

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

STEPHANY ALVES BRILHANTE

**GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DA
BACIA CABO, NORDESTE DO BRASIL**

RECIFE

2018

Stephany Alves Brilhante

Engenheira Agrônoma

Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

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

Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior

Coorientadores: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

RECIFE

2018

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

B857g Brilhante, Stephany Alves
 Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia
Cabo, Nordeste do Brasil / Stephany Alves Brilhante. – Recife,
2018.
 170 f.: il.

 Orientador(a): Valdomiro Severino de Souza Júnior.
 Coorientador(a): Clístenes Williams Araújo do Nascimento,
Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural de
Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Recife, BR-PE, 2018.
 Inclui referências e apêndice(s).

 1. Produtos químicos agrícolas 2. Teores naturais
3. Pedogeoquímica 4. Solos I. Souza Júnior, Valdomiro Severino de,
orient. II. Nascimento, Clístenes Williams Araújo do, coorient.
III. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. IV. Título

CDD 631.4

STEPHANY ALVES BRILHANTE

Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

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

Aprovada em 30 de agosto de 2018

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

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Lucila Ester do Prado Borges
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mateus Rosas Ribeiro Filho
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dr. Jean Cheyson Barros dos Santos
Universidade Federal Rural de Pernambuco

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

DEDICATÓRIA

Dedico a minha mãe, Carmen Lúcia Pereira Brilhante, pelo amor e dedicação em todas as fases da minha vida. Minha Rainha!

E ao meu esposo, Luiz Gustavo Batista da Silva, pelo constante incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu amado Deus, pela presença constante na minha vida conferindo-me persistência, sabedoria, discernimento e paz nessa caminhada!

Aos meus pais Carmen Lúcia Pereira Brilhante e Risaldo Alves Bilhante e aos meus irmãos Risaldo Júnior e João Victor, família linda!

Ao meu esposo Luiz Gustavo pelo incentivo (militar) e companheirismo, sempre ao meu lado e tornando os dias mais leves.

Ao Prof. Valdomiro Severino de Souza Júnior, pela orientação, apoio, confiança, compreensão e convivência nestes últimos 10 anos.

Ao Prof. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, pela co-orientação e valiosas contribuições e atenção durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Clístenes Williams, pela co-orientação e viabilização de análises geoquímicas.

A todos os professores da área de Solos do Departamento de Agronomia da UFRPE, pelos ensinamentos.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco, por possibilitar a realização do meu aperfeiçoamento, experiências e acolhimento nessa Ruralinda.

A FACEPE pela concessão da bolsa de estudos.

A José Fernando (Zeca) e Socorro pela disponibilidade, carinho e momentos descontraídos que tornaram esta jornada mais leve.

As amigas parceiras, presentes conquistados na pós-graduação: Patrícia Karla, Suzana Kelly, Valquíria Tavares, Adriana Alves, Janyelle Lemos, Greiele Santos e Aglair Cardoso.

Aos técnicos e pós-doutorandos, nas pessoas da Josângela, Simone, Janekelly Araújo, Jean Cheyson e Pedro que facilitaram minhas demandas nas análises.

Aos amigos-irmãos mais queridos Izabela Fraga e Sérgio Targino, pelo laço de amizade e amor.

A Luciana Cristina, Edite Ferreira, Vera Lucia e toda Família Batista pelo carinho, acolhimento e atenção.

A Família Brilhante que, apesar da incompreensão, me trouxe até aqui.

Aos diversos companheiros do grupo de pesquisa Gênese e Mineralogia de Solos da UFRPE ao longo do período do doutorado, Suzana, Agostinho, Elis Regina, Juliet Emília,

Evanyelle, Marylia Souza, Luís Felipe, Artur, Laércio Neves, Vitória, Stela, Laércio Santos e demais.

A todos que contribuíram para meu crescimento e realização deste trabalho.

Geoquímica de elementos terras raras em solos da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

RESUMO GERAL

A Geoquímica estuda a distribuição dos elementos químicos na Terra. Os Elementos Terras Raras (ETR) são o grupo 3B da tabela periódica, composto pelos lantanídeos, Y e Sc, que se assemelham quanto às suas propriedades (químicas, magnéticas e de fluorescência). Os ETR são estratégicos devido à especificidade de suas aplicações. A contínua expansão dos setores agrícola e industrial torna necessário o monitoramento da qualidade ambiental de solos. Logo, conhecer os teores naturais de ETR é fundamental. Alguns estudos de determinação de ETR em nível nacional foram desenvolvidos. No entanto, poucos objetivando determinar teores naturais de ETR em condições geopedológicas distintas e quantificar adições de ETR em solos agrícolas. Nesse sentido, este estudo fornece novas informações sobre o efeito de uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea do Nordeste do Brasil na pedogênese, mineralogia e geoquímica de ETR em solos; e sobre o efeito do cultivo da cana-de-açúcar, desde 1930, com uso de insumos agrícolas, na adição de ETR no solo. Os teores de ETR foram determinadas por ICP-OES após extração total. Foram obtidas altas recuperações para os ETR. Os resultados de ETR foram analisados utilizando padrões de fracionamento, anomalias e assinatura geoquímica. Análises petrográficas e por MEV-EDS foram realizadas nos materiais de origem dos solos (ignimbrito, riolito, conglomerado, traquiandesito e basalto). Propriedades dos solos foram analisadas para auxiliar na interpretação do comportamento dos ETR nos solos. Apesar do forte intemperismo químico, solos desenvolvidos de distintas litologias da Bacia Cabo apresentaram diferentes assinaturas geoquímicas e mineralógicas de ETR. A concentração de ETR na litossequência decresceu na seguinte ordem: riolito > traquiandesito > ignimbrito > basalto. O conteúdo total de ETR nos solos reduziu de acordo com os seus respectivos materiais de origem na ordem: traquiandesito > basalto > riolito > conglomerado > ignimbrito. Os minerais feldspato, zircão, ilmenita e biotita são as principais fases cristalinas fonte de ETR nos solos da Bacia Cabo, além da apatita no ignimbrito e traquiandesito. Esses resultados evidenciam as propriedades conservativas dos ETR na Bacia Cabo. Na avaliação da interferência antrópica em solo agrícola originado de riolito, quase todos os ETR apresentaram enriquecimento. Os maiores enriquecimentos no solo agrícola foram dos elementos Sm, Pr, Nd, Gd, La, Yb e Lu. Os ETRP apresentam correlação positiva forte com o fósforo do solo. O teor mais elevado de ETR no horizonte Ap, assim como a ausência de enriquecimento de ETR no solo da área preservada, evidenciam a entrada de ETR na Bacia Cabo decorrente da atividade agrícola. Os resultados deste trabalho fornecem dados inéditos de teores naturais de ETR por horizonte pedogenético, utilizando uma litossequência de solos na Bacia Cabo, bem como da avaliação de adições de ETR em solo agrícola no Nordeste do Brasil. Esses resultados demonstram o complexo controle interativo da composição do material de origem e das propriedades do solo na geoquímica de ETR em solos de uma litossequência vulcano-sedimentar Cretácea do Nordeste do Brasil e são importantes para prever e evitar impactos futuros, evidenciando a necessidade urgente de desenvolver legislações específicas no Brasil quanto aos limites de ETR em solos.

Palavras-chave: Lantanídeos. Teores naturais. Pedogeoquímica. Solo agrícola.

Rare earth elements geochemistry in soil of Cabo Basin, northeastern Brazil

GENERAL ABSTRACT

Geochemistry studies the distribution of chemical elements on Earth. The rare earth elements (REE) are Group 3B of the periodic table consisting of the lanthanides, Y and Sc, which are similar as to their properties (chemical, magnetic and fluorescence). The REE are strategic due to the specificity of their applications. The continuous expansion of the agricultural and industrial sectors makes it necessary to monitor the environmental quality of soils. Therefore, know the natural levels of REE are essential to assess human impacts on the environment, and its extension. Some studies of determination of REE at the national level were developed. However, few are aimed at determining the natural levels of REE under well-defined geopedological conditions and quantifying additions of REE in agricultural soils. Thus, this study provides new information about the effect of a volcano-sedimentary lithosequence Cretaceous of northeastern Brazil in pedogenesis, mineralogy and geochemistry of REE in soils; and provides information on the effect of sugarcane crops, since 1930, with intense use of agricultural inputs, in the edition of REE in soils originated from rhyolite in the same basin. REE concentrations were determined by ICP-OES, after total extraction (USEPA 3052). In general, high recovery percentages were obtained for the REE. The REE results were analyzed using patterns of fractionation, anomalies and geochemical signature. Petrographic and MEV-EDS analyzes were performed on soil parental materials (ignimbrite, rhyolite, conglomerate, traquiandesite and basalt). Soil properties were analyzed to assist in the interpretation of the behavior of soils REE. The results showed that despite the strong chemical weathering, developed distinct lithologies soils of the Cape Basin showed different geochemical and mineralogical signatures of REE in soils. The concentration of REE in the lithosequence decreased in the following order: rhyolite > traquiandesite > ignimbrite > basalt. The total content of REE in soils was reduced according to their respective source materials in the order: traquiandesite > basalt > rhyolite > conglomerate > ignimbrite. Minerals feldspar, zircon, ilmenite and biotite are the main source of crystalline phases REE in the Cabo Basin soils, as well as apatite in ignimbrite and traquiandesite. These results evidenced the conservative properties of the ETR in the Cabo Basin. In the assessment of the anthropogenic impact on agricultural soil originated rhyolite, it was observed that almost all REE showed enrichment. The greatest enrichments in the agricultural soil were the elements Sm, Pr, Nd, Gd, La, Yb and Lu. The HREE present strong positive correlation with phosphorus. The higher REE content in the Ap horizon of the agricultural soil, as well as the lack of REE enrichment in the soil of the preserved area, evidences that the entrance of REE in the Cabo Basin is occurring due to the agricultural activity of the region. The results of this work provide unpublished data of natural levels of REE by pedogenetic horizon, using a lithosequence of soils in the Cabo Basin, as well as a study of the evaluation of REE additions through agricultural inputs in agricultural soil, Northeast Brazil. These results demonstrate the complex interactive control of the parental material composition and soil properties in geochemical REE in soils of a volcano-sedimentary lithosequence Cretaceous of Northeastern Brazil and are important to predict and prevent future impacts of REE accumulation by agricultural activity in this region, evidencing the urgent need to develop specific legislation in Brazil regarding the limits of REE in soils.

