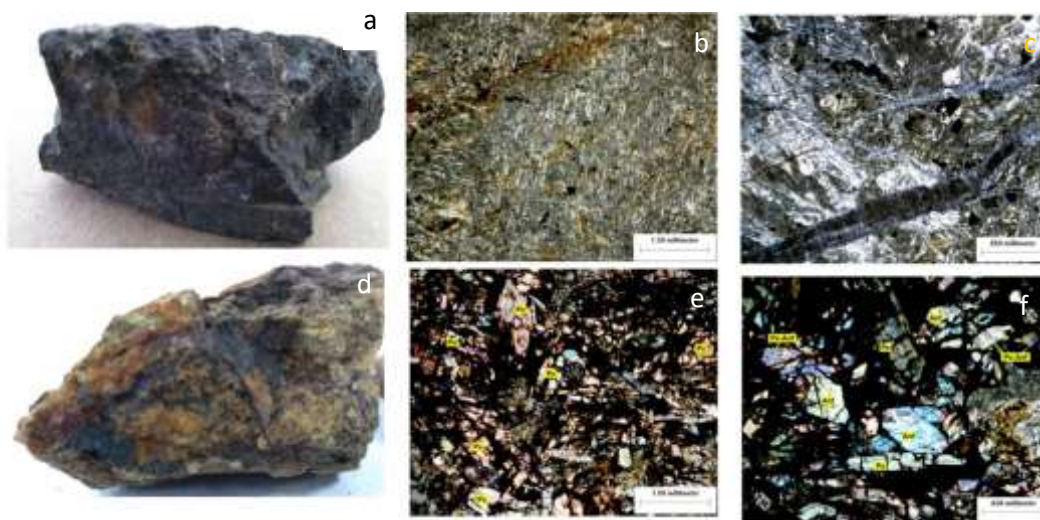
As rochas analisadas foram um serpentinito relativo ao afloramento de rochas ultramáficas (P1 e P2) e um piroxenito encontrado ao lado do Perfil 3 (tabela 17, figura 14).

Tabela 17 - Composição mineralógica (%) das rochas ultramáficas no estado de Pernambuco

Rochas/ Minerais	Serpentinito (P1 e P2)	Piroxenito (P3)
Serpentina	80	nd
Anfibólio	10	nd
Minerais opacos	10	nd
Piroxênio com alteração para anfibólio	Nd	65
Óxido de ferro	Nd	35
Total	100	100

nd= não detectado

Figura 14 - Caracterização petrográfica das rochas ultramáficas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco



Rocha do afloramento (a) serpentinito; (b) anfibólios serpentinizados; (c) faixas de serpentina cortando a rocha, com serpentina. Rocha do P3 (d) piroxenito; (e) aspecto geral da rocha; (f) cristais de piroxênio e anfibólio, com a transformação local de piroxênio a anfibólio.

O serpentinito apresenta cor cinza, brilho acetinado e textura fibrosa (tabela 17, figura 14). A rocha é formada por minerais de alteração: serpentina e anfibólios derivados de minerais máficos. Os serpentinitos são rochas metamórficas, originadas pelo metamorfismo de baixo grau de rochas magnesianas ricas em olivinas (MAYHEW; ELLISON, 2020). Os serpentinitos ocorrem em diversos ambientes com diferentes características geológicas e tectônicas, em que registram as condições de serpentinição e as características geológicas (MAYHEW; ELLISON, 2020).

O piroxenito é formado por minerais em cor cinza esverdeado claro, prismáticos, cortada por veios preenchidos por material rico em ferro, alterando para hematita. A rocha encontra-se bastante alterada (tabela 17, figura 14). O piroxênio faz parte da série clinoenstatita-clinoferrossilita, com o mineral clinohiperstênio a clinoferrossilita (minerais enriquecidos em ferro). Piroxenitos são rochas ultramáficas plutônicas compostas

principalmente por ortopiroxênio e clinopiroxênio, em menor quantidade Cr-espinélio e olivinas (KARIMOV et al., 2022)

5.3.2 Propriedades morfológicas e físicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Os perfis de solo foram classificados como Cambissolos Háplicos Ta Eutróficos com base Santos, 2018. Os perfis apresentaram horizonte B incipiente, que apresenta baixo grau de intemperismo com o desenvolvimento de cor e estrutura, atividade de argila $\geq 17 \text{ coml}_c \text{ kg}$, 4% ou mais de minerais alteráveis (SANTOS, 2018).

O P1 apresentou a cor preta 5 YR 2,5/1 e bruno avermelhado escuro 5 YR 3/2. O horizonte B no P1 apresentou caráter vértico, contendo slickensides, grau fraco a moderado e quantidade pouco a comum. A classificação no quarto nível categórico no P1 foi decorrente sua cor mais avermelhada (5YR) e a presença de slickensides. O P2 apresentou a cor bruno escuro 7,5 YR 3/2 (tabela 18). O P2 e o P3 apresentaram a cor bruno escuro 7,5 YR 3/2 (tabela 18). As cores vermelho, amarelo e brunos são derivados da formação de óxidos de ferro no solo (SANTOS et al., 2016).

A classificação do saprolito (horizonte Cr) foi realizada conforme Juilleret et al., 2016 (tabela 19). A classificação morfológica do saprolito foi realizada conforme Santos, 2015; Santos et al., 2022: P1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico sobre Haplic saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]; P2 – Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico sobre Regolithic saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]; P3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico sobre Paralithic saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]. A descrição morfológica das camadas saprolíticas informam sobre as características dos solos subjacentes, sendo classificado a cor, a textura, a estrutura, o grau de intemperização e transição entre as camadas (SANTOS et al., 2022).

A cor dos saprolitos variou de 5 GY verde-amarelado cinzento oliváceo, no P1 e P2, a vermelho amarelado vermelho amarelo 5YR e amarelo cinzento claro no P3 (tabela 19). As regiões de pedoplasmação horizonte C/Cr1 apresentou a coloração vermelha 5YR 5/8. Os mosqueados apresentaram a coloração amarelo – avermelhado 5YR 6/8, vermelho 2,5 YR, 10R vermelho escuro acinzentado. Os saprolitos apresentaram poros comuns do tipo fraturas em todos os horizontes e interagregados em regiões com pedoplasmação em C/Cr, nódulos de óxidos de Fe e Mn comuns em todos os horizontes, raízes poucas em C/Cr e Cr1 e raras em Cr2.

Tabela 18 - Atributos físicos e morfológicos dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Horizonte Espessura (cm)	Casc. -----%-----	TFSA	Areia -----g-----	Silte -----kg ⁻¹ -----	Argila	Silte/argila	Dp -----g cm ⁻³ -----	Ds	Cor umida	Estrutura
Perfil 1 - Cambissolo Háptico Ta Eutrófico vertissólico 168 m										
Ap(0-9)	3,80	96,20	356,48	401,23	242,29	1,13	2,79	1,67	5 YR 2.5/1	Mo., Md. Mt. Gd., Bl Sub. Ag.
BA(9-23)	1,98	98,02	319,81	427,24	252,95	1,34	2,9	1,49	5 YR 3/2	Mo., Gd. Mt. Gd., Bl. Ag.
Biv1(23-36)	13,79	86,21	253,93	401,28	344,78	1,58	2,87	1,53	5 YR 3/3	Frc. Mod., Md. Mt. Gd., Bl. Ag., – Frc. Mod., Md Gd., Prs. – Mo., Mt. Peq. A Gde., Bl. Sub. Ag.
Biv2(36-62)	6,05	93,95	231,57	391,55	376,87	1,69	2,85	1,38	5 YR 3/2	Md. For., Peq. Me., Prs. - Frc. Mo., Peq. Gd., Bl. Ag.
BC(64-84)	1,61	98,39	367,12	371,75	261,13	1,01	2,92	1,63	5YR 3/2	Md. For., Gd. Mt. Gd., Bl. Ag.
C/Cr1(84-141)	55,54	44,46	358,9	430,63	210,48	1,20	3,17	1,87	5GY 5/2	
Cr1(141-175)	45,41	54,59	353,16	435,12	211,71	1,23	3,17	1,67	5GY 6/2	
Cr2(175-200+)	42,28	57,72	374,17	436,6	189,24	1,17	3,17	1,76	5GY 6/2	
Perfil 2 – Cambissolo Háptico Ta Eutrófico típico 216 m										
Ap(0-16)	1,16	98,84	548,8	228,27	222,94	0,42	2,81	1,33	10 YR 3/2	Frc., Mt. Peq. Peq., Gr. – Md. For., Peq., Gd., bl. Sub. Ag.
AB(16-29)	1,38	98,62	515,41	213,89	270,7	0,41	2,9	1,49	7,5 YR 3/2	Md. For., Peq., Gd., bl. Sub. Ag.
Bi(29-43)	0,57	99,43	519,96	244,66	235,38	0,47	2,7	1,66	7,5 YR ¾	Md. For., Peq., Gd., bl. Sub. Ag. - For., Me. Gde., Prs.
C/Cr(43-90)	52,83	47,17	575,55	270,19	154,26	0,47	3,13	1,67	5Y 7/3	
Cr1(90-146)	52,41	47,59	600,67	265,99	133,34	0,44	3,13	2,28	5GY 5/2	
Cr2(146-178)	62,72	37,28	576,72	288,45	134,83	0,5	3,08	2,01	5GY 6/2	
Perfil 3 - Cambissolo Háptico Ta Eutrófico típico 276 m										
A1(0-14)	2,56	97,44	528,81	291,21	179,98	0,55	2,67	1,58	7,5 YR 2.5/1	Mo. For., Mt. Peq. Peq., Gr. - Frc., Mt. Peq. Peq., Bl. Sub. Ag.
A2(14-28)	2,02	97,98	655,59	177,96	166,45	0,27	2,67	1,5	7,5 YR 3/1	Frc., Mt. Peq. Peq., Gr. - Frc., Mt. Peq. Gd., Bl. Sub. Ag.
A3(28-33)	5,05	94,95	602,07	189,98	207,95	0,32	2,68	1,4	7,5 YR 3/2	Frc. Mt. Peq. Gde., Bl. Sub. Ag.
Bi(33-45)	9,17	90,83	334,14	272,01	393,85	0,81	2,53	1,29	7,5 YR 4/4	Frc. Mt. Peq. Gde., Bl. Sub. Ag.
BC(45-60)	15,97	84,03	440,67	264,61	294,72	0,60	2,67	1,51	5YR 2.5/1	Frc. Mt. Peq. Gde., Bl. Sub. Ag.
Cr1(60-87)	60,68	39,32	606,75	279,53	113,72	0,46	3,13	2,12	5YR 4/6	
Cr2(87-118+)	55,28	44,72	542,66	320,69	136,65	0,59	3,03	1,81	5Y 7/2	

