

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PAULA CAROLINE FERREIRA RODRIGUES

**ANOMALIAS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO
EM ROCHAS E SOLOS DE DIFERENTES LITOLOGIAS NO AGRESTE
DE PERNAMBUCO**

RECIFE - PE

2019

Paula Caroline Ferreira Rodrigues
Engenheira Agrônoma

**Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes
litologias no Agreste de Pernambuco**

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

Orientadora: Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi

Coorientadores

Dr. Flávio Adriano Marques

Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

**Recife - PE
2019**

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

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

R696a Rodrigues, Paula Caroline Ferreira
Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes litologias no agreste de Pernambuco / Paula Caroline Ferreira Rodrigues. – 2019.
75 f.: il.

Orientadora: Caroline Miranda Biondi.
Coorientadores: Flávio Adriano Marques, Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2019.
Inclui referências, anexo(s) e apêndice(s).

1. Mineralogia do solo - Pernambuco 2. Substâncias radioativas
3. Solo – Teor de metais pesados I. Biondi, Caroline Miranda, orient.
II. Marques, Flávio Adriano, coorient. III. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. IV. Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra da, coorient. V. Título

CDD 631.4

PAULA CAROLINE FERREIRA RODRIGUES

**Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes
litologias no Agreste de Pernambuco**

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

Aprovada em 08 de março de 2019.

Profa. Dra. Caroline Miranda Biondi
Orientadora
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

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

Dra. Fernando Bruno Vieira da Silva
Universidade Federal Rural de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Dedico à Deus!

Há muitos propósitos no coração do homem, mas o desígnio do Senhor permanecerá.

(Provérbios 19.21)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus o dono de todo ouro, de toda prata e de tudo que existe no Universo, por me conduzir durante esta jornada.

Agradeço a minha família, aos meus pais Maria Salvadora e Paulo por todo o carinho e dedicação durante a principal fase da minha vida e até hoje; por me ensinarem o valor de estudo. Aos meus irmãos Walisson, Thiago e Raimundo Henrique por todo o carinho, zelo, compreensão e companheirismo ao longo dessa trajetória.

Agradeço a minha orientadora Professora Caroline Biondi por toda a compreensão, amizade, e carinho ao longo dessa etapa na pós-graduação.

Agradeço ao Professor Clístenes Nascimento pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa.

Agradeço à minha equipe de orientação, aos meus coorientadores Dr. Flávio Adriano Marques, Professor Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva e ao Professor Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva.

Agradeço aos meus amigos do grupo de pesquisa de Química Ambiental, por toda a ajuda no decorrer desta pós-graduação. Em especial a Adriana, ao Fernando Bruno, Grecielle Cavalcante, Aline Veloso, Marina Monteiro, Katherin Encina, Paula Araújo, Franklone, Arthur, Taciana, Caio, Diogo, Luiz Henrique, William, Josângela, Simone, as pessoas maravilhosas que tive a oportunidade de conhecer e conviver aqui em Recife.

Agradeço em especial a Grecielle Cavalcante por dividir comigo os frutos da sua pós-graduação.

Agradeço aos estagiários do laboratório de Química Ambiental por terem ajudado nas análises Ariadny Avelino Farias de Araújo, Alexsandra Lins da Silva, Djenifer Karolaine de Melo Ferreira, Rayana Jacques Agra Bezerra da Silva.

Agradeço a CPRM pelo suporte no trabalho em campo, na identificação das rochas e execução das análises petrográficas.

Agradeço a todos que ajudaram indireta ou diretamente a concretização deste trabalho.

Agradeço em especial a Maria do Socorro, que acolheu o nosso Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo e faz essa tarefa com muito carinho, nos recepcionando sempre com um sorriso, um carinho, uma palavra amiga.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo por proporcionar a concretização de um sonho, este a que vos entrego hoje. Aos professores, técnicos, funcionários terceirizados, todos que possibilitam o funcionamento deste programa.

Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes litologias no Agreste de Pernambuco

RESUMO

A região do Agreste Meridional de PE é uma área com ocorrência anômala de ETRs, U e Th. Dessa forma o objetivo deste trabalho foi avaliar distribuição dos teores totais e ambientalmente disponíveis de ETRs no solo relacionando com as rochas e a mineralogia. Para o desenvolvimento do trabalho foram coletadas 45 amostras de solo nas profundidades de 0,0-0,20 e 0,20-0,40 m e de rocha fresca na região do Agreste de Pernambuco representando a diversidade litológica e os teores de U e Th. Posteriormente foram realizadas as seguintes análises: a) análise petrográfica, identificação e composição dos minerais em rocha, b) análises químicas e físicas de caracterização do solo; c) teores totais e ambientalmente disponíveis de ETRs, U e Th em rochas e solos. Os dados foram submetidos à estatística descritiva, com a determinação da média, valores máximos, mínimos e desvio-padrão. Correlações de Pearson e análise fatorial entre ETRs e atributos químicos e físicos do solo foram realizadas. Análise de agrupamento dos solos também foi realizada. A partir dos resultados foi possível identificar as relações entre os minerais acessórios dos materiais de origem, com a composição do solo. O ortognaisse (ponto 8) apresentou allanita e monazita em sua composição, as outras rochas mãe apresentaram ETRs, U e Th enriquecidos em minerais acessórios. As rochas apresentaram teores de ETRs, U e Th diferentes entre e dentro do mesmo tipo de rocha. O solo apresentou a mesma tendência de distribuição de elementos verificada nas rochas, mas com enriquecimento. Verificou-se a seguinte ordem de rocha considerando-se a abundância de ETRs nas rochas: gnaisse > tonalito > granito > granodiorito > pegmatito > diorito > anfibolito > veio de quartzo > arenito. Os teores médios (máximo e mínimo) de ETRs, U e Th ambientalmente disponíveis foram 165 mg kg^{-1} ($628,23$ e $13,95 \text{ mg kg}^{-1}$), $0,40 \text{ mg kg}^{-1}$ ($1,95$ e $0,00 \text{ mg kg}^{-1}$) e 18 mg kg^{-1} ($92,23$ e $3,48 \text{ mg kg}^{-1}$) respectivamente. Foram observados a ocorrência de valores anômalos de ETRs, U e Th na rocha e no solo do Agreste Meridional de Pernambuco.

Palavras chave: Lantanídeos. Elementos radioativos. Mineralogia.

Anomalies of rare earth elements, uranium and thorium in rocks and soils of different lithologies in the Agreste of Pernambuco

ABSTRACT

The Southern Agreste region of PE is an area with anomalous occurrence of ETRs, U and Th. Thus, the objective of this work was to evaluate the distribution of total and environmentally available levels of REEs in soil related to rocks and mineralogy. For the development of the work, 45 soil samples were collected at depths of 0.0-0.20 and 0.20-0.40 m and fresh rock in the Agreste region of Pernambuco representing the lithological diversity and the contents of U and Th. The following analyzes were carried out: a) petrographic analysis, identification and composition of minerals in rock, b) chemical and physical analysis of soil characterization; c) total and environmentally available levels of ETRs, U and Th in rocks and soils. Data were submitted to descriptive statistics, with the determination of mean, maximum, minimum and standard deviation. Pearson correlations and factorial analysis between ETRs and soil chemical and physical attributes were performed. Analysis of soil grouping was also performed. From the results it was possible to identify the relationships between the accessory minerals of the original materials, with the composition of the soil. The orthogneiss (point 8) presented allanite and monazite in its composition, the other mother rocks presented REEs, U and Th enriched in accessory minerals. The rocks presented different levels of REEs, U and Th between and within the same rock type. The soil presented the same tendency of distribution of elements verified in the rocks, but with enrichment. The following order of rock was verified considering the abundance of REEs in the rocks: gneiss > tonalite > granite > granodiorite > pegmatite > diorite > amphibolite > quartz vein > sandstone. The mean (maximum and minimum) REEs, U and Th levels were 165 mg kg⁻¹ (628.23 and 13.95 mg kg⁻¹), 0.40 mg kg⁻¹ (1.95 and 0.00 mg kg⁻¹) and 18 mg kg⁻¹ (92.23 and 3.48 mg kg⁻¹) respectively. Anomalous values of REEs, U and Th were observed in the rock and soil of the Southern Agreste of Pernambuco.

Keywords: Lanthanides. Radioactive elements. Mineralogy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Mapa do Agreste Meridional – PE com ênfase nos pontos amostrados. Fonte: CAVALCANTE (2018).26
- Figura 2 - Petrografia do ortognaisse Itaíba, A) detalhes de plagiocásio, microclina e quartzo; B) biotita com núcleo de allanita em epídoto.....33
- Figura 3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais de monazita no gnaisse Itaíba e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). A) espectro 31- Al 2,03%, Si 8,18 %, P 13,26%, Fe 0,77%, Ce 32,37%, La 13,22%, Pr 3,87%, Nd 13,83%, Sm 2,74%, Th 9,74 %; B) espectro 33 - Al 3,21%, Si 7,94%, P 15,01%, K 0,95%, Ca 3,3%, Nb 2,04%, Ce 23,75%, La 12,85%, Pr 2,93%, Nd 12,22%, Pt 3,11%, Th 12,7%. Fonte: CAVALCANTE (2018)33
- Figura 4 - Petrografia do Anfibolito Itaíba. No detalhe, piroxênios sofrendo efeito de radiação de elementos radioativos na allanita, outrora existente como inclusão e sua estrutura35
- Figura 5 - Petrografia do Arenito Buíque. Detalhe na presença de turmalina, mais óxidos de ferro (A) e óxidos de ferro (B)36
- Figura 6 - Elementos terras raras totais na rocha, A) ETRLs, B) ETRPs. O quadrado ao centro representa a média, o retângulo 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos37
- Figura 7 - Distribuição de elementos terras raras nas rochas do Agreste Meridional de PE...38
- Figura 8 - Elementos terras raras na rocha em pontos de mesmo material de origem do Agreste Meridional de PE. A) granito, B). gnaisse, C) granodiorito39
- Figura 9 - Anomalias de Ce e Eu para as rochas do Agreste Meridional de PE41
- Figura 10 - Elementos terras raras normalizados com a crosta continental superior nos materiais de origem do Agreste Meridional de PE42
- Figura 11 - Teores de urânio (A) e tório (B) nas rochas do Agreste Meridional de PE.....43

Figura 12 - Urânio e tório na rocha em pontos de mesmo material de origem do Agreste Meridional de PE. a), granito b) gnaisse, c) granodiorito	44
Figura 13 - Elementos terras raras no solo do Agreste Meridional de PE. A)ETRLs, B)ETRPs. O quadrado ao centro representa a média, o retângulo 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos.....	45
Figura 14 - Elementos terras raras no solo em função da rocha no Agreste Meridional de PE	46
Figura 15 - Teores totais de elementos terras – raras nos pontos amostrados por materiais de origem no Agreste Meridional de PE. a granito); b) gnaisse; c) granodiorito	47
Figura 16 - Anomalias de Ce e Eu no solo em função das diferentes rochas no Agreste Meridional de PE.....	50
Figura 17 - Elementos terras raras normalizados com a rocha de origem nos solos de acordo com o material de origem do Agreste Meridional de PE	51
Figura 18 - Análise de agrupamento dos solos do Agreste Meridional de PE com base em suas características geoquímicas	54
Figura 19 - Urânio e tório no solo em função da rocha no Agreste Meridional de PE	55
Figura 20 - Urânio e tório no solo por grupo de rocha no Agreste Meridional de PE. a) granito; b) gnaisse; c) granodiorito.....	56
Figura 21 - Teores ambientalmente disponíveis de ETRLs (A), ETRPs (B), ETRs (C), U e Th (D). O quadrado ao centro representa a média, o retângulo 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Município, localização, unidade geológica, rocha e precipitação média dos municípios	27
Tabela 2 - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco ...	29
Tabela 3 - Relação ETRL/ETRP nas rochas do Agreste Meridional de PE.....	40
Tabela 4 - Fracionamento entre $(La/Sm)_n$, $(Gd /Yb)_n$, $(La /Yb)_n$, ETRL/ETRP nos solos do agreste meridional de Pernambuco	49
Tabela 5 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos terras raras, anomalias, U e Th, variáveis químicas e físicas no solo do Agreste Meridional de PE	52
Tabela 6- Análise fatorial dos elementos terras raras, urânio, tório, atributos químicos e físicos	53
Tabela 7 - Valores de referência de Elementos terras raras para o Agreste Meridional de Pernambuco.....	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1. Hipóteses	20
1.2. Objetivo geral	20
1.3. Objetivos específicos.....	20
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1. Definição elementos terras - raras	20
2.1.2. Elementos terras - raras no solo	21
2.1.3. Normalização e anomalias de elementos terras raras.....	23
2.1.4. Relação entre elementos terras - raras e radionuclídeos	24
2.2. Área em estudo	25
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
3.1. Coleta e preparo das amostras de solo	26
3.2. Análises de rocha	29
3.2.1. Análise petrográfica	29
3.2.1. Identificação e composição dos minerais (MEV-EDS)	29
3.3. Análise dos elementos terras raras	30
3.3.1. Teores totais	30
3.3.2. Teores ambientalmente disponíveis	30
3.3.3. Dosagem.....	30
3.4. Análise de dados.....	31
3.4.1. Normalização	31
3.4.2. Fracionamento	31
3.4.3. Anomalias de Ce e Eu	31
3.4.4. Análise estatística.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Mineralogia das rochas do Agreste Meridional de PE	32
4.2. Elementos terras - raras nas rochas do Agreste Meridional de PE	36
4.3. Anomalias e fracionamento de Elementos terras - raras na rocha	39
4.4. Urânio e tório nas rochas	42
4.5. Elementos terras-raras no solo do agreste meridional de Pernambuco	44
4.6. Anomalias e fracionamento de ETRs no solo.....	48
4.7. Urânio e tório no solo	54
4.5. Teores ambientalmente disponíveis no solo	56

4.6. Valores de referência de Elementos terras raras para o Agreste Meridional de PE	58
5. CONCLUSÕES	60
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco	68
ANEXO A – Mapa geológico do Agreste Meridional de Pernambuco com ênfase nas unidades geológicas amostradas	74
ANEXO B - Mapa geofísico dos teores de urânio e tório do Agreste Meridional de Pernambuco com ênfase nos pontos amostrados.....	75

1. INTRODUÇÃO

O grupo de elementos terras raras é composto por 17 elementos, a série dos lantanídeos com acréscimo de ítrio (Y) e escândio (Sc), um grupo com características homogêneas sendo encontrados associados em rochas e solos. Presentes na composição de 270 minerais primários e secundários, com 95% de sua ocorrência nos minerais bastnasita, monazita e xenotima (RAMOS et al., 2016). Esta denotação elementos terras “raras” não se refere a sua ocorrência natural, mas à dificuldade em sintetizá-los quando foram descobertos. A importância econômica destes elementos decorre da sua utilização na agricultura, na medicina e principalmente em produtos de alta tecnologia (DU; GRAEDEL, 2011). As reservas mundiais são de aproximadamente 130 milhões de toneladas, e a China o principal produtor (RAMOS et al., 2016).

Por ser um grupo de características homogêneas aplicasse a regra de Oddo Harkins com maior abundância dos elementos de número atômico par. O grupo de ETRs é dividido em dois subgrupos, leves e pesados, com abundância e mobilidade diferentes. Os ETRLs são mais abundantes e, conseqüentemente, menos valiosos que os ETRPs. As rochas ígneas ácidas apresentam maiores teores de ETRLs que as básicas, tendência acompanhada pelos solos a partir do intemperismo destes materiais. Solos argilosos apresentam maiores teores de ETRs do que arenosos.

Os ETRs são associados com elementos radioativos nos minerais, além de também poderem ser substituídos por este devido ao raio iônico semelhante. Ocorrem associados em minerais, sendo a monazita e a bastnasita os de maior importância econômica. Em rochas os maiores teores são encontrados em rochas ígneas ácidas, ígneas félsicas e sedimentos argilosos. A determinação destes pode ser por teores ambientalmente disponíveis que representam os teores disponíveis a curto e médio prazo e teores totais ligados as frações menos e mais dificilmente intemperizáveis do solo. Para este grupo de elementos o Brasil ainda não possui valores de referência, os quais podem discriminar entre ações antrópicas e naturais. Ao contrário de países de maior importância econômica como a China em que já foi estabelecido os valores de referência para solos não contaminados.

Na região do Agreste Meridional de Pernambuco foram realizados levantamentos em que foi observado teores anômalos de elementos radioativos urânio (U) e tório (Th) no município de Venturosa (COSTA; PEDROSA; MENDES; 1976), e teores elevados de ETRs no município de Pedra (DAMASCENA et al., 2015). Devido à ausência de estudos que analisem a distribuição de ETRs nos diferentes litologias do Agreste Meridional, este trabalho

propõe-se a relacionar a abundância e disponibilidade de ETRs, U e Th nos solos com as diferentes litologias e atributos físicos e químicos dos solos do Agreste Meridional de PE.

1.1. Hipóteses

- ✓ As unidades litológicas do Agreste Meridional de Pernambuco e os solos formados a partir delas apresentam teores anômalos de ETRs, U e Th.
- ✓ Os solos apresentam teores similares de ETRs, U e Th quando formados a partir de rochas de mesma classificação genética e química.

1.2. Objetivo geral

Relacionar a abundância e disponibilidade de ETRs, U e Th nos solos com as diferentes litologias e atributos físicos e químicos dos solos do Agreste Meridional de PE.

1.3. Objetivos específicos

- ✓ Avaliar como a mineralogia da rocha mãe atua na distribuição de ETRs, U e Th nos solos.
- ✓ Determinar os teores ambientalmente disponíveis de ETRs, U e Th no solo e os valores de referência de qualidade de ETRs para a região do Agreste Meridional de Pernambuco.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Definição elementos terras - raras

Os ETRs compõem 0,015% da crosta terrestre, e apresentam as mesmas concentrações que cobre, chumbo e zinco e maiores que o estanho, o cobalto, prata e mercúrio (HU et al., 2006). O cério (Ce), por exemplo, é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre com 66 mg kg⁻¹, em menores concentrações tem-se o lutécio (Lu) com 0,8 mg kg⁻¹ e túlio (Tm) com 0,5 mg kg⁻¹ (TYLER, 2004; RAMOS et al., 2016).

Apresentam subdivisões em leves (ETRLs) e pesados (ETRPs) em função da massa atômica. Os ETRLs apresentam menor massa atômica, variando entre lantânio (La) a európio (Eu), fazem parte deste grupo La, Ce, praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), Eu e Sc; enquanto os ETRPs apresentam as maiores massas atômicas e são representados por gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), Tm, itérbio (Yb), Lu e Y. No qual

aplicasse a regra de Oddo-Harkins em que os elementos de número atômico par são mais abundantes (PIPER; BAU, 2013), seus teores diminuem com o aumento do número atômico (MIHAJLOVIC et al., 2014b). Os ETRPs, por formarem complexos solúveis com maior facilidade, são mais lixiviáveis (MIHAJLOVIC et al., 2014b), menos abundantes e mais valiosos, em termos econômicos, que os ETRLs (JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS; 2014).

As reservas de elementos terras raras (ETRs) estão distribuídas em todo o mundo alcançando cerca de 130 milhões de toneladas. A China tem 36% das reservas conhecidas (MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018) com 55 milhões de toneladas de ETRs nas reservas e 86% da produção mundial, o Brasil possui a segunda maior reserva com 22 milhões de toneladas (RAMOS et al., 2016). Os ETRs são utilizados em sistemas de áudio, turbinas eólicas, automóveis, catalisadores, aditivos e ligas metalúrgicas, computadores com baterias de hidreto de níquel, fibras óticas, óculos óticos, raios X, lasers, ímãs e catalisadores (DU; GRAEDEL, 2011). Sua principal utilização em ímãs (21%), catálise (20%), ligas (18%), produção de pós (12%), fósforos (7%) (GWENZI et al., 2018).

Os ETRs não são elementos essenciais para plantas e animais. Em plantas seus efeitos são variáveis, podem provocar sinergismo ou antagonismo com outros elementos, podendo promover o aumento da absorção e translocação de nutrientes e elementos tóxicos como Cd (RAMOS et al., 2016). Nos animais provocam efeitos maléficos nos sistemas gastrointestinal, cardíaco, renal, hematológico, sistema nervoso central, além de ser acumulado nos ossos, fígado e pulmões (RAMOS et al., 2016).

2.1.2. Elementos terras - raras no solo

Os ETRs presentes no solo podem ser de ocorrência natural ou introduzidos via atividades antrópicas como o uso de fertilizantes e de água residuária. Os fertilizantes fosfatados apresentam a maior deposição de ETRs no ambiente devido à afinidade de ETRs pelo fósforo (P), ocasionando fosfatos ricos em ETRLs (LAVEUF; CORNU, 2009). Deste modo indiretamente, a adubação fosfatada pode ocasionar o aumento do teor de ETRs no solo. Chen et al. (2014) observaram aumento de ETRs em solos sob cultivo de arroz na China, com seu enriquecimento no horizonte Ap e anomalia positiva de Ce.

Os ETRs são elementos litófilos com maior distribuição nos silicatos, variando conforme o material de origem (JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS; 2014). As rochas félsicas apresentam maior enriquecimento, comparadas às rochas máficas enquanto que possuem baixas relações ETRLs/ETRP e não apresentam anomalias de Eu (NYAKAIRU; KOEBERL, 2001; JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS; 2014).

Os ETRs ocorrem em cerca de 200 minerais, em teores baixos, geralmente <0,01% do peso do mineral, cuja presença possibilita estabelecer a sua tendência de distribuição, enquanto que em outros 70 são minerais com elevada quantidade de ETRs como a allanita e a monazita (CLARK, 1984). A abundância de ETRs nos minerais é controlada pela disponibilidade de elementos com tamanho de raio iônico semelhante, forças de ligação, carga e raio iônico para ocupar a posição estrutural durante a formação do mineral (CLARK, 1984). A qual ajuda a explicar a formação do mineral e determinar as relações genéticas entre vários tipos de rocha e processos de mineralização (GERASIMOVSKY, 1959).

A ocorrência de ETRs nos minerais concentra-se 95% em bastnasita, monazita e xenotima (RAMOS et al., 2016). Também são encontrados em minerais como apatita, fluorita e fluoro-carbonatos, pirocloro, carbonatito, allanita, zircão, gadolinita e cerita (TYLER, 2004). Geralmente os ETRs são encontrados em minerais constituintes do solo (TYLER, 2004). Os ETRs são abundantes em carbonatos e fosfatos, os ETRPs em óxidos, titanatos, niobatos e tantalatos; os silicatos, por sua vez, apresentam ambos em sua composição (KANAZAWA; KAMITAMI, 2006).

No início do intemperismo os ETRs são removidos dos minerais primários (LARA; BUSS; PETT-RIDGE; 2018). Os quais podem ser adsorvidos aos minerais de argila e óxidos de ferro ou serem lixiviados no solo; por outro lado estes elementos podem ser mantidos na constituição de minerais primários resistentes como o zircão (PRUDÊNCIO et al., 2011). Como apresentam baixa solubilidade e relativa mobilidade na crosta, os teores de ETRs no solo são decorrentes do material de origem (ŠMUC et al., 2012).