Keywords: Lanthanides. Natural contents. Pedogeochemistry. Agricultural soil.

LISTA DE FIGURAS

	Revisão bibliográfica	pág.
Figura 1 -	Tabela periódica dos elementos químicos com destaque para o grupo dos Lantanídeos e dos Elementos Terras Raras.	25
Figura 2 -	Produção de elementos terras raras no mundo.	28
Figura 3 -	Diminuição dos raios iônicos dos lantanídeos ao longo da série evidenciando a contração lantanídea.	30
Figura 4 -	Abundância dos elementos químicos na crosta continental superior em função do seu número atômico.	33
Figura 5 -	Ilustração das possíveis rotas de migração e sequestro de elementos terras raras (ETR) no meio ambiente.	40

Capítulo 1

	pág.	
Figura 1 -	Localização dos pontos de coleta dos perfis de solo estudados no mapa geológico representativo da Bacia Cabo, Pernambuco. Adaptado de Lima Filho (1998).	63
Figura 2 -	Localização dos pontos de coleta dos perfis de solo estudados na Bacia Cabo, Litoral Sul de Pernambuco. P1- Ignimbrito; P2- Riolito; P3- Conglomerado; P4- Traquiandesito; P5- Basalto	64
Figura 3 -	Características petrográficas de materias de origem de solos da Bacia Cabo. Imagens de riolito (a) e (b) e basalto (c) e (d) com aumento de 200x.	71
Figura 4 -	Características petrográficas de materias de origem de solos da Bacia Cabo. Imagens de ignimbrito (a) e (b) com aumento de 80x; e traquiandesito (c) e (d) com aumento de 200x.	73
Figura 5 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Basalto e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS).	74
Figura 6 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no riolito e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS).	75
Figura 7 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Ignimbrito e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS).	77
Figura 8 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a	78

partir de minerais no traquiandesito e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Figura 9 -	Concentração de ETRL e ETRP em perfis de solos derivados de riolito, basalto e traquiandesito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	95
Figura 10 -	Concentração de ETRL e ETRP em perfis de solos derivados de ignimbrito e conglomerado da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	96
Figura 11 -	Análise discriminante baseada na geoquímica de elementos terras raras perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil.	97
Figura 12 -	ETRL e ETRP normalizados em relação ao material de origem dos solos em perfis de solos derivados de riolito, basalto e traquiandesito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	76
Figura 13 -	ETRL e ETRP normalizados em relação ao material de origem dos solos em perfis de solos derivados de ignimbrito e conglomerado da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	77

Capítulo 2

	pág.	
Figura 1 -	Visão geral da área de coleta dos solos. Solo agrícola – solo com cultivo de cana-de-açúcar; Solo não agrícola – solo sem cultivo de cana-de-açúcar (área remanescente de Mata Atlântica) na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	124
Figura 2 -	Conteúdo total de ETRL e ETRP em solos em area de mata (a) e (b); e em área com cultivo de cana-de-açúcar (c) e (d) na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	137
Figura 4 -	Análise de agrupamento utilizando os teores individuais de ETR em solos com e sem uso agrícola na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	144
Figura 3 -	Conteúdo total de ETRL e ETRP, normalizado pelo material de origem, em solos em area de mata (a) e (b); e em ára com cultivo de cana-de-açúcar (c) e (d) na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	138
Figura 5 -	Padrão dos Elementos Terras Raras normalizados pela Crosta Continental Superior em solos desenvolvidos de riolito, na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	145

LISTA DE TABELAS

Revisão bibliográfica		pág.
Tabela 1 -	Propriedades químicas dos Elementos Terras Raras	26
Tabela 2 -	Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre. Valores em mg kg^{-1}	34
Capítulo 1		pág.
Tabela 1 -	Identificação, litologia, classe de solo, coordenadas e altitude dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	64
Tabela 2 -	Atributos químicos dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	79
Tabela 3	Atributos morfológicos e físicos de perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	82
Tabela 4 -	Conteúdo total de Fe (Fed), extrações seletivas (Fed e Feo) e índice de intemperismo de perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	85
Tabela 5 -	Somas de ETR, ETRL, ETRP (mg kg^{-1}) e relação ETRL/ETRP nos materiais de origem perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	88
Tabela 6 -	Soma de ETR, ETRL, ETRP e relação ETRL/ETRP em perfis de solo desenvolvidos de diferentes litologias da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	92
Tabela 7	Fracionamento de ETR e anomalias de Ce e Eu com dados normalizados pelo material de origem perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	105
Capítulo 2		pág.
Tabela 1 -	Atributos químicos dos solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	129
Tabela 2 -	Atributos físicos e morfológico dos solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	131
Tabela 3	Teores de Fe_2O_3 – extraídos por DCB e OAA, e suas respectivas relações; quantificação de caulinita na fração argila e índice de intemperismo (CIA) em horizontes dos perfis de solo não agrícola (P1) e agrícola (P2) na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	132

Tabela 4 -	Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão SRM 2709a San Joaquin soil.	132
Tabela 5 -	Teores totais de elementos terras raras em solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	134
Tabela 6 -	Fracionamento entre ETRL/ETRP, anomalias de Eu e Ce de dois solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	135
Tabela 7-	Somatório dos teores de ETR, ETRL, ETRP (mg kg ⁻¹) e relação ETRL/ETRP de dois solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	140
Tabela 8-	Coeficientes de correlação de Pearson entre Σ ETRL, Σ ETRP, LaN/YbN, Anomalias de Eu e Ce e outras variáveis químicas e físicas em solo agrícola cultivado com cana-de-açúcar, na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	141
Tabela 9	Fator de enriquecimento de elementos terras raras de dois solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil	148

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. A Bacia Cabo - Caracterização do ambiente físico	21
2.2. Elementos Terras Raras	23
2.2.1. Características químicas dos ETR	23
2.2.2. Geoquímica dos ETR.....	27
2.2.3. Mineralogia dos ETR.....	29
2.2.4. Abundância	31
2.2.4.1. Abundância dos ETR na crosta terrestre	31
2.2.4.2. Abundância de ETR em rochas e minerais.....	33
2.2.5. Normalização e Anomalias.....	35
2.3. ETR em solos.....	37
2.4. ETR no meio ambiente e em insumos agrícolas.....	40
REFERÊNCIAS	44
3. GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE ETR EM SOLOS DE UMA LITOSSEQUÊNCIA VULCANO-SEDIMENTAR CRETÁCEA NA BACIA CABO, NORDESTE DO BRASIL	56
RESUMO.....	57
ABSTRACT	58
3.1 Introdução.....	59
3.2 Materiais e métodos.....	61
3.2.1. Descrição da área.....	61
3.2.2. Seleção de áreas e coleta das amostras	62
3.2.3. Métodos analíticos.....	65
3.2.3.1. Caracterização dos solos.....	65
3.2.3.2. Digestão das amostras de solo e rocha.....	65
3.2.3.3. Determinação de ETR por Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	66
3.2.3.4. Normalização dos ETR.....	67
3.2.3.5. Análise das rochas (Petrografia e MEV-EDS)	68
3.2.3.6. Determinação dos teores totais de alguns elementos maiores por FRX e cálculo do índice de intemperismo.....	68
3.2.4. Análise estatística dos dados	69
3.3. Resultados e Discussão.....	70

3.3.1. Mineralogia dos materiais de origem	70
3.3.2. Atributos dos solos	76
3.3.3. Formas do ferro e grau de intemperismo nos solos	83
3.3.4. Geoquímica de ETR nas rochas da litossequência da Bacia Cabo	85
3.3.5. Geoquímica de ETR nos solos de uma litossequência da Bacia Cabo	89
3.3.6. Enriquecimento e depleção de ETR durante a alteração de rocha a solo	98
3.4. Conclusão	106
3.5 Referências	107
4. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS NÃO AGRÍCOLA E AGRÍCOLA NA BACIA CABO, NORDESTE DO BRASIL	118
RESUMO.....	119
ABSTRACT	120
4.1 Introdução.....	121
4.2. Material e Métodos.....	122
4.2.1. Área de estudo e coleta das amostras	123
4.2.2. Análises de atributos dos solos.....	124
4.2.3. Procedimento de digestão de amostras.....	125
4.2.4. Determinação dos ETR por ICP-OES	126
4.2.5. Normalização dos ETR.....	127
4.2.6. Fator de enriquecimento	127
4.2.7. Análise estatística	128
4.3. Resultados e Discussão.....	128
4.3.1. Atributos dos solos e influencia na dinâmica dos ETR.....	128
4.3.2. Geoquímica de ETR nos solos agrícola e não agrícola	132
4.3.3. Avaliação do acúmulo de ETR no solo agrícola	142
4.3.4. Fator de enriquecimento	147
4.4. Conclusão	149
4.5. Referências	150

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de 17 elementos químicos, incluindo os 15 lantanídeos, o escândio e o ítrio. Propriedades químicas, magnéticas e de fluorescência específicas desse grupo de elementos o tornam de grande importância econômica, com uso de ETR em uma ampla variedade de aplicações tecnológicas. A China é o mais importante produtor mundial de ETR, além de detentora das maiores reservas (80% das reservas mundiais conhecidas) (WENG et al., 2015; HUMPHRIES, 2013). O Brasil aparece no cenário mundial como um dos possíveis produtores de ETR, com reservas que apresentam potencial de produção e beneficiamento expressivos.