Casc.: Cascalho (20–2 mm); TFSA: terra fina seca ao ar Ds: densidade do solo; Dp: densidade de partículas; For: Forte; Fir.: Firme; Frc.: Fraca; Md.: Média; Blc.: Blocos; Sb.: Sub; Ag.: Angular; Gr.: Granular; Md.: Moderada; Cl.: Clara; Pl: Plana; Grd: Gradual; Ir: Irregular

Os saprólitos P1 e P3 apresentaram textura fanerítica enquanto o P2 apresentou textura subfanerítica (tabela 19). O saprolito do P1 e do P2 apresentou estrutura granular enquanto o P3 apresentou textura xistosa. O grau de intemperização nas regiões de pedoplasmação foi extremamente intemperizados, enquanto no restante do horizonte foi muito intemperizado. As áreas muito intemperizadas apresentaram apenas uma cor diferente da rocha fresca próxima as discontinuidades, as áreas moderadamente intemperizadas apresentavam alterações de cor generalizadas em relação a rocha de origem, e as áreas altamente intemperizadas apresentam uma mudança completa de cor em relação a rocha fresca (SANTOS et al., 2022).

Tabela 19 - Atributos morfológicos dos saprólitos nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Horizonte	Espeçura (cm)	Cor úmida	Textura	Estrutura	Grau de intemperização	Transição entre horizontes
Perfil 1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico 168 m Haplic saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]						
					Muito intemperizada (1) e	
C/Cr1(84-141)	5GY 5/2 (1) e 2,5YR 5/8 (2)	Fanerítica	Granular fina	Extremamente intemperizada (2)	Gradual e ondulada	
Cr1(141-175)	5GY 6/2 (1) e 5YR 6/8 (3)	Fanerítica	Granular	Muito intemperizada	Gradual e ondulada	
Cr2(175-200+)	5GY 6/2 (1) e 5YR 6/8 (3)	Fanerítica	Granular	Moderadamente intemperizada	-	
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 216 m Regolith saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]						
					Muito intemperizada (1) e	
C/Cr(43-90)	5Y 7/3 (1) e 2,5YR 5/8 (2)	Subfanerítica	Granular fina	Extremamente intemperizada (2)	Gradual e ondulada	
Cr1(90-146)	5GY 5/2 (1) e 2,5YR 5/8 (3)	Subfanerítica	Granular fina	Muito intemperizada	Gradual e ondulada	
Cr2(146-178)	5GY 6/2 (1) e 5YR 6/8 (3)	Subfanerítica	Granular fina	Moderadamente intemperizada	-	
Perfil 3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 276 m Paralithic saprolite (Gleic, Isolithic, Rootic, Stromic) [Metarmophic]						
Cr1(60-87)	5YR 4/6 (1) e 10R 3/2 (3)	Fanerítica	Xistosa	Muito intemperizada	Gradual e ondulada	
Cr2(87-118+)	5Y 7/2 (1) e 2,5YR 4/6 (3)	Fanerítica	Xistosa	Muito intemperizada	-	

(1) = na maioria da estrutura; (2) = nas regiões de pedoplasmação; (3) = nos mosqueados.

5.3.3 Propriedades físicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Os perfis de solo apresentaram elevadas percentagens de TFSA variando de 84,03-99,43%, enquanto o saprólito apresentou a maior proporção de cascalho com 42,28-62,72%. Os maiores teores de cascalho no saprólito refletem o seu baixo grau de intemperismo (tabela 18). Os teores de areia foram maiores no P3 enquanto os teores de argila foram maiores no P1, evidenciando os processos que ocorrem na formação do solo derivados do relevo. Ao longo das topossequências o teor de argila tende a aumentar do interflúvio ao sopé colúvio-aluvial (KER et al., 2013). Os teores de argila nos perfis de solo aumentaram em profundidade, com os horizontes Bi e Biv nos Cambissolos sendo argilosos. O P1 apresentou os maiores teores de silte e relações silte/argila. As relações

silte argila indicam o estágio de intemperismo de regiões tropicais (SANTOS et al., 2018). O P1 foi o perfil de solo mais desenvolvido observado pelas maiores relações silte/argila, menores teores de areia e elevados teores de argila e silte. Os teores de argila no saprólito decresceram em profundidade, com o aumento dos teores de silte. Santos et al. (2022) observaram a tendência de redução no teor de argila, redução do grau de intemperismo e pedogênese dos horizontes em relação ao saprólito.

A densidade de partículas do solo variou de 2,53-2,90 g cm⁻³ em decorrência da mineralogia destes perfis composta por argilominerais e óxidos de ferro. Quando há ocorrência de minerais de alta densidade, como a turmalina, magnetita, granada, zircônio, hematita e goethita, a densidade de partículas do solo apresenta valores elevados (BRADY; WEIL, 2013; SANTOS et al., 2016). Giarolla et al. (2002) observaram que a densidade de partículas era influenciada principalmente pelos óxidos de ferro na fração argila que apresentam densidade específica elevada. A densidade de partículas do saprólito foi superior aos horizontes do solo, em decorrência da maior quantidade de minerais primários, máficos e densos (SANTOS et al., 2022). A densidade do solo variou de 1,38 a 2,28 g cm⁻³, aumentando com a profundidade do perfil.

5.3.4 Propriedades químicas dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

O pH em água variou de 6,08-7,00 (tabela 20). Os cátions trocáveis foram elevados, os teores de Ca²⁺ variaram de 3,40-8,44 cmol_c kg⁻¹, os teores de Mg variaram de 9,15-41,05 cmol_c kg⁻¹, a relação Ca/Mg desses solos foi baixa 0,09-0,74 cmol_c kg⁻¹. Solos derivados de rochas ultramáficas apresentam baixos teores de Ca²⁺, elevados teores de Mg²⁺ e, conseqüentemente, baixa relação Ca/Mg (ECHEVARRIA, 2021). Os teores de K e Na trocáveis foram baixos. A CTC foi elevada variando de 16,84-51,44 cmol_c kg⁻¹. A saturação por bases (V%) foi elevada variando de 88,51-99,94%, caracterizando solos eutróficos (SANTOS et al., 2018).

Os teores de P foram baixos variando de 0,00 a 1,80 mg kg⁻¹. O CO variou de 1,01-20,94 g kg⁻¹. Os teores de CO, K e P foram maiores em superfície decrescendo em subsuperfície, em que os maiores teores de P e K são associados a matéria orgânica do solo. Solos derivados de rochas ultramáficas apresentam baixos teores de K e P, em que as plantas desenvolvidas apresentam carências nesses nutrientes (ECHEVARRIA, 2021). Solos com argila de atividade alta apresentam a matéria orgânica do solo formando complexos argilo-húmicos estáveis em condições ricas em bases (SANTOS et al., 2016).

A extração ditonito citrato bicarbonato extrai os óxidos secundários de Fe sem diferenciá-los (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Enquanto a extração oxalato de amônio ácido extrai óxidos amorfos de Fe principalmente a ferrihidrita, em que a goethita, hematita, lepidorcocita e magnetita bem ordenados são pouco solubilizados (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Os perfis de solo apresentaram 13,02-68,70 g kg⁻¹ de Fe_d, 3,79-13,30 g kg⁻¹ de Fe_o e 0,10-,49 de Fe_o/Fe_d. Pinto; Kämpf (1996) observaram maiores teores de Fe_d em solos derivados de serpentinito 33,8 g kg⁻¹, enquanto solos derivados de piroxenito variou de 19,8-50,4 g kg⁻¹. Os elevados teores de Fe_o indicam solos menos intemperizados, favorecendo a formação de minerais amorfos. Pinto; Kämpf (1996) observaram maiores teores de Fe_o em solos derivados de serpentinito (9,2 g kg⁻¹), enquanto solos derivados de piroxenito variou de 1,6-5,3 g kg⁻¹. A relação Fe_o/Fe_d indica a cristalinidade dos óxidos. Os maiores teores de Fe_o/Fe_d são decorrentes da formação de minerais menos cristalinos nas partes mais baixas da toposequência em área com drenagem mais limitada. O P1 apresentou os maiores teores de Fe_d, Fe_o e Fe_o/Fe_d decorrentes de sua posição mais baixa no relevo. Abayneh et al. (2006), em perfis de solo derivados de basalto e ignimbrito, observaram Fe_o variando de 6,6-18,8 g kg⁻¹ com a mineralogia principalmente de óxidos como a ferrihidrita.