A mobilidade de ETRs nos solos aumenta com a redução do pH, dos teores de argila, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e teores de hidróxidos de Fe e Mn (MIHAJLOVIC et al., 2014b). Em pH menor que 6, dominam as formações de complexos entre ácidos húmicos e ETRs, os quais são solúveis em água (MIHAJLOVIC, et al., 2014a). Em ambiente redutor ocorre formação de complexos com os sulfetos, e as ligações com carbonatos e fosfatos apresentam solubilidade muito baixa, reduzindo a lixiviação de ETRs e promove o acúmulo destes no solo (MIHAJLOVIC et al., 2014b). Os óxidos de Fe podem reter até 70% de Ce no solo proporcionando o enriquecimento deste elemento nos solos com elevados teores de óxidos, devido a reações como co-precipitação e adsorção a superfície do mineral (SÁ PAYE et al., 2016).

2.1.3. Normalização e anomalias de elementos terras raras

Para se avaliar o enriquecimento ou a depleção destes elementos utiliza-se a normalização, no qual são utilizados padrões de teores conhecidos como os teores na crosta continental superior, em meteoritos do tipo condrito, compostos de xisto norte americano e a média de xisto mundial, dentre outros (PIPER; BAU, 2013). Uma vez que esse grupo é muito homogêneo, pequenas diferenças em sua estrutura permitem seu fracionamento em processos geológicos em virtude da Regra de Oddo-Harkins, assim a normalização atua reduzindo esses efeitos (NIE; LIU; EMSILE; 2014). Como exemplo o Ce^{3+} tem comportamento semelhante aos outros ETRs, no entanto quando está na forma Ce^{4+} precipita com óxidos e matéria orgânica. Dessa maneira a normalização atua unificando os dados para posterior comparação, apresenta como vantagem reduzir as variações decorrentes do ETR número atômico par ou ímpar e a extensão do fracionamento entre os ETRs (HENDERSON, 1984)

As anomalias em ETRs decorrem de diferentes estados de oxidação para Eu e Ce, as quais indicam importantes mudanças no ambiente. A anomalia em Eu deve-se a sua ocorrência em estado divalente (Eu^{2+}). Rochas com feldspatos e plagiocásios formam solos com tendência a enriquecimento (anomalia positiva) de Eu enquanto que com minerais micáceos pode ser positiva ou negativa (SÁ PAYE et al., 2016), em rochas que contenham os dois minerais a anomalia é decorrente do mineral em maior proporção. As anomalias positivas de Ce indicam oxidação durante a pedogênese (JANOTS et al., 2015), formando Ce^{4+} espécie de menor mobilidade (MIHAJLOVIC et al., 2014b) assim proporcionando o enriquecimento do Ce.

O fracionamento entre ETRs leves e pesados, exemplifica a distribuição destes no perfil uma vez que o aumento desta relação é proveniente da intensidade do intemperismo na rocha (LARA; BUSS; PETT-RIDGE; 2018). O fracionamento ETRLs/ETRPs e anomalias são devido a composição mineralógica, estabilidade dos materiais geogênicos, as propriedades dos ETRs na solução e associação com minerais secundários (SÁ PAYE et al., 2016). Em solos provenientes de rochas ígneas (granito) e sedimentar (vulcanoclásticas) o fracionamento ETRLs/ETRPs, foi decorrente dos minerais secundários que ocorriam no solo, devido a influência nos processos químicos de retenção/lixiviação, sorção/dessorção e precipitação/dissolução que elevaram esta relação com o aumento dos leves (LARA; BUSS; PETT-RIDGE; 2018). Devido aos ETRLs serem retidos preferencialmente nos minerais secundários no solo, como caulinita e goethita (LARA; BUSS; PETT-RIDGE; 2018).

2.1.4. Relação entre elementos terras - raras e radionuclídeos

O raio iônico dos ETRs se assemelha ao de Th e U, por isso são mais facilmente encontrados associados (KANAZAWA; KAMITANI, 2006), uma vez que os lantanídeos podem ser substituídos por U e Th nos minerais (KABATA-PENDIAS, 2010). Ocorrendo nos seguintes minerais bastnasita, cerianita, euxenita, uraninita, monazita, cheralita e torita (JORDENS et al., 2013). As maiores quantidades estão em rochas ígneas máficas 1 - 14 mg kg⁻¹ de Th e 0,3 - 3 mg kg⁻¹ de U, nas rochas ígneas ácidas 10 - 23 mg kg⁻¹ de Th e 2,5 - 6 mg kg⁻¹ de U, e em sedimentos argilosos 10 - 12 mg kg⁻¹ de Th e 3 - 4 mg kg⁻¹ de U, os quais também apresentam elevados teores de ETRs (KABATA-PENDIAS, 2010). Os teores de Th e U são 7,2 e 2 mg kg⁻¹ na crosta terrestre e 9,2 e 3 mg kg⁻¹ no solo respectivamente (KABATA-PENDIAS, 2010).

O U apresenta dois estados de oxidação +4 e +6, onde o U⁶⁺ é solúvel enquanto o U⁴⁺ é insolúvel precipitando facilmente (MICHARD; BEAUCAIRE; MICHARD; 1987). O U tetravalente substitui parcialmente o Ca em apatitas, ocorrendo nos dois estados de oxidação em fosforitas (GNANDI; TOBSCHALL, 2003). O U pode ocorrer sobre duas formas na apatita dentro da estrutura do mineral ou adsorvido, decorrente das condições deposicionais ou diagenéticas; com a média mundial de U em fosfatos de 120 mg kg⁻¹ (KHATER et al., 2016), como exemplo em granitos o U é concentrado em minerais acessórios variando de um local para outro (MICHARD; BEAUCAIRE; MICHARD; 1987).

Devido a elevada meia vida o U²³⁸ (aproximadamente 4,5 bilhões de anos com 99,28% da ocorrência) seus efeitos tóxicos são decorrentes de sua radioatividade natural (DESBARATS; PERCIVAL; VENANCE, 2016). Enquanto que o Th²³² apresenta uma meia vida de 14 bilhões de anos (DESBARATS; PERCIVAL; VENANCE, 2016). Durante o processo de intemperismo de apatitas com elevados teores de U e ETRs, há formação de minerais secundários como caulinita e goethita com elevados teores nesses elementos (GNANDI; TOBSCHALL, 2003). A concentração destes em minerais é ampla, onde a bastnasita apresenta 70% da massa com ETRs composta por Ce, La, Pr e Nd, com 4 a 12% de Th e quantidade variável de U desde valores muito pequenos até 12% (JORDENS et al., 2013). Enquanto a monazita apresenta de 55 - 60% de óxidos de elementos terras raras, 3 - 10% de tório e pequena quantidade de urânio (NEARY; HIGHLEY, 1984).

2.2. Área em estudo

A área em estudo se localiza na região do Agreste Meridional de Pernambucano, Planalto da Borborema. O planalto da Borborema foi resultante da colisão entre o cráton da África Ocidental e do São Francisco. A litologia da área consiste em distribuição de rochas gnáissicas e migmatíticas de idade Paleoproterozóica, com intrusões de granitos e cobertas por cinturões de metassedimentos neoproterozóicos (LUZ; JULIA; NASCIMENTO, 2015), que estendem-se pelos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco e Alagoas, com solos de profundidade variável predominando Argissolos e Neossolos Regolíticos (VELLOSO et al., 2002).

O Agreste Meridional apresenta a maior parte da área com altitude que varia de 400 a 800 m, com áreas de altitude superior a 1.100 m de altitude os chamados brejos de altitude, relevo suave a pouco movimentado (TORRES; PFALTZGRAFF, 2014). O clima segundo Koppen é BShs, com 685 mm de precipitação pluvial média, o período chuvoso de março a julho, e meses mais secos se concentrando de outubro a dezembro, com temperaturas máxima acima de 33°C e mínima de 19,5°C (APAC, 2014). A evapotranspiração apresenta grande variabilidade, variando de 900 a 1300 mm ano⁻¹ e déficit hídrico de -300 mm ano⁻¹, (SILVA et al., 2011). A vegetação compreende a caatinga hiperxerófila com a presença de espécies decíduas, com grande expressão de cactáceas e bromeliáceas, com vegetação mais densa (LIMA, 2007). Com o principal uso do solo a agricultura familiar de subsistência (DA SILVA; RANGEL; MACIEL, 2017). A região compreende 20 municípios, com área de 13 mil km² com 587,6 mil habitantes (MDA, 2015), atualmente esta região compõe a bacia leiteira do Estado de Pernambuco, com a maior produção de leite do estado (CONAB, 2015).

Na década de 1970 a CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Naturais) identificou 263 áreas com anomalias radiométricas no solo, nos estados de Paraíba e Alagoas e nessa região do estado de Pernambuco. A região do Agreste Pernambucano representada pelo município de Venturosa, apresentou teores elevados com 22.000 e 100 mg kg⁻¹ de U e Th respectivamente (COSTA; PEDROSA; MENDES; 1976). Pesquisas realizadas na região indicaram teores de Ce (185,4 mg kg⁻¹), La (90,9 mg kg⁻¹), Nd (81,3 mg kg⁻¹) cinco vezes superiores a literatura e aproximadamente três vezes superiores ao teor na crosta terrestre (DAMASCENA et al., 2015).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Coleta e preparo das amostras de solo

O Agreste Meridional do estado de Pernambuco (Figura 1), apresenta diferentes unidades geológicas com predomínio de rochas como granito, gnaiss, anfibolito, pegmatito, arenito, diorito, granodiorito. Os 45 pontos de coleta foram definidos com base na utilização dos mapas geológico da região - Folha Garanhuns (1:250.000) (CPRM, 2015) (Anexo A) e geofísicos (1:250.000) de U e Th (CPRM, 2015) (Anexo B) para representar a diversidade litológica e os teores de U e Th, respectivamente, além da presença de afloramento rochoso. Os pontos de coleta foram georreferenciados pela utilização do Global Positioning System (GPS), sendo realizadas coleta de solo nas profundidades de 0,0-0,20 e 0,20-0,40 m e de rocha fresca (Tabela 1). Os solos em estudo foram previamente coletados e analisados em outra dissertação do grupo de Química Ambiental da UFRPE (CAVALCANTE, 2018).

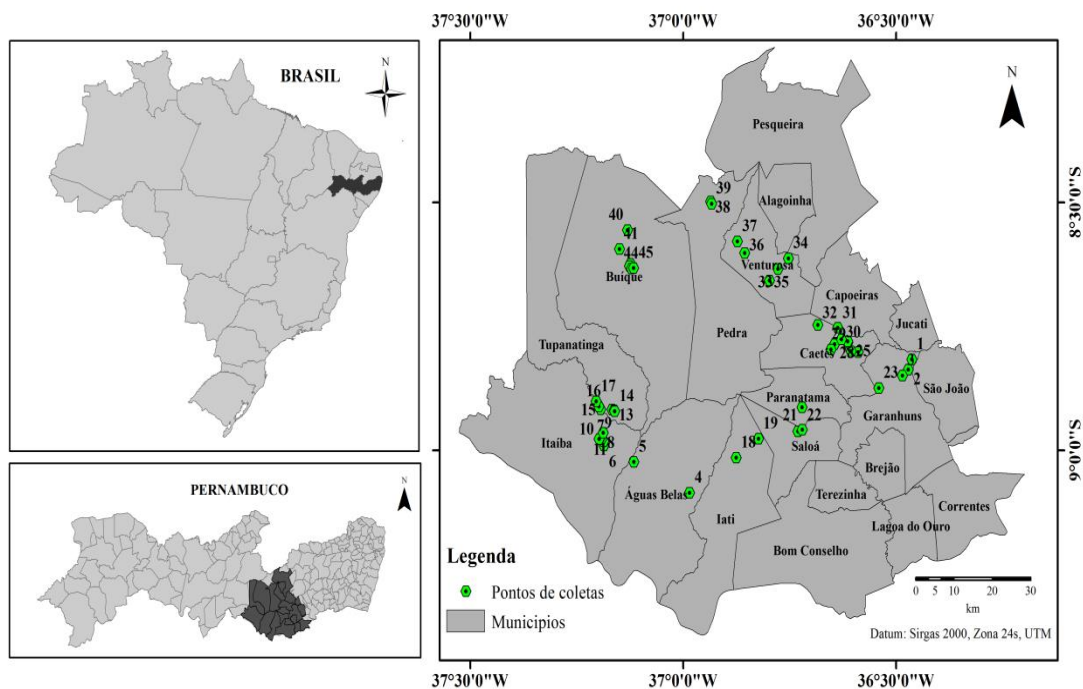


Figura 1 - Mapa do Agreste Meridional – PE com ênfase nos pontos amostrados. Fonte: CAVALCANTE (2018).

Tabela 1 - Município, localização, unidade geológica, rocha e precipitação média dos municípios

(Continua)

Ponto	Município	Coordenadas	Unidade geológica^a	Rocha	Precipitação pluvial média
1	Garanhuns	S8°49'31,7" /W36°27'21,1"	Complexo Rio Uma	Granito	873 mm
2	Garanhuns	S8°50'52,7" W36°27'37,8"	Suíte Intrusiva Ferreira Costa	Paragnaisse	873 mm
3	Garanhuns	S8°50'57,4" W36°29'05,9"	Complexo Cabrobó	Veio de quartzo	873 mm
4	Águas Belas	S9°05'08,7" W36°59'05,2"	Suíte Intrusiva Serrote dos Macacos	Granito	647 mm
5	Águas Belas	S8°59'40,7" W37°11'08,6"	Complexo Cabrobó	Granodiorito	647 mm
6	Itaíba	S8°59'26,0" /W37°11'08,8"	Complexo Cabrobó	Granodiorito	672 mm
7	Itaíba	S8°58'54,8" W37°11'10,5"	Suíte Intrusiva Caetés	Ortognaisse granítico milonítico	672 mm
8	Itaíba	S8°58'29,5" W37°11'24,8"	Suíte Intrusiva Caetés	Ortognaisse	672 mm
9	Itaíba	S8°58'38,5" W37°11'47,5"	Suíte Intrusiva Caetés	Leucogranito	672 mm
10	Itaíba	S8°58'38,3" W37°11'50,6"	Suíte Intrusiva Caetés	Gnaisse	672 mm
11	Itaíba	S8°57'53,8" W37°11'15,1"	Suíte Intrusiva Caetés	Tonalito granodiorítico	672 mm
12	Tupanatinga	S8°56'05,2" W37°10'47,5"	Complexo Vila Amaro	Pegmatito	808 mm
13	Tupanatinga	S8°56'09,9" /W37°10'30,9"	Complexo Vila Amaro	Granito	808 mm
14	Tupanatinga	S8°56'17,7" /W37°10'26,6"	Complexo Vila Amaro	Ortognaisse granodiorítico peraluminoso	808 mm
15	Itaíba	S8°55'03,0" W37°11'37,4"	Ortognaisse Cachoeira Grande	Granito	672 mm
16	Itaíba	S8°54'41,3" /W37°11'52,9"	Ortognaisse Cachoeira Grande	Anfibolito	672 mm
17	Itaíba	S8°54'06,0" W37°12'14,7"	Ortognaisse Cachoeira Grande	Granodiorito gnaisse	672 mm
18	Iatí	S9°00'52,9" W36°52'30,7"	Complexo Cabrobó	Granito/granodiorito gnaisse	616 mm
19	Iatí	S8°57'45,2" W36°47'33,7"	Complexo Cabrobó	Granito	617 mm
20	Saloá	S8°57'42,3" W36°43'48,9"	Complexo Cabrobó	Gnaisse	856 mm
21	Saloá	S8°56'58,4" W36°43'25,0"	Complexo Cabrobó	Gnaisse	856 mm
22	Paranatama	S8°54'47,7" W36°43'14,7"	Deposito Colúvio-eluvio	Arenito	839 mm
23	Garanhuns	S8°52'31,9" W36°33'00,2"	Complexo Cabrobó	Gnaisse	873 mm
24	Caetés	S8°48'08,4" W36°35'19,6"	Ortognaisse Mucunã	Ortognaisse granítico	755 mm
25	Caetés	S8°48'00,4" W36°36'20,2"	Ortognaisse Mucunã	Granito	755 mm
26	Caetés	S8°46'59,3" W36°36'49,3"	Suíte Intrusiva Ferreira Costa	Ortognaisse granodiorítico	755 mm

Tabela 1 - Município, localização, unidade geológica, rocha e precipitação média dos municípios

(Conclusão)

Ponto	Município	Coordenadas	Unidade geológica ^a	Rocha	Precipitação pluvial média
27	Caetés	S8°46'49,9"/ W36°36'48,2"	Suíte Intrusiva Ferreira Costa	Ortognaisse granítico peraluminoso	755 mm
28	Caetés	S8°47'10,2"/ W36°38'39,3"	Suíte Intrusiva Caetés	Granito milonítico	755 mm
29	Caetés	S8°47'48,7"/ W36°39'09,5"	Suíte Intrusiva Caetés	Gnaisse	755 mm
30	Caetés	S8°45'02,9"/ W36°37'32,1"	Complexo Vila Amaro	Ortognaisse granítico peraluminoso	755 mm
31	Caetés	S8°45'10,8"/ W36°38'12,0"	Complexo Vila Amaro	Granito	755 mm
32	Caetés	S8°44'50,1"/ W36°41'02,0"	Suíte Intrusiva Serra da Caatinga Branca	Diorito	755 mm
33	Venturosa	S8°38'04,4"/ W36°46'38,2"	Complexo Rio Uma	Gnaisse	549 mm
34	Venturosa	S8°36'13,4"/ W36°45'13,3"	Complexo Rio Uma	Paragnaisse	549 mm
35	Venturosa	S8°39'27,1"/ W36°47'50,6"	Ortognaisse Mucunã	Gnaisse	549 mm
36	Venturosa	S8°36'09,5"/ W36°51'20,5"	Suíte Intrusiva Itaporanga	Paragnaisse	549 mm
37	Venturosa	S8°34'45,2"/ W36°52'20,5"	Suíte Intrusiva Itaporanga	Granito	549 mm
38	Pedra	S8°29'53,8"/ W36°56'06,9"	Suíte Intrusiva Itaporanga	Granito tipo I	608 mm
39	Pedra	S8°30'10,6"/ W36°55'59,9"	Suíte Intrusiva Itaporanga	Granito	608 mm
40	Buíque	S8°33'23,1"/ W37°07'50,6"	Formação Tacaratu	Arenito	926 mm
41	Buíque	S8°35'39,5"/ W37°08'58,6"	Formação Tacaratu	Arenito	926 mm
42	Buíque	S8°37'27,3"/ W37°07'24,7"	Suíte Intrusiva Buíque	Granito protomilonítico / milonítico	926 mm
43	Buíque	S8°37'42,4"/ W37°07'34,1"	Suíte Intrusiva Buíque	Granito	926 mm
44	Buíque	S8°38'01,8"/ W37°07'17,2"	Complexo Belém do São Francisco	Gnaisse	926 mm
45	Buíque	S8°37'57,8"/ W37°06'58,2"	Complexo Belém do São Francisco	Gnaisse	926 mm

^aCPRM. Fonte: CAVALCANTE (2018).

Em laboratório as amostras de solo foram secas, destorroadas e tamisadas em peneiras de aço inox (< 2mm) para a obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). Para a obtenção dos elementos terras raras, urânio e tório, as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas na peneira de aço inoxidável de malha de 200 mesh para a análise dos teores totais e na peneira de 0,3 mm (ABNT nº50) para a análise dos teores ambientalmente disponíveis. Na Tabela 2 consta as análises químicas e físicas do solo.

As amostras de rochas foram lavadas. Parte das amostras foram reservadas para a análise petrográfica, a outra parte foi triturada, primeiro em fragmentos do tamanho de brita e posteriormente pulverizada em moinho de discos na UFPE para a realização das análises de identificação mineralógica e determinação dos elementos terras raras, urânio e tório.

Tabela 2 - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

	pH (H ₂ O) (1:2,5)	T cmolc dm ⁻³	SB mg dm ⁻³	P mg dm ⁻³	C.O -----g kg ⁻¹ -----	Areia	Silte	Argila
Média	6,28	3,31	3,19	6,98	21,74	725,03	181,27	93,70
Mediana	6,23	2,56	2,37	4,45	21,76	736,63	174,63	80,60
Mínimo	4,15	0,86	0,41	0,23	11,44	328,00	7,75	0,00
Máximo	8,50	13,92	13,92	32,07	32,11	921,00	649,50	350,00
Desvio Padrão	1,02	2,56	2,63	7,31	3,77	109,27	89,59	78,51

3.2. Análises de rocha

3.2.1. Análise petrográfica

As amostras de rocha foram selecionadas com base nos teores de metais pesados, urânio e tório a partir da digestão total, buscando representar a diversidade litológica / mineralógica, mas reduzindo as sobreposições (CAVALCANTE, 2018). A análise petrográfica foi realizada conforme Murphy (1986), as amostras de rocha foram cortadas em fatias planas aproximadamente de 47x25x30 mm, posteriormente aquecidas a 60°C em chapa. As fatias das amostras aquecidas foram impregnadas com uma mistura de resina (Araldite® e endurecedor) e acetona e colocadas sobre as lâminas de vidro cuja secagem ocorreu ao ar livre. O conjunto de lâminas/amostras foram preparadas na cortadora/desbastadora adiamantada. No desbaste final do conjunto lâmina/amostra tinha a espessura de 30 micra (o mesmo que 0,03 mm). As lâminas foram analisadas com o uso do microscópio petrográfico.

3.2.1. Identificação e composição dos minerais (MEV-EDS)

As amostras analisadas derivam das rochas selecionadas na etapa anterior. As amostras de rocha após serem revestidas com uma camada de carbono de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologie) foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de emissão de campo TESCAN (modelo: VEGA-3 LMU) com uma tensão de aceleração de 15 kV, para verificação da composição mineralógica e textura. Posteriormente, foi utilizado o espectro de raios -X dispersivos de energia (EDS, Oxford Instrument, modelo: 51-AD0007) juntamente com MEV para analisar as características semiquantitativas das composições minerais.

3.3. Análise dos elementos terras raras

3.3.1. Teores totais

Os teores totais de ETRs no solo (0,20 – 0,40 m) e na rocha foi realizada conforme metodologia descrita por Alvarez et al. (2001). Foram transferidos para béquer de teflon 0,5 g de amostra de solo (e de rocha), adicionados 5 mL de ácido fluorídrico e o sistema mantido em repouso overnight, após a pré-digestão o conjunto foi mantido sob aquecimento na chapa a temperatura de 250°C, onde o ácido fluorídrico foi evaporado completamente, sendo adicionado 5 mL de ácido nítrico e 3 mL de ácido perclórico, tampado com vidro de relógio, e mantido sob refluxo até o clareamento da solução, permanecendo na chapa até a formação de vapor denso. O extrato foi dissolvido com 5 mL de ácido clorídrico, transferido para o balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água deionizada e filtrado. 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).

3.3.2. Teores ambientalmente disponíveis

As amostras de solo das profundidades de 0,00-0,20 e 0,20-0,40 m após destorroadas, maceradas em almofariz de ágata e tamisadas foram submetidas à digestão ácida 3051A (USEPA, 1998). A alíquota de 0,5g das amostras pulverizadas foi colocado em tubo de teflon, com capacidade de 100 mL, juntamente com 9 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl). O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno micro-ondas (Mars Xpress) por 30 minutos até atingir uma temperatura de 175°C. Após resfriamento a temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para balões certificados de 25 mL, completando-os com água ultrapura e os extratos filtrados em papel de filtragem lenta. 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).