O uso dos ETR vem aumentando na sociedade moderna devido à diversidade de aplicações, especialmente nos setores de alta tecnologia (*high tech*). A crescente demanda por esses elementos pode aumentar as adições antrópicas desses elementos na pedosfera. Adições antrópicas de ETR nos solos, especialmente por práticas agrícolas tornam-se preocupante frente aos possíveis danos nos diversos níveis da cadeia trófica causados por esses elementos. Insumos como o gesso agrícola, por exemplo, podem apresentar teores médios de 3588 mg kg⁻¹ de ETR (TANURE, 2016). Turra; Fernandes e Bacchi (2011) mostraram que ΣETR nos fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil foi de até 3.070 mg kg⁻¹. Assim, a determinação de teores naturais, torna-se um excelente instrumento para identificação e monitoramento da qualidade ambiental dos solos.

No Brasil, as pesquisas sobre ETR em solos precisam ser intensificadas, sendo ainda mais escassas aquelas visando à determinação de teores naturais de ETR nos solos. Além disso, as leis brasileiras vigentes não regulamentam teores de ETR para os solos do Brasil, como ocorre para os metais pesados. Sendo o conhecimento da dinâmica de ETR em diversos contextos geopedológicos e de uso do solo, um passo importante para a implementação de práticas que visem à sustentabilidade dos ecossistemas naturais e manejados.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivos: determinar os teores naturais e a distribuição de ETR, leves e pesados, em solos da Bacia Cabo em cinco contextos geopedológicos e investigar a relação entre a distribuição desses elementos e alguns atributos de solo. Foi avaliado ainda o comportamento geoquímico de ETR em solo agrícola e solo não agrícola, utilizando solo sob vegetação de Mata Atlântica como referência para avaliação da qualidade ambiental do solo agrícola.

1.1 Hipóteses

- Solos desenvolvidos de distintas litologias na Bacia Cabo apresentam diferentes assinaturas geoquímicas e mineralógicas de ETR a despeito do forte intemperismo químico, desenvolvimento pedológico e homogeneização dos demais fatores pedogenéticos (clima, organismos, relevo e tempo).
- Adições de ETR em solo agrícola a partir de fontes antropogênicas, via insumos agrícolas, apesar de secundária (pequena, não intencional) e em forma relativamente disponível, levam ao aumento dos teores totais de ETR no solo.

1.2 Objetivo Geral

Analisar o padrão de distribuição e o comportamento geoquímico dos elementos terras raras em solos da Bacia Cabo sob diferentes condições geopedológicas e de uso do solo.

1.3 Objetivos Específicos

- Determinar os teores naturais de ETR em rochas da Bacia Cabo (riolito, basalto, ignimbrito, traquiandesito e conglomerado) e solos autóctones delas desenvolvidos.
- Avaliar a influência da mineralogia e geoquímica de diferentes materiais de origem da Bacia Cabo sobre os teores naturais de elementos terras raras em perfis de solos autóctones.
- Avaliar o acúmulo e comportamento geoquímico de ETR em solo agrícola cultivado desde 1930 com cana-de-açúcar, em sistema convencional de cultivo.
- Compreender a variação geoquímica dos elementos terras raras em perfis pedológicos de modo a visualizar possíveis impactos ambientais ocasionado por ação antrópica via práticas agrícolas.
- Determinar o balanço geoquímico (por meio do fator de enriquecimento) de ETR nos solos não agrícola e agrícola.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Bacia Cabo - Caracterização do ambiente físico

Situada no extremo nordeste do Brasil, a Bacia Cabo faz parte da Faixa Móvel Nordeste e compreende grande heterogeneidade geológica, com rochas sedimentares, metamórficas e vulcânicas do Cretáceo (SCHOBENHAUS et al., 1984). Limitada ao norte pelo Lineamento Pernambuco, ao sul pelo Alto de Maragogi (Barreiras), ao oeste pelos terrenos cristalinos (Maciço Pernambuco-Alagoas) e ao leste pelo Oceano Atlântico, a Bacia Cabo possui extensão aproximada de 100 km e largura máxima de 12 km, abrangendo o litoral sul do Estado de Pernambuco (NÓBREGA; LIMA FILHO, 2003; NASCIMENTO et al., 2004).

A bacia inclui uma sequência vulcano-sedimentar do Cretáceo composta por quatro unidades litoestratigráficas principais com conglomerados, arcósios, arenitos grosseiros e siltitos da Formação Cabo, pelas manifestações vulcânicas, subvulcânicas e plutônicas da Formação Ipojuca, pelos conglomerados e arcósios da Formação Algodois e calcários da Formação Estivas (AMARAL; MENOR, 1979).

A evolução tectono-sedimentar da Bacia Cabo está associada à ruptura dos continentes sul-americano e africano, como parte do processo de fragmentação do Supercontinente Gondwana, com conseqüente surgimento do Oceano Atlântico Sul. Esse evento de ruptura do Supercontinente Gondwana ocorreu no Cretáceo Inferior (~100 Ma), juntamente com o preenchimento da bacia com sedimentos flúvio-deltáicos (MABESOONE; ALHEIROS, 1988; LIMA FILHO, 2006). No Cretáceo Superior sobreveio um intenso vulcanismo, dando origem às rochas ácidas e alcalinas encontradas na bacia. Na porção sul da Bacia Cabo foram depositados carbonatos, e na norte sedimentos pós-vulcânicos, ainda neste período (ROCHA, 1990; LIMA FILHO et al., 1996).

A Bacia Cabo é composta por quatro formações principais e teve o início da sua formação com o estabelecimento dos materiais líticos que compõem a Formação Cabo, conglomerados, argilitos, siltitos e folhelhos (MABESOONE; ALHEIROS, 1988; ALHEIROS; FERREIRA, 1989). Tendo sequência com a consolidação de rochas vulcânicas da Formação Ipojuca, cujos principais tipos petrográficos são: andesitos, riolitos, traquitos, basaltos, aglomerados vulcânicos e o granito do Cabo de Santo Agostinho (SIGRE, 1999; CPRM, 2001; NASCIMENTO et al., 2008).

Na sequência de formação, ocorreu a deposição de arcósios, calcários e folhelhos, na parte sul da bacia, que se encontrava encoberta pela água do mar (seção *offshore*), originando a Formação Estiva (MIRANDA, 1999). Em um segundo momento de sedimentação, após o período de vulcanismo intenso ocorrido, teve origem a Formação Algoduais com a deposição de conglomerados afaníticos e arcósios contendo seixos dispersos de rochas vulcânicas, como riolitos e traquitos, quartzo e feldspato, ou interposto com camadas de argila.

Concluindo o processo de evolução tectono-sedimentar da Bacia Cabo, outras duas formações possuem importância na compreensão da sua evolução geológica, são elas: a Formação Barreiras e os depósitos quaternários. As rochas da Formação Barreiras compreendem o último registro importante da sedimentação neógena na Bacia Cabo; os litotipos que a representam são conglomerados, arenitos e argilitos, que normalmente ocorrem em cotas elevadas, próximas ao litoral (MABESSONE; ALHEIROS, 1988). Os depósitos quaternários são representados por terraços marinhos pleistocênicos, extensas planícies aluvionares e sedimentos costeiros holocênicos (LIMA FILHO et al., 1996; SINGRE, 1999).

A geologia da Bacia Cabo evidencia a ocorrência das faixas de dobramentos formados devido a fenômenos tectônicos. Logo, a formação morfoestrutural justifica o relevo movimentado que caracteriza a feição geomorfológica ‘Mar de Morros’ (AB’SABER, 1966; AB’SABER, 2003; NASCIMENTO et al., 2004). Esses ambientes são caracterizados pela dissecação fluvial homogênea, exibindo feição suave ondulada com encostas convexas e altitudes não excedendo os 80 m, possuindo uma drenagem predominantemente dendrítica com fundos de vales em U e V (ASSIS, 1999). Na porção leste da bacia, próximo ao litoral, o relevo é semiplano, predominando as áreas baixas, englobando a planície flúvio-costeira, os tabuleiros e os terraços (PFLTZGRAFF, 1998).

A Bacia Cabo está incluída na unidade fisiográfica Litoral / Mata. O clima é do tipo As’ (clima tropical com chuvas de outono-inverno) com característica quente e úmida (KÖPPEN, 1931). As variáveis climáticas, temperatura, umidade e precipitação médias anuais são 25°C, 73% e 2.160 mm, respectivamente, com chuvas predominantes nos meses de fevereiro a agosto, sendo os meses mais chuvosos junho e julho (ASSIS, 1999). A rede hidrográfica da área é composta por rios litorâneos e rios que cortam o litoral, chamados de translitorâneos. Os rios translitorâneos são perenes e apresentam maior vazão atravessando a bacia no litoral sul de Pernambuco, destacam-se aos rios Pirapama, Ipojuca, Sirinhaém e Una (CPRH, 2003).

A cobertura vegetal nativa da área de estudo é predominantemente do tipo floresta subperenifólia, formada por vegetação da Mata Atlântica, uma floresta tropical úmida, ocorrendo ainda vegetação de Restingas e Mangues, muitos dos quais foram substituídos por áreas de cultivo de cana-de-açúcar e de uso industrial. Nas áreas próximas ao oceano, áreas estuarinas, encontram-se os manguezais (ANDRADE-LIMA, 1960; SUDENE 1993; TESSLER et al., 2006).

A região da Bacia Cabo tem grande importância para o desenvolvimento socioeconômico do Estado de Pernambuco, tendo como destaque o Complexo Industrial e Portuário de Suape. Localizado próximo à foz dos Rios Ipojuca e Massangana, entre os municípios de Cabo de Santo Agostinho e Ipojuca. Esse complexo é um grande polo de negócios industriais e portuários do Brasil, localizado estrategicamente em relação às principais rotas marítimas de navegação do mundo, oferecendo uma completa infraestrutura que atende a empreendimentos diversos, atraindo crescente número de empresas interessadas no mercado nacional e internacional (CPRH, 2003; NUNES, 2017).