Tabela 20 - Atributos químicos dos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Horizonte	pH	Ca	Mg	Al	K	Na	Ca/Mg	H+Al	CTC	P	CO	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d
Espessura (cm)	Água	-----cmol _c kg ⁻¹ -----								mg kg ⁻¹	-----g kg ⁻¹ -----			
Perfil 1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico 168 m														
Ap (0-9)	6,51	3,80	19,10	0,00	0,18	0,20	0,20	2,55	25,83	0,82	20,44	42,08	10,18	0,24
BA (9-23)	6,76	4,25	16,65	0,00	0,03	0,21	0,26	2,74	23,88	0,26	13,94	36,75	13,30	0,36
Biv1 (23-36)	6,69	6,15	31,70	0,00	0,03	0,24	0,19	2,79	40,91	0,19	9,35	68,70	12,72	0,19
Biv2 (36-62)	6,75	7,10	41,05	0,00	0,04	0,27	0,17	2,99	51,44	0,16	6,40	54,07	10,88	0,20
BC (64-84)	6,77	4,65	35,35	0,00	0,02	0,23	0,13	2,65	42,90	0,00	3,82	26,68	9,85	0,37
C/Cr (84-141)	6,79	6,80	34,30	0,00	0,04	0,21	0,20	0,05	41,39	0,00	1,07	23,45	10,70	0,46
Cr1 (141-175)	6,87	3,52	35,58	0,00	0,02	0,21	0,10	0,05	39,37	0,00	0,80	15,56	7,69	0,49
Cr2 (175-200+)	6,78	3,40	37,70	0,00	0,01	0,25	0,09	0,02	41,39	0,00	0,83	14,99	6,83	0,46
Perfil 2 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 216 m														
Ap (0-16)	6,73	6,20	10,25	0,00	0,41	0,16	0,60	2,40	19,42	1,80	20,94	33,22	5,06	0,15
AB (16-29)	6,82	6,75	9,15	0,00	0,11	0,19	0,74	2,55	18,75	0,55	15,43	27,82	5,49	0,20
Bi (29-43)	6,84	8,95	15,35	0,00	0,05	0,19	0,58	1,96	26,50	0,16	5,82	33,15	5,19	0,16
C/Cr (43-90)	6,80	9,32	19,93	0,00	0,03	0,19	0,47	0,03	29,50	0,00	1,53	31,81	4,50	0,14
Cr1 (90-146)	6,96	8,44	22,06	0,00	0,01	0,18	0,38	0,02	30,71	0,00	1,01	28,17	4,22	0,15
Cr2 (146-178)	7,00	6,20	24,35	0,00	0,01	0,19	0,25	0,02	30,78	0,00	1,26	34,24	3,73	0,11
Perfil 3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 276 m														
A1 (0-14)	6,21	5,40	13,38	0,00	0,14	0,12	0,40	3,38	22,42	0,33	17,85	26,95	5,93	0,22
A2 (14-28)	6,31	4,60	9,95	0,00	0,05	0,13	0,46	2,11	16,84	0,49	9,38	13,02	4,02	0,31
A3 (28-33)	6,08	5,35	14,55	0,00	0,07	0,19	0,37	3,23	23,40	0,78	8,67	26,09	5,29	0,20
Bi (33-45)	6,22	8,65	32,58	0,00	0,08	0,37	0,27	3,97	45,65	0,45	9,87	26,97	7,21	0,27
BC (45-60)	6,37	6,85	26,88	0,00	0,06	0,28	0,25	3,19	37,25	0,36	7,05	27,51	5,56	0,20
Cr1 (60-87)	6,78	5,64	19,76	0,00	0,06	0,23	0,29	0,03	25,72	0,00	1,78	38,20	3,98	0,10
Cr2 (87-118+)	6,97	6,48	20,52	0,00	0,04	0,04	0,32	0,05	27,14	0,00	1,20	27,94	5,73	0,20

5.3.5 Composição total e índices de intemperismo nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Os teores dos óxidos aumentaram com o aumento da profundidade nos perfis de solo (tabela 21). A distribuição dos teores de óxidos seguiu a ordem SiO_2 (51,16%) > NiO (23,52%) > MgO (8,77%) > Al_2O_3 (6,47%) > TiO_2 (4,01) > MnO (0,74) > Fe_2O_3 (0,44%) > CaO (0,18%).

Os teores de SiO_2 variaram de 40-71%. O P3 apresentou os maiores teores de SiO_2 variando de 46,92-71,98%, devido a sua posição mais alta do relevo influenciando a lixiviação de partículas mais finas como argila e silte. Os argilominerais expansivos de carga elevada e menor tamanho, como as esmectitas, são mais móveis do que caulinita (KAMPF; CURI, 2012). O Na_2O e K_2O apresentaram teores traço e não detectáveis.

O TiO_2 variou de 0,57-6,67% nos perfis de solo e rochas. O Ti no solo é enriquecido em relação ao material de origem, sendo resistente ao intemperismo permanecendo na fração areia do solo, os minerais de ilmenita e rutilo, ou na fração argila como o anatásio (SANTOS et al., 2016). Os perfis de solo apresentaram maiores teores de MnO do que as rochas, com o saprolito apresentando mosqueados de óxidos de Mn.

Os teores de Fe_2O_3 foram baixos variando de 0,14-1,45% nos perfis de solo e rochas. ZINN et al. (2020) observaram serpentinitos compostos por serpentina, anfibólio, hematita, magnetita e cromita, com 22,5% de Fe_2O_3 . Os perfis de solo e rochas apresentaram teores elevados de NiO , 10,55-31,36% nos perfis de solo, o piroxenito apresentou 28,52% e o serpentinito 14,96%. Os baixos teores de Fe_2O_3 decorrem da sua troca por NiO durante a cristalização dos minerais e rochas. Os teores de NiO nos perfis de solo e rocha, derivam da composição mineral, em que a serpentina é um mineral filossilicato 1:1 composta por Mg, Fe e Ni na posição trioctaedral (BRINDLEY; WAN, 1975).

Tabela 21 - Composição geoquímica semi-quantitativa dos elementos maiores e índices de intemperismo (%) no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco.

Horizonte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	NiO	MIA	CIA
Perfil 1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico 168 m												
Ap (0-9)	47,66	5,56	0,49	3,03	0,14	9,36	0,41	1,25	0,53	26,38	37,84	90,55
BA (9-23)	45,97	6,40	0,72	3,54	0,12	9,21	N.D.	1,50	0,50	28,17	43,20	97,71
Biv1 (23-36)	46,33	5,58	0,54	2,71	0,07	7,93	N.D.	1,18	0,46	31,30	43,34	91,78
Biv2 (36-62)	47,39	5,87	0,57	1,88	0,06	8,62	T.R.	0,00	0,43	31,36	42,59	92,15
BC (64-84)	46,47	5,14	1,45	2,60	0,05	8,87	N.D.	0,82	0,42	30,38	42,43	98,66
C/Cr (84-141)	51,52	4,43	0,54	3,94	0,06	9,40	N.D.	1,01	0,47	25,35	34,44	98,66
Cr1 (141-175)	53,06	3,84	0,56	4,17	0,06	9,79	T.R.	0,81	0,40	24,43	30,88	98,46
Cr2 (175-200+)	52,88	3,54	0,60	3,17	0,05	9,30	0,21	0,76	0,39	25,09	30,22	93,16
Serpentinó	45,99	1,77	0,16	0,57	0,02	30,55	N.D.	0,73	0,54	14,96	5,93	96,20
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 216 m												
Ap (0-16)	46,98	8,72	0,37	5,66	0,24	9,15	1,43	0,88	0,52	21,50	45,61	83,77
AB (16-29)	45,45	10,95	0,40	5,26	0,17	8,28	N.D.	0,94	0,53	24,51	57,29	98,38
Bi (29-43)	42,75	11,58	0,35	5,13	0,12	8,80	N.D.	0,86	0,45	25,69	57,22	98,97
C/Cr (43-90)	46,66	8,92	0,30	6,35	0,14	8,58	0,41	0,72	0,48	23,01	50,25	94,19
Cr1 (90-146)	49,82	6,16	0,33	6,67	0,14	9,74	0,42	0,63	0,48	22,20	38,61	91,39
Cr2 (146-178)	49,72	6,60	0,28	6,48	0,13	8,98	N.D.	0,77	0,48	22,34	43,03	98,07
Perfil 3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 276 m												
A1 (0-14)	63,38	6,65	0,22	2,71	0,54	6,98	0,41	0,44	0,55	13,71	46,36	87,27
A2 (14-28)	71,98	4,92	0,16	2,16	0,52	4,69	0,65	0,42	0,52	10,55	46,35	80,52
A3 (28-33)	65,02	5,39	0,16	2,44	0,39	6,48	0,87	0,41	0,53	14,14	41,76	81,05
Bi (33-45)	52,97	7,39	0,24	2,09	0,24	8,92	0,84	0,64	0,46	21,72	43,23	87,04
BC (45-60)	50,38	7,90	0,32	3,86	0,17	9,84	0,00	0,46	0,48	22,62	45,04	97,65
Cr1 (60-87)	46,92	5,18	0,19	5,12	0,23	9,67	N.D.	0,52	0,45	27,57	35,17	95,75
Cr2 (87-118+)	50,96	5,15	0,35	5,18	0,09	11,65	0,59	0,50	0,44	21,86	30,85	88,34
Piroxenito	40,77	4,21	0,14	5,71	0,33	11,24	1,32	0,53	0,39	28,52	25,22	71,72

nd: não detectado

O índice de intemperismo máfico (MIA) variou de 30,22-57,29%, enquanto o índice de intemperismo químico (CIA) variou de 80,52-98,97% nos perfis de solos. O serpentinito apresentou o MIA de 5,93%, o CIA de 96,20%, enquanto o piroxenito 25,22% no MIA e 71,72% no CIA. O CIA varia de 50-100% com o aumento do intemperismo químico, para argilominerais 2:1 o CIA é 75-85% e próximo de 100% para a caulinita (NESBITT; YOUNG, 1982). O CIA foi elevado no P1 e P2 por serem derivados do serpentinito, o qual é composto essencialmente por serpentina um mineral do grupo das caulinitas. O MIA é um índice de intemperismo químico que estende o CIA com a inclusão de Mg e Fe, comuns em minerais máficos como a olivina e piroxênios (BABECHUCK et al., 2014). Uma vez que o Fe e Mg são perdidos nos estágios iniciais de formação de solos máficos, o MIA é indicado para o entendimento de estágios iniciais e intermediários de intemperismo, processo de caulinitização (BABECHUCK et al., 2014). A diferença entre os índices, MIA e CIA, são relacionados aos teores de Fe e Mg,

uma vez que solos com menores teores de Mg e maiores teores de Fe os índices são semelhantes (BABECHUCK et al., 2014).