3.3.3. Dosagem

Os elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb e Tm), U e Th, obtidos nas extrações dos teores totais e ambientalmente disponíveis foram quantificados em espectrometria de emissão ótica (ICP-OES / Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. A fim de aumentar a sensibilidade na determinação uma câmara ciclônica de pulverização / sistema de nebulização foi acoplada ao

ICP-OES e testes de determinação por ICP-OES de ETRs livres de interferência. As recuperações dos teores totais de ETRs determinados no material certificado NIST, variaram de 46 (Eu) a 108% (Ho) com uma recuperação média de 71%, Sc 72,82%, La 71,89%, Ce 79,60%, Nd 67,25%, Sm 62,50%, Gd 87,50%, Yb 59,58%, Lu 55,56%.

3.4. Análise de dados

3.4.1. Normalização

Os teores totais de ETRs no solo foram normalizados conforme a rocha de origem desses solos, e na rocha foram normalizados usando como referência a crosta continental superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), 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. Onde os dados foram normalizados conforme: o $ETR_{(amostra)}/ETR_{(referencia)}$, com a finalidade de discriminar enriquecimentos dos ETRs individualizados, na rocha e no solo.

3.4.2. Fracionamento

O fracionamento entre ETRLs e ETRPs foi quantificado através das relações $\sum ETRL/\sum ETRP$ e $(La/Yb)_n$. O fracionamento dentro dos grupos de ETRLs e ETRPs foi quantificado com as seguintes relações $(La/Sm)_n$ e $(Gd/Yb)_n$ respectivamente, visando representar a depleção ou enriquecimento destes grupos de ETRs. Os fracionamentos foram realizados com a finalidade de descrever os pontos onde houveram enriquecimento ou depleção de ETRs.

3.4.3. Anomalias de Ce e Eu

As anomalias de Ce e Eu foram calculados de acordo com Compton et al. (2003), em que $Ce=[(Ce_n/(La_n*Pr_n)^{0,5}]$ e $Eu=[(Eu_n/(Sm_n*Gd_n)^{0,5}]$ 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. Estas anomalias foram calculadas devido a características destes elementos de apresentarem duas valências o qual permite o seu enriquecimento em reação ao seu vizinho mais próximo.

3.4.4. Análise estatística

Os dados foram submetidos à estatística descritiva, com a determinação da média, mediana, valores máximos, mínimos e desvio-padrão. Foram realizadas a análise de correlação

e a análise fatorial com o intuito de observar como os ETRs, U e Th eram influenciados pelos atributos químicos e físicos do solo. Na análise fatorial foi utilizada a rotação varimax normalizada. Foi realizada a análise de agrupamento para observar a formação de grupos com base na dinâmica de ETRs, U e Th, e atributos químicos e físicos no solo, com a utilização do método Ward e do coeficiente de person como medida de dissimilaridade. Os dados para a análise multivariada foram observados a distribuição Gaussiana e a homocedasticidade, e posteriormente transformados com a finalidade de reduzir as diferenças de unidades entre as variáveis. Estas análises foram realizadas com o software Statistica 7.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Mineralogia das rochas do Agreste Meridional de PE

A microclina foi o mineral mais recorrente nas rochas estudadas predominando na composição mineralógica do pegmatito (77%), no granito (62%), no granito tipo I (40%) e no ortognaisse (35 a 60%) com menor quantidade no anfibolito (11%), onde predomina tremolita-actinolita (65%) e ausente apenas no arenito, cujo predomínio é do quartzo (87%) (Tabela 3). O teor e a variação de ETRs nos minerais reflete sua abundância nos fluidos magmáticos finais que são altamente diferenciados (CLARK, 1984). Enquanto que a distribuição de ETRs em rochas sedimentares detriticas ocorre devido a fonte e ao ambiente deposicional, já em rochas metamórficas os ETRs são considerados imóveis, no entanto sob zonas de cisalhamento e migmatismo ocorre sua mobilidade proporcionando enriquecimento ou depleção (LOTTERMOSER, 1992).

As amostras de ortognaisse apresentaram diferentes composições mineralógicas, com predomínio de microclina (35 a 60%), quartzo (10 a 22%) e plagioclásio (2 a 11%) (CAVALCANTE, 2018). No ortognaisse (ponto 8) observa-se os efeitos do decaimento de elementos radioativos no mineral de allanita no núcleo de epidoto em biotita formando halos (Figura 2). A allanita é um silicato com 51% de ETRs do grupo do mineral epidoto composta principalmente por Ce, La e Pr, pode conter U, Th, Zr, P, Ba e Cr, é um mineral acessório em rochas metamórficas e sedimentares (KURSUN; TERZI; OZDEMIR, 2019) e ígneas (GUO et al., 2017). A presença de monazita observada através do MEV-EDS (Figura 3) com Ce 32,37%, La 13,22%, Pr 3,87%, Nd 13,83%, Sm 2,74%, Th 9,74 % (espectro 31) e Ce 23,75%, La

12,85%, Pr 2,93%, Nd 12,22%, Pt 3,11%, Th 12,7% (espectro 33). A monazita apresentou distribuição ETRs de $Ce > La > Nd > Pr > Sm$ e $Ce > La > Nd > Pr$ nas duas ocorrências, respectivamente. A composição da monazita segue a ordem $(Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd)$ (GERASIMOVSKY, 1959), com 3 - 10% de tório e pequena quantidade de urânio (NEARY; HIGHLEY, 1984).

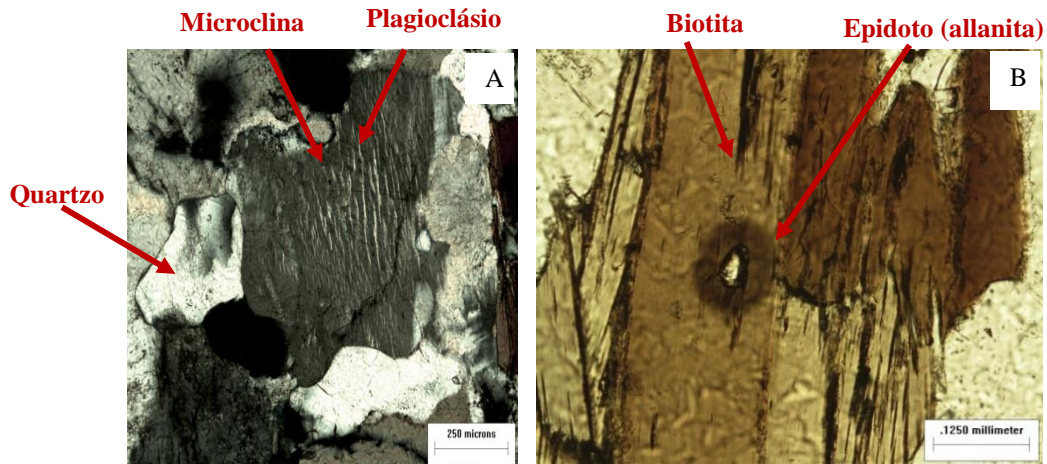


Figura 2 - Petrografia do ortogneisse Itaíba, A) detalhes de plagioclásio, microclina e quartzo; B) biotita com núcleo de allanita em epidoto

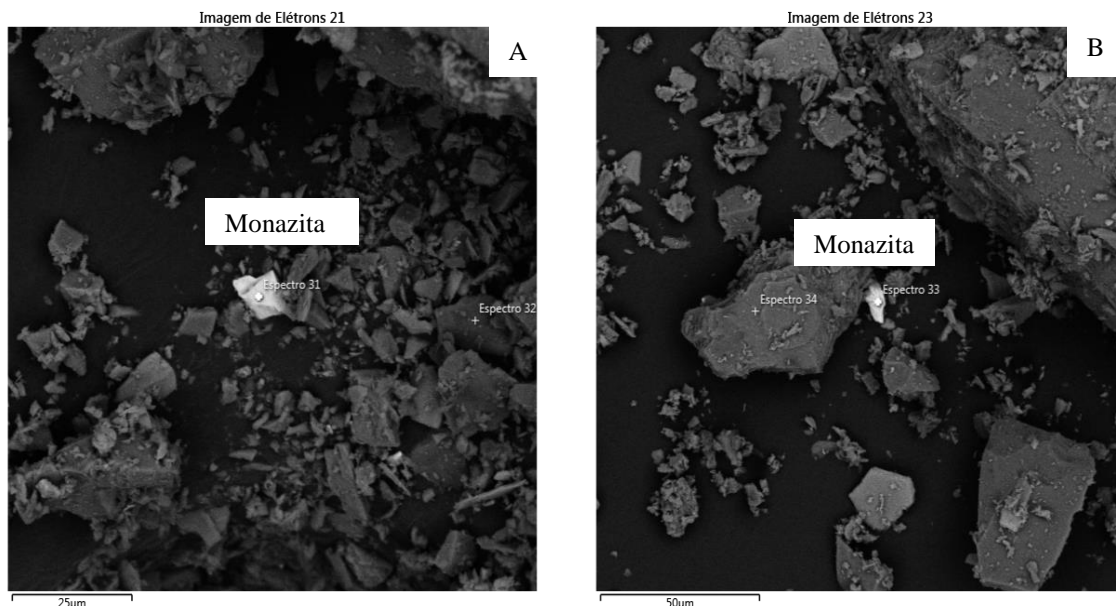


Figura 3 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais de monazita no gnaíse Itaíba e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). A) espectro 31 - Al 2,03%, Si 8,18%, P 13,26%, Fe 0,77%, Ce 32,37%, La 13,22%, Pr 3,87%, Nd 13,83%, Sm 2,74%, Th 9,74%; B) espectro 33 - Al 3,21%, Si 7,94%, P 15,01%, K 0,95%, Ca 3,3%, Nb 2,04%, Ce 23,75%, La 12,85%, Pr 2,93%, Nd 12,22%, Pt 3,11%, Th 12,7%. Fonte: CAVALCANTE (2018)

O pegmatito é composto principalmente pela microclina (77%), e plagioclásio (11%), predomínio de granulação grossa com alguns cristais finos a grossos (CAVALCANTE, 2018). O pegmatito do Complexo Vila Amaro da cidade de Tupanatinga, são constituídos principalmente de feldspatos potássicos, quartzo, turmalina preta e muscovita (ACCIOLY et al. 2013). Pegmatitos são rochas de textura grosseiras que se formam no final da fundição magmática, enriquecidos com voláteis (água, flúor, cloro) e elementos raros dispersos (nióbio, berílio, lítio), com predomínio de ETRL em relação aos ETRPs (GERASIMOVSKY, 1959). Os minerais ocorrem associados a óxidos de Ti, Nb, Ta e frequentemente U e Th alguns silicatos e fosfatos (monazita) (GERASIMOVSKY, 1959), na amostra analisada os teores de U e Th foram $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de U e $1,18 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th.

Os granitos analisados são compostos por microclina (62 e 40%), quartzo (17 e 24%), plagioclásio (10 e 17%), biotita (8 e 10%), epídoto (3 e 2%) (CAVALCANTE, 2018). A granulação destas rochas foram média a grossa com distribuição de plagioclásio e de cristais máficos entre as fraturas da rocha com biotita secundária. No granito os ETRs são concentrados em minerais acessórios como monazita, titanita (CLARK, 1984).

O anfibolito é composto principalmente por tremolita-actinolita (65%) (CAVALCANTE, 2018), com granulação média em que há dois tipos de anfibólio um derivado do piroxênio após sofrer alteração para hornenblenda e outro é a actinolita que pertence a série tremolita-actinolita. Na rocha é possível observasse os efeitos do decaimento radioativo de U e Th, com piroxênios sofrendo efeito de radiação de elementos radioativos presentes na allanita, outrora existente como inclusão em sua estrutura (Figura 4). O qual apresentou baixos teores de U e Th, $0,05$ e $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente indicando a baixa presença de allanita na rocha. Indicando que além da composição mineralógica a quantidade de minerais infere nos teores de U e Th.

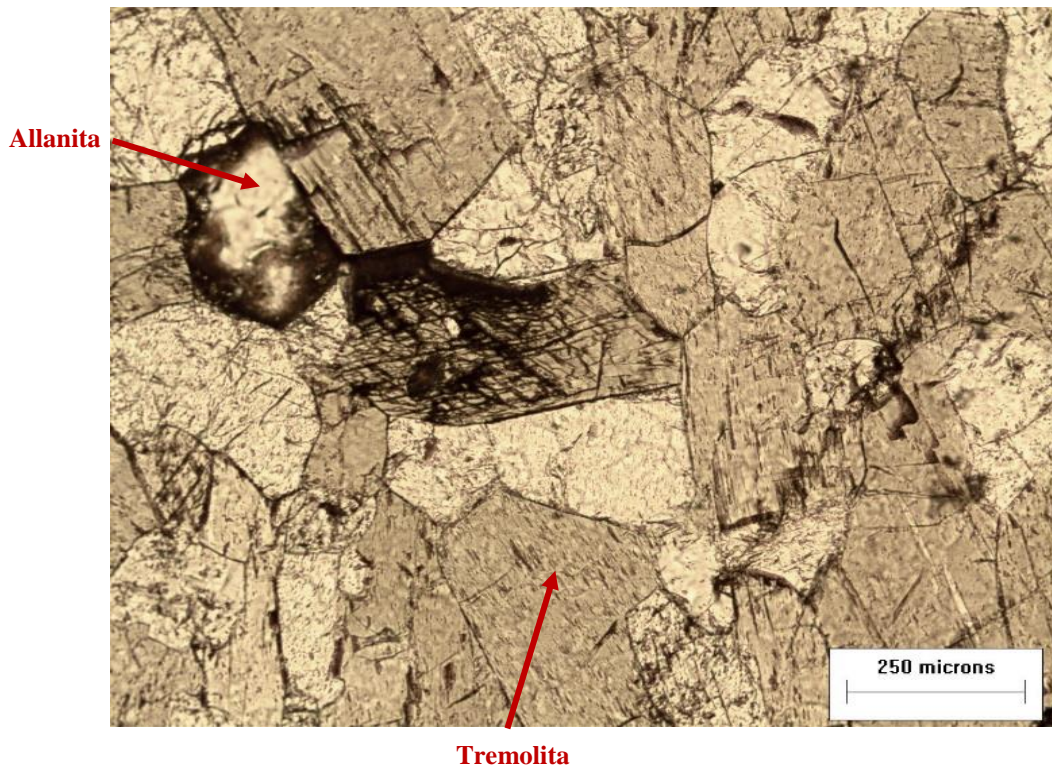


Figura 4 - Petrografia do Anfibolito Itaíba. No detalhe, piroxênios sofrendo efeito de radiação de elementos radioativos na allanita, outrora existente como inclusão e sua estrutura

O arenito é composto principalmente por quartzo (87%) e óxidos de ferro (7%) em menores quantidades (CAVALCANTE, 2018), com textura fina a média, apresenta quartzo em grãos maiores e sílica cristalina entre os grãos de quartzo, com a presença de óxidos de ferro (Figura 5). O arenito apresentou baixos teores de ETRs ($20,49 \text{ mg kg}^{-1}$), U ($0,38 \text{ mg kg}^{-1}$) e Th ($3,38 \text{ mg kg}^{-1}$). Em rochas sedimentares os minerais como quartzo e carbonato não concentram ETRs, mas os minerais de argila os adsorvem durante o intemperismo (CLARK, 1984). O arenito da Formação Tacaratu é de ambiente deposicional fluvial associado a leques aluviais, na classificação dos arenitos litotipos como arenito sublítico. A composição mineralógica destes arenitos apresenta o predomínio de quartzo, 1% de feldspatos, mica com até 6% de muscovitas e pouca biotita com alteração e 1% de minerais pesados como zircão e turmalina (CARVALHO et al., 2010). Os minerais pesados indicam a proveniência e os eventos geológicos na área de origem, como no caso da turmalina de rochas metamórficas e ígneas (CARVALHO et al., 2010).

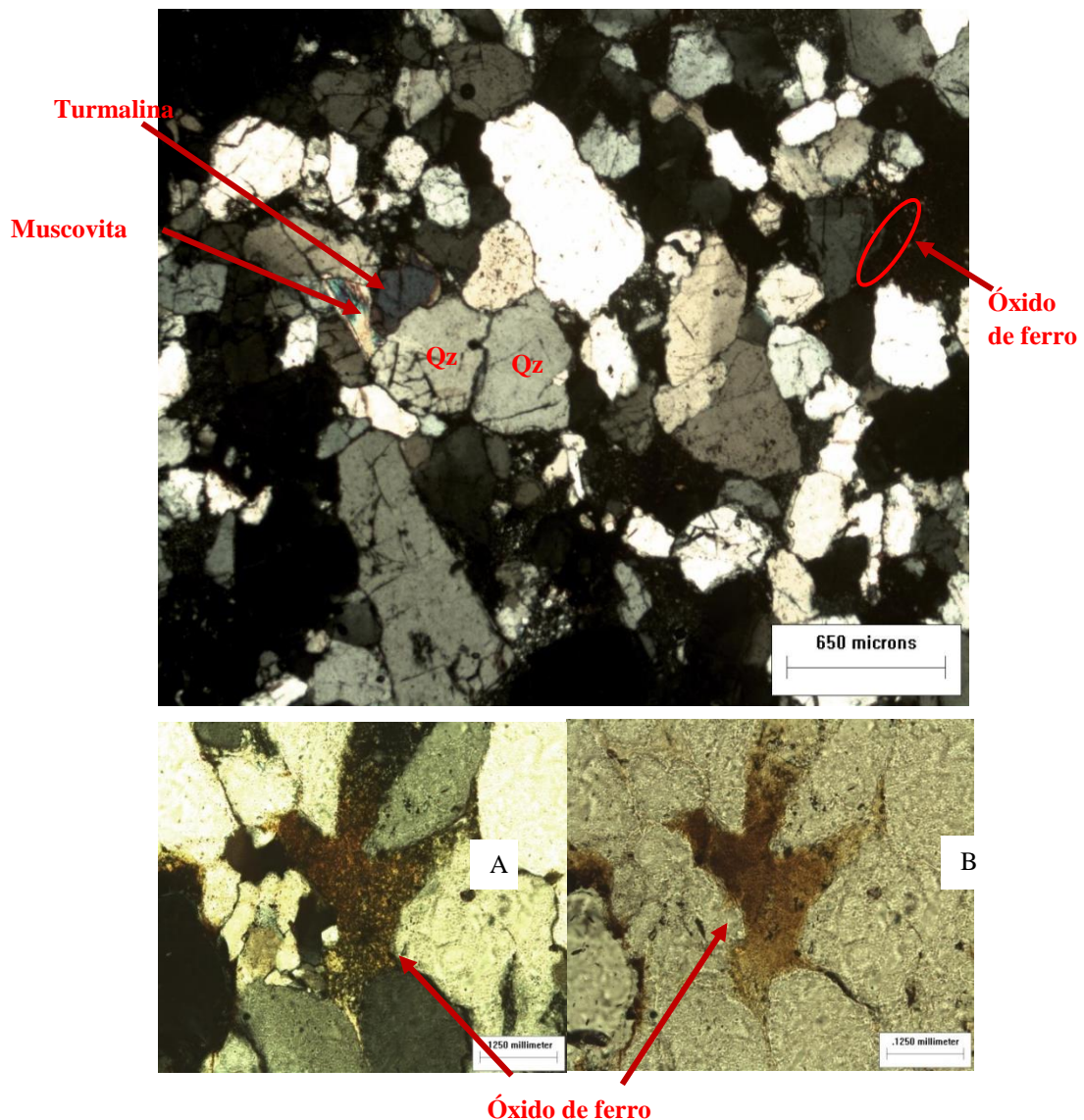


Figura 5 - Petrografia do Arenito Buíque. Detalhe na presença de turmalina, mais óxidos de ferro (A) e óxidos de ferro (B)

4.2. Elementos terras - raras nas rochas do Agreste Meridional de PE

Os ETRs apresentaram a distribuição nas rochas de $Ce > La > Nd > Pr$ com predomínio do grupo de ETRLs, exceto para o anfibolito que apresentou $Gd > Ce > Dy > La > Ho$. Os teores médios foram semelhantes à média da crosta terrestre (LAVEUF; CORNU, 2009). Os pontos máximos de $351,95 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ce e 157 mg kg^{-1} de La, $21,1 \text{ mg kg}^{-1}$ de Gd e $10,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Dy (Figura 6) representam o ortognaisse granítico (ponto 24) com $718,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de ETRs. Os maiores teores de ETRLs nas rochas em estudo reflete a abundância destes na crosta terrestre (HENDERSON, 1984). Os ETRs estão em maiores quantidades em minerais fosfatados (monazita, apatita), enriquecidos em ETRLs, silicatos como o grupo dos feldspatos, enquanto que a granada é enriquecida em ETRPs (LAVEUF; CORNU, 2009). Os ETRs

apresentam raio iônico semelhante a de elementos como Ca^{2+} , U^{2+} , Th^{2+} , Zr^{4+} podendo substituí-los nos minerais (HENDERSON, 1984).

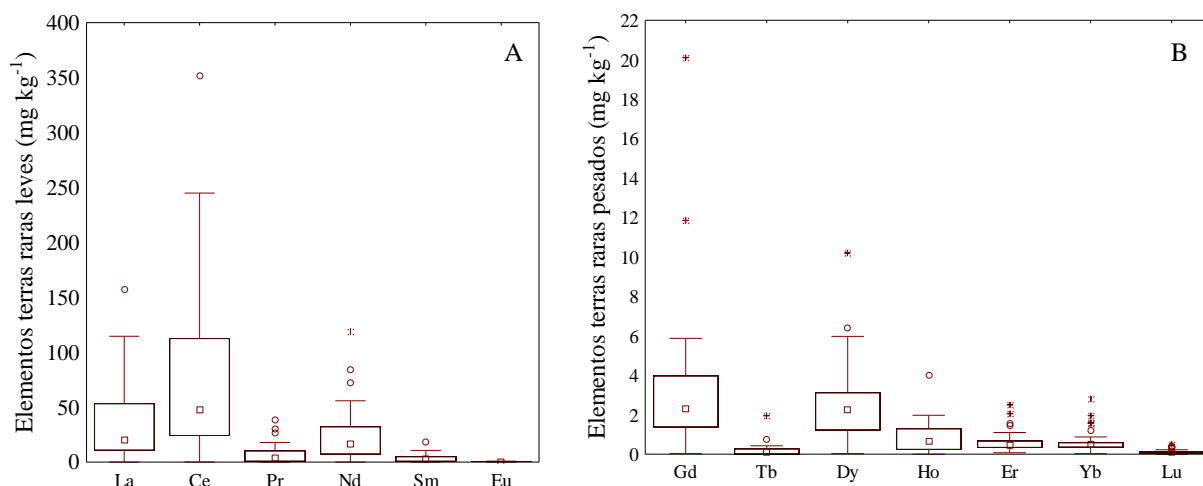


Figura 6 - Elementos terras raras totais na rocha, A) ETRLs, B) ETRPs. O quadrado ao centro representa a média, o retângulo 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos

A soma de La, Ce e Nd representou de 76 a 92% do teor de ETRs nas rochas, enquanto que no anfibólito representou 25,13% e 70,63% de ETRPs com predomínio de Gd (20,1 mg kg⁻¹). A distribuição de ETRs no anfibólito é decorrente da sua composição mineralógica de 65% de tremolita – actinolita e 12% de clinopiroxênio, sendo que minerais do grupo dos anfibólios e piroxênios são enriquecidos em ETRP (ŠMUC et al., 2012).