Além do Complexo de Suape, destaca-se o cultivo da cana-de-açúcar para a indústria sucroalcooleira, monocultivo instalado à custa da destruição da Mata Atlântica pretérita que recobria as colinas mamelonares, ocupa grande área e tem grande importância para a economia da região. Nas últimas décadas, o país aumentou consideravelmente sua produção de cana-de-açúcar, destacando-se entre as potências mundiais na área (CPRM, 2005; MACEDO, 2005). São Paulo, Paraná, Alagoas, Minas Gerais e Pernambuco contribuem com mais de 80% da produção de cana-de-açúcar do país. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com os menores custos de produção (LIMA; COSTA, 2007).

Destaca-se ainda a intensa movimentação turística, motivada pela extensa área de praias (principalmente Porto de Galinhas/Ipojuca), pela presença de patrimônios histórico e arquitetônico, além do potencial para o geoturismo, no qual se utiliza da geodiversidade como atrativo (NASCIMENTO, 2005).

2.2. Elementos Terras Raras

2.2.1. Características químicas dos ETR

Os lantanídeos mais o ítrio e o escândio constituem um grupo com 17 elementos designados Elementos Terras Raras – ETR (REE na sigla em inglês). Os ETR, ou simplesmente terras raras, correspondem ao grupo originalmente constituído pelos elementos

químicos da série dos lantanídeos e o lantânio, cujos números atômicos variam de 57 (lantânio) a 71 (lutécio) (Figura 1). O ítrio (Y, Z= 39) e o escândio (Sc, Z= 21) foram incluídos no grupo dos ETR por ambos apresentarem propriedades físico-químicas e ocorrência semelhante a dos lantanídeos. Devido a isso, a International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC) recomenda a designação ETR para o grupo dos 17 elementos que inclui os lantanídeos, o ítrio e o escândio (CONNELLY et al, 2005; ROSENTAL, 2005; SERRA et al., 2015). O ítrio é considerado dentro do grupo dos ETR por possuir propriedades químicas e físicas muito semelhantes aos lantanídeos (VIERA, 1997). O escândio, embora não apresente um comportamento químico e físico de um ETR típico (lantanídeos), sua inserção nesse grupo é baseada nas suas propriedades químicas e ainda por ocorrer na natureza associado em minerais aos demais elementos do grupo (ALCÍDIO, 1994).

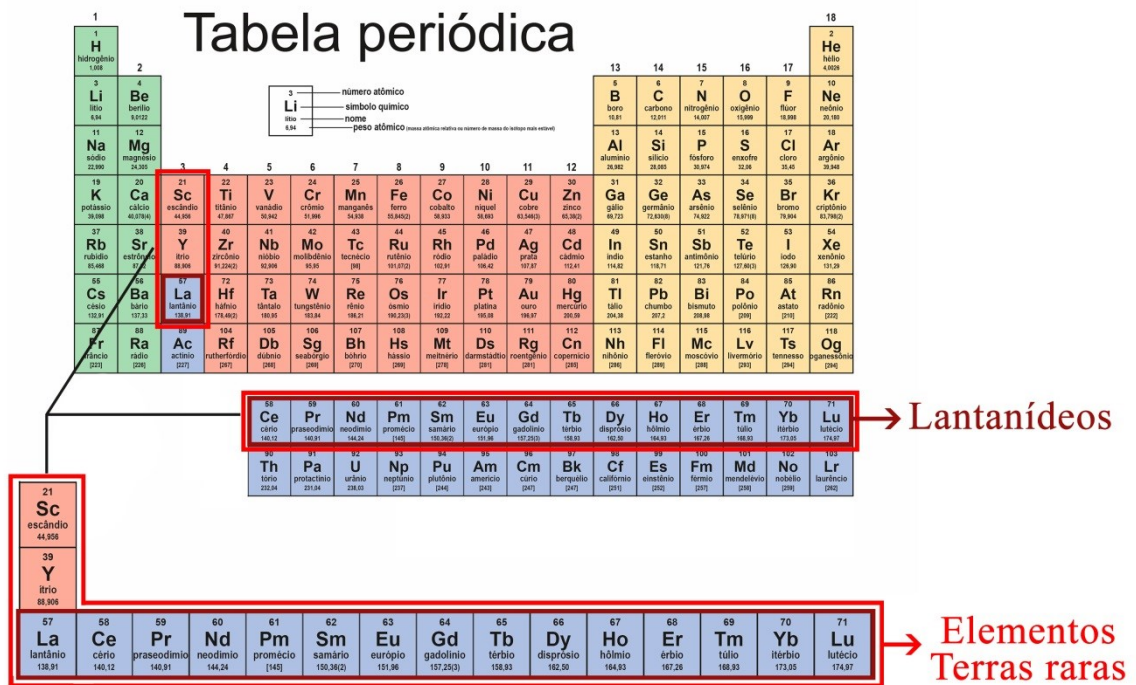


Figura 1. Tabela periódica dos elementos químicos com destaque para o grupo dos Lantanídeos e dos Elementos Terras Raras

Os ETR podem ser divididos em dois subgrupos, elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras pesados (ETRP), em função do número atômico (Z) que influencia propriedades químicas, físicas e o raio iônico (Tabela 1). Os ETRL, elementos do La ao Eu (Z: 57 a 63), são mais abundantes que os ETRP, do Gd ao Lu (Z: 64 a 71) (ALCÍDIO et al., 1994; SMUC et al., 2012; DAVRANCHE et al., 2016).

Tabela 1. Propriedades químicas dos Elementos Terras Raras

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Peso Atômico (u)	Densidade (g/cm³)	Configuração eletrônica
Escândio	Sc	21	44,9	2,989	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Ítrio	Y	39	88,9	4,469	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Lantânio	La	57	138,9	6,146	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Cério	Ce	58	140,1	8,160	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	Pr	59	140,9	6,773	[Xe] 4f ³ 6s ²
Neodímio	Nd	60	144,2	7,008	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
Promécio	Pm	61	145,0	7,264	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
Samário	Sm	62	150,4	7,523	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
Európio	Eu	63	151,9	5,244	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	Gd	64	157,3	7,901	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	Tb	65	158,9	8,234	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
Disprósio	Dy	66	165,5	8,551	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	Ho	67	164,9	8,795	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
Érbio	Er	68	167,3	9,066	[Xe] 4f ¹² 6s ²
Túlio	Tm	69	168,9	9,321	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
Itérbio	Yb	70	173,0	6,966	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	Lu	71	174,9	9,841	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005.

O grupo dos ETRL, também dito Grupo do Cério, ou Terras Raras Céricas, é composto pelos elementos químicos: escândio (Sc), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu). Enquanto no segundo subgrupo, os ETRP (Grupo do ítrio ou Terras Raras Ítricas) são formados pelos elementos: gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) e o ítrio (Y). O ítrio, apesar de ser mais leve que todos os ETRL, está incluído no grupo dos ETRP por apresentar associações químicas com esse grupo na natureza e possuir propriedades químicas semelhantes às dos outros elementos do grupo (SAMSON; WOOD, 2004; COTTON, 2006).

Dentro de cada grupo, as propriedades dos elementos são muito parecidas e, como consequência, quase sempre, são encontrados juntos nos depósitos minerais (HU et al., 2006;

JORJANI; SHAHBAZI, 2016). O termo elementos terras raras médio (ETRM) é às vezes utilizado para referir-se aos elementos európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb) e disprósio (Dy) (SAMSON; WOOD, 2004).

A designação “terras raras” é considerada inadequada, por transmitir a ideia de raridade desses elementos, e surgiu da dificuldade de obtenção desses elementos na forma de óxidos (RAMOS et al., 2016). Além disso, os ETR são relativamente abundantes na crosta terrestre com concentração média na crosta continental superior de 179 mg kg^{-1} . O conteúdo de ETR isolado varia de 64 mg kg^{-1} para o Ce a $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ para o Lu na crosta terrestre superior (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). Sua porcentagem média de 0,01 e 0,02% é equivalente à do cobre (Cu), níquel (Ni) e chumbo (Pb) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985; RUDNICK et al., 2003; HU et al., 2006; LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSSEN, 2011).

A abundância de ETR é muitas ordens de magnitude superior ao total de todos os metais preciosos. De forma individual, o cério é a terra rara mais abundante na crosta terrestre (43 mg kg^{-1}), com teores equivalentes aos do elemento prata (Ag), superando outros metais como cobre (27 mg kg^{-1}) e chumbo (11 mg kg^{-1}). O menos abundante entre os ETR é o túlio ($0,28 \text{ mg kg}^{-1}$) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985; RUDNICK et al., 2003; HU et al., 2006).

Os ETR frequentemente não ocorrem isolados na forma metálica, somente dispersos na matriz dos minerais. Processos de separação eficientes dos diferentes ETR apenas foram desenvolvidos a partir do século XX, possibilitando a identificação de todos os elementos do grupo. Apesar da descoberta dos primeiros elementos terras raras ter ocorrido em 1794, pelo químico finlandês Johann Gadolin que identificou o ítrio (Y) ao analisar um mineral escuro, a gadolinita. Os demais ETR foram identificados ao mesmo tempo por diversos pesquisadores (HENDERSON, 1984; SERRA et al., 2015).

Os ETR são elementos químicos de grande importância econômica, sendo amplamente utilizados em diversos segmentos industriais (CHEN, 2011), na medicina (PANICHEV, 2015) e na agricultura (SHYAM; AERY, 2012), devido à especificidade de suas aplicações. Os ETR têm especial destaque na indústria, onde são largamente utilizados na fabricação de produtos de alta tecnologia como supercondutores, turbinas eólicas, computadores, painéis solares, smartphones, automóveis elétricos e híbridos e superimãs (LONG et al., 2010; LIM et al., 2013; LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Além do interesse econômico, os ETR constituem importante ferramenta para estudos geológicos, sendo empregados para o entendimento de processos geoquímicos de gênese e evolução da crosta terrestre, visando rastrear origens e

processos (LAVEUF; CORNU, 2009). Podem também ser aplicados na agricultura como elementos benéficos às plantas, apesar de poder causar efeitos tóxicos (WANG et al., 2004; LI et al., 2013).