5.3.6 Geoquímica de elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e nas rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

A distribuição de ETRs nos perfis de solo (tabela 22) seguiu a ordem: Ce> Sc> Nd> La> Y> Pr> Sm> Dy> Gd> Tb> Yb> Er> Ho> Tm> Eu. A distribuição de ETRs no serpentinito seguiu a ordem: Ce> Pr> Sc> Nd> Sm> Y> La> Gd> Dy> Tb> Yb> Er> Ho. A distribuição de ETRs no piroxenito seguiu a ordem: Ce> Sc> Pr> Nd> Y> La> Tb> Gd> Dy> Sm> Yb> Er> Ho> Eu. A distribuição dos ETRs seguiu a regra de Oddo-Harkins em que elementos de número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos de número atômico ímpar.

O Ce foi o ETRs mais abundante variando de 22,43-48,28 mg kg⁻¹, representando 39-43% dos teores de ETRs. O Ce é o ETRs mais abundante e o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre (RAMOS et al., 2016). Os teores de Sc e Y nos perfis de solo derivados de rochas ultramáficas foram elevados, os teores variaram de 9,75-24,48 mg kg⁻¹ de Sc e 5,23-13,55 mg kg⁻¹ de Y. Os teores médios nos solos são 9,5 mg kg⁻¹ de Sc e 12 mg kg⁻¹ de Y, sendo enriquecidos em solos argilosos e derivados de rochas máficas (KABATA-PENDIAS, 2011). Os teores elevados de Sc nos perfis de solo decorrem de o Sc³⁺ pode substituir Fe³⁺, Al³⁺, Ti³⁺ nos minerais, sendo relacionado nos minerais ferromagnesianos (KABATA-PENDIAS, 2011).

Tabela 22 - Elementos terras raras (mg kg^{-1}) nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Horizonte/ Espessura (cm)	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Perfil 1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico 168 m															
Ap(0-9)	13,60	8,10	8,10	33,30	9,28	11,43	5,93	0,30	3,75	2,13	4,53	0,70	1,28	nd	1,48
BA(9-23)	15,98	5,95	11,33	44,03	11,28	14,75	7,15	0,40	4,25	2,35	6,75	0,83	1,53	1,13	2,08
Biv1(23-36)	15,13	8,90	8,43	33,83	9,18	12,05	5,68	0,33	3,58	2,45	5,78	0,78	1,43	nd	1,60
Biv2(36-62)	13,90	7,65	6,45	28,20	7,85	10,40	4,20	0,25	2,80	2,60	5,50	0,68	1,30	nd	1,50
BC(64-84)	12,48	13,08	12,75	34,28	8,73	16,65	5,33	0,55	4,00	3,08	12,10	0,93	2,00	nd	2,00
C/Cr1(84-141)	13,25	9,28	5,75	26,18	6,15	9,48	4,03	0,35	3,30	2,30	5,35	0,68	1,35	nd	1,53
Cr1(141-175)	12,75	8,63	4,88	26,45	7,10	9,00	4,60	0,30	3,40	2,30	5,15	0,70	1,33	nd	1,48
Cr2(175-200+)	12,75	7,93	5,18	28,90	6,75	9,03	4,05	0,25	3,00	2,23	5,33	0,65	1,25	nd	1,43
Serpentinito	4,45	2,50	2,38	15,25	4,48	3,65	2,85	nd	1,73	1,03	1,60	0,25	0,45	nd	0,60
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 216 m															
Ap(0-16)	23,13	10,65	16,10	48,28	8,65	16,93	6,68	0,58	4,88	1,93	4,75	0,85	1,48	nd	1,70
AB(16-29)	24,48	10,38	8,80	36,33	7,80	13,48	5,83	0,53	4,20	1,90	4,73	0,85	1,48	nd	1,73
Bi(29-43)	22,58	12,03	9,35	36,85	7,85	13,95	5,80	0,53	4,50	1,98	4,70	0,90	1,68	nd	1,93
C/Cr(43-90)	20,65	13,55	10,40	32,13	6,95	14,65	5,58	0,60	4,75	1,88	4,70	0,93	1,75	0,03	1,93
Cr1(90-146)	18,40	11,00	9,48	28,50	7,10	12,60	5,08	0,48	3,75	1,48	3,83	0,78	1,40	nd	1,58
Cr2(146-178)	17,95	12,73	10,43	30,03	6,28	12,93	5,00	0,50	4,43	1,65	4,40	0,83	1,53	nd	1,65
Perfil 3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 276 m															
A1(0-14)	12,08	6,70	12,85	34,43	4,40	12,88	4,13	0,35	3,30	1,25	2,78	0,50	0,88	nd	1,00
A2(14-28)	9,75	6,28	17,18	42,88	4,58	16,05	4,68	0,45	3,88	1,10	2,63	0,50	0,80	nd	0,85
A3(28-33)	11,18	5,23	10,55	30,60	4,55	11,30	3,70	0,30	2,95	1,33	2,33	0,45	0,78	nd	0,90
Bi(33-45)	12,70	5,73	8,43	28,10	6,18	9,55	3,63	0,25	2,65	1,68	2,85	0,50	0,93	nd	1,05
BC(45-60)	15,48	6,78	5,45	24,98	5,23	9,30	2,85	0,35	2,53	1,75	3,30	0,53	1,05	nd	1,23
Cr1(60-87)	16,83	6,35	4,78	24,28	6,53	8,35	2,53	0,30	2,78	2,38	2,85	0,60	1,10	nd	1,30
Cr2(87-118+)	15,93	5,38	4,03	22,43	6,10	7,48	2,50	0,25	2,20	1,85	3,65	0,50	0,88	nd	1,13
Piroxenito	15,03	4,85	3,50	25,30	7,98	7,48	1,98	0,13	2,43	2,73	2,35	0,58	0,88	nd	1,15

nd: não detectado

Os perfis de solo e rocha foram enriquecidos em Σ ETRLs, os horizontes superficiais apresentaram os maiores teores de Σ ETRs. Os Σ ETRLs representaram de 76,5-89,8% dos teores de Σ ETRs. As relações La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Sm_N , Σ ETRLs/ Σ ETRPs foram baixas semelhantes aos materiais de origem, serpentinito e piroxenito. A relação La_N/Yb_N maior que um indica o fracionamento do magma durante a cristalização, com o enriquecimento de ETRLs (BOLARINWA, BUTE, 2015). O enriquecimento de ETRLs decorre de sua menor solubilidade e mobilidade no solo, quando comparado a ETRPs que são extremamente móveis (LAVEUF, CORNU, 2009).

Os teores médios de Σ ETRs nos perfis de solo foram 79,13 mg kg⁻¹ e 100,73 mg kg⁻¹ de Σ ETRs+Sc+Y (tabela 23). A distribuição de ETRs nos perfis de solo seguiu a ordem P2 (88,72 mg kg⁻¹) > P1 (81,29 mg kg⁻¹) > P3 (68,43 mg kg⁻¹). A distribuição de Σ ETRs+Sc+Y nos perfis de solo seguiu a ordem P2 (121,63 mg kg⁻¹) > P1 (103,70 mg kg⁻¹) > P3 (87,91 mg kg⁻¹). Os teores de ETRs foram inferiores aos solos do Pernambuco (107,54 mg kg⁻¹, SILVA et al., 2016) e a crosta continental superior (179,7 mg kg⁻¹, TYLER; OLSSON, 2002). A área de anomalia de rocha ultramáfica foi enriquecida em ETRs, uma vez que rochas ultramáficas e solos derivados apresentam baixos teores de ETRs. Fernandes et al. (2016) observaram 2,76 mg kg⁻¹ de ETRs no serpentinito e 38,47 mg kg⁻¹ de ETRs em perfis nos solos derivados. O serpentinito apresentou 34,25 mg kg⁻¹ de Σ ETRs, 41,20 mg kg⁻¹ de Σ ETRs+Sc+Y enquanto o piroxenito apresentou 56,45 mg kg⁻¹ de Σ ETRs e 76,33 mg kg⁻¹ de Σ ETRs+Sc+Y. Ndjigui et al. (2008) observaram 0,482-3,098 mg kg⁻¹ de Σ ETRs em serpentinitos compostos por 90% de serpentinos e 10% de minerais opacos (cromita, magnetita e olivina).

O serpentinito e o piroxenito apresentaram δ Ce positiva, a maioria dos horizontes apresentaram anomalias negativas de δ Ce e δ Eu. As δ Ce positivas derivam da oxidação do Ce³⁺ a Ce⁴⁺ e ao Ce⁴⁺ nos minerais residuais de zircônio (NDJIGUI et al., 2008). As δ Ce positivas são comuns na superfície dos perfis de solo, em que o Ce³⁺ é solúvel e facilmente oxidável, ao ser oxidado a CeO₂ participará do recobrimento de óxidos de Fe e Mn em ambientes óxicos (MEI et al., 2021). Enquanto, as δ Eu são derivadas da concentração de Eu em minerais de plagioclásio (BOLARINWA, BUTE, 2015).

Os ETRs nos perfis de solo e rochas foram normalizados utilizando meteoritos condritos (figura 15) buscando evidenciar fracionamentos e anomalias ocorridos durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009). As amostras foram enriquecidas em ETRLs e ETRPs. Durante o processo de serpentinização os ETRLs são mais mobilizados do que

os ETRPs, elevados teores de ETRLs derivam do intemperismo do material de origem (NDJIGUI et al., 2008).