Os valores elevados de ETRs no material de origem deve-se a presença destes elementos na composição dos minerais essenciais, que não são minerais essencialmente constituídos de ETRs, como exemplo feldspatos, ortoclásio e plagioclásio mas, que apresentam anomalia positiva de Eu (AUBERT; STILLE; PROBST, 2001), a biotita é enriquecida em ETRP e depletada em ETRLs (BINGEN; DEMAIFFE; HERTOGEN, 1996). Bonnot-Courtois; Flicoteaux (1989) observaram ETRs em fosforitos terciários no Oeste da África e registraram 273 mg kg⁻¹, 186 mg kg⁻¹ e 455 mg kg⁻¹ de ETRs em apatita, esmectita e crandalita respectivamente.

Os teores de ETRs nas rochas estudadas variaram de 0,15 a 718,25 mg kg⁻¹ (Figura 7), com teor médio de 158,35 mg kg⁻¹ decrescendo conforme a seguinte ordem tonalito (492,13 mg kg⁻¹) > granodiorito (176,30 mg kg⁻¹) > gnaisse (175,60 mg kg⁻¹) > diorito (101,06 mg kg⁻¹) > anfibólito (41,38 mg kg⁻¹) > arenito (20,49 mg kg⁻¹) > pegmatito (17,76 mg kg⁻¹) > veio de quartzo (13,75 mg kg⁻¹). Dentro do grupo das rochas ígneas ácidas o pegmatito apresentou os menores teores de ETRs, sendo esta uma característica deste tipo de rocha (ČERNÝ, 1991). A

distribuição dos teores de ETRs em rochas são rocha ígnea ácida > rocha ígnea básica > rocha sedimentar (HU et al., 2006). Os baixos teores em teores de ETRs no arenito e no veio de quartzo ocorre devido ao quartzo atuar como diluente de ETRs (LAVEUF; CORNU, 2009).

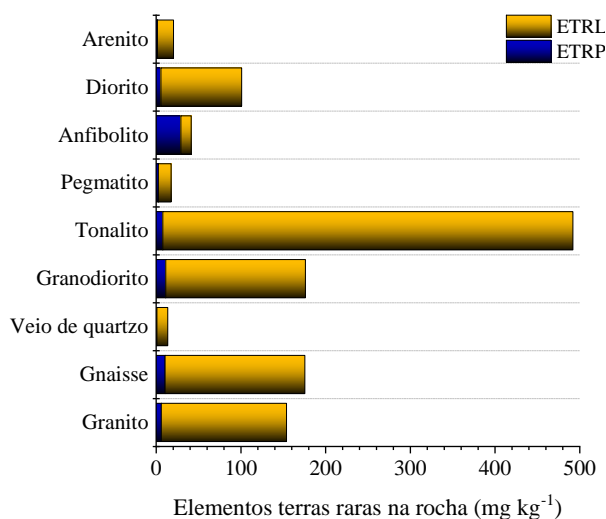


Figura 7 - Distribuição de elementos terras raras nas rochas do Agreste Meridional de PE

Os teores de ETRs variaram dentro do mesmo tipo de rocha (Figura 8), as rochas de granito os ETRs variaram de 15,35 a 436,13 mg kg⁻¹ nas cidades de Buíque (ponto 42) e Itaíba (ponto 12) respectivamente. O ponto 42 faz parte da formação geológica Suíte Intrusiva Buíque com sienogranitos e monzogranitos, a biotita monzogranito com fenocristais de K-feldspatos (ACCIOLY et al., 2013). O ponto 11 da unidade geológica Suíte Intrusiva Caetés caracterizada por diatexitos e metagranitóides de composição sienogranítica a monzogranítica com pequena quantidade de biotita e granada (ACCIOLY et al. 2013). No qual os teores de ETRs nestas rochas foram decorrentes da composição mineralógica das suas respectivas formações geológicas.

O ortognaisse granítico da cidade de Caetés (ponto 24) apresentou os maiores teores de ETRs 718,25 mg kg⁻¹ já o ortognaisse Itaíba (ponto 8) que exibe monazita na sua composição apresentou 275,90 mg kg⁻¹ de ETRs. O ortognaisse granítico da unidade geológica Ortognaisse Mucunã é caracterizada por ortognaisse tonalítico a granodiorítico migmatizado, com sheets de sienogranitos finos e bandas de rochas máficas e ultramáficas (ACCIOLY et al. 2013). O ortognaisse do ponto 8 da unidade geológica Suíte Intrusiva Caetés caracterizada por diatexitos e metagranitóides de composição sienogranítica a monzogranítica com pequena quantidade de biotita e granada (ACCIOLY et al., 2013). Em zonas de cisalhamento e migmatismo ocorre a

mobilidade de ETRs durante os processos de diagênese (LOTTERMOSER, 1992), o que acarretou os maiores teores no ponto 24.

As rochas de granodiorito apresentaram 99,23 mg kg⁻¹ no granodiorito gnaisse (ponto 17), 103,43 mg kg⁻¹ no granodiorito (ponto 5) e 326,13 mg kg⁻¹ no granodiorito (ponto 6).

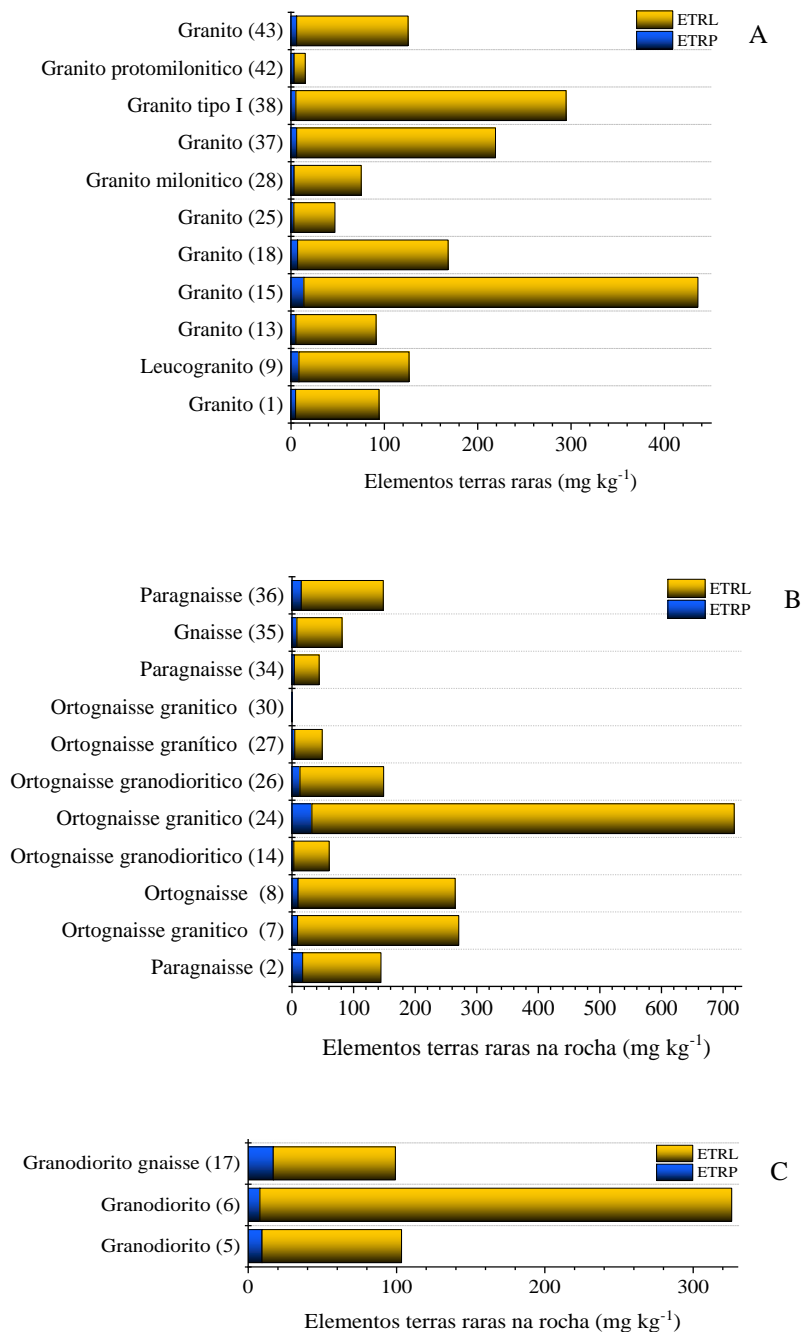


Figura 8 - Elementos terras raras na rocha em pontos de mesmo material de origem do Agreste Meridional de PE. A) granito, B). gnaiss, C) granodiorito

4.3. Anomalias e fracionamento de Elementos terras - raras na rocha

A relação $\sum\text{ETRL}/\sum\text{ETRP}$ entre as diferentes rochas apresentou desde valores baixos como no caso do anfibolito até a valores elevados como no tonalito. A distribuição de ETRL e ETRP seguiram a distribuição da crosta, os ETRLs apresentaram as maiores distribuições exceto para o anfibolito que apresentou enriquecimento em ETRPs evidenciado pela relação ETRL/ETRP. A distribuição de ETRs no anfibolito decorre do seu enriquecimento em ETRP com a menor relação $\sum\text{ETRL}/\sum\text{ETRP}$ e com o fracionamento entre ETRPs (Gd/Yb)_n de 8,56, com o enriquecimento de Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb em relação a crosta continental superior. Estes resultados são explicados pela composição mineralógica do anfibolito, que apresenta clinopiroxênio, que exibe preferência pelos ETRPs com maiores coeficientes de particionamento de Nerst ($K_d = (\text{concentração no mineral}) / (\text{concentração na fusão})$) (JAIRETH; HOATSON; MIEZITIS, 2014), somado a estes o mineral tremolita-actinolita do grupo dos anfibólios que são enriquecidos em ETRP (ŠMUC et al., 2012).

Tabela 3 - Relação ETRL/ETRP nas rochas do Agreste Meridional de PE

Rocha	$\sum\text{ETRL}/\sum\text{ETRP}$
Granito	24,00
Gnaisse	15,55
Veio de quartzo	13,86
Granodiorito	14,42
Tonalito	61,29
Pegmatito	5,48
Anfibolito	0,42
Diorito	17,01
Arenito	12,43

As anomalias de Ce e Eu, exceto os veios de quartzo e o tonalito não apresentaram anomalia positiva de Ce enquanto que o tonalito e anfibolito apresentaram anomalia positiva de Eu (Figura 9). Anfibolitos tendem a apresentar anomalias positivas de Ce e Eu, devido a ocorrência de minerais máficos como clinopiroxênio, plagioclásio e olivina (BERGER et al., 2001).

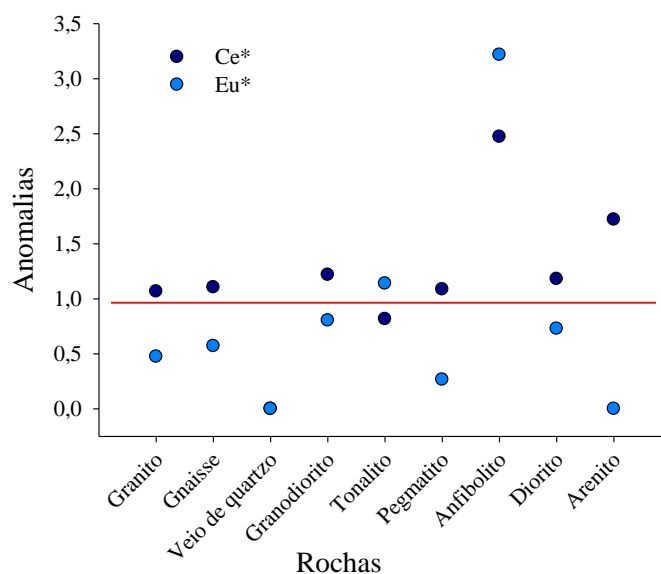


Figura 9 - Anomalias de Ce e Eu para as rochas do Agreste Meridional de PE

Os teores de ETRs nas rochas foram normalizados de acordo com a crosta continental superior, as rochas em estudo apresentam enriquecimento em comparação com a superfície da crosta terrestre para anfibolito, granito e gnaiss, granodiorito e tonalito (Figura 10). O granito foi enriquecido em La, Ce, Pr, uma vez que esta rocha apresentou 95% do total de ETRs composto por ETRLs. O gnaiss e granodiorito foram enriquecidos em La, Ce, Pr e Nd estas rochas apresentaram 95 e 93% respectivamente do total de ETRs composto por ETRLs. O tonalito foi enriquecido em La, Ce, Pr, Nd e Ho, esta rocha apresentou 98% do total de ETRs composto por ETRLs.

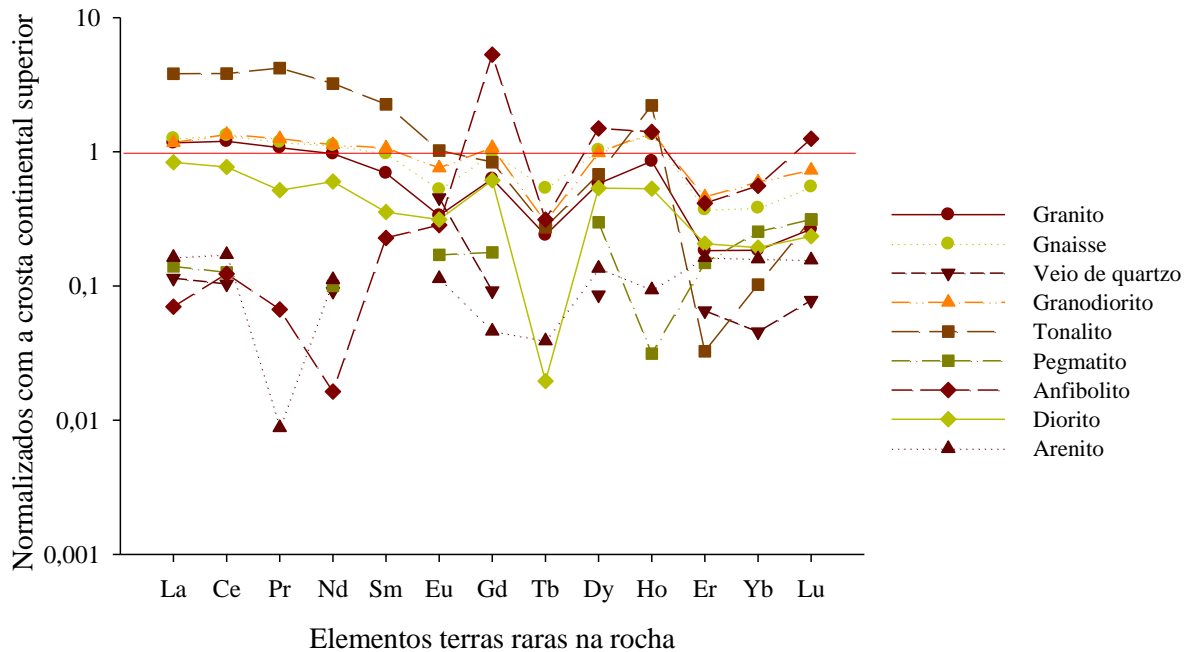


Figura 10 - Elementos terras raras normalizados com a crosta continental superior nos materiais de origem do Agreste Meridional de PE

4.4. Urânio e tório nas rochas

A distribuição por rocha variou de 0 até 3,4 mg kg⁻¹ de U no pegmatito e 0 a 26,46 mg kg⁻¹ de Th no gnaiss (Figura 11). Foram observados maiores teores de Th em comparação ao U nas rochas, o que é explicado pela abundância destes elementos na crosta terrestre, cujos teores médios são de 3 - 4 e 12 - 14 mg kg⁻¹, são teores médios de U e Th respectivamente nas rochas da crosta terrestre (IBRAHIM, 2000). As rochas ígneas exceto o pegmatito apresentaram teores inferiores à média de 2,5 a 6 mg kg⁻¹ de U e o arenito de 0,5 a 0,6 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2010), o anfibolito foi inferior aos anfibolitos com média de 0,5 mg kg⁻¹ de U e 1,0 mg kg⁻¹ de Th (PASQUALE; VERDOYA; CHIOZZI, 2001). Ibrahim et al. (2000) em bolsões de pegmatito e em rochas graníticas observou 13 e 44 mg kg⁻¹ de U e 134 e 56 mg kg⁻¹ de Th respectivamente, no qual a distribuição destes elementos era decorrente de minerais acessórios como a monazita. Enquanto Chabiron, Cuney e Poty (2003) encontraram 5,03, 6,15, 10,05 mg kg⁻¹ de U e 14,8, 21,08, 40,2 mg kg⁻¹ de Th, em rochas de granodiorito, granito e leucogranito devido a presença de minerais acessórios de uranotorita e allanita. Anjos et al. (2005) observou 3,16 mg kg⁻¹ de U e 14,84 mg kg⁻¹ de Th em gnaisses, 7,7 mg kg⁻¹ de U e 16,5 mg kg⁻¹ de Th em rochas graníticas e 8,65 mg kg⁻¹ de U e 61,5 mg kg⁻¹ de Th em granodioritos, 0,4 mg kg⁻¹ de

U e 8 mg kg⁻¹ de Th no diorito, em rochas de dez estados brasileiros. Os teores de U e Th para o estado de PE são baixos, com áreas de ocorrência de U e Th no Agreste Meridional (COSTA; PEDROSA; MENDES; 1976).

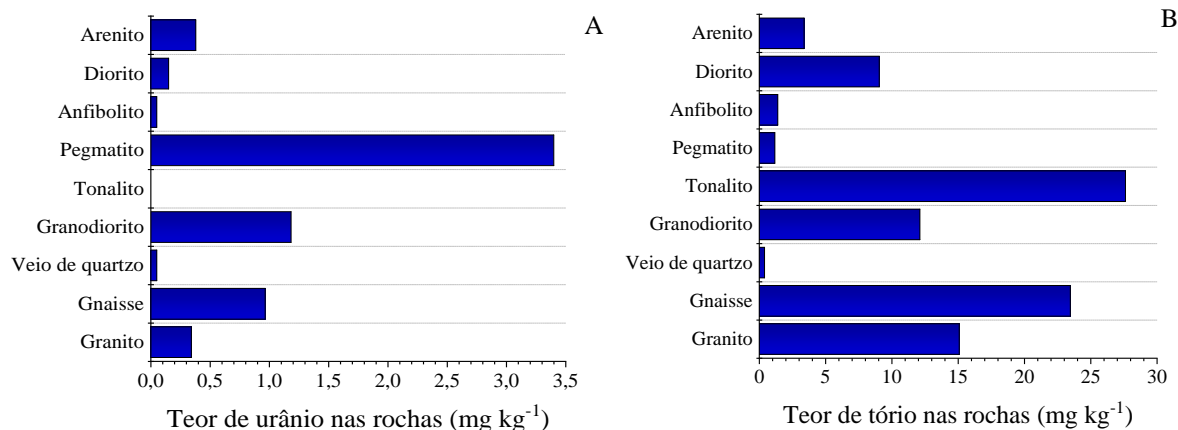


Figura 11 - Teores de urânio (A) e tório (B) nas rochas do Agreste Meridional de PE

Ao se comparar os teores de U e Th em rochas de mesmo tipo verifica-se variação nos teores destes elementos (Figura 12).

Dentro do grupo de rochas graníticas, o leucogranito (ponto 9), granito (ponto 18), granito (ponto 25), granito milonítico (ponto 28), apresentaram U em sua composição química, com os maiores teores no leucogranito (1,8 mg kg⁻¹). Todas as amostras de granito apresentaram Th em sua composição, o granito tipo I (ponto 15) apresentou os maiores teores (26,45 mg kg⁻¹ de Th).

O grupo de rochas gnáissicas as amostras que apresentaram U em sua composição foram o ortognaisse granítico (ponto 24), o ortognaisse granodiorítico (ponto 26), o ortognaisse granítico peraluminoso (ponto 27) e o paragnaisse (ponto 34). O ortognaisse granítico (ponto 24) apresentou o maior teor (4,6 mg kg⁻¹). Todas as amostras de gnaisse apresentaram Th em sua composição química, com o ortognaisse granítico (ponto 24) apresentando os maiores teores (87,25 mg kg⁻¹) seguido pelo ortognaisse (ponto 8) com 84,05 mg kg⁻¹ o qual apresentou allanita e monazita na sua composição mineralógica. Heier e Thoresen (1971) observaram que gnaisses de composições mineralógicas diferentes os teores de Th variavam de 1 a 13 mg kg⁻¹ enquanto que os teores de U de 0 a 5 mg kg⁻¹. Em ambientes metamórficos e sedimentares U e Th exibem concentração muito variável entre rochas. No ambiente de metamorfismo o padrão de distribuição destes na rocha e o efeito do metamorfismo alteram a sua distribuição, em ambientes sedimentares a precipitação de U em ambientes redutores e a adsorção de Th em

argilas controlam a distribuição de U e Th (PASQUALE; VERDOYA; CHIOZZI, 2001). As rochas que apresentaram minerais de ETRs como allanita e monazita no gnaissse Itaíba e allanita no anfibolito não aumentaram os teores de U e Th nas rochas.

No grupo dos granodioritos o U variou de 1,45 no granodiorito (ponto 5) e 2,1 no granodiorito gnaissse (ponto 17), quanto ao Th variou de 7,98 no granodiorito gnaissse (ponto 17) a 19,15 no granodiorito (6).