A China, os Estados Unidos e a Austrália são os principais produtores mundiais de elementos terras raras (WENG et al., 2015; HUMPHRIES, 2013) (Figura 2).

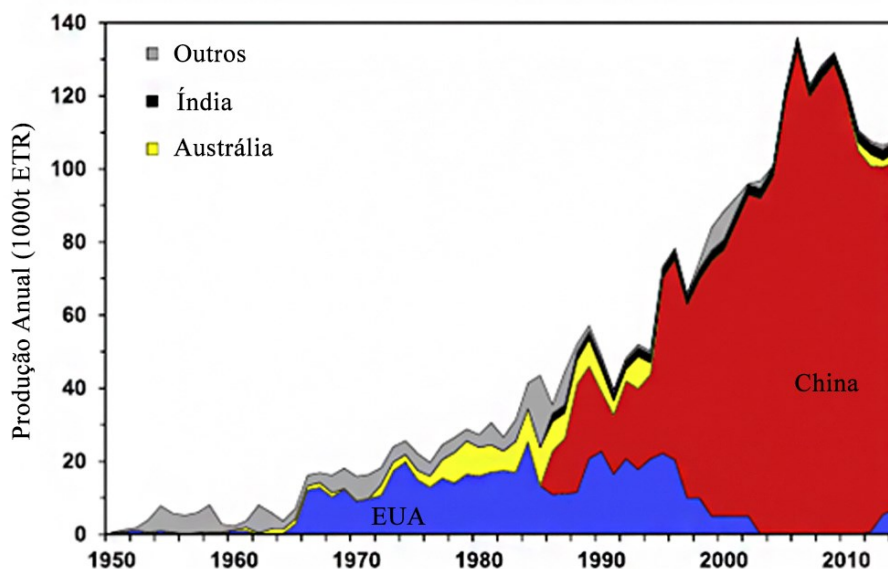


Figura 2. Produção de elementos terras raras no mundo. Adaptado de Weng et al. (2015) e Jowitt; Medlin; Cas (2017)

A China está na liderança da produção mundial, com mais de 97% e com reservas estimadas em mais de 80% do total mundial (YANG et al., 2013; WENG et al., 2015; RAMOS et al., 2016). King (2017) cita como principais produtores de ETR China, Austrália, Estados Unidos, Canadá, Brasil, África do Sul, Rússia, Malauí, Índia, Vietnã, Tailândia, Sri Lanka e Malásia. No Brasil, as reservas de ETR representam a segunda maior reserva mundial, quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico, visto serem reservas minerais com potencialidades para a produção e beneficiamento em igualdade com países líderes em reservas desses elementos (VIERA, 1997; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; LAPIDO-LOUREIRO, 2013; KING, 2017).

2.2.2. Geoquímica dos ETR

Os ETR são elementos muito semelhantes entre si quanto às propriedades físicas e químicas, consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros dos lantanídeos possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, onde é possível observar que os orbitais 4f estão protegidos pelos demais orbitais (MARTINS; ISOLANI, 2005; COTTON, 2006).

Os ETR são fortemente eletropositivos e preferencialmente trivalentes (Ln^{+3}), com algumas poucas exceções. Estados de oxidação +2 podem ser mostrados pelo Eu e Yb e +4 pelo Ce e Tb. Evidência para a ocorrência de estados +2 e +4 em sistemas naturais é substancial apenas para o európio e cério, Eu^{2+} e Ce^{4+} (MARTINS; ISOLANI, 2005). Európio (Eu) apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$ com orbital f parcialmente ocupado, permitindo estabilidade na espécie Eu^{2+} . O raio iônico do Eu^{2+} é aproximadamente 17% maior que o Eu^{+3} (TAYLOR; McLENNAN, 2003). O raio iônico Eu^{2+} é bem similar ao do estrôncio (~1,25) (Figura 3), portanto o elemento bivalente participa de substituição isomórfica com Sr^{2+} em certos minerais. O Ce exibe um comportamento variável em função das condições de oxirredução e sua configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$ permite estados de oxidação Ce^{+3} ou Ce^{4+} , com configuração eletrônica disposto de $[\text{Xe}] 4f^1$ e $[\text{Xe}]$, respectivamente (HENDERSON, 1984; COTTON, 2006).

A influência dos orbitais f nas características dos ETR é facilmente observada no decaimento do raio iônico na progressão de La para Lu (AIDE; AIDE, 2012; COTTON, 2006) (Figura 3). A contração lantanídea é o preenchimento gradativo dos orbitais 4f, o que acontece quando o número atômico dos elementos na série dos lantanídeos aumenta. Com o ganho de elétrons os orbitais eletrônicos internos, em vez de externos, são construídos, o que resulta na diminuição do volume do átomo em vez de seu aumento. Este efeito é resultado da blindagem imperfeita da atração nuclear de um elétron 4f por outro elétron 4f (HENDERSON, 1984; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

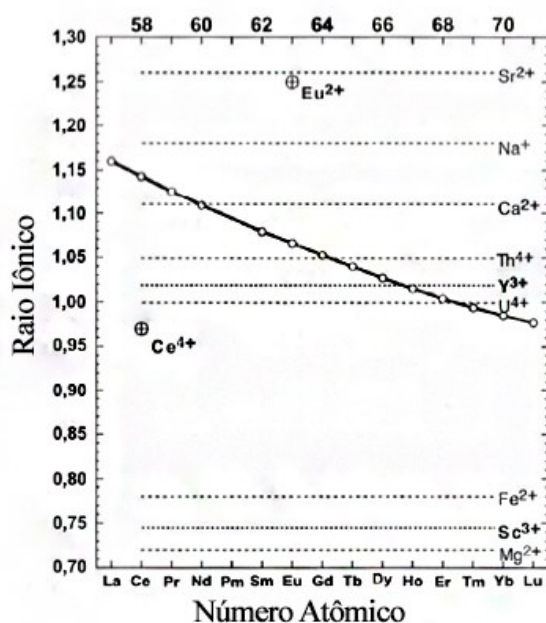


Figura 3. Diminuição dos raios iônicos dos lantanídeos ao longo da série evidenciando a contração lantanídea. Fonte: Taylor e McLennan, 2003

2.2.3. Mineralogia dos ETR

Os ETR estão presentes na estrutura cristalina dos minerais, preferencialmente no empacotamento hexagonal compacto, à temperatura ambiente, com possibilidade de outras estruturas cristalinas, como cúbica e rômica (CLARK, 1984; GREENWOOD; EARNSHAW, 1994; GSCHNEIDNER JR; EYRING, 1978). Esses elementos apresentam preferencialmente números de coordenação 8 e 9, mas podem ocorrer números de coordenação variando de 6 a 12 (MARTINS; ISOLANI, 2005; COTTON, 2006). Os ETRL são selecionados durante a formação dos minerais naqueles com números de coordenação altos (10-12), enquanto os minerais de baixo número de coordenação (6) são mais seletivos para o grupo dos ETRP, e os de valores intermediários (7-9) proporcionam composições complexas com ETRL e ETRP sendo aceitos na sua estrutura (CLARK, 1984).

Segundo Tyler (2004), os ETR possuem como característica a preferência em formar ligações iônicas, podendo formar ligações covalentes, o que, dentre outras características, possibilita a proximidade com que os ETR se encontram nos minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente. Os ETR são elementos com afinidade geoquímica para formar óxidos, halogenetos (F, Cl), fosfatos, carbonatos e sulfatos. Em solução os ETR trivalentes podem formar associações com CO_3^{2-} , Br^- , I^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

A distinção do teor dos ETR em cada mineral é basicamente devido a valência e raio iônico, onde os ETRP ocupam os sítios com menores números de coordenação enquanto os ETRL os de maiores números de coordenação (KANAZAWA; KAMITANI, 2006). O grupo dos ETR é encontrado em uma ampla variedade de minerais, tais como da classe dos fosfatos, carbonatos, halogenetos (ex. fluoretos) e silicatos, ocorrendo principalmente em rochas ígneas, como pegmatitos e granitos, e rochas metamórficas (TYLER, 2004). Com ocorrência em uma ampla faixa de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas (TAYLOR; MCLENNAN, 1985; LIDE, 1997; VIERA, 1997; CASTOR; HEDRICK, 2006).

Mais de 270 minerais contendo elementos terras raras são conhecidos (HU et al., 2006). No entanto, poucos são formas minerais com conteúdos exploráveis de ETR, que se caracterizam como minérios. As fontes principais de ETR estão ligadas aos minerais: bastnasita, monazita, xenotímio e gadolinita, que representam 95% das reservas mundiais conhecidas (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Determinados minerais são mais enriquecidos em ETRL em relação aos ETRP, já em outros ocorre o contrário. A bastnasita ((Ce,La)CO₃F) e a monazita ((La,Ce,Nd,Th)PO₄) são fontes primárias de ETRL, principalmente Ce, La e Nd. A monazita possui um diferente balanço mineralógico, com menos La e mais Nd e ETRP, assim como a gadolinita (Y, Fe, Be (SiO₄) O₂) e xenotímio ((Y, ETR)PO₄), que apresentam em sua composição elementos mais pesados (HENDERSON, 1984; HARBEN, 2002).

Dependendo da diferença no tamanho iônico dos elementos de terras raras, a substituição isomórfica de um determinado ETR por outro facilmente ocorre. Favorecendo que, quase sempre, esses elementos ocorram juntos na natureza. Os raios iônicos dos ETR limitam significante substituição desses elementos para ocupar o lugar de outros elementos (não ETR) nos minerais. Entretanto onde ocorrem semelhanças em raio atômico, valência e tipo de estrutura cristalina, especialmente quando o cátion substituído também é grande, substituições dos ETR trivalentes são observadas como para Ca²⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺, Mn²⁺ e Zr⁴⁺ (raio iônico em coordenação hexaédrica ± 0.72 Å). Eu²⁺ pode substituir Pb²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Na⁺ (GERASIMOVSKY, 1959; HENDERSON, 1984).