Figura 15- Elementos terras raras no solo e rochas normalizados com meteoritos condritos nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

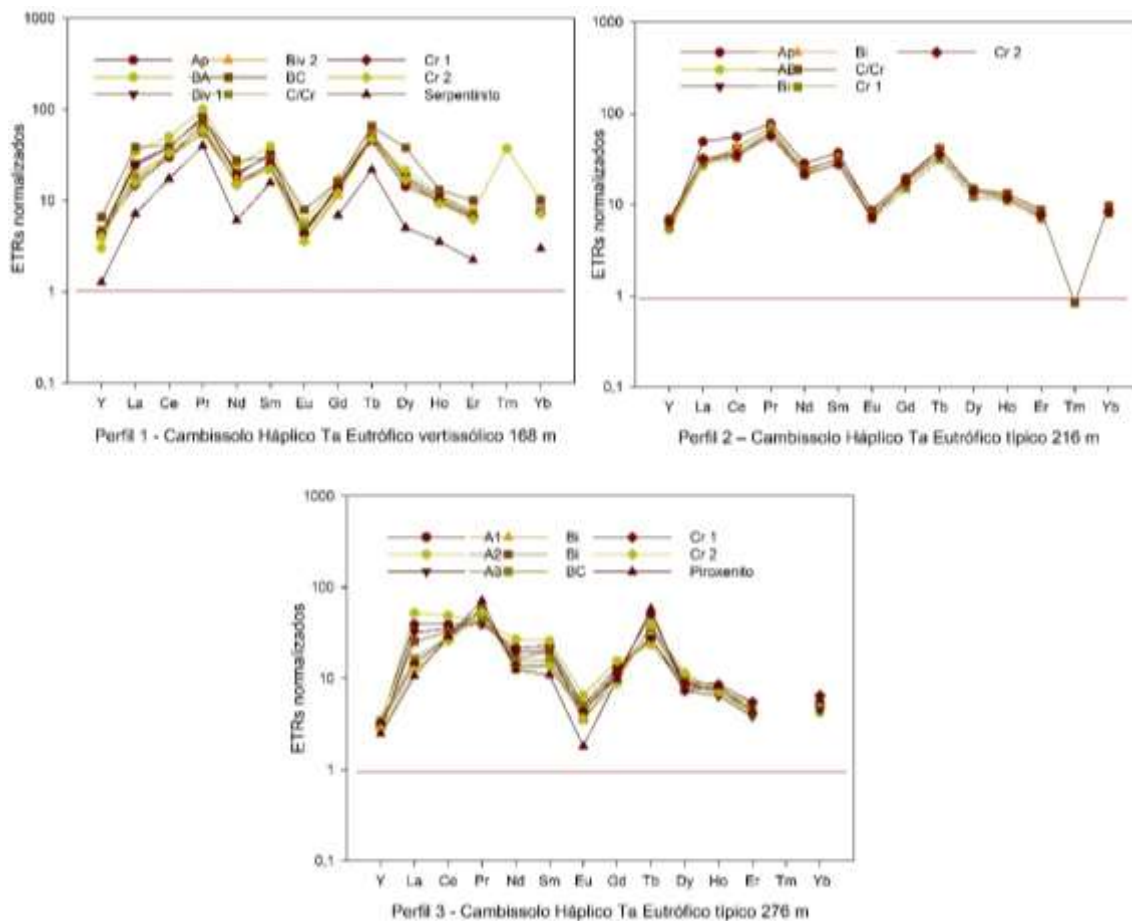


Tabela 23 - Elementos terras raras, Sc, Y, fracionamentos e anomalias de Ce e Eu nos perfis de solo e rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Horizonte/ Espessura (cm)	Σ ETRLs	Σ ETRP _s	Σ ETR _s	Σ ETR _s +Y+Sc	La _N /Yb _N	Gd _N /Yb _N	La _N /Sm _N	Σ ETRL _s / Σ ETRP _s	δ Ce	δ Eu
Perfil 1 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico vertissólico 168 m										
Ap(0-9)	68,33	13,85	82,18	103,88	3,33	2,04	0,75	4,93	0,84	0,20
BA(9-23)	88,93	18,90	107,83	129,75	3,31	1,65	0,87	4,71	0,86	0,22
Biv1(23-36)	69,48	15,60	85,08	109,10	3,19	1,79	0,81	4,45	0,84	0,22
Biv2(36-62)	57,35	14,38	71,73	93,28	2,61	1,50	0,84	3,99	0,87	0,22
BC(64-84)	78,28	24,10	102,38	127,93	3,86	1,61	1,31	3,25	0,71	0,37
C/Cr1(84-141)	51,93	14,50	66,43	88,95	2,29	1,74	0,78	3,58	0,97	0,30
Cr1(141-175)	52,33	14,35	66,68	88,05	2,00	1,85	0,58	3,65	0,99	0,23
Cr2(175-200+)	54,15	13,88	68,03	88,70	2,20	1,69	0,70	3,90	1,07	0,22
Serpentinito	28,60	5,65	34,25	41,20	2,40	2,31	0,46	5,06	1,03	nd
Perfil 2 – Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 216 m										
Ap(0-16)	97,20	15,58	112,78	146,55	5,74	2,30	1,32	6,24	0,90	0,31
AB(16-29)	72,75	14,88	87,63	122,48	3,09	1,96	0,83	4,89	0,96	0,33
Bi(29-43)	74,33	15,68	90,00	124,60	2,94	1,88	0,88	4,74	0,94	0,32
C/Cr(43-90)	70,30	15,95	86,25	120,45	3,27	1,98	1,02	4,41	0,83	0,36
Cr1(90-146)	63,23	12,80	76,03	105,43	3,65	1,91	1,02	4,94	0,76	0,34
Cr2(146-178)	65,15	14,48	79,63	110,30	3,83	2,15	1,14	4,50	0,81	0,33
Perfil 3 - Cambissolo Háplico Ta Eutrófico típico 276 m										
A1(0-14)	69,03	9,70	78,73	97,50	7,79	2,65	1,71	7,12	1,00	0,29
A2(14-28)	85,80	9,75	95,55	111,58	12,25	3,66	2,02	8,80	1,06	0,33
A3(28-33)	61,00	8,73	69,73	86,13	7,10	2,63	1,56	6,99	0,97	0,28
Bi(33-45)	56,13	9,65	65,78	84,20	4,86	2,03	1,27	5,82	0,85	0,25
BC(45-60)	48,15	10,38	58,53	80,78	2,70	1,66	1,05	4,64	1,03	0,40
Cr1(60-87)	46,75	11,00	57,75	80,93	2,23	1,71	1,04	4,25	0,95	0,35
Cr2(87-118+)	42,78	10,20	52,98	74,28	2,17	1,57	0,88	4,19	0,99	0,33
Piroxenito	46,35	10,10	56,45	76,33	1,84	1,69	0,97	4,59	1,05	0,18

5.3.7 Dinâmica dos elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo durante o intemperismo das rochas no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

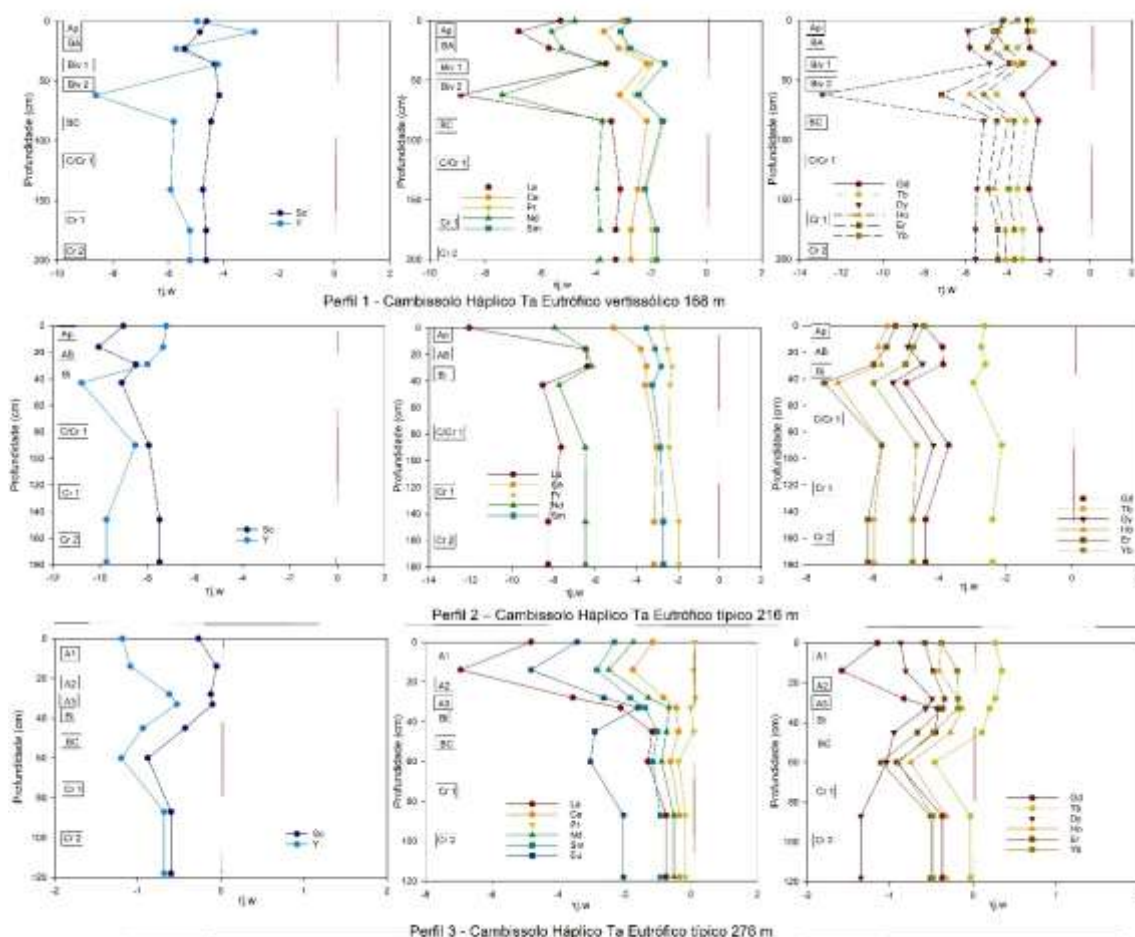
Nos perfis de solos, Cambissolos e Neossolo Regolítico, são observados ganhos de ETRs em relação aos materiais de origem serpentinito e piroxenito (tabela 21). Os teores de ETRs foram maiores nos horizontes superficiais diminuindo em profundidade. Mourier et al. (2015) observaram que Cambissolos apresentam maior uniformidade de distribuição de ETRs no perfil de solo, com teores semelhantes entre os horizontes A e B, resultante da baixa intensidade do intemperismo químico. Os ETRs normalizados (figura 15) apresentam características semelhantes nos perfis de solo sendo relacionados aos respectivos materiais de origem. Os ETRs apresentam mobilidade variável durante o intemperismo e a pedogênese, sendo utilizados como traçadores pedogenéticos (LAVEUF, CORNU, 2009). Nos perfis de solo o aumento do teor de ETRs é acompanhado pelo aumento da relação $\sum ETRLs/\sum ETRPs$, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Sm_N , sendo estas relações maiores na superfície reduzindo em profundidade. Ao relaciona-las é possível observar os maiores valores no P3 evidenciando a maior atuação do intemperismo químico e lixiviação dos produtos do intemperismo. Estas relações podem ser utilizadas para inferir sobre a intensidade do intemperismo (SILVA et al., 2017). Em ambientes de clima quente e úmido os ETRLs são enriquecidos, sendo acumulados nos minerais de argila neoformados, óxidos de ferro e minerais residuais (NDJIGUI et al., 2008).