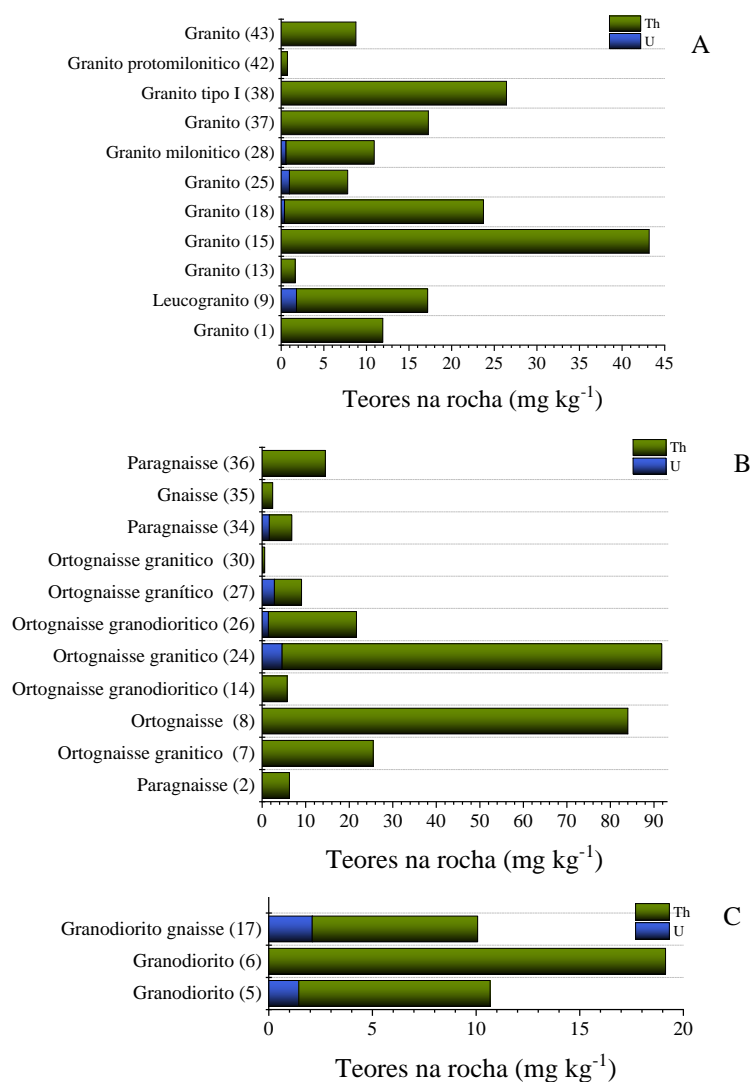


Figura 12 - Urânio e tório na rocha em pontos de mesmo material de origem do Agreste Meridional de PE. a), granito b) gnaissse, c) granodiorito

4.5. Elementos terras-raras no solo do agreste meridional de Pernambuco

A distribuição geral dos ETRs no solo seguiu a ordem $Ce > La > Nd > Pr$, com predomínio de ETRL. Os ETRs foram superiores à média na crosta terrestre (LAVEUF;

CORNU, 2009) exceto para os ETRPs Er, Yb e Lu os quais foram inferiores (Figura 13). O máximo valor apresentado para La ($212,13 \text{ mg kg}^{-1}$), Ce ($432,58 \text{ mg kg}^{-1}$), Pr ($43,55 \text{ mg kg}^{-1}$), Nd ($120,38 \text{ mg kg}^{-1}$), Sm ($13,78 \text{ mg kg}^{-1}$) foi encontrado em solos desenvolvidos do granito tipo I (ponto 38). Os ETRLs representaram de 91 a 96% do total de ETRs, exceto para os solos desenvolvidos de anfibolito (ponto 16) com 82,25% e para os solos desenvolvidos a partir do granito tipo I (ponto 38) com 98,35%. Os maiores teores de Ce e La no solo são explicados por sua alta solubilidade na ausência de fosfatos (DOŁĘGOWSKA; MIGASZEWSKI, 2013). A distribuição de ETRs no solo é decorrente da regra de Oddo Harkins em que os elementos de número atômico par é mais frequente que os ímpares $\text{Ce} > \text{Nd} / \text{La} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Tm} > \text{Lu}$, e a distribuição de elementos de menor número atômico são mais abundantes (LAVEUF; CORNU, 2009).

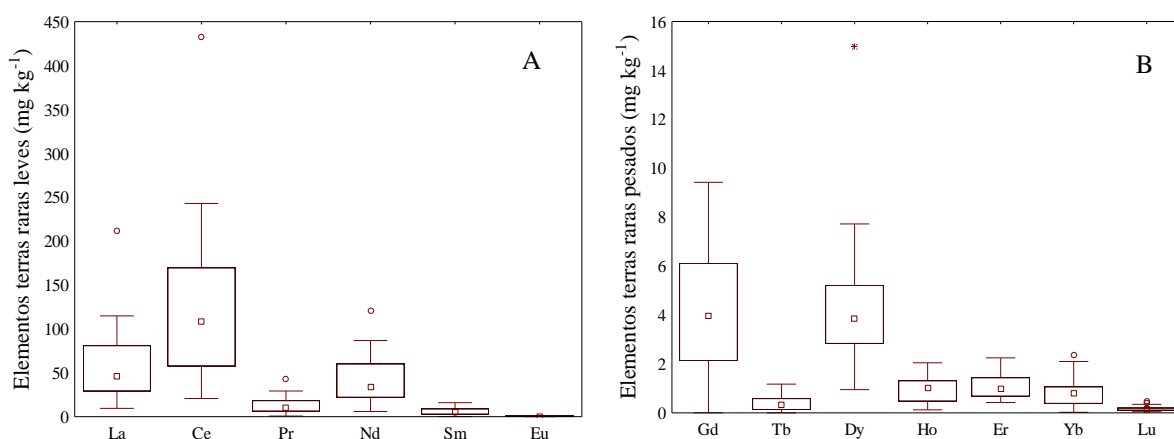


Figura 13 - Elementos terras raras no solo do Agreste Meridional de PE. A) ETRLs, B) ETRPs. O quadrado ao centro representa a média, o retângulo 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos

O teor médio de ETRs total no solo no Agreste de Pernambuco foi $255,96 \text{ mg kg}^{-1}$, variando de $40,90 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo desenvolvido de arenito (ponto 40) a $836,78 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo desenvolvido a partir de granito tipo I (ponto 38). Ao se observar a distribuição de ETRs por rocha (Figura 14) a ocorrência dos ETRs no solo segue a ordem gnaisse ($285,58 \text{ mg kg}^{-1}$) > tonalito ($284,63 \text{ mg kg}^{-1}$) > granito ($282,19$) > granodiorito ($244,72 \text{ mg kg}^{-1}$) > pegmatito ($236,73 \text{ mg kg}^{-1}$) > diorito ($172,13 \text{ mg kg}^{-1}$) > anfibolito ($143,23 \text{ mg kg}^{-1}$) > veio de quartzo ($77,56 \text{ mg kg}^{-1}$) > arenito. Os menores teores de ETRs nos solos desenvolvidos a partir do arenito e veios de quartzo é decorrente dos elevados teores de quartzo nas rochas, uma vez que o quartzo no solo atua como um diluente de ETRs os quais serão dissolvidos da rocha e em condições lixiviantes será lixiviado (SÁ PAYE et al., 2016).

Solos desenvolvidos a partir de rochas ácidas ígneas e arenito o apresentaram 196 mg kg^{-1} e 219 mg kg^{-1} de ΣETRs respectivamente (HU et al., 2006). Šmuc et al. (2012) ao estudar solos desenvolvidos a partir das rochas metamórficas, como xisto, anfibólito e gnaiss encontraram $173,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de ETRs. Solos desenvolvidos a partir de granito e gnaiss apresentam elevados teores de ETRs (HU et al., 2006). Em solos desenvolvidos a partir de granito no município de Fujian, Huang et al. (2018) encontraram $162,04 \text{ mg kg}^{-1}$. Os solos amostrados apresentaram teores superiores aos relatados exceto para o arenito, os teores de ETRs no solo são decorrentes tanto da rocha quanto do local de origem. Os teores encontrados foram superiores ao encontrado de Sá Paye et al. (2016) $209,11 \text{ mg kg}^{-1}$ na superfície e $226,17 \text{ mg kg}^{-1}$ e subsuperfície para solos do Brasil, e a crosta terrestre de $137,73 \text{ mg kg}^{-1}$ (TAYLOR; MCLENNAN, 1985), fazendo esta área uma área de ocorrência anômala de ETRs.

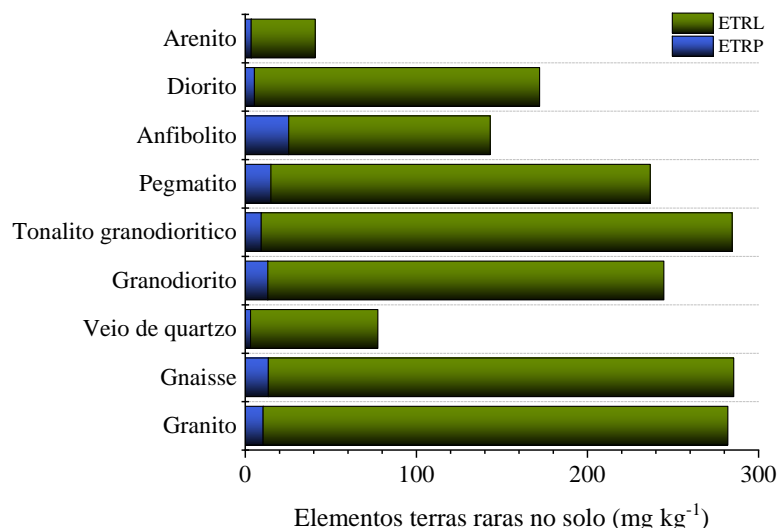


Figura 14 - Elementos terras raras no solo em função da rocha no Agreste Meridional de PE

Ao observar os teores de ETRs no solo por grupo de rochas observa-se que as composições químicas mineralógicas foram diferentes para rochas dentro do mesmo grupo (Figura 15). No grupo de solos desenvolvidos a partir de rochas granítica os teores foram diferentes para cada solo, com o solo desenvolvido a partir do granito protomilonítico (ponto 42) apresentando o menor teor de ETRs $52,88 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que o solo desenvolvido a partir do granito tipo I (ponto 38) apresentou o maior teor $836,78 \text{ mg kg}^{-1}$. Os maiores teores encontrados de ETRs encontrados nos pontos 1 e 38 para solos desenvolvidos a partir de rocha granítica, deve-se ao fato de ETRs serem concentrados em minerais secundários nas rochas e processos de formação do solo uma vez que estas rochas não apresentaram minerais como allanita ou monazita nas análises petrográfica ou análise mineralógica.

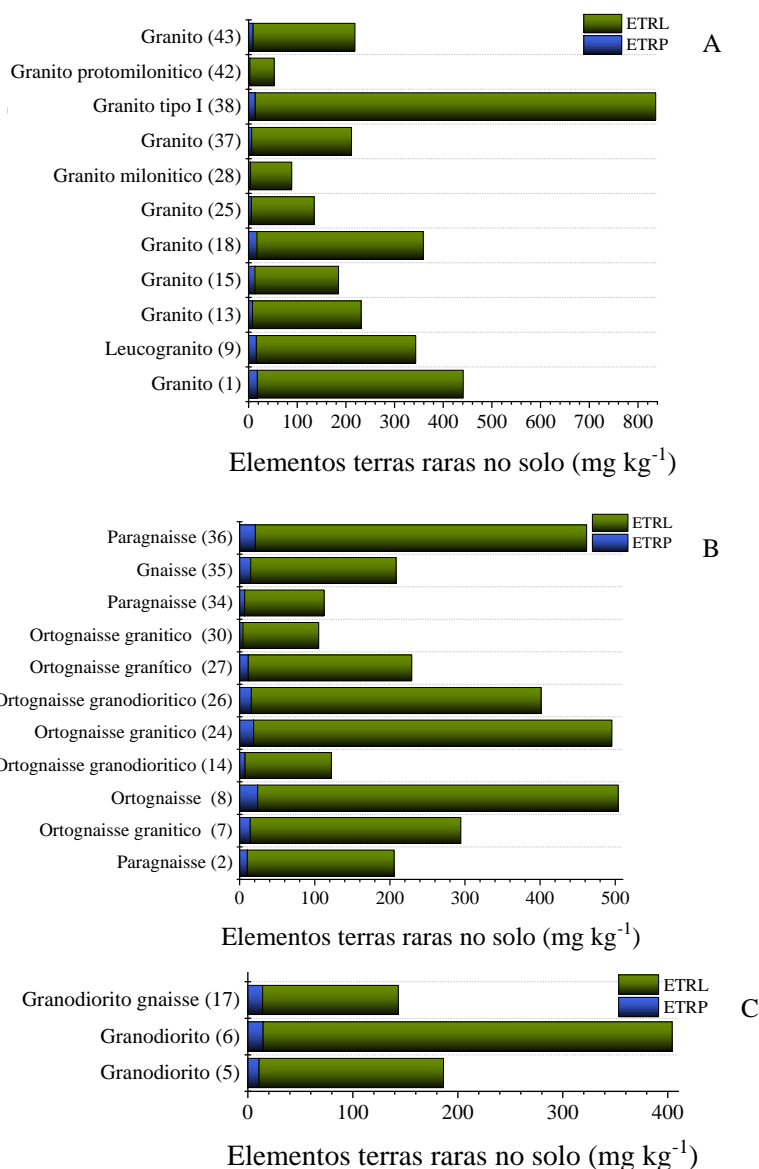


Figura 15 - Teores totais de elementos terras – raras nos pontos amostrados por materiais de origem no Agreste Meridional de PE. a) granito; b) gnaíссе; c) granodiorito

O teor de ETRs para solos desenvolvidos a partir de rocha gnáíссе variou de 105,35 mg kg⁻¹ no solo desenvolvido a partir de ortognaisse granítico (ponto 30) a 504,08 mg kg⁻¹ no solo desenvolvido a partir do ortognaisse (ponto 8). Os teores de ETRs dentro dos solos desenvolvidos a partir de paragnaisse variou de 112,64 mg kg⁻¹ no paragnaisse (ponto 34) até 462,15 mg kg⁻¹ paragnaisse (ponto 36). Enquanto que dentro dos solos desenvolvidos por ortognaisse variou desde o ortognaisse granítico até 504,08 mg kg⁻¹ no ortognaisse (ponto 8). As rochas de ortognaisse ponto 8, 24 e 36 apresentaram composição mineralógica dos minerais essenciais semelhante, exceto o ortognaisse (ponto 8) que apresentou minerais de monazita e allanita em sua composição os quais apresentam elevado teor de ETRs. Wiche et al. (2017)

observou teores de ETRs variando de 97 – 402 mg kg⁻¹ em solos desenvolvidos de ortognaisse ricos em quartzo e feldspato.

Os solos desenvolvidos a partir do granodiorito apresentaram 129,28 mg kg⁻¹ granodiorito gnaisse (ponto 17), 175,65 mg kg⁻¹ no granodiorito (ponto 5), 389,63 mg kg⁻¹ no granodiorito (ponto 6).

4.6. Anomalias e fracionamento de ETRs no solo

Os solos foram enriquecidos em ETRL, evidenciado pelo fracionamento ETRL/ETRP com valores que foram diferentes para cada rocha (Tabela 4). O fracionamento ETRLs/ETRPs e anomalias são devido a composição mineralógica, estabilidade dos materiais geogênicos, as propriedades dos ETRs na solução e associação com minerais secundários (SÁ PAYE et al., 2016). Estudo realizado em solos desenvolvidos de basalto, carbonato e fosfato encontraram altos teores de ETRPs no solo desenvolvido a partir de basalto e altos teores de ETRLs nos outros solos (DOŁĘ GOWSKA; MIGASZEWSKI, 2013), onde o fracionamento ETRL/ETRP foi dependente e diferente para cada tipo de rocha. Lara; Buss; Pett-Ridge, (2018) ao estudarem perfis desenvolvidos de granito e rocha vulcânica observaram que o aumento da relação ETRL/ETRP era devido à intensidade de intemperismo.

O fracionamento $(La/Yb)_n < 10$ indica enriquecimento em ETRP enquanto este fracionamento $(La/Yb)_n > 10$ indica o enriquecimento de ETRLs (GNANDI; TOBSCHALL, 2003). O fracionamento ETRL/ETRP, $(La/Yb)_n$ indica o enriquecimento de ETRL e a depleção de ETRPs durante o intemperismo. O maior fracionamento ETRL/ETRP foi observado no solo desenvolvido de ortognaisse (ponto 38) o qual apresentou 98% do total de ETRs com ETRLs. Os fracionamentos dentro do grupo dos ETRLs $(La/Sm)_n$ de modo geral foi baixa com maior valor 2,65, uma vez que os ETRL são mais abundantes que os ETRPs, e apresentaram os maiores teores nos solos. O fracionamento dentro do grupo dos ETRPs $(Gd/Yb)_n$ variou até 3, no entanto o ortognaisse granítico peraluminoso (ponto 30) apresentou 10,54 e o granito tipo I (ponto 1) apresentou 31,21, devido ao baixo teor de Yb (0,87 mg kg⁻¹) nos solos do Agreste sendo este inferior à média na crosta terrestre (2,3 mg kg⁻¹) (LAVEUF, CORNU, 2009). Em solos cuja rocha mãe eram rochas ígneas e sedimentares o fracionamento ETRL/ETRP refletiu a adsorção destes em minerais secundários que são enriquecidos em ETRs (LARA; BUSS; PETT-RIDGE, 2018).

Tabela 4 - Fracionamento entre $(La/Sm)_n$, $(Gd/Yb)_n$, $(La/Yb)_n$, ETRL/ETRP nos solos do agreste meridional de Pernambuco

Ponto	$\sum ETRL / \sum ETRP$	$(La/Sm)_n$	$(Gd/Yb)_n$	$(La/Yb)_n$
1	23,28	0,77	31,21	37,26
2	18,87	1,22	2,92	5,51
3	23,82	0,00	0,81	1,96
5	16,27	1,74	0,43	1,22
6	26,60	0,85	1,80	0,78
7	19,60	1,03	0,83	0,64
8	20,05	1,16	0,83	0,68
9	20,40	1,40	1,25	2,28
11	29,28	0,87	1,14	0,46
12	14,75	0,00	2,24	3,68
13	26,71	1,18	0,96	1,74
14	15,67	0,39	0,96	0,84
15	13,07	0,88	0,26	0,16
16	4,64	2,65	0,08	6,57
17	9,14	2,37	1,28	4,10
18	19,77	0,95	1,32	1,13
24	25,44	1,10	1,24	1,39
25	21,64	0,57	2,38	3,79
26	24,65	2,02	1,16	3,60
27	18,85	0,70	0,73	1,25
28	21,24	0,94	0,56	0,68
30	23,02	0,00	10,54	0,00
32	30,88	1,09	1,14	2,31
34	15,45	0,00	1,86	2,75
35	13,12	0,39	1,57	2,39
36	21,02	0,96	1,22	2,67
37	31,32	0,84	0,29	0,60
38	59,74	0,70	2,89	2,53
40	10,60	0,00	0,00	0,83
42	17,35	0,00	0,79	7,68
43	22,38	0,75	0,56	0,86
Média	21,25	0,89	2,43	3,30
Mínimo	4,64	0,00	0,00	0,00
Máximo	59,74	2,65	31,21	37,26
Desvio padrão	9,45	0,67	5,65	6,57

Os solos apresentaram comportamento diferenciado para as anomalias, a anomalia em Ce é decorrente do intemperismo e processos de formação do solo (MAO et al., 2017). Os solos desenvolvidos a partir de granito, granodiorito e anfibolito apresentaram anomalia de Eu, enquanto que para a anomalia de Ce apenas o tonalito (Figura 16). As anomalias positivas de

Ce indicam oxidação durante a pedogênese com conversão do Ce^{3+} a Ce^{4+} (JANOTS et al., 2015), espécie de menor mobilidade mesmo quando comparada aos outros ETRs, por formar complexos estáveis com óxidos de Fe/Mn e a matéria orgânica (MIHAJLOVIC et al., 2014b) e por formar cerianita, mineral de baixa solubilidade (VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). A dissolução do plagiocásio torna o pH menos ácido favorecendo a precipitação dos elementos dessa forma contribuindo para as anomalias positivas de Ce, e no caso de Eu o plagiocásio é enriquecido em Eu (LARA; BUSS; PETT-RIDGE, 2018).

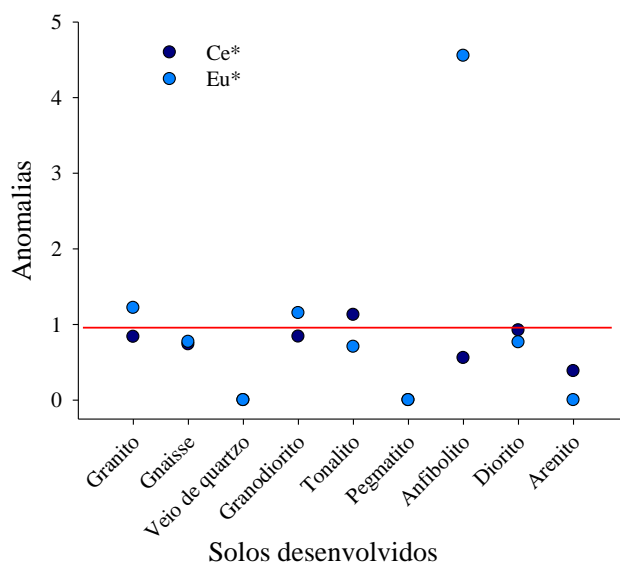


Figura 16 - Anomalias de Ce e Eu no solo em função das diferentes rochas no Agreste Meridional de PE

Os teores de ETRs nos solos foram normalizados de acordo com a rocha de origem (Figura 17), sendo este o principal fator de enriquecimento ou depleção. Os solos foram enriquecidos em ETRs, exceto o desenvolvido de tonalito para os ETRLs, Ho e Lu e para o desenvolvido de diorito para Eu, Gd e Yb, o anfibolito foi depletado em Gd. O solo desenvolvido a partir de anfibolito foi depletado em virtude do elevado teor na rocha (19,98 mg kg^{-1} de Gd). Os ETRLs foram enriquecidos no solo para a maioria das diferentes rochas de origem, uma vez que são mais abundantes que os ETRPs, e compuseram de 88 a 97% do teor de ETRs no solo.

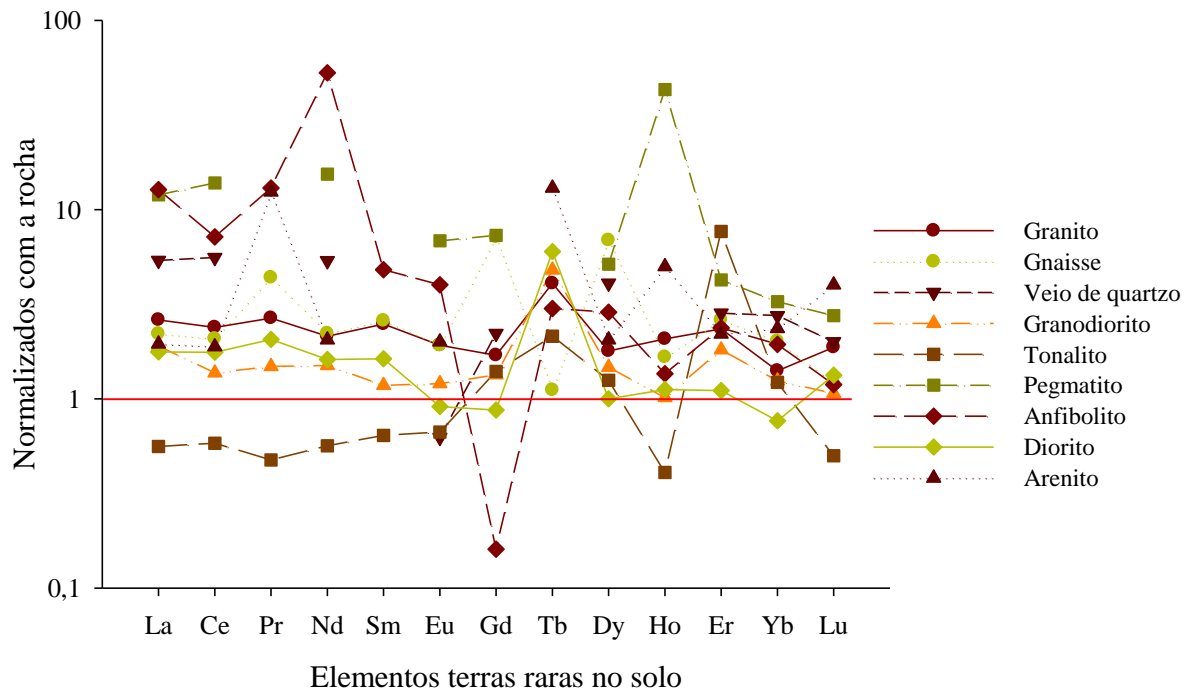


Figura 17 - Elementos terras raras normalizados com a rocha de origem nos solos de acordo com o material de origem do Agreste Meridional de PE

Os solos apresentaram correlações significativas com r^2 inferior a 70% (Tabela 5). Os teores de U e ETRs no solo não foram correlacionados. Enquanto que o Th e ETRPs, U e Th não se correlacionaram no solo. Popic et al. (2011) afirma que estes não se correlacionam no solo devido estarem em diferentes e não correlacionados minerais e em rochas, fato não comprovado neste trabalho uma vez que ambos compõem os minerais de monazita e allanita que compõem minerais e rochas. O CO se correlacionou negativamente com o ETRL, uma vez que o CO atua como um forte complexante de ETRLs (DESBARATS; PERCIVAL; VENANCE, 2016).