Os ETRP entram preferencialmente nas posições do Ca e Sr, por apresentarem menor raio iônico, o que faz com que os ETRL fiquem concentrados nas fases finais de consolidação do magma. Portanto, há um enriquecimento geral dos ETR, principalmente das ETRL, nas frações tardias da cristalização fracionada e nos líquidos residuais. ETR facilmente são

encontrados em apatitas, monazitas, bastnasita e xenotímio, uma vez que o cálcio (Ca^{2+}) desses minerais pode ser substituído por ETR (JORJANI; SHAHBAZI, 2012).

2.2.4. Abundância

2.2.4.1. Abundância dos ETR na crosta terrestre

Os ETR são elementos litófilos que ocorrem invariavelmente associados em sistemas naturais. Uma forte característica observada nos ETR está na relação entre os elementos de números atômicos pares que são mais abundantes do que os vizinhos de números atômicos ímpares, causando um padrão “zig-zag” no diagrama abundância por número atômico (Regra Oddo-Harkins). Além disso, os ETRL são mais incompatíveis (devido ao maior raio iônico) e consequentemente mais fortemente concentrados na crosta continental do que os ETRP, sendo seus teores inversamente proporcionais ao peso atômico (HENDERSON, 1984). Em função de serem quimicamente similares os ETR podem substituir um ao outro em estruturas cristalinas. Explicando porque existem diversos ETR dentro de um mesmo mineral e uma ampla distribuição na crosta terrestre (CASTOR; HEDRICK, 2006).

Embora a expressão ETR induza à percepção de raridade, esses elementos (exceto o promécio) são mais abundantes do que muitos outros explorados economicamente (MARTINS; ISOLANI, 2005). A Figura 4 apresenta a abundância relativa dos elementos químicos na crosta terrestre. Cério (Ce) é o mais abundante terra rara e o vigésimo sexto elemento mais abundante da Tabela periódica, apresentando a metade da abundância do cloro (Cl) e sendo em média 5 vezes mais abundante que o chumbo (Pb).

O promécio (Pm) é um elemento instável, não encontrado naturalmente (SADEGUI et al., 2013). O isótopo mais estável já isolado do promécio possuía meia vida inferior a 20 anos, de modo que o elemento só existe na natureza (como consequência de decaimentos do urânio e de alguns isótopos do európio) em concentrações desprezíveis. Estima-se, por exemplo, que em toda a crosta terrestre tenhamos 570 g de promécio, quantidade que, apesar de baixa, ainda é maior que a de frâncio (350 g) e astato (0,19 g) (SATRI et al., 2003; KANAZAWA et al., 2006).

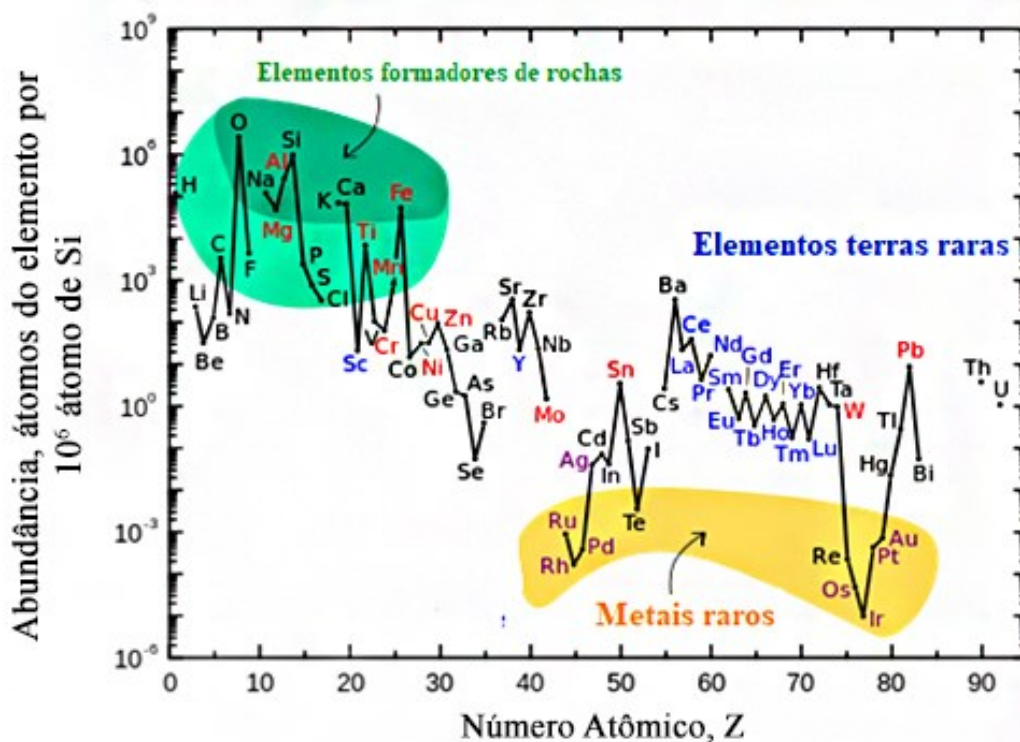


Figura 4. Abundância dos elementos químicos na crosta continental superior em função do seu número atômico. (1) elementos formadores das rochas (elementos maiores no campo em verde e elementos menores no campo em verde claro); (2) ETR (lantanídeos + Y e Sc; em azul); (3) Mais explorados metais industriais (produção global $\approx 3 \times 10^7$ kg/ano; em vermelho); (4) metais preciosos, em roxo; e (5) os nove “metais” mais raros – seis elementos do grupo da platina mais Au, Re e Te (um metaloide). Fonte: USGS, 2014

O túlio (Tm) é o segundo ETR menos abundante (mais raro), sendo o primeiro o Pm, porém apresenta-se igual ao bismuto (Bi) e mais abundante do que outros elementos não considerados raros, como iodo (I), arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e selênio (Se). Mesmo o Tm pode ser encontrado com mais frequência do que elementos raros, como o ouro (Au) e a platina (Pt), e também de grande importância econômica (BROWN et al., 1990). Os mais raros elementos dentre os ETR de ocorrência natural, são mais abundantes do que a prata (Ag) (ALCÍDIO, 1994; KANAZAWA et al., 2006). Em conjunto a soma das concentrações dos elementos do grupo dos ETR apresentam concentração média entre 150 a 220 mg kg⁻¹ (LONG et al., 2010), configurando assim como o 15º componente mais abundante da crosta terrestre (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). A Tabela 2 apresenta a abundância dos ETR na crosta. A Figura 4 relaciona a abundância dos elementos químicos e dos ETR na crosta continental superior em função do seu número atômico.

Tabela 2. Abundância dos Elementos Terras Raras na crosta terrestre. Valores em mg kg^{-1}

Elemento	Taylor e McLennan (1980)	Greenwood (1990)
Lantânio	30	-
Cério	64	66
Praseodímio	7,1	9,1
Neodímio	26	40
Promécio	-	$4,5 \times 10^{-20}$
Samário	4,5	7,4
Európio	0,88	2,1
Gadolínio	3,8	6,1
Térbio	0,64	1,2
Disprósio	3,5	4,5
Hólmio	0,8	1,4
Érbio	2,3	3,5
Túlio	0,33	0,5
Itérbio	2,2	3,1
Lutécio	0,32	0,8

2.2.4.2. Abundância de ETR em rochas e minerais

Nos mais diversos tipos petrográficos são encontrados ETR, em concentrações variando de $0,1$ a 100 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; AIDE; AIDE, 2012). Mais de 270 minerais, primários e secundários, contendo mais que $0,01 \text{ dag kg}^{-1}$ de ETR são conhecidos, com ocorrência principalmente em rochas ígneas alcalinas e carbonáticas (RAMOS et al., 2016). Na maioria dos processos formadores de rocha os ETR são dispersos como constituintes menores ou traços de fases minerais nas quais não são componentes essenciais. As mais elevadas concentrações desses elementos estão associadas a rochas ígneas, metamórficas e alcalinas pouco comuns, em minerais essenciais e acessórios (CASTOR; HEDRICK, 2006; CLARK, 1984).

Rochas ígneas podem apresentar centenas mg kg^{-1} de ETR, distribuídos em minerais essenciais e acessórios. Os minerais com teores mais elevados, agindo como concentradores, são clinopiroxênios e anfibólios cálcicos. Outros minerais incluem feldspatos, micas, ortopiroxênios e olivinas, com valores decrescentes de ETR. Feldspatos constantemente mostram uma pronunciada anomalia positiva de Eu. Este elemento é o principal ETR que pode apresentar-se reduzido (Eu^{2+}) na natureza, sendo aceito na estrutura do feldspato quase

que exclusivamente, resultando em excesso de Eu nos feldspatos relativo ao ETR de número atômico adjacente e em uma alteração do padrão de fracionamento de ETR nas rochas ígneas em que ocorre (HENDERSON, 1984; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Nas rochas graníticas os ETR são principalmente concentrados em minerais acessórios como apatita, monazita e titanita. Estes minerais frequentemente concentram ETRL e, conseqüentemente tais rochas tendem a ser enriquecidas nesse grupo de ETR. Dos minerais essenciais, formadores de rocha, plagioclásios, feldspatos potássicos e biotita, também podem conter ETR, em menores concentrações. De acordo com Balashov (1976), o conteúdo máximo de ETR entre rochas vulcânicas é característico de kimberlitos, alguns tipos de carbonatitos, basaltos alcalinos e granitóides, incluindo riolitos. As rochas alcalinas, em especial nefelina sienitos (rocha plutônica de composição félsica), mostram-se entre as mais enriquecidas em ETR, principalmente de ETRL, sobretudo nos minerais acessórios (CULLERS; GRAF, 1984; CLARK, 1984).