O P3 (terço superior da vertente) apresentou anomalia de Ce positiva nos horizontes A1, A2 e BC, a anomalia de Ce é decorrente dos processos redox. A negativa anomalia de Ce nos outros horizontes decorre do Ce^{3+} e Ce^{4+} poder ser solubilizado por ligantes orgânicos sem fracioná-los (VERMEIRE et al., 2015), além de ser afetado pela imobilização e fracionamento de ETRs pelos argilominerais (LIANG et al., 2021). Os ETRs podem estar ligados a fases mais resistentes quimicamente, conservando o padrão da rocha de origem no perfil de solo (REN et al., 2015). O serpentinito, o piroxenito e perfis de solos derivados apresentaram negativa anomalia de Eu, esses materiais não apresentam o mineral plagioclásio, em que sua dissolução é responsável pela anomalia em Eu em solos (LAVEUF, CORNU, 2009). O Eu^{3+} pode ser reduzido a Eu^{2+} e assim lixiviado do perfil de solo (LIANG et al., 2021) (tabela 21).

5.3.8 Balanço geoquímico de massa nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

O balanço geoquímico de massa foi utilizado em relação ao elemento titânio visando observar a depleção ou enriquecimento de ETRs em profundidade devido a remoção preferencial ou a sorção destes elementos (figura 16). A tensão estimada (ϵ) consiste na mudança de volume do solo em comparação com o volume do material do protólito (CHADWICK et al., 1990). Os perfis de solo apresentaram tensão negativa (ϵ_{iw}) variando de -0,39 a -0,62 no P1, -0,69 a -0,71 no P2 e -0,17 a -0,49 no P3, indicando o colapso do material de origem.

Figura 16- Componentes de transporte de massa ($\tau_{j.w}$) em relação ao elemento imóvel titânio para os ETRs nos perfis de solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco



Os valores negativos ($\tau_{j.w}$) indicam a perda dos elementos por lixiviação, enquanto os positivos indicam os ganhos por adsorção ou precipitação (OH, RICHTER, 2005). A perda de massa τ variou de -12,92 a -1,51 no P1, -12,07 a -1,96 no P2 e -6,93 a 0,35 no

P3. Indicando perda de massa durante o intemperismo, sendo observados menores teores de ETRs nos horizontes C/Cr, Cr1 e Cr2. Os ETRPs apresentam maiores perdas que os ETRLs (LACERDA et al., 2002). Os ETRs são móveis no ambiente supracrustal sendo observados por depleções e enriquecimentos, o fracionamento de ETRs é influenciado pela mineralogia primária e secundária do material de origem (NESBITT, 1979). Nos horizontes superficiais foram observadas as menores perdas de massa (figura 16) decorrentes da ligação dos ETRs com a matéria orgânica, aos óxidos de Fe e Mn e aos argilominerais secundários (LAVEUF, CORNU, 2009). Os teores totais de ETRs aumentam com a perda de massa durante a formação do perfil de solo (REN et al., 2015). Os horizontes Bi apresentaram as maiores perdas de massa em decorrência dos seus maiores desenvolvimentos pedogenéticos, observado pelos elevados teores de argila e silte, cátions trocáveis, Fe_d e Fe_o . Além dos teores elevados de ETRs nos horizontes, 85,08-71,73 $mg\ kg^{-1}$ de ETRs no P1, 90 $mg\ kg^{-1}$ no P2 e 65,78 $mg\ kg^{-1}$ no P3.

5.3.9 Relação entre os elementos terras raras, Sc e Y nos perfis de solo e os atributos químicos e físicos do solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

Os ETRs se correlacionaram significativamente com os atributos físicos e químicos do solo (tabela 23). A areia se correlacionou negativamente com o Ce ($r=-0,53$), Gd ($r=-0,68$), Tb ($r=-0,50$) e positivamente com o Sm ($r=0,44$), ETR+Y+Sc ($r=0,46$), La_N/Yb_N ($r=0,56$), Gd_N/Yb_N ($r=0,55$), La_N/Sm_N ($r=0,51$), Ce e Eu ($r=0,65$). O pH se correlacionou positivamente com o Sc ($r=0,57$), Ce ($r=0,47$), Gd ($r=0,48$), Dy ($r=0,66$), Ho ($r=0,464$), Er ($r=0,67$), ETRLs ($r=0,53$) e negativamente ETR+Y+Sc ($r=-0,65$), La_N/Yb_N ($r=-0,58$), Gd_N/Yb_N ($r=-0,65$), La_N/Sm_N ($r=-0,71$). A CTC se correlacionou negativamente com La ($r=-0,51$), Ce ($r=-0,54$), Yb ($r=-0,48$), ETR+Y+Sc ($r=-0,49$), La_N/Yb_N ($r=-0,48$), La_N/Sm_N ($r=-0,61$). Os ETRs no solo são relacionados a propriedades físicas e químicas do solo, em que sua adsorção depende do pH, CTC, teor e mineralogia de argila, carbono orgânico, óxidos de ferro e manganês (RAMOS et al., 2016, SÁ PAYE et al., 2016). O P e o CO se correlacionaram positivamente com La, Ce, Yb, ETRPs, La_N/Sm_N . A matéria orgânica pode complexar, quelar ou adsorver os ETRs, em quantidades que variam com o pH, teor e composição da matéria orgânica e condições redox (SÁ PAYE et al., 2016). Os ETRs no solo são concentrados em minerais fosfatados, como a apatita (SÁ PAYE et al., 2016).

Tabela 24 - Correlação de Pearson entre os ETRs e os atributos químicos e físicos do solo no afloramento de rocha ultramáfica no estado de Pernambuco