O U se correlacionou positivamente com o pH, pois sua solubilidade é controlada tanto pelo pH quanto pelas condições redox (MICHARD; BEAUCAIREAND; MICHARD, 1987). As correlações com anomalia em Ce e precipitação é proveniente dos micro-sítios no solo que alteram o seu estado redox mudando o estado de oxidação dos íons aumentando a solubilidade (JANOTS et al., 2015; MICHARD; BEAUCAIRE; MICHARD; 1987).

Tabela 5 - Coeficientes de correlação de Pearson entre os elementos terras raras, anomalias, U e Th, variáveis químicas e físicas no solo do Agreste Meridional de PE

	U	Th	pH	t	P	CO	Areia	Argila	Precipitação
La	-0,003	0,261	0,349	-0,121	-0,104	-0,422	-0,019	-0,159	-0,346
Ce	0,062	0,278	0,327	-0,097	-0,092	-0,383	-0,057	-0,138	-0,333
Pr	0,013	0,321	0,336	-0,115	-0,096	-0,424	-0,034	-0,127	-0,330
Nd	-0,018	0,351	0,370	-0,119	-0,097	-0,414	-0,012	-0,115	-0,322
Sm	-0,041	0,429	0,405	-0,062	-0,021	-0,306	-0,041	-0,012	-0,238
Eu	-0,242	0,494	0,662	0,502	0,154	-0,052	-0,446	0,423	-0,391
Gd	-0,139	0,544	0,434	-0,084	-0,065	-0,399	0,065	0,012	-0,277
Tb	0,051	0,336	0,289	-0,028	-0,226	-0,457	-0,047	0,143	-0,342
Dy	-0,202	0,238	0,561	0,433	0,179	-0,053	-0,564	0,553	-0,372
Ho	0,018	0,414	0,503	0,247	0,045	-0,257	-0,376	0,257	-0,386
Er	-0,185	0,405	0,582	0,441	0,137	-0,152	-0,438	0,444	-0,372
Yb	-0,160	0,189	0,551	0,684	0,175	0,036	-0,647	0,589	-0,397
Lu	-0,158	0,169	0,557	0,706	0,197	0,033	-0,669	0,543	-0,395
Ce*	0,145	0,210	0,157	0,138	0,177	-0,125	-0,072	-0,095	-0,390
Eu*	-0,060	0,008	0,308	0,555	0,402	0,178	-0,615	0,557	-0,289
ETRL	0,028	0,294	0,345	-0,106	-0,094	-0,400	-0,040	-0,136	-0,335
ETRP	-0,174	0,431	0,589	0,289	0,075	-0,239	-0,365	0,379	-0,401
U		0,096	-0,527	0,030	-0,141	0,234	-0,132	0,086	0,394
Th			0,092	0,291	-0,067	-0,257	-0,002	0,088	-0,166

*Em negrito significativo a 5%

Através da utilização da análise fatorial foi possível observar como os atributos químicos e físicos do solo influenciaram a dinâmica de ETRs, U e Th (Tabela 6). Os cinco fatores apresentaram autovalores >1 (fator 1 = 12,07, fator 2 = 6,76, fator 3 = 2,15, fator 4 = 1,87, fator 5 = 1,64) juntos os cinco fatores explicaram aproximadamente 82% da variância total. O fator 1 foi positivamente relacionado com ETRL (0,99), La (0,98), Pr (0,98), Nd (0,98), Sm (0,90), Gd (0,74), Ho (0,84) e negativo com o Ce (-0,99). Enquanto que o fator 2 se correlacionou positivamente com ETRPs (0,71), Eu* (0,72), Eu (0,75), Dy (0,82), Er (0,84), Yb (0,92), Lu (0,90), t (0,77), argila (0,76) e negativamente com a areia (-0,76). O fator 3 foi negativamente correlacionado com o U (-0,83), enquanto que o fator 4 foi positivamente correlacionado com (Gd/Yb)_n e (La/Yb)_n com 0,76 e 0,84 respectivamente, para o fator 5 o Th apresentou a maior correlação 0,50. Os teores de ETRs e U no solo foi negativamente correlacionada, ou seja, o aumento em um pode aumentar a diminuição no outro. Caso observado para o solo desenvolvido a partir de arenito em que o menor teor de ETRs no solo (40,9 mg kg⁻¹) foi observado com o segundo maior teor de U (5,20 mg kg⁻¹). O teor de ETRs

no solo é influenciado pelas características químicas do solo como a CTC, o CO, pH e argila (HU et al., 2006). A matéria orgânica é associada a dinâmica de ETRs no solo por gerar cargas negativas as quais os adsorve principalmente em solos de elevado estágio de intemperismo (RAMOS et al, 2016), pode complexar ou formar quelatos com os ETRs em que sua intensidade é decorrente do tipo, composição e conteúdo de MO além de pH e condições redox do solo (SÀ PAYE et al, 2016).

Tabela 6- Análise fatorial dos elementos terras raras, urânio, tório, atributos químicos e físicos

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
ETRLs	0,99	0,02	0,02	0,02	0,05
ETRPs	0,58	0,71	0,27	0,09	0,21
Gd/Yb	-0,01	-0,20	-0,06	0,76	0,04
La/Yb	0,14	0,01	0,16	0,84	-0,12
Ce*	0,55	0,12	0,01	-0,28	-0,30
Eu*	-0,04	0,72	0,08	-0,21	-0,39
La	0,98	-0,02	0,03	-0,01	0,03
Ce	0,99	0,00	-0,02	0,01	0,02
Pr	0,98	0,05	0,05	0,03	0,11
Nd	0,98	0,06	0,09	0,07	0,12
Sm	0,90	0,19	0,13	0,28	0,12
Eu	0,40	0,75	0,22	0,20	0,09
Gd	0,74	0,28	0,30	0,24	0,34
Tb	0,67	0,34	0,10	-0,31	0,47
Dy	0,35	0,82	0,23	0,07	0,01
Ho	0,84	0,52	0,04	0,04	0,09
Er	0,32	0,84	0,28	0,05	0,25
Yb	-0,01	0,92	0,12	-0,23	0,13
Lu	0,03	0,90	0,12	-0,15	0,04
U	0,07	-0,06	-0,83	-0,09	0,10
Th	0,28	0,30	-0,12	0,35	0,50
ph	0,31	0,51	0,53	0,02	-0,21
t	-0,13	0,77	-0,23	0,02	-0,22
Areia	-0,03	-0,76	0,39	0,03	0,38
Argila	-0,14	0,76	-0,29	0,01	-0,12
Autovalores	12,07	6,76	2,15	1,87	1,64
Variância total	40,22	62,75	69,92	76,16	81,63

Foi realizada a análise de agrupamento com base na distribuição de ETRs, U, Th atributos químicos e físicos no solo, essa análise agrupa gradativamente pontos mais semelhantes até os menos semelhantes (Figura 18). Houve a formação de três grupos, o grupo 1 – pontos 35, 40, 42, 3; grupo 2 – 16, 34, 30, 25, 28, 17, 14, 43, 37, 15, 5; grupo 3 – ponto 38,

26, 18, 36, 6, 32, 11, 27, 12, 2, 24, 8, 9, 7, 1. Estes grupos não agruparam os solos conforme a rocha de origem. Ao se observar a formação de grupos limitando o teor de ETRs é possível verificar que no grupo 1 - 40,9 – 208,33 mg kg⁻¹, grupo 2 - 88,98 – 211,68 mg kg⁻¹, grupo 3 - 172,13 – 836,78 mg kg⁻¹. Os solos com maiores teores de ETRs foram agrupados no grupo 3 enquanto os menores no grupo 1, com a presença de solo desenvolvido do granito tipo I (ponto 38) e do arenito (ponto 40). Quanto aos grupos de rochas de origem no grupo 1- arenito, veio de quartzo, gnaíse e granito, no grupo 2 – granodiorito (ponto 5 e 17), anfíbolito e no grupo 3 – diorito, granodiorito, pegmatito, granito tipo I e granito (ponto 1). Os solos desenvolvidos de granito e gnaíse estão nos três grupos.

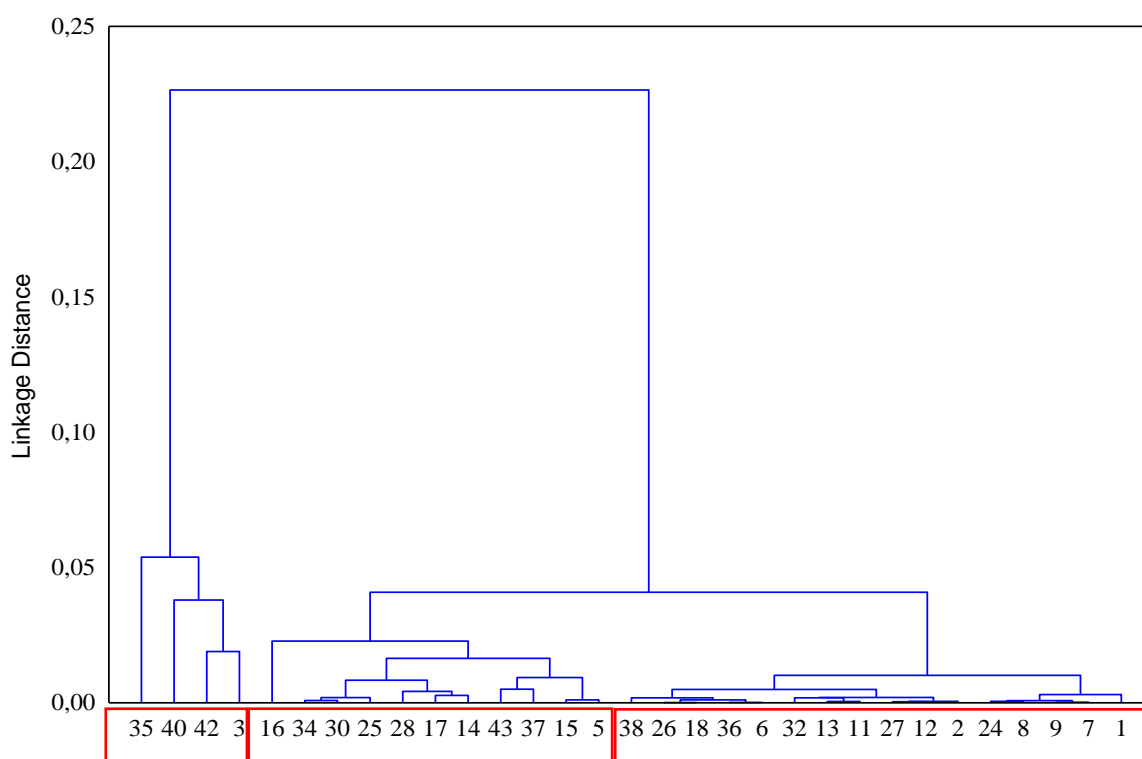


Figura 18 - Análise de agrupamento dos solos do Agreste Meridional de PE com base em suas características geoquímicas

4.7. Urânio e tório no solo

Os solos desenvolvidos a partir de sedimentos de anfíbolito e pegmatito não apresentaram U em sua composição química (Figura 19). Os teores de U variaram de 0,60 mg kg⁻¹ no solo do granodiorito a 5,2 mg kg⁻¹ no solo do arenito. Os teores no arenito foram maiores a média de U no solo 3 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2010). Enquanto que os solos apresentaram Th, variando de 5,83 mg kg⁻¹ no solo desenvolvido de diorito a 32,68 mg kg⁻¹ no

solo do gnaïsse. Os solos desenvolvidos de arenito, pegmatito, tonalito, granodiorito, gnaïsse e granito apresentaram teores superiores à média de Th no solo $9,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS, 2010). O teor de U no solo desenvolvido de arenito reflete as pequenas concentrações de U que ocorreu nesta bacia durante deposição de sedimentos intracratônicos marinhos e continentais na Formação Tacaratu situada na Bacia Jatobá (CPRM, 2001). Os quais possibilitaram um aumento em relação a rocha nestes solos devido, pois os teores de elementos no solo resultam do intemperismo e processos de formação do solo (POPIC et al., 2011).

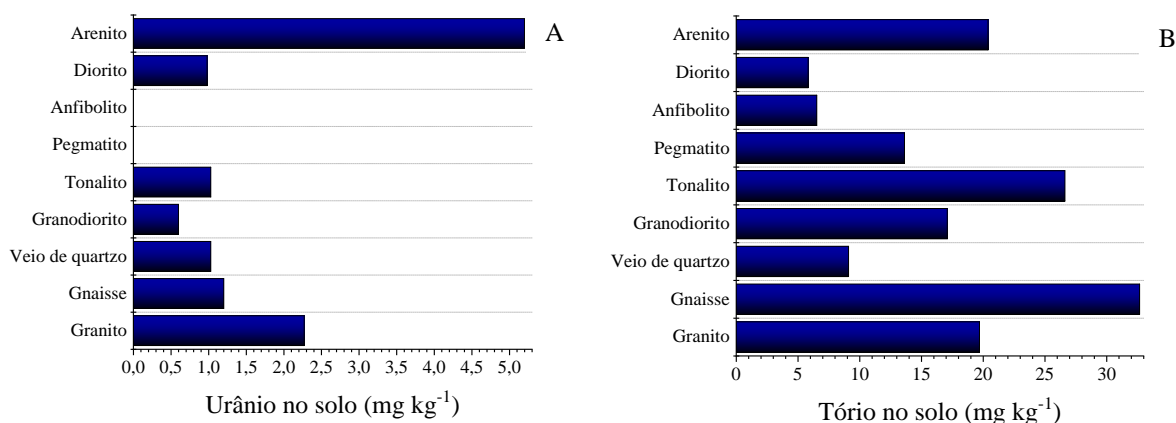


Figura 19 - Urânio e tório no solo em função da rocha no Agreste Meridional de PE

Dentro do grupo de solos desenvolvidos a partir rocha granítica (Figura 20), os solos desenvolvidos nos pontos 13 e 15 não apresentaram U, os teores variaram de $0,63 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo desenvolvido de granito milonítico / protomilonito (ponto 42) a $8,88 \text{ mg kg}^{-1}$ no granito (43). Os teores de Th foram observados nestes solos, variando de $4,30 \text{ mg kg}^{-1}$ granito milonítico / protomilonito (ponto 42) a 52 mg kg^{-1} no granito tipo I (ponto 1).

Os solos desenvolvidos a partir de rocha gnáïssica o gnaïsse (ponto 35) e ortognaïsse (ponto 36) não apresentaram U em sua composição, os teores variaram de $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ no paragnaïsse (ponto 34) a $3,70 \text{ mg kg}^{-1}$ no ortognaïsse (ponto 1). Os solos apresentaram Th em sua composição química variando de 8 mg kg^{-1} no ortognaïsse granodiorítico (ponto 14) até $89,9 \text{ mg kg}^{-1}$ no ortognaïsse (ponto 8). O solo desenvolvido de ortognaïsse (ponto 8) apresentou os maiores teores de U e $71,20 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th, devido a sua composição mineralógica com a presença de minerais de allanita e monazita que contém U e Th.

O solo desenvolvido a partir do granodiorito (ponto 17) não apresentou U, os outros apresentaram $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$ no granodiorito (ponto 5) e $1,15 \text{ mg kg}^{-1}$ granodiorito (ponto 6). Os três solos apresentaram Th $7,78 \text{ mg kg}^{-1}$ (granodiorito gnaïsse ponto 17), $17,10 \text{ mg kg}^{-1}$ (granodiorito ponto 5) e $26,40 \text{ mg kg}^{-1}$ (granodiorito ponto 6).

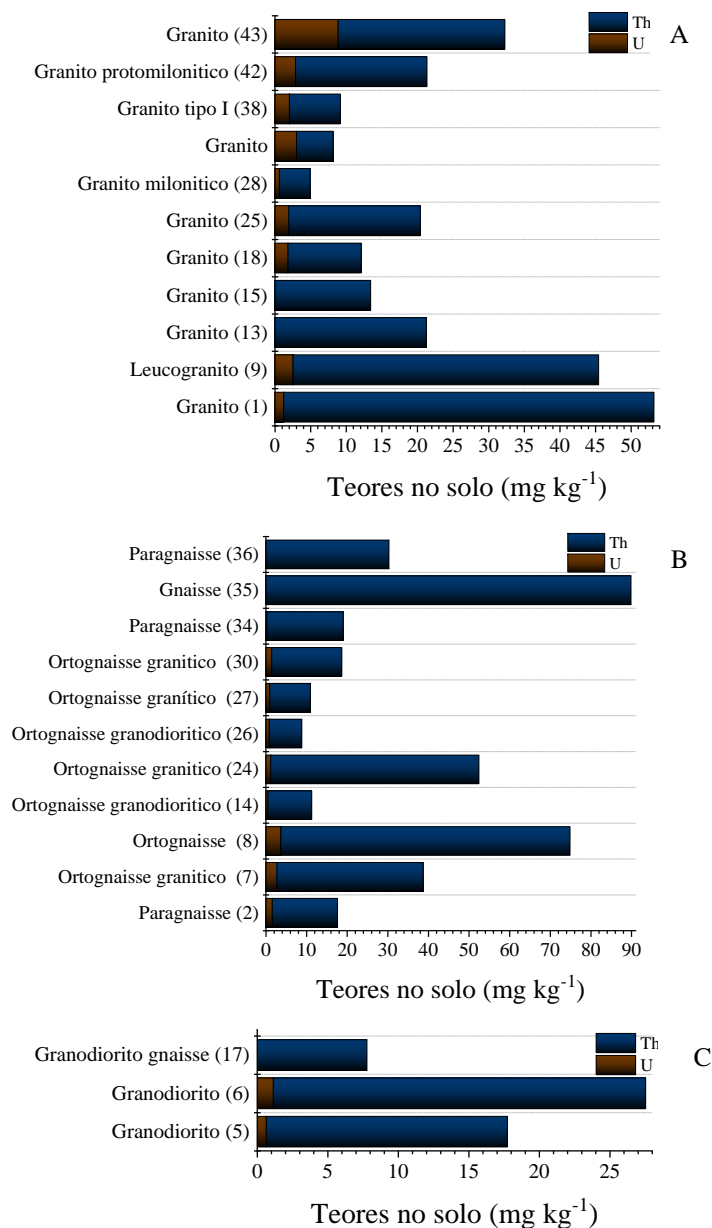


Figura 20 - Urânio e tório no solo por grupo de rocha no Agreste Meridional de PE. a) granito; b) gnaisse; c) granodiorito

4.5. Teores ambientalmente disponíveis no solo

Os teores de ETRs, U e Th ambientalmente disponíveis (Figura 21), a média de \sum ETRs foi de 156 mg kg⁻¹. Foram inferiores aos teores totais, uma vez que essa análise não digere os componentes do solo mais recalcitrantes menos intemperizáveis como os silicatos. Estes valores variam conforme o material de origem, localização, processos pedogenéticos, profundidade do solo. Os teores ambientalmente disponíveis no solo variaram na profundidade de 0,00-0,20 e 0,20-0,40 m, entre os materiais de origem e dentro dos materiais de origem como

granito, gnaisse e ganodiorito. Os pontos máximos 177 mg kg⁻¹ La, 302 mg kg⁻¹ Ce, 27 mg kg⁻¹ Pr, 100 mg kg⁻¹ Nd, 12,4 mg kg⁻¹ Sm foram observados no solo desenvolvido a partir do granito tipo I (ponto 38), enquanto que 6,9 mg kg⁻¹ Gd, 4,7 mg kg⁻¹ Dy e 1,2 mg kg⁻¹ Tb foram observados no granito (ponto 1). Os pontos máximos de Σ ETR foi encontrado no granito tipo I (ponto 38) (629 e 503 mg kg⁻¹). Os teores ambientalmente disponíveis para solos 100,9 mg kg⁻¹ e 91,8 mg kg⁻¹ para os estados do PE (SILVA et al., 2016) e RN (SILVA et al., 2018). Damascena et al. (2014) observou 90,9 mg kg⁻¹ de La, 185,4 mg kg⁻¹ de Ce, 81,3 mg kg⁻¹ de Nd, 11,5 mg kg⁻¹ de Sm, 1,4 mg kg⁻¹ de Eu, 0,8 mg kg⁻¹ de Tb, 1,7 mg kg⁻¹ de Yb e 0,2 mg kg⁻¹ de Lu em solos do município de Venturosa. Valores estes inferiores ao do Agreste Meridional, ressaltando a anomalia da área em estudo.

Os teores de U e Th variaram conforme a profundidade e a rocha de origem, o ponto máximo de 1,23 mg kg⁻¹ de U foi encontrado no gnaisse (ponto 44) vários solos apresentaram teores de U abaixo do limite de detecção, enquanto que para Th o ponto máximo foi 92,23 mg kg⁻¹ no granito tipo I (ponto 38) o teor médio de 0,41 mg kg⁻¹ de U e 18 mg kg⁻¹ Th. Os teores de U foram inferiores à média nos solos (3 mg kg⁻¹) enquanto que os de Th (9,2 mg kg⁻¹) (KABATA-PENDIAS, 2010) foram superiores.