As rochas básicas e ultrabásicas apresentam os menores teores de ETR dentre as rochas que compõem a crosta terrestre, os quais estão presentes principalmente nos minerais essenciais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). De acordo com Castor e Hedrick (2006), a concentração e distribuição de ETR em rochas e minerais estão relacionados a diversos processos petrogenéticos, dentre os quais se destacam: enriquecimento em fluidos magmáticos e hidrotermais, fracionamento entre fases minerais e precipitação, oxidação ou redução e redistribuição durante o intemperismo, além de outros processos de superfície. Expressivo fracionamento de ETR ocorre em rochas ígneas, sendo principal fator de enriquecimento ou depleção de ETR em relação a CCS. Tal fracionamento ocorre durante a cristalização fracionada do magma é o principal processo que justifica o incremento gradual da abundância de ETR, bem com o enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRP nas rochas ígneas (LAVEUF; CORNU, 2009). Humphris (1984) afirma que o enriquecimento relativo dos ETRL é resultante da maior permanência de ETRL (de maiores raios iônicos) nos fluidos magmáticos residuais, durante os equilíbrios cristal/líquido à medida que o magma se torna progressivamente mais rico em sílica.

Nas rochas sedimentares, visto que a diagênese tem pouca influência na redistribuição dos ETR, grande variação da relação de água/rocha seria necessária para causar alteração na composição química do sedimento. Os minerais de argila, liberados do intemperismo de rochas, tendem a apresentar composição de ETR idênticas e como média dos minerais fontes. Uma particularidade do comportamento dos ETR nos processos sedimentares é a ocorrência

de padrões de abundância uniformes nas diversas rochas sedimentares. Tal uniformidade sugere que o processo dominante durante a gênese dessas rochas é a homogeneização dos padrões produzidos originalmente na diferenciação magmática (McLENNAN, 1989). Sedimentos oceânicos mostram distribuições de ETR similares à água do mar, evidenciando tal comportamento de relação direta com a fonte. Sendo assim, diferenças nos padrões de ETR nos sedimentos e rochas sedimentares em ambiente crustal decorrem de variações nas condições edafoclimáticas em superfície (JAIRETH; SHAHBAZI, 2016).

As pequenas diferenças no raio atômico dos ETR possibilitam a ocorrência de fracionamento dos ETR durante os processos geológicos de superfície como o intemperismo e sedimentação (ALAGARSAMY et al, 2010). Em condições úmidas, há sutil tendência para fracionamento do ETR, devido à maior mobilidade dos ETRP.

Nas rochas metamórficas, pesquisas relativas ao comportamento dos ETR demonstraram que comumente pouca alteração nos padrões desses elementos ocorre durante o processo de metamorfismo e, em razão disso, a maioria das rochas metamórficas apresenta padrões de ETR condizentes com padrões de rochas ígneas, sedimentares ou metamórficas das quais foram originadas. Entre os minerais metamórficos, a granada é um excelente concentrador de ETR, fracionando os ETRP (HENDERSON, 1984; HEDRICK, 1995; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.2.5. Normalização e Anomalias

Os lantanídeos são um claro exemplo da Regra de Oddo-Harkins. Variações na estabilidade dos núcleos atômicos tornam os elementos com número atômico par mais estável, e também mais abundante, que seus vizinhos de número atômico ímpar, produzindo um padrão zig-zag num diagrama composição-abundância. Padrão este encontrado em diversas amostras naturais.

Para estudos de avaliação ambiental ETR, existe a necessidade de normalização das concentrações desses elementos. A normalização dos ETR é realizada em relação a um padrão de referência. Diversos padrões podem ser empregados de acordo com a natureza do material analisado, e existem diferentes padrões com diferentes concentrações de ETR. Meteoritos condritos são especialmente usados como referências para as rochas ígneas, pois são tidos como amostras relativamente não fracionadas do sistema solar, formados na nucleossíntese original (TYLOR, 1962). Para o estudo de rochas que passaram por processos de alteração (como processos hidrotermais, intemperismo ou metamorfismo), podem ser utilizados outros

padrões, como o NASC (North American Shale Composite) e o PAAS (Post-Archean Australian Shale) (HASKIN et al., 1966; TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

Pesquisas recentes relativas à distribuição de ETR em solos têm utilizado como padrão preferencialmente valores de ETR na crosta continental superior, ou mesmas concentrações de ETR no próprio material de origem em solos autóctones (SILVA et al., 2016; AIDE; AIDE, 2012; SILVA et al., 2017). A normalização tem duas funções importantes: eliminar a variação de abundância entre elementos de números atômicos pares ou ímpares; e permitir a identificação de qualquer fracionamento dos ETR relativo à referência utilizada. Valores normalizados e razões entre valores normalizados são denotados com o subscrito N, como por exemplo, La_N .

Os ETR são normalmente apresentados num gráfico relacionando concentração versus número atômico, com as concentrações normalizadas. Por vezes tal gráfico é referido como diagrama Masuda-Coryell (MASUDA, 1962; CORYELL; CHASE; WINCHESTER, 1963). A distribuição da concentração total dos ETR (ΣETR) bem como a distribuição anormal de algum ETR isoladamente é utilizada visando desvendar processos ocorrentes na crosta e acima dela. Tendências nos diagramas de ETR são também referidos como “padrões de ETR”.

Importante em estudos sobre geoquímica, a assinatura de ETR pode ser definida como as concentrações de ETR ou suas concentrações normalizadas representadas como uma função de suas crescentes números atômicos (padrões de ETR). Tais padrões normalizados evidenciam, por exemplo, enriquecimento ou depleção de um grupo ou de um indivíduo ETR em relação aos outros. Estas diferenças relativas são respectivamente chamadas: fracionamento (grupo de elementos) e anomalia (único elemento), cujas intensidades são quantificadas por relações. O fracionamento entre ETRL e ETRP é normalmente quantificado pelas relações, La/Lu e La/Yb — dependendo do conteúdo de Lu, por vezes muito pequena para ser medida com precisão, ou pela soma dos ETRL dividida pela soma dos ETRP (HENDERSON, 1984).

Assinaturas (teores totais, fracionamentos e anomalias) de ETR têm sido utilizadas para diversas finalidades em estudos pedológicos, como por exemplo: (1) revelar discontinuidades litológicas, (2) ocorrência de adições eólicas ou antrópicas de ETR no solo, (3) estimativas das intensidades de intemperismo e taxas de perda elementares de solos e (4) avaliação de condições de oxidação-redução no solo (BONNOT-COURTOIS, 1981; LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008; AIDE; AIDE, 2012).

2.3. ETR em solos

O conteúdo natural dos elementos nos solos, inclusive ETR, é condicionado principalmente pelo material de origem do solo, possibilitando ampla variabilidade nos solos (HU et al., 2006). A redistribuição dos ETR durante o intemperismo ocorre em função da composição mineralógica e estabilidade mineral, bem como das propriedades dos diferentes ETR e do grau de intemperismo no material avaliado (CONDIE et al., 1995; HUANG; GONG, 2001; TYLER, 2004). Após o intemperismo dos minerais primários, os ETR são removidos do perfil ou incorporados em minerais secundários. Os ETR são considerados elementos pouco móveis no solo, sendo os ETRL mais móveis que os ETRP durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009; AIDE; AIDE, 2012). Os diversos processos ocorridos no solo originam fracionamento e anomalias relacionadas aos ETR. Portanto, os padrões de distribuição e as anomalias de ETR normalizados para a rocha matriz, material de origem do solo, são traçadores úteis do intemperismo de minerais e rochas no perfil de solo (LAVEUF; CORNU, 2009; VERMEIRE et al., 2016).

Rochas ígneas ácidas, a exemplo do riolito e granito, normalmente apresentam teores mais elevados de ETRL em comparação a básicas (ex. basaltos), com concentração de ETRL superior ao de ETRP em ambos os tipos de rochas, sendo comum (AIDE; AIDE, 2012). No entanto, solos desenvolvidos de rocha ácida, comumente, apresentam teores de ETR inferiores aos solos desenvolvidos de rocha básica (PAYE et al., 2016). Isso ocorre pelo fato do quartzo acumular-se nos solos de rochas ácidas e atuar como um diluente de ETR, somado a maior quantidade de argila no solo desenvolvido de rocha ácida (HARDY; CORNU, 2006). O comportamento dos ETR no intemperismo químico das rochas é controlado principalmente pela dissolução de minerais primários e adsorção em minerais argilosos, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica (BAU, 1999; LAVEUF; CORNU, 2009; EHRLICH; LISICHKIN, 2017).

Durante a pedogênese, devido à atuação dos fatores de formação do solo, a dissolução de minerais primários, processos de oxirredução, perdas e ganhos de materiais e gênese de minerais secundários no solo, a relação quanto ao conteúdo de ETR entre rocha e solo normalmente se torna menos evidente (HENDERSON, 1984; BREEMEN; BUURMAN, 2002; CAO; WU; CAO, 2016). Solos autóctones podem demonstrar clara associação entre a concentração total de ETR no solo e a concentração na rocha parental, enquanto solos formados por materiais aportados por ciclos de sedimentação, essa relação é a média dos diferentes componentes ou não é evidente (HU et al., 2006; LAVEUF; CORNU, 2009). Paye et al. (2016) estudando solos do Brasil observaram que solos desenvolvidos a partir de rochas

ígneas alcalinas apresentaram os maiores teores médios de ETR, seguidos por rochas sedimentares, sedimentos de argila não consolidada, rochas metamórficas e rochas ígneas básicas.

Nos solos, os ETR são predominantemente concentrados em minerais acessórios de diversas classes, como fluorcarbonatos, fosfatos, silicatos e óxidos (HU et al., 2006; LAVEUF et al., 2012; EMSBO et al., 2015; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016). Além do material de origem, características do solo como textura, grau de intemperismo, processos pedogênicos atuantes, matéria orgânica e alteração antrópicas influenciam no conteúdo total de ETR no solo (AIDE; AIDE, 2012; POURRET et al., 2007; LAVEUF et al., 2012; JOWITT; MEDLIN; CAS, 2017). Mao et al., (2017) determinaram teores de ETR em solos desenvolvidos de regolitos graníticos, e verificaram que houve enriquecimento de ETR com o avanço do intemperismo, causado principalmente pela adsorção dos ETR em argilas, óxidos de Fe e Mn e matéria orgânica.

Durante o processo de intemperismo os ETR são fracionados, ocorre maior concentração dos ETRL em relação aos ETRP e com distribuição dos ETR obedecendo à regra de Oddon-Harkins (KABATA-PENDIAS, 2001; MA et al., 2004; LAVEUF; CORNU, 2009; AIDE; AIDE, 2012).

As concentrações e dinâmica dos ETR são influenciadas por processos de pedogenéticos e permuta desses elementos entre as fases sólida e líquida (MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014; PÉDROT et al., 2015). Aide e Aide (2012) em revisão sobre ETR e pedogênese, relacionaram possíveis rotas para a migração de ETR em solos. Segundo estes autores são numerosas as rotas de entrada e saída dos ETR na pedosfera, envolvendo: (1) absorção de plantas; (2) erosão; (3) lixiviação de complexos inorgânicos por percolação de água; (4) complexação orgânica que pode resultar na mobilização ou imobilização dos ETR; (5) diminuição de argila com ETR coadsorvidas (eluviação-iluviação); (6) remoção de ETR com água percolada atribuída a reações de precipitação e (7) adsorção de ETR por colóides inorgânicos (filossilicatos e óxidos) (Figura 5).

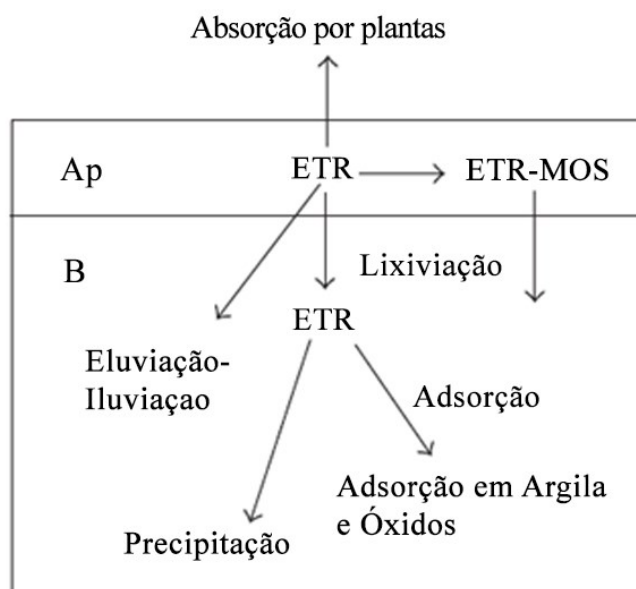


Figura 5. Ilustração das possíveis rotas de migração e sequestro de elementos terras raras (ETR) no meio ambiente. Adaptado de Aide e Aide, 2012

Adições antrópicas de ETR no solo ocorrem principalmente como consequência de atividades agrícolas (LOELL; REIHER; FELIX-HENNINGSEN, 2011b; RAMOS et al., 2016), industriais (CHEN, 2011) e de mineração (WANG; LIANG, 2016; WICHE et al., 2017). Diversos autores têm estudado a presença de ETR em solos contaminados, em consequência dessas atividades, consideradas as principais causadoras do aumento dos teores de ETR em solos (AUBERT; STILLE; PROBST, 2004; HU et al., 2006; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018). Diante da preocupação ambiental, diversos estudos no mundo têm investigado origem natural e teores de ETR em ambientes sem contaminação, afim de estabelecer valores de *background* ambiental desses elementos e conhecimento para compreensão da dinâmica e distribuição em ambientes naturais e com mínima interferência antrópica (VÁZQUEZ-ORTEGA et al, 2015; DIATLOFF; ASHER; SMITH, 1996; TYLER; OLSSON, 2002; PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2016; ALFARO et al., 2018; MAO et al., 2017).

HU et al. (2006) avaliaram a concentração total dos ETR em 1225 amostras de diversos solos da China, onde observaram variação de 68 a 629 mg kg⁻¹, com média de 181 mg kg⁻¹. A predominância de elementos terras leves foi expressiva, com 87% a 91% do total de ETR, e em todos os solos o Ce foi o mais abundante com média de 33% do total dos ETR. Mihajlovic e Rinklebe (2018) analisando perfis de solos da Alemanha observaram que o

conteúdo de ETR em diferentes materiais de origem mostrou correlações significativas com os teores de argila, carbonato, matéria orgânica, alumínio, ferro e manganês.

Solos da Austrália foram avaliados por Diatloff, Asher e Smith (1996), detectando concentração total média dos ETR de 105 mg kg^{-1} , sendo 98 mg kg^{-1} correspondente aos ETRL. Alfaro et al. (2018) determinaram ETR em 33 solos desenvolvidos de materiais geológicos diversos em Cuba, uma ilha vulcânica. A concentração média de ΣETR foi 111 mg kg^{-1} , onde o Ce, Nd, e La são os ETR mais abundantes, representando 32%, 20%, e 23% da concentração média total, respectivamente.

No Brasil, teores de elementos de terras raras no solo foram investigados por Paye et al. (2016) em 144 amostras, em geral, com ΣETR igual a 108 mg kg^{-1} tais teores foram menores que os relatados em solos da China (155 mg kg^{-1}) e Europa (125 mg kg^{-1}). Os ETRL representam 93% do ΣETR , indicando que estes são mais abundantes nos solos do que os ETRP, assim como na crosta terrestre. Onde o Ce, com teor médio de $87,129 \text{ mg kg}^{-1}$ em solo superficial e $99,932 \text{ mg kg}^{-1}$ em solo subsuperficial, é o ETR mais abundante (PAYE et al., 2016).

SILVA et al. (2016) avaliando concentrações totais de ETR em 35 solos de referência do Brasil desenvolvidos de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas na zona costeira de Pernambuco, encontram teores médios de ΣETR de 108 mg kg^{-1} , sendo 90% elementos terras raras leves ($\Sigma\text{ETRL} = 95,6 \text{ mg kg}^{-1}$; $\Sigma\text{ETRP} = 12 \text{ mg kg}^{-1}$). As menores concentrações de ETR foram encontradas em solos desenvolvidos de sedimentos arenosos, enquanto as maiores foram observadas nos solos desenvolvidos de basaltos, biotita gnaisse e sedimentos argilosos.

2.4. ETR no meio ambiente e em insumos agrícolas

A demanda global por elementos de terras raras (ETR) aumentou expressivamente nas últimas décadas devido as suas importantes aplicações, incluindo uso em ligas metálicas, superímãs, baterias, vidros, computadores, telas de aparelhos eletrônicos diversos, refinamento de petróleo e utilização como catalisadores (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2005; MAESTRO; HUGUENIN, 1995; WENG et al., 2015). Isso impulsionou pesquisas ambientais visando compreender a atual abundância desses elementos e dinâmica entre os diversos compartimentos ambientais.

As maiores concentrações de ETR na Terra são encontradas na crosta terrestre e consideravelmente menor na água do mar, na atmosfera e nas distintas formas de vida (HEDRICK, 1995). Em rochas da crosta terrestre a concentração média de ETR é de 60 mg

kg^{-1} para Ce, 33 mg kg^{-1} para Y e inferior a 5 mg kg^{-1} para Lu (HEDRICK, 1995). Os ETR são empregados especialmente no setor industrial e agrícola (MARTINS et al., 2005; JORJANI et al., 2015). Como consequência é crescente a preocupação com as adições destes elementos no solo por apresentar chance real de causar problemas ambientais.

O ciclo biogeoquímico dos ETR envolve diversos compartimentos do ecossistema terrestre e aquático, biótico e abiótico (VEMIERE et al., 2016; SAMSOM et., 2005; PANICHEV et al., 2015; SILVA et al.2018; HAO et al., 2015). Iniciando sua chegada a superfície via derrames magmáticos e pela cristalização em minerais e rochas, a liberação dos ETR após a intemperismo os disponibiliza para o meio ambiente (AIDE; AIDE, 2012; RASMUSSEN et al., 2015; SILVA et al., 2016). O aporte de partículas de origem continental (deposição atmosférica), cinzas vulcânicas, contribuições fluviais; processos de floculação, dissolução, sorção (adsorção/dessorção), absorção biológica e remineralização, com entrada desses elementos na cadeia trófica, são algumas das fases do ciclo dos ETR (VAZQUEZ-ORETEGA et al., 2015). A complexidade dos processos que atuam durante o ciclo biogeoquímico de ETR é grande, ocorrendo alteração no ciclo natural causada por entradas e saídas de ETR por atividades antrópicas diversas (JI et al., 2004).

Fertilizantes e condicionadores de solo são conhecidos por fornecer nutrientes as plantas e corrigir condições químicas e físicas dos solos. No entanto, estes insumos agrícolas podem conter em sua composição impurezas, como metais pesados, radionuclídeos e ETR (PAYE et al., 2016; KANAZAWA et al., 2017). Muitos desses elementos são potencialmente tóxicos e perigosos ao meio ambiente (ÓTERO et al., 2005). Os ETR têm sido relatados, principalmente, como elementos benéficos ao desenvolvimento de plantas (JORJANI et al., 2015).

Utilizados em cultivos agrícolas, os fertilizantes fosfatados e o gesso agrícola tem recebido atenção em estudos sobre a dinâmica de ETR em solos. Em estudo avaliando a presença de ETR na composição de diversos insumos agrícolas utilizados no Brasil, Turra; Fernandes e Bacchi, (2011) mostraram que ΣETR nos fertilizantes fosfatados utilizados no Brasil foi de até 3070 mg kg^{-1} . A matéria prima desses fertilizantes são as rochas fosfatadas