	Areia	Argila	Silte	pH	CTC	P	CO	Fe _t	Fe _a	Fe _o	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	NiO	MIA	CIA
Sc	0,11	-0,15	-0,03	0,57*	0,06	-0,12	-0,21	0,35	0,07	-0,14	-0,66*	0,80*	-0,15	0,77*	-0,26	0,31	0,25	0,15	0,24	0,55*	0,33
Y	0,37	-0,08	-0,48*	-0,32	-0,51*	0,53*	0,51*	-0,3	-0,1	-0,16	-0,50*	0,41	0,34	0,56*	-0,40	0,11	0,25	-0,13	0,31	0,38	0,47*
La	0,11	0,08	-0,25	-0,13	-0,54*	0,62*	0,67*	0,03	0,05	0,09	0,36	0,26	0,00	-0,07	0,59*	-0,67*	0,08	0,58*	-0,47*	0,53*	-0,47*
Ce	-0,53*	0,33	0,49*	0,47*	0,09	0,11	0,27	0,82*	0,52*	0,64*	0,05	0,37	0,10	-0,05	0,33	-0,49*	0,40	0,51*	-0,17	0,55*	-0,27
Pr	0,24	-0,03	-0,34	-0,01	-0,43	0,39	0,42	0,02	0,02	-0,04	-0,73*	0,15	0,58*	0,07	-0,59*	0,33	0,72*	-0,14	0,75*	0,09	0,39
Nd	-0,15	0,14	0,1	0,24	-0,27	0,35	0,48*	0,44*	0,25	0,32	0,00	0,42	0,25	0,10	0,26	-0,49*	0,27	0,43*	-0,14	0,64*	-0,12
Sm	0,44*	-0,25	-0,43	0,3	-0,41	0,19	0,1	0	-0,09	-0,32	-0,35	0,39	0,32	0,16	-0,15	-0,17	0,68*	0,29	0,23	0,47*	0,14
Eu	0,22	-0,17	-0,18	0,31	-0,42	0,28	0,28	0,19	0,06	-0,07	-0,25	0,60*	0,14	0,56*	0,03	-0,18	0,24	0,29	-0,06	0,65*	0,19
Gd	-0,68*	0,34	0,71*	0,48*	0,56*	-0,27	-0,2	0,92*	0,39	0,66*	-0,28	0,50*	0,15	0,44*	-0,02	-0,23	0,50*	0,31	0,04	0,57*	0,17
Tb	-0,50*	0,24	0,53*	0,41	0,39	-0,21	-0,11	0,77*	0,14	0,56*	-0,67*	-0,21	0,80*	-0,14	-0,76*	0,45*	0,33	-0,62*	0,91*	-0,25	0,60*
Dy	-0,12	0,01	0,17	0,66*	0	-0,05	-0,02	0,63*	0,27	0,17	-0,48*	-0,11	0,97*	-0,11	-0,58*	0,20	0,40	-0,42	0,64*	-0,01	0,50*
Ho	-0,23	0,06	0,29	0,64*	0,19	-0,17	-0,13	0,71*	0,24	0,26	-0,72*	0,44*	0,49*	0,49*	-0,54*	0,20	0,54*	-0,13	0,56*	0,39	0,57*
Er	-0,27	0,08	0,34	0,67*	0,1	-0,13	-0,05	0,74*	0,3	0,34	-0,73*	0,32	0,65*	0,39	-0,63*	0,26	0,49*	-0,27	0,65*	0,29	0,66*
Yb	0,12	0,06	-0,24	-0,06	-0,48*	0,55*	0,60*	0,08	0,09	0,1	-0,80*	0,37	0,58*	0,42	-0,66*	0,34	0,60*	-0,22	0,69*	0,29	0,68*
∑ETRLs	-0,4	0,17	0,45*	0,53*	0,23	-0,13	-0,04	0,79*	0,22	0,49*	-0,01	0,38	0,20	0,01	0,27	-0,47*	0,41	0,48*	-0,12	0,57*	-0,21
∑ETRPs	0,02	0,09	-0,11	0,06	-0,37	0,45*	0,52*	0,24	0,12	0,2	-0,61*	0,10	0,86*	0,11	-0,59*	0,20	0,55*	-0,30	0,67*	0,16	0,57*
∑ETRs	0,09	0,03	-0,17	0,24	-0,38	0,41	0,43	0,28	0,16	0,08	-0,14	0,35	0,36	0,03	0,11	-0,37	0,48*	0,36	0,04	0,54*	-0,06
∑ETRs+Y+Sc	0,46*	-0,12	-0,58*	-0,65*	-0,49*	0,42	0,4	-0,68*	-0,29	-0,31	-0,32	0,52*	0,32	0,26	-0,02	-0,23	0,49*	0,31	0,13	0,61*	0,09
La _n /Yb _n	0,56*	-0,26	-0,60*	-0,58*	-0,58*	0,41	0,35	-0,73*	-0,35	-0,43	0,82*	-0,03	-0,33	-0,35	0,88*	-0,85*	-0,28	0,59*	-0,80*	0,30	-0,74*
Gd _n /Yb _n	0,55*	-0,17	-0,66*	-0,65*	-0,42	0,34	0,28	-0,73*	-0,29	-0,42	0,82*	0,00	-0,48*	-0,20	0,87*	-0,83*	-0,22	0,61*	-0,85*	0,28	-0,70*
La _n /Sm _n	0,51*	-0,1	-0,68*	-0,71*	-0,61*	0,55*	0,52*	-0,77*	-0,24	-0,39	0,74*	0,02	-0,29	-0,27	0,88*	-0,73*	-0,42	0,53*	-0,77*	0,30	-0,67*
∑ETRLs/ ∑ETRPs	0,21	-0,19	-0,15	-0,31	-0,25	0,07	0,00	-0,45*	-0,47*	-0,29	0,77*	0,13	-0,57*	-0,26	0,93*	-0,77*	-0,26	0,71*	-0,85*	0,34	-0,81*
δCe	0,65*	-0,41	-0,60*	0,11	-0,27	-0,11	-0,29	-0,43	-0,3	-0,63*	0,52*	-0,12	-0,46*	-0,19	0,38	-0,19	-0,30	0,04	-0,48*	-0,14	-0,22
δEu	0,65*	-0,41	-0,60*	0,11	-0,27	-0,11	-0,29	-0,43	-0,3	-0,63*	-0,01	0,36	-0,11	0,50*	0,17	0,05	-0,33	0,11	-0,25	0,31	0,15

*significativo a p<0,05

O Fe_t se correlacionou positivamente com Ce ($r=0,82$), Nd ($r=0,42$) e os ETRPs ($r=0,71$ a $0,92$), ETRLs ($r=0,79$) e negativamente ao ETR+Y+Sc ($r=-0,68$), La_N/Yb_N ($r=-0,73$), Gd_N/Yb_N ($r=-0,73$), La_N/Sm_N ($r=-0,77$), e $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ ($r=-0,45$). O Fe_d se correlacionou positivamente com o Ce ($r=0,52$) e negativamente com a relação $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ ($r=-0,47$). O Fe_o se correlacionou negativamente com as anomalias de Ce e Eu ($r=-0,63$) e positivamente com Ce ($r=0,64$), Gd ($0,66$), Tb ($0,56$) e os ETRLs ($r=0,49$). Os ETRs são ligados aos óxidos de ferro nos perfis de solo, sendo evidenciados por estas correlações significativas. Minerais secundários, principalmente óxidos de Fe são sumidouros de ETRs durante os processos de intemperismo e formação de solos (CHANG et al., 2016).

Os óxidos de Fe_2O_3 ($r=0,62$), MgO ($r=0,56$), CuO ($r=0,52$) se correlacionaram positivamente com o NiO, enquanto o SiO_2 ($r=-0,82$), P_2O_5 ($r=-0,56$), CaO ($r=-0,86$) se correlacionaram negativamente. Nestas rochas e solos derivados o Ni está contido nos minerais do grupo serpentinita (BRINDLEY; WAN, 1975). O NiO se correlacionou positivamente com os ETRPs ($r=0,67$) e negativamente com Ce ($r=-0,47$), La_n/Yb_n ($r=-0,80$), Gd_n/Yb_n ($r=-0,85$), La_n/Sm_n ($r=-0,77$), e $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ ($r=-0,85$), Ce ($r=-0,48$).

O MIA se correlacionou positivamente com os ETRs, Sc($r=0,55$), La ($r=0,53$), Ce ($r=0,55$), Nd ($r=0,64$), Sm ($r=0,47$), Eu ($r=0,65$), Gd ($r=0,57$), $\sum ETRLs$ ($r=0,57$), $\sum ETRPs$ ($r=0,54$), $\sum ETRs$ ($r=0,61$). O CIA se correlacionou positivamente com o Sc ($r=0,47$), Tb ($r=0,60$), Dy ($r=0,50$), Ho ($r=0,57$), Er ($r=0,66$), Yb ($r=0,68$), ETRPs ($r=0,57$), se correlacionou negativamente com o La ($r=-0,47$), La_N/Yb_N ($r=-0,74$), Gd_N/Yb_N ($r=-0,70$), La_N/Sm_N ($r=-0,67$), e $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ ($r=-0,81$). Silva et al. (2017) observaram correlação positiva que a relação $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ e o CIA, em que a relação $\sum ETRLs/\sum ETRPs$ estava associado a intensidade do intemperismo, em solos derivados de rochas graníticas.

5.4 Conclusão

As rochas analisadas foram serpentinito e piroxenito, compostos principalmente por serpentina e piroxênio respectivamente. O serpentinito apresentou $34,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum ETRs$, enquanto o piroxenito apresentou $56,45 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum ETRs$. A área de anomalia de rocha ultramáfica foi enriquecida em ETRs, com $79,13 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum ETRs$ $100,73 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\sum ETRs+Sc+Y$. Os perfis de solo e rocha foram enriquecidos em $\sum ETRLs$. As relações $\sum ETRLs/\sum ETRPs$, La_N/Yb_N , Gd_N/Yb_N , La_N/Sm_N , são semelhantes entre o

serpentinito e piroxenito e os perfis de solo derivados, respectivamente, confirmando a assinatura geoquímica.

Referências bibliográficas

ABAYNEH, E.; ZAUYAH, S.; HANAFI, M. M.; ROSENANI, A. B. Genesis and classification of sesquioxidic soils from volcanic rocks in sub-humid tropical highlands of Ethiopia. **Geoderma**, v. 136, n. 3-4, p. 682-695, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.05.006>

ARAÚJO FILHO, J. C.; RIBEIRO, M. R.; BURGOS, N.; MARQUES, F. A. Solos da Caatinga. 2017. 227-260 p. In: CURI, N.; KER, J. C.; NOVAIS, R. F.; VIDAL-TORRADO, P., SCHAEFE, C. E. G. R. Pedologia; Biomas brasileiros. Viçosa: SBCS, 2017. 597 p.

BELTRÃO, B. A.; MASCARENHAS, J. C.; MIRANDA, J. L. F.; SOUZA JUNIOR, L. C.; GALVÃO, M. J. T. G.; PEREIRA, S. N. Diagnóstico do município de Buenos Aires. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea estado de Pernambuco. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

BOLARINWA A. T.; BUTE S. I. Petrochemical and tectonogenesis of granitoids in the Wuyo-Gubrunde Horst, Northeastern Nigeria: implication for uranium enrichment. **Natural Resources Research**, v. 25, n. 2, p. 197-210, 2016. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s11053-015-9279-7>

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Bookman Editora, 2013.

BRINDLEY, G. W.; WAN, H. M. Compositions, structures, and thermal behavior of nickel-containing minerals in the lizardite-nepouite series. **American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials**, v. 60, n. 9-10, p. 863-871, 1975.

CHADWICK, O. A.; BRIMHALL, G. H.; HENDRICKS, D. M. From a black to a gray box—a mass balance interpretation of pedogenesis. **Geomorphology**, v. 3, n. 3-4, p. 369-390, 1990. [https://doi.org/10.1016/0169-555X\(90\)90012-F](https://doi.org/10.1016/0169-555X(90)90012-F)

CHANG, C.; LI, F.; LIU, C.; GAO, J.; TONG, H.; CHEN, M. Fractionation characteristics of rare earth elements (REEs) linked with secondary Fe, Mn, and Al minerals in soils. **Acta Geochimica**, v. 35, n. 4, p. 329-339, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0119-1>

DE SÁ PAYE, H.; DE MELLO, J. W.; DE MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARNON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>

ECHEVARRIA, G. Genesis and behaviour of ultramafic soils and consequences for nickel biogeochemistry. In: **Agromining: farming for metals**. Springer, Cham, 2021. p. 215-238.

- FERNANDES, V. M. T.; EVANGELISTA, H. J.; QUEIROGA, G. N. Pedogeochemistry of ultramafic soils from the Córrego dos Boiadeiros Body, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **REM-International Engineering Journal**, v. 71, p. 571-578, 2018. <https://doi.org/10.1590/0370-4467201771018>
- GIAROLA, N. F. B.; SILVA, A. P.; IMHOFF, S. Relações entre propriedades físicas e características de solos da região sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 885-893, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000400005>
- HASKIN, L.; WILDEMAN, T.; HASKIN, M. An accurate procedure for the determination of the rare earths by neutron activation. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 337-348, 1968. <https://doi.org/10.1007/bf02513689>
- JULLERET, J.; DONDEYNE, S.; VANCAMPENHOUT, K.; DECKERS, J.; HISSLER, C. Mind the gap: a classification system for integrating the subsolum into soil surveys. *Geoderma* 264, 332–339, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.08.031>
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. Boca ratón: CRC press, 2011.4ed. p. 548.
- KAMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KÄMPF, N., MARQUES, J., CURI, N., KER, J., CURI, N., SCHAEFER, C., & TORRADO, P. (2012). *Pedologia: fundamentos*. SBCS, Viçosa, 2012
- KARIMOV, A. A.; GORNOVA, M. A.; BELYAEV, V. A.; MEDVEDEV, A. Y.; BRYANSKIY, N. V. Genesis of pyroxenite veins in supra-subduction zone peridotites: Evidence from petrography and mineral composition of Egiingol massif (Northern Mongolia). **China Geology**, v. 3, n. 2, p. 299-313, 2020. <https://doi.org/10.31035/cg2020035>
- KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P. (2015). *Pedologia: fundamentos*.
- KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 22764-22789, 2017. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7427-1>
- LACERDA, M. P. C.; ANDRADE, H.; QUÉMÉNEUR, J. J. G. Pedogeoquímica em perfis de alteração na região de Lavras (MG). II-Elementos menores e elementos das terras raras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, p. 87-102, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832002000100009>
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, p. 1-12, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>

LIANG, B.; HAN, G.; ZENG, J.; QU, R.; LIU, M.; LIU, J. Geochemistry and environmental effects of rare-earth elements in laterites from Yunnan province, SW China. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 21, n. 4, p. geochem2021-039, 2021. <https://doi.org/10.1144/geochem2021-039>

MAYHEW, L. E.; ELLISON, E. T. A synthesis and meta-analysis of the Fe chemistry of serpentinites and serpentine minerals. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 378, n. 2165, p. 20180420, 2020. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.c.4772660>

MAZHARI, S. A.; ATTAR, R. S. Rare earth elements in surface soils of the Davarzan area, NE of Iran. **Geoderma regional**, v. 5, p. 25-33, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.03.001>

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J.H. Dithionite-and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian journal of soil science**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE CLAYS & CLAY MINERALS, 7. Ottawa, 1960. Proceedings, 1960, p.317-320.

MEI, H.; JIAN, X.; ZHANG, W.; FU, H.; ZHANG, S. Behavioral differences between weathering and pedogenesis in a subtropical humid granitic terrain: Implications for chemical weathering intensity evaluation. **Catena**, v. 203, p. 105368, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105368>

MOTA E SILVA, J. O depósito sulfetado Ni-Cu-(pge) de Limoeiro: metalogênese, magmatismo máfico e metamorfismo no leste da Província Borborema. 2014. 304 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

MOTA-E-SILVA, J.; PRICHARD, H. M.; FERREIRA FILHO, C. F.; FISHER, P. C.; MCDONALD, I. Platinum-group minerals in the Limoeiro Ni-Cu-(PGE) sulfide deposit, Brazil: the effect of magmatic and upper amphibolite to granulite metamorphic processes on PGM formation. **Mineralium Deposita**, v. 50, p. 1007-1029, 2015. <https://doi.org/10.1007/s00126-015-0585-0>

MOURIER, B.; POULENARD, J.; CHAUVEL, C.; FAIVRE, P.; CARCAILLET, C. Distinguishing subalpine soil types using extractible Al and Fe fractions and REE geochemistry. **Geoderma**, v. 145, n. 1-2, p. 107-120, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.03.001>

NDJIGUI, P. D.; BILONG, P.; BITOM, D.; DIA, A. Mobilization and redistribution of major and trace elements in two weathering profiles developed on serpentinites in the Lomié ultramafic complex, South-East Cameroon. **Journal of African Earth Sciences**, v. 50, n. 5, p. 305-328, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2007.10.006>

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

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

OH, N.; RICHTER, D. D. Elemental translocation and loss from three highly weathered soil–bedrock profiles in the southeastern United States. **Geoderma**, v. 126, n. 1-2, p. 5-25, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.11.005>

PINTO, L. F. S.; KÄMPF, N. Solos derivados de rochas ultrabásicas no ambiente subtropical do Rio Grande do Sul. *Revista brasileira de ciência do solo*, v. 20, n. 3, p. 447-458, 1996.

REN, L.; COHEN, D. R.; RUTHERFORD, N. F.; ZISSIMOS, A. M.; MORISSEAU, E. G. Reflections of the geological characteristics of Cyprus in soil rare earth element patterns. **Applied Geochemistry**, v. 56, p. 80-93, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.011>

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: an application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of geochemical exploration**, v. 133, p. 160-175, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.015>

SANTOS, A. D. C.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. D.; BERNINI, T. A.; COOPER, M. Genesis of soils formed from mafic igneous rock in the Atlantic Forest environment. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20150056>

SANTOS, C. A.; FERNANDES, P. R. ; PEREIRA, C. S. ; BRITO , M. F. **Projeto Rio Capibaribe - Mapa Geológico-Geofísico da Area do Lineamento que controla a Mineralização de Ni-PGE de Limoeiro (PE), Estado de Pernambuco**. Mapa Geológico-Geofísico. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2018.1.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; ARAUJO FILHO, J. C. de; OLIVEIRA, J. B. de; CUNHA, T. J. F. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 4 ed. Rio de Janeiro. EMBRAPA SOLOS. 2018.

SANTOS, J. C. B., 2015. *Saprolithology applied to the genesis and environmental implications of regolith of the Pernambuco State*. first ed. University of São Paulo, Piracicaba.

SANTOS, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S.; LE PERA, E.; SARTOR, L. R.; CORRÊA, M. M.; SILVA, A. H. N.; MÜLLER, C. R.; SANTOS, R. A.; AZEVEDO, A. C. Saprolithology applied to pedology: Integrated study of soil and saprolite derived from crystalline rocks to better understand properties of whole regoliths along a climate gradient (NE Brazil). **Geoderma** 409, 115602, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115602>

SANTOS, J. C. B.; OLIVEIRA, C. S.; LE PERA, E.; SARTOR, L. R.; CORRÊA, M. M.; SILVA, A. H. N.; MÜLLER, C. R.; SANTOS, R. A.; AZEVEDO, A. C. Saproliothology applied to pedology: Integrated study of soil and saprolite derived from crystalline rocks to better understand properties of whole regoliths along a climate gradient (NE Brazil). *Geoderma* 409, 115602, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115602>

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.380-427.

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

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 40, 2016.

<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20150413>

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 165, n. 5, p. 594-601, 2002. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200210\)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200210)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K)

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J. T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. *Chemical Geology*, v. 446, p. 163-174, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.008>

ZINN, Y. L.; DE FARIA, J. A.; DE ARAUJO, M. A.; SKORUPA, A. L. A. Soil parent material is the main control on heavy metal concentrations in tropical highlands of Brazil. *Catena*, v. 185, p. 104319, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104319>

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A área de anomalia radiométrica apresentou teores elevados de ETRs, U e Th. Os teores de ETRs foram até 12 vezes maior que os teores observados em solos do Brasil variando de 148,25-1340,95 mg kg⁻¹. Os perfis de solo apresentaram assinatura geoquímica da rocha de origem, os metagranitos. Os teores bioacessíveis e biodisponíveis desses elementos são baixos. As plantas nativas desenvolvidas nesta área apresentaram teores elevados de ETRs e Th, no entanto, não apresentavam sintomas de toxidez visível. Sendo necessários estudos que detalhem as frações do solo que são enriquecidas nestes elementos, a distribuição destes elementos na água superficial e subsuperficial, visando a observação das autoridades competentes quanto ao uso do solo e da água em áreas com anomalias radiométrica no semiárido do Brasil.

A área de anomalia de rochas ultramáficas apresentou teores elevados de ETRs. Os teores médios de Σ ETRs nos perfis de solo foram 79,13 mg kg⁻¹ e 100,73 mg kg⁻¹ de Σ ETRs+Sc+Y. Os perfis de solo e rocha foram enriquecidos em Σ ETRLs. As relações Σ ETRLs/ Σ ETRPs, La_N/Yb_N, Gd_N/Yb_N, La_N/Sm_N, são semelhantes entre o serpentinito e piroxenito e os perfis de solo derivados, respectivamente, confirmando a assinatura geoquímica.