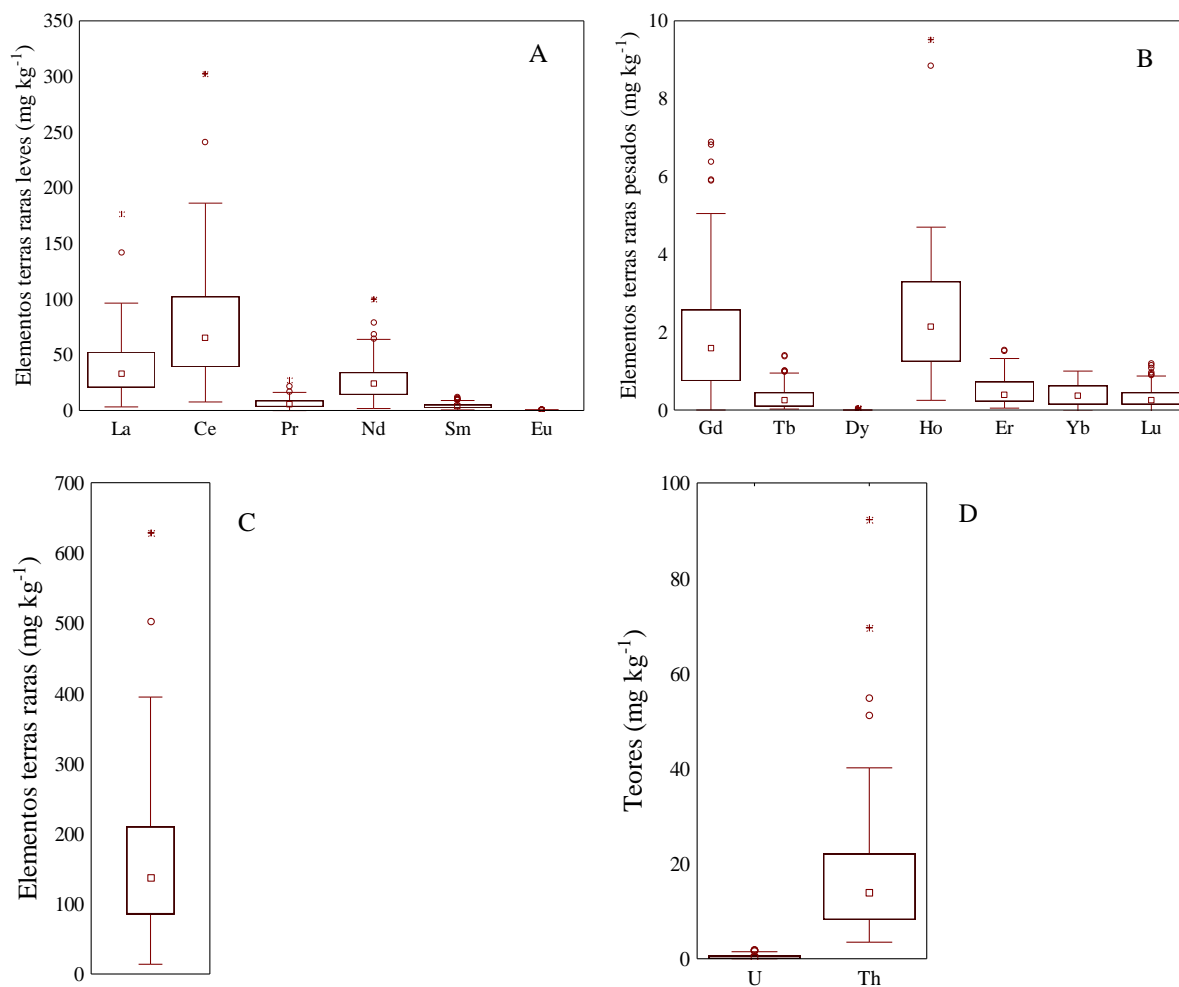


Figura 21 - Teores ambientalmente disponíveis de ETRLs (A), ETRPs (B), ETRs (C), U e Th (D). O quadrado ao centro representa a média, o retângulo a 25 a 75% dos dados, os círculos os outliers, os asteriscos os pontos máximos

4.6. Valores de referência de Elementos terras raras para o Agreste Meridional de PE

O estabelecimento de valores de referência de qualidade do solo é importante por discernir entre a contaminação natural e a contaminação antrópica. Os valores de background são importantes por servir de referência para os teores de elementos no solo que podem ser aumentados por ações antrópicas, necessitando de intervenção ambiental. Nesse caso se os valores de background não forem estabelecidos não há como identificar se houve acréscimo antropogênico deste elemento no solo (GALUSZKA; MIGASZEWSKI; 2011). O estado de PE assim como o de RN apresenta os valores de background pra ETRs (SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2018).

Para a região do Agreste meridional de PE a distribuição dos ETRs foi $Ce > La > Nd > Y > Pr > Sm > Dy > Gd > Sc > Er > Ho = Tb > Yb = Eu > Lu$ (Tabela 7). Semelhante a crosta

terrestre $Ce > Nd / La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tm > Lu$, e com elementos de menor número atômico mais abundante (LAVEUF; CORNU, 2009). Em que os ETRLs representaram 96,29% do total de ETRs ambientalmente disponível, uma vez que este grupo é mais abundante na crosta terrestre (LAVEUF; CORNU, 2009). Os maiores teores de ETRLs são devido as rochas félsicas, pois estes são compatíveis com estas rochas (ALFARO et al., 2017). Os ETRP foram superiores aos do estado de PE (SILVA et al. 2016) e RN (SILVA et al., 2018). Enquanto que foram inferiores aos teores em solos de Cuba (ALFARO et al., 2017), China (WEI et al., 1991), a Europa (SADEGHI et al., 2013) e a crosta terrestre (TYLER; OLSSON, 2002).

Tabela 7 - Valores de referência de Elementos terras raras para o Agreste Meridional de Pernambuco

ETRs	Agreste ^a	PE ^b	RN ^c	Cuba ^d	China ^e	Europa ^f	Crosta ^g
La	55,3	20,8	18,9	15,2	37,4	23,5	35,0
Ce	103,1	43,5	40,4	24,2	64,7	48,2	66,0
Pr	8,9	9,6	7,3	5,03	6,7	5,6	9,1
Nd	33,8	17,7	15,8	17,1	25,1	20,8	40,0
Sm	5,0	3,4	3,0	4,4	4,9	3,96	7,0
Eu	0,4	0,6	0,5	0,030	1,0	0,77	2,1
Gd	2,4	2,3	2,6	0,150	4,4	3,85	6,1
Yb	0,4	0,7	0,6	1,86	2,3	1,99	3,1
Lu	0,0	0,1	0,2	0,77	0,4	0,30	0,8
Dy	3,3	0,9	1,0	1,31	3,9	3,42	4,5
Er	0,7	0,6	0,7	2,36	2,4	1,98	3,5
Ho	0,6	0,2	0,3	0,55	0,8	0,68	1,3
Tb	0,6	0,5	0,5	1,21	0,6	0,60	1,2
∑ ETRL	206,5	95,6	85,9	65,9	139,8	111,7	159,2
∑ ETRP	8,0	5,3	5,9	8,4	14,8	13,6	20,5
∑ ETR	214,5	100,9	91,8	74,3	154,6	125,3	179,7
∑ ETRL/∑ ETRP	26,0	18,0	14,5	8,0	9,4	8,2	7,8

^aeste estudo, ^bSilva et al., (2016), ^cSilva et al., (2018), ^dAlfaro et al., (2017), ^eWei et al., (1991), ^fSadeghi et al., (2013), ^gTyler; Olsson, (2002)

Com base no percentil 75 os VRQs apresentaram a seguinte ordem $Ce (103,1 \text{ mg kg}^{-1}) > La (55,3 \text{ mg kg}^{-1}) > Nd (33,8 \text{ mg kg}^{-1}) > Pr (8,9 \text{ mg kg}^{-1}) > Sm (5,0 \text{ mg kg}^{-1}) > Dy (3,3 \text{ mg kg}^{-1}) > Gd (2,4 \text{ mg kg}^{-1}) > Er (0,7 \text{ mg kg}^{-1}) > Ho = Tb (0,6 \text{ mg kg}^{-1}) > Yb = Eu (0,4 \text{ mg kg}^{-1}) > Lu (0,0 \text{ mg kg}^{-1})$. Para os ETRLs a distribuição foi semelhante a encontrada por Silva et al., (2016). Para os ETRPs a distribuição de Silva et al. (2016) foi $Gd > Dy > Yb > Yb > Er > Tb > Ho > Lu$, diferente da obtida para esta região. O Ce foi superior ao teor de bário 84 mg

kg⁻¹ enquanto que o teor de La foi superior aos de zinco e cromo 35 mg kg⁻¹ no estado de Pernambuco (CPRH, 2011). O Ce apresentou os maiores teores devido ao seu estado de oxidação (4+) que favorece seu acúmulo no solo (JANOTS et al., 2015). Os VRQs de La, Ce, Pr, Nd, Sm foram superiores aos dos estados do Pernambuco e Rio Grande do Norte, constituindo o Agreste Meridional uma área de anomalia regional de ETRs.

O teor de ETRs no Agreste Meridional (214,5 mg kg⁻¹) foi superior aos estados de PE (SILVA et al., 2016) e RN (SILVA et al., 2018), a Cuba (ALFARO et al., 2017), a China (WEI et al., 1991), a Europa (SADEGHI et al., 2013) e a Crosta continental (TYLER; OLSSON, (2002). Os maiores teores encontrados no Agreste são provenientes de rochas félsicas de maior ocorrência na área.

5. CONCLUSÕES

- ✓ As rochas do mesmo grupo apresentaram diferentes composições químicas e mineralógicas e, conseqüentemente os solos formados por estas apresentaram diferentes teores de ETRs, U e Th.
- ✓ A distribuição de ETRs no solo seguiu a ordem gnaisse > tonalito > granito > granodiorito > pegmatito > diorito > anfibolito > veio de quartzo > arenito.
- ✓ O Agreste meridional representa uma área de teores anômalos de ETRs cujos VRQs de Ce e La são superiores aos VRQs dos estados do Pernambuco e do Rio Grande do Norte, além de outras partes do mundo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, A.C.D.A., MORAIS, D.M.F.D., LIMA, M.A.B.D., OLIVEIRA, R. G. D.; AMARAL, **Geologia e recursos minerais da Folha Buíque SC. 24-XB-IV: estado de Pernambuco** C.D.A., 2018.

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.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, Amsterdam, v.162, p.317-324, 2018.

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**, Budapest, v.247, n.3, p.479-486, 2001.

ANJOS, R. M.; VEIGA, R.; SOARES, T.; SANTOS, A. M. A.; AGUIAR, J. G.; FRASCÁ, M. H. B. O.; BRAGE, J. A. P.; UZ EDA, D.; MANGIA, L.; FACURE, A.; MOSQUERA, N.; CARVALHO, C.; GOMES, P. R. S. Natural radionuclide distribution in Brazilian commercial granites. **Radiation measurements**, Londres, v. 39, n.3, p.245-253, 2005.

APAC, Agência Pernambucana de Águas e Clima. **Boletim do Clima: Síntese Climática**. Recife, APAC, v.2, n.6, novembro 2014.

AUBERT; D; STILLE, P; PROBST, A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.65, n.3, p. 387–406, 2001

BERGER, S.; COCHRANE, D.; SIMONS, K.; SAVOV, I.P.; RYAN, J.G.; PETERSON, V.L. Insights from rare earth elements into the genesis of the Buck Creek Complex and other Blue Ridge ultramafic bodies. **Southeastern Geology**, Durham, v.40, n.3, p.201. 2001.

BINGEN, B.; DEMAIFFE, D.; HERTOGEN, J. Redistribution of rare earth elements, thorium, and uranium over accessory minerals in the course of amphibolite to granulite facies metamorphism: the role of apatite and monazite in orthogneisses from southwestern Norway. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.60, n.8, p.1341-1354, 1996.

BONNOT-COURTOIS, C.; FLICOTEAUX, R. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. **Chemical Geology**, Amsterdam v.75, n.4 , p.311-328, 1989.

CARVALHO, R.R.; NEUMANN, V.H.; FAMBRINI, G.L.; VIEIRA, M.M.; ROCHA, D.E.A. Origem e Proveniência das Sequência Siliciclástica Inferior da Bacia do Jatobá. **Estudos Geológicos**, Recife, v.20, n.2, p.113, 2010.

CAVALCANTE, G. J. R. D. L. **Metais pesados, urânio e tório em rochas, solos e plantas do Agreste Meridional de Pernambuco**.2018. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018.

ČERNÝ, P. Rare-element granitic pegmatites. Part i: anatomy and internal evolution of pegmatitic deposits. **Geoscience Canada**, Newfoundland, v.18, n.2, 1991.

CHABIRON, A.; CUNNEY, M.; POTY, B. Possible uranium sources for the largest uranium district associated with volcanism: the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia). **Mineralium Deposita**, Heidelberg, v. 38, n. 2, p. 127-140, 2003.

CHEN, L. M.; ZHANG, G. L.; JIN, Z D. Rare earth elements of a 1000 – year paddy soil chronosequence: Implications for sediment provenances, parent material uniformity and pedological changes. **Geoderma**, Amsterdam, n.230–231, p.274–279, 2014.

CLARK, A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P (Ed.) **Rare Earth Element Geochemistry**, 2ed., Amsterdam: Elsevier, 1984, cap.2, p33-61.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. CONJUNTURA DE PRODUTOSAGROPECUÁRIOS. Recife-PE, Dezembro/2015.

COSTA A.C; PEDROSA I.L.; MENDES V.A. **Projeto Agreste de Pernambuco**,1976.

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, n.1, 2017.

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**, Budapest, v.304, n.3, p.1053-1058, 2015.

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**, Oxford, v.67, p.153-167, 2016.

DOŁĘGOWSKA, S.; MIGASZEWSKI, Z. M. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss–soil system from south-central Poland. **Environmental pollution**, England, v.178, p.33-40, 2013.

DU, X.; GRAEDEL, T. Global in-use stocks of the rare earth elements: a first estimate. **Environmental Science & Technology**, Washington v. 45, n. 9, p. 4096-4101, 2011.

GALUSZKA, A.; MIGASZEWSKI, Z. Geochemical background-an environmental perspective. **Mineralogia**, São Paulo, v.42, n.1, p.7-17, 2011.

GERASIMOVSKY V. I. Geochemistry of rare earth elements. **International Geology Review**, Philadelphia, v. 1, p. 72-79, 1959.

GNANDI, K.; TOBSCALL, H. J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoe–Kpogame, Togo. **Journal of African Earth Sciences**, Oxford, v.3, p.1–10, 2003.

GUO, H.; XIAO, Y.; XU, L.; SUN, H.; HUANG, J.; HOU, Z. Origin of allanite in gneiss and granite in the Dabie orogenic belt, Central East China. **Journal of Asian Earth Sciences**, Oxford, v.135, p.243-256, 2017.

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**, Amsterdam, n.636, p.299-313, 2018.

HEIER, K.S.; THORESEN, K. Geochemistry of high grade metamorphic rocks, Lofoten-Vesterålen North Norway. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.35, n.1, p.89-99, 1971.

HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry**. Elsevier, Amsterdam, p.510, 1984.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils, **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Nova York, v.37, n.9-10, p.1381-1420, 2006.

HUANG, H.; LIN, C.; YU, R.; YAN, Y.; HU, G.; WANG, Q. Spatial distribution and source appointment of rare earth elements in paddy soils of Jiulong River Basin, Southeast China. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v.200, p.213-220, 2018.

IBRAHIM, M. E., HUSSEIN, A. H., OSMAN, A. M., & IBRAHIM, I. H. (2000). Uranium geochemistry in peraluminous leucogranites of Wadi El-Shallal area, Sinai, Egypt. **Earth Sciences**, Nova York, v.1, n.12, 2000.

JAIRETH, S.; HOATSON, D. M.; MIEZITIS, Y. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v.62, p.72-128, 2014.

JANOTS, E.; BERNIER, F.; BRUNET, F.; MUÑOZ, M.; TRCERA, N.; BERGER, A.; LANSON, M. Ce(III) and Ce(IV) (re)distribution and fractionation in a laterite profile from Madagascar: Insights from in situ XANES spectroscopy at the Ce LIII-edge. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Amsterdam, v.153, p.134-148, 2015.

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

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4.ed. Boca Raton, CRC press, p.534, 2010.

KANAZAWA, Y.; KAMITAMI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v.408-412, p.1339-1343, 2006.

KHATER, A. E. M.; GALMED, M. A.; NASR, M. M.; EL-TAHER, A. Uranium and rare earth elements in Hazm El-Jalamid phosphate, Saudi Arabia: concentrations and geochemical patterns comparison. **Environmental Earth Sciences**, New York, v. 75, n. 18, p. 1261, 2016.

KURSUN, I.; TERZI, M.; OZDEMIR, O. Determination of surface chemistry and flotation properties of rare earth mineral allanite. **Minerals Engineering**, Oxford, v.132, p.113-120, 2019.

LARA, M. C.; BUSS, H. L.; PETT-RIDGE, J. C. The effects of lithology on trace element and REE behavior during tropical weathering. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.500, p.88-102, 2018.

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

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

LOTTERMOSER, B.G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v.7, n.1, p.25-41, 1992.

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.

MAO, H.; LIU, C.; ZHAO, Z.; YANG, J. Distribution of rare earth elements of granitic regolith under the influence of climate. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v.36, n.3, p.440-445, 2017.

MDA. Caderno Territorial 002 – **Agreste Meridional de Pernambuco**. 2015 – disponível em:

<http://sit.mda.gov.br/download/caderno/caderno_territorial_002_Agrete%20Meridional%20-%20PE.pdf> – consultado em 30 de dezembro de 2018.

MICHARD, A.; BEAUCAIRE, C.; GIL MICHARD, G. Uranium and rare earth elements in CO*-rich Waters from Vals-les-Bains (France). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v.5, n.4, p. 901-909, 1987.

MIHAJLOVIC, J.; GIANI, J.; STÄRK, H. J.; RINKLEBE, J. Concentrations and geochemical fractions of rare earth elements in two different marsh soil profiles at the North Sea, Germany. **Journal Soils Sediments**, Landsberg, n.14, p.1417–1433, 2014a.

MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils-A review. **Chemosphere**, Oxford, v.205, p.514-523, 2018.

MIHAJLOVIC, J.; STÄRKB, J. H.; RINKLEBE, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. **Geoderma**, Amsterdam, v.228–229, p.160–172, 2014b.

MURPHY, C.P. **Thin section preparation of soils and sediments**. Berkhamsterd: Academic Publis. 1986. 145p.

NEARY, C. R.; HIGHLEY, D. E. The economic importance of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry**. Elsevier, Amsterdam, p.510, 1984.

NIE, Y.; LIU, X.; EMSLIE, S. D. Distribution and sources of rare earth elements in ornithogenic sediments from the Ross Sea region, Antarctica. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 114, p. 247-260, 2014.

NYAKAIRU, G. W. A.; KOEBERL, C. Mineralogical and chemical composition and distribution of rareearth elements in clay-rich sediments from central Uganda. **Geochemical Journal**, Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo, v.35, p.13-28, 2001.

PASQUALE, V.; VERDOYA, M.; CHIOZZI, P. Radioactive heat generation and its thermal effects in the Alps–Apennines boundary zone. **Tectonophysics**, Amsterdam, v.331, n.3, p.269-283, 2001.

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**, Irvine, v.4, n.10, p. 69, 2013.

POPIC, J. M.; SALBU, B.; STRAND, T.; SKIPPERUD, L. Assessment of radionuclide and metal contamination in a thorium rich area in Norway. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.13, n.6, p.1730-1738, 2011.

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

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

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

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

SILVA, A. O.; MOURA, G. B. A.; SILVA, E. F. F.; LOPES, P. M. O.; SILVA, A. P. N. Análise espaço-temporal da evapotranspiração de referência sob diferentes regimes de precipitações em Pernambuco. **Revista Caatinga**, Mossoró, v.24, n.2, p.135-142, 2011.

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**, Viçosa, v.42, p.1-17, 2018.

SILVA, Y.J.A.B.D., NASCIMENTO, C.W.A.D., SILVA, Y.J.A.B.D., BIONDI, C.M. AND SILVA, C.M.C.A.C. Rare earth element concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.40, p.1-13, 2016.

ŠMUC, N. R.; DOLENEC, T.; SERAFIMOVSKI, T.; DOLENEC, M.; VRHOVNIK, P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v.183, p.1-11, 2012.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The continental crust: its composition and evolution**. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell, Oxford, 1985.

TORRES, F. S. M.; PFALTZGRAFF, P. A. S. **Geodiversidade do estado de Pernambuco**. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade. Recife: CPRM, 2014, 282p.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and Soil**, The Hague, n.267, p.191–206, 2004.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 3051A. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Revision 1 Feb 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>, (acessado em: março de 2015).

VÁZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDIAL, J. ARPOLD, A.; ZAPATA-RIOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSCH, J.; SCHAAP, M.; PELLETIER, J. D.; BROOKS, P. D.; AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. **Chemical Geology**, Amsterdam, v.391, p.19–32, 2015.

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. **Journal of Environmental Sciences**, Mansoura, v. 12, p. 12-20, 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**, Amsterdam, v.175, p.120-129, 2017.

APÊNDICE

APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

(Continua)

Ponto	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T	V	m	P	C.O	Areia	Silte	Argila
	H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----							-----%-----			mg dm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----				
0,00-0,20																	
1	7,2	1,95	0,60	0,03	0,02	0,00	0,74	2,60	2,60	3,34	77,77	0,00	10,63	22,40	797	129	74
2	6,1	0,45	0,70	0,02	0,02	0,00	1,57	1,19	1,19	2,76	43,16	0,00	3,70	23,88	852	55	92
3	5,2	1,10	0,90	0,02	0,00	0,18	4,62	2,03	2,20	6,65	30,50	2,63	4,49	31,45	716	111	173
4	6,8	2,45	1,50	0,06	0,02	0,10	1,24	4,03	4,13	5,27	76,52	1,90	32,07	22,59	618	160	222
5	7,6	6,30	1,10	0,04	0,04	0,00	0,50	7,48	7,48	7,98	93,80	0,00	20,41	22,98	716	202	82
6	6,9	1,25	0,80	0,02	0,01	0,00	0,50	2,08	2,08	2,58	80,81	0,00	30,27	21,41	777	139	84
7	6	2,30	0,40	0,02	0,01	0,00	1,65	2,72	2,72	4,37	62,28	0,00	2,27	26,07	790	180	31
8	6,6	0,95	0,75	0,06	0,06	0,00	0,83	1,83	1,83	2,65	68,91	0,00	13,76	19,66	735	134	131
9	6,6	1,15	0,25	0,04	0,05	0,00	0,99	1,49	1,49	2,48	60,12	0,00	18,80	18,81	856	63	81
10	8	0,70	0,40	0,04	0,08	0,00	0,33	1,22	1,22	1,55	78,72	0,00	2,33	17,48	812	108	81
11	6,4	0,95	0,05	0,02	0,01	0,00	1,65	1,03	1,03	2,68	38,38	0,00	2,18	21,61	854	66	81
12	8,5	3,45	1,35	0,11	0,09	0,00	0,00	5,00	5,00	5,00	100,00	0,00	11,45	22,18	705	163	132
13	7,1	2,65	0,45	0,06	0,05	0,00	1,24	3,21	3,21	4,45	72,20	0,00	12,70	22,87	756	210	34
14	5,7	1,80	0,40	0,09	0,07	0,00	2,15	2,37	2,37	4,51	52,45	0,00	7,38	20,91	771	194	35
15	7,7	4,80	0,35	0,01	0,01	0,00	0,58	5,17	5,17	5,75	89,95	0,00	11,93	21,34	646	206	148
16	8	7,55	1,55	0,01	0,01	0,00	0,58	9,12	9,12	9,69	94,04	0,00	24,59	25,20	471	214	315
17	7,1	3,15	0,50	0,01	0,01	0,00	1,32	3,67	3,67	4,99	73,54	0,00	5,30	24,62	703	180	118
18	6,3	1,20	1,30	0,01	0,02	0,05	0,17	2,54	2,59	2,70	93,90	1,85	7,91	19,38	781	134	85
19	7,4	1,60	1,80	0,02	0,03	0,05	1,07	3,44	3,49	4,51	76,24	1,11	4,16	17,39	732	154	114
20	5,2	0,50	0,90	0,00	0,00	1,13	5,45	1,41	2,53	6,85	20,52	16,42	0,59	17,93	586	164	250
21	4,3	0,30	0,80	0,00	0,00	1,30	8,50	1,10	2,40	9,60	11,49	13,54	5,30	23,77	627	72	301
22	5,7	1,20	0,50	0,00	0,00	0,05	0,91	1,70	1,75	2,61	65,22	1,92	1,83	16,30	921	31	48
23	4,9	0,10	0,55	0,00	0,00	0,38	5,28	0,65	1,03	5,93	11,01	6,32	3,75	23,61	807	72	122
24	5,3	0,20	1,15	0,02	0,00	0,05	0,99	1,37	1,42	2,36	58,04	2,12	1,83	13,63	865	111	24

APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

(Continua)

Ponto	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T	V	m	P	C.O	Areia	Silte	Argila
	H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----							-----%-----		mg cm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----					
25	5,7	0,60	0,60	0,02	0,00	0,10	2,23	1,23	1,33	3,46	35,54	2,89	3,15	19,38	328	650	23
26	5,9	0,35	0,80	0,02	0,00	0,13	1,32	1,18	1,30	2,50	47,16	5,00	2,24	24,38	713	215	72
27	6	0,40	1,40	0,03	0,03	0,08	1,57	1,86	1,94	3,43	54,27	2,19	1,87	24,32	811	186	4
28	6,1	1,10	0,85	0,01	0,00	0,00	1,32	1,97	1,97	3,29	59,84	0,00	1,51	24,32	822	173	5
29	6,6	1,05	1,30	0,02	0,00	0,00	0,16	2,37	2,37	2,54	93,50	0,00	12,93	21,78	895	98	7
30	5,6	0,70	0,75	0,01	0,00	0,05	2,48	1,47	1,52	3,94	37,25	1,27	4,72	21,76	771	173	56
31	6,4	2,30	1,50	0,05	0,10	0,00	0,99	3,95	3,95	4,94	79,94	0,00	5,25	23,98	677	291	33
32	5,7	0,50	0,95	0,01	0,01	0,05	2,23	1,47	1,52	3,70	39,75	1,35	2,72	22,57	781	185	34
33	7,6	4,10	1,15	0,08	0,05	0,00	0,00	5,37	5,37	5,37	100,00	0,00	7,75	20,11	736	225	39
34	6,4	1,95	1,50	0,06	0,03	0,00	1,82	3,54	3,54	5,36	66,14	0,00	8,10	24,70	717	239	45
35	7	9,95	3,95	0,01	0,02	0,00	0,99	13,92	13,92	14,91	93,36	0,00	4,41	21,23	572	278	150
36	7,7	4,40	1,60	0,03	0,01	0,00	0,16	6,04	6,04	6,20	97,34	0,00	5,25	23,82	693	256	51
37	5,5	1,25	1,75	0,06	0,00	0,05	2,48	3,06	3,11	5,53	55,27	0,90	30,05	21,94	687	259	54
38	6,8	1,10	1,25	0,06	0,00	0,00	0,17	2,41	2,41	2,58	93,59	0,00	4,67	19,77	706	294	0
39	6,8	2,35	0,90	0,02	0,00	0,00	2,81	3,27	3,27	6,07	53,80	0,00	4,72	24,75	751	204	45
40	6,6	4,30	0,70	0,01	0,00	0,00	1,55	5,01	5,01	6,56	76,37	0,00	2,89	27,91	805	97	98
41	5,2	0,50	0,20	0,00	0,01	0,40	2,97	0,71	1,11	3,68	19,39	10,86	2,36	20,95	820	82	98
42	5,4	0,50	0,30	0,01	0,00	0,05	2,06	0,81	0,86	2,88	28,29	1,74	5,74	20,39	854	114	32
43	5	5,05	3,20	0,02	0,01	0,10	5,28	8,27	8,37	13,55	61,05	0,74	5,03	29,27	530	338	132
44	5,8	3,30	1,40	0,02	0,01	0,10	4,95	4,73	4,83	9,68	48,87	1,03	6,68	32,11	587	281	132
45	5,5	2,80	0,75	0,01	0,01	0,10	4,54	3,57	3,67	8,11	44,02	1,23	3,87	26,86	600	318	82
0,20-0,40m																	
1	6,7	1,45	0,85	0,02	0,03	0,00	0,66	2,36	2,36	3,02	78,12	0,00	13,62	23,11	793,00	184,00	23,00
2	5,7	0,75	0,95	0,02	0,02	0,10	2,15	1,75	1,85	3,89	44,90	2,57	1,42	21,95	822,00	8,00	170,00

APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

(Continua)

Ponto	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	T	T	V	m	P	C.O	Areia	Silte	Argila
	H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----							-----%-----		mg cm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----					
3	5,4	0,90	0,80	0,06	0,03	0,23	6,02	1,78	2,01	7,80	22,83	2,88	8,28	29,30	680,00	107,00	213,00
4	7	2,75	0,70	0,03	0,04	0,00	1,32	3,53	3,53	4,85	72,76	0,00	17,75	22,59	590,00	164,00	246,00
5	7,7	6,80	1,00	0,02	0,01	0,00	0,33	7,83	7,83	8,16	95,96	0,00	31,17	23,22	706,00	212,00	82,00
6	7	1,35	0,65	0,01	0,01	0,00	0,16	2,03	2,03	2,19	92,47	0,00	0,80	20,72	767,00	152,00	82,00
7	6	0,50	0,80	0,01	0,01	0,00	1,49	1,32	1,32	2,81	47,07	0,00	7,26	23,71	784,00	136,00	81,00
8	6,4	1,30	1,20	0,04	0,10	0,00	0,99	2,64	2,64	3,63	72,73	0,00	8,24	18,60	663,00	157,00	181,00
9	7	0,95	0,15	0,03	0,04	0,00	0,66	1,17	1,17	1,83	64,02	0,00	4,25	19,17	842,00	77,00	81,00
10	8,5	0,50	0,35	0,03	0,22	0,00	0,00	1,10	1,10	1,10	100,00	0,00	0,96	17,00	805,00	161,00	34,00
11	6,3	0,85	0,20	0,02	0,01	0,00	1,16	1,08	1,08	2,23	48,24	0,00	1,90	23,36	842,00	130,00	29,00
12	8,3	3,25	1,55	0,11	0,06	0,00	0,00	4,97	4,97	4,97	100,00	0,00	7,38	20,28	679,00	187,00	134,00
13	7,1	2,90	0,40	0,06	0,06	0,00	0,66	3,42	3,42	4,08	83,84	0,00	9,57	22,42	737,00	204,00	59,00
14	5,3	1,85	0,25	0,02	0,02	0,00	2,23	2,13	2,13	4,36	48,90	0,00	9,30	20,73	747,00	219,00	34,00
15	7,4	4,95	0,35	0,01	0,02	0,00	0,66	5,33	5,33	5,99	88,99	0,00	21,06	21,76	651,00	187,00	163,00
16	7,5	7,75	1,60	0,00	0,01	0,00	0,50	9,36	9,36	9,86	94,98	0,00	11,97	24,62	448,00	236,00	316,00
17	6,9	3,70	0,50	0,20	0,09	0,00	1,16	4,49	4,49	5,64	79,53	0,00	3,11	23,87	692,00	190,00	118,00
18	6,6	1,15	0,75	0,02	0,04	0,05	0,99	1,97	2,02	2,96	66,51	1,69	4,71	17,35	778,00	140,00	82,00
19	7,6	2,20	3,70	0,02	0,04	0,05	0,99	5,96	6,01	6,95	85,75	0,72	1,69	13,94	674,00	176,00	150,00
20	4,9	0,40	1,10	0,00	0,00	1,35	5,78	1,51	2,86	7,28	20,70	18,54	0,23	11,44	623,00	127,00	251,00
21	4,2	0,90	0,30	0,00	0,00	1,48	8,33	1,20	2,68	9,53	12,61	15,47	2,29	19,72	585,00	65,00	350,00
22	5,2	0,50	0,50	0,00	0,00	0,15	1,24	1,00	1,15	2,24	44,76	6,70	1,33	12,18	916,00	34,00	50,00
23	4,6	0,00	0,45	0,00	0,00	0,60	6,52	0,45	1,05	6,97	6,49	8,61	3,29	19,14	787,00	61,00	152,00
24	5,3	0,20	0,70	0,02	0,00	0,08	0,99	0,93	1,00	1,92	48,35	3,91	1,23	12,42	841,00	135,00	24,00
25	5,7	0,30	0,60	0,01	0,00	0,10	1,49	0,92	1,02	2,40	38,19	4,16	1,69	18,84	841,00	138,00	22,00
26	6,0	0,40	1,00	0,01	0,01	0,00	1,65	1,42	1,42	3,07	46,27	0,00	1,65	21,71	707,00	257,00	36,00
27	6,1	0,40	0,90	0,04	0,05	0,00	1,32	1,40	1,40	2,72	51,41	0,00	1,65	21,98	785,00	211,00	4,00
28	5,9	0,60	0,90	0,01	0,01	0,00	0,91	1,52	1,52	2,43	62,59	0,00	1,42	21,92	835,00	159,00	6,00

APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

(Continua)

Ponto	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	t	T	V	m	P	C.O	Areia	Silte	Argila
	H ₂ O	-----cmolc dm ⁻³ -----							-----%-----		mg cm ⁻³	-----g kg ⁻¹ -----					
29	5,2	0,25	0,65	0,02	0,00	0,20	1,82	0,92	1,12	2,73	33,63	7,31	6,23	19,84	882,00	113,00	5,00
30	4,9	0,50	0,45	0,01	0,02	0,33	3,14	0,98	1,31	4,12	23,89	7,89	2,54	21,55	747,00	168,00	86,00
31	6,7	1,40	1,50	0,03	0,13	0,00	0,99	3,06	3,06	4,05	75,58	0,00	2,58	20,71	646,00	322,00	33,00
32	6	0,65	0,80	0,01	0,02	0,05	1,32	1,47	1,52	2,79	52,74	1,79	2,18	19,45	761,00	201,00	37,00
33	8,3	3,40	1,80	0,07	0,06	0,00	0,00	5,33	5,33	5,33	100,00	0,00	5,30	19,03	714,00	249,00	37,00
34	6,2	1,95	1,35	0,04	0,04	0,00	1,32	3,38	3,38	4,70	71,93	0,00	6,23	20,39	763,00	237,00	0,00
35	7	9,70	3,70	0,01	0,02	0,00	0,91	13,43	13,43	14,34	93,67	0,00	4,81	20,42	605,00	248,00	147,00
36	7,7	3,95	1,80	0,02	0,01	0,00	0,16	5,78	5,78	5,95	97,23	0,00	3,16	21,26	698,00	249,00	54,00
37	5,5	1,40	1,55	0,08	0,01	0,05	2,48	3,04	3,09	5,51	55,11	0,91	22,26	20,92	691,00	257,00	52,00
38	7,3	1,75	1,50	0,08	0,01	0,00	0,17	3,34	3,34	3,50	95,29	0,00	4,63	18,81	654,00	301,00	46,00
39	6,2	2,50	0,90	0,01	0,00	0,00	0,99	3,42	3,42	4,41	77,53	0,00	3,74	25,68	766,00	189,00	45,00
40	5,2	2,00	2,00	0,01	0,00	0,05	2,97	4,01	4,06	6,98	57,45	0,72	2,05	21,88	829,00	124,00	46,00
41	4,5	0,60	0,50	0,01	0,01	0,80	5,94	1,11	1,91	7,05	15,77	11,34	4,32	27,51	692,00	169,00	139,00
42	5,1	0,10	0,30	0,01	0,00	0,45	2,56	0,41	0,86	2,97	13,93	15,14	3,65	20,52	820,00	148,00	32,00
43	4,9	5,25	4,00	0,02	0,00	0,00	5,28	9,27	9,27	14,55	63,71	0,00	3,03	29,39	478,00	340,00	182,00
44	6,4	3,25	1,10	0,02	0,02	0,10	2,97	4,38	4,48	7,35	59,62	1,36	3,25	23,82	560,00	258,00	182,00
45	5,6	2,95	1,25	0,01	0,01	0,05	4,62	4,22	4,27	8,84	47,73	0,57	3,21	24,23	587,00	323,00	90,00
0,00-0,20																	
Média	6,33	2,15	1,02	0,03	0,02	0,10	1,89	3,22	3,31	5,10	62,54	1,71	8,12	22,53	728	182	90
Mediana	6,35	1,25	0,85	0,02	0,01	0,00	1,32	2,41	2,53	4,51	62,28	0,00	5,03	22,40	736	173	81
Mínimo	4,30	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,86	1,55	11,01	0,00	0,59	13,63	328	31	0
Máximo	8,50	9,95	3,95	0,11	0,10	1,30	8,50	13,92	13,92	14,91	100	16,42	32,07	32,11	921	650	315
Desvio Padrão	0,96	2,09	0,72	0,03	0,03	0,26	1,81	2,58	2,53	2,88	25,05	3,54	8,04	3,63	116	104	73

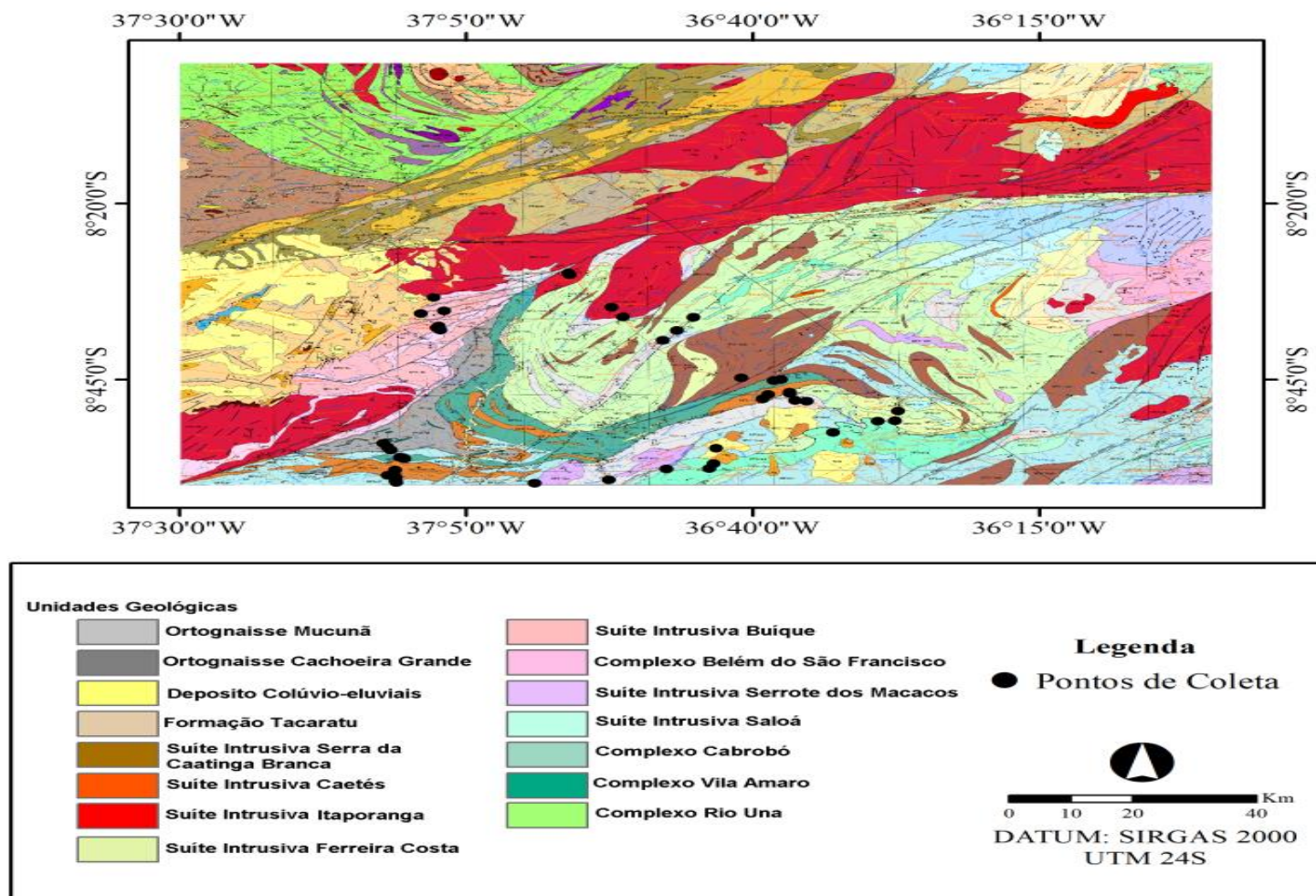
APÊNDICE A - Caracterização química e física do solo do Agreste Meridional de Pernambuco

	0,20 - 0,40 m															(Conclusão)	
Média	6,22	2,03	1,07	0,03	0,03	0,14	1,95	3,16	3,30	5,11	61,19	2,50	5,83	20,94	722	180	97
Mediana	6,15	1,35	0,85	0,02	0,01	0,00	1,24	2,13	2,64	4,36	62,59	0,00	3,29	20,92	737	176	81
Mínimo	4,15	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,86	1,10	6,49	0,00	0,23	11,44	448	8	0
Máximo	8,45	9,70	4,00	0,20	0,22	1,48	8,33	13,43	13,43	14,55	100	18,54	31,17	29,39	916	340	350
Desvio Padrão	1,08	2,12	0,87	0,03	0,04	0,32	2,00	2,71	2,63	3,01	26,99	4,65	6,39	3,78	103	74	85

Fonte: CAVALCANTE (2018), dados não divulgados

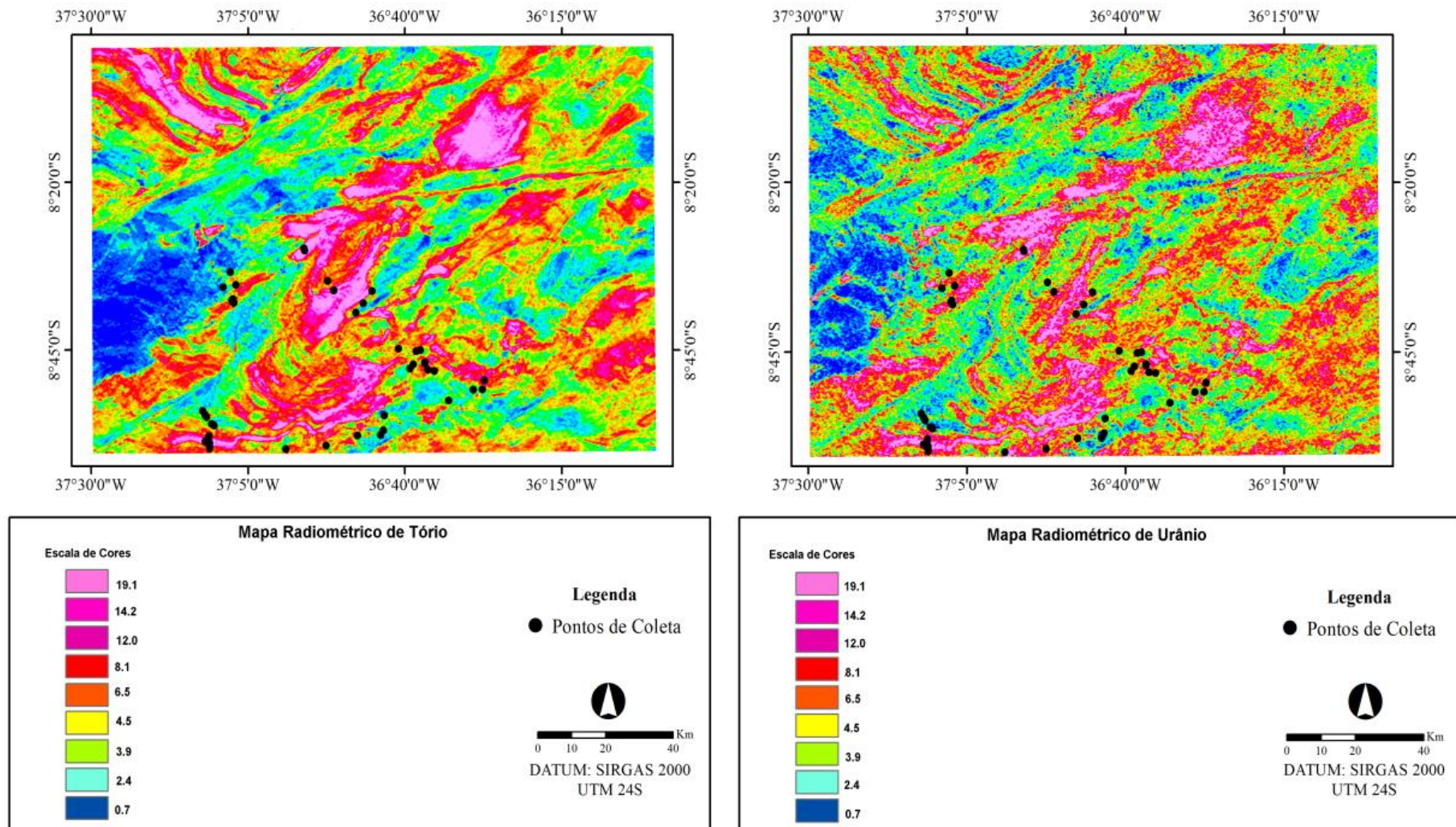
pH em água (1:2,5); após extração com Mehlich-1 K^+ e Na^+ trocáveis foram dosados por fotometria. Com o extrato obtido da extração com solução de cloreto de potássio (KCl) 1 mol L^{-1} foram dosados o Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis por titulação; A acidez potencial ($H+Al$) foi dosada por complexometria após a extração com solução de acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (EMBRAPA, 2017). O carbono orgânico foi determinado pelo método de Walkley –Black modificado (SILVA et al., 1999). O P-disponível dosado por colorimetria após extração com $NaHCO_3$ (0,5 N pH 8,5) (Olsen et al., 1954). A soma de bases, CTC efetiva e potencial, saturação por bases e saturação por alumínio foram obtidas através de cálculos (EMBRAPA, 2017). A composição granulométrica foi determinada pelo método do densímetro com dispersão mecânica e estabilização química com posterior separação das frações por peneiramento e sedimentação (EMBRAPA, 2017)

ANEXOS



ANEXO A – Mapa geológico do Agreste Meridional de Pernambuco com ênfase nas unidades geológicas amostradas

Fonte: CPRM (2015) adaptado por CAVALCANTE (2018).



ANEXO B - Mapa geofísico dos teores de urânio e tório do Agreste Meridional de Pernambuco com ênfase nos pontos amostrados

Fonte: CPRM (2015) adaptado por CAVALCANTE (2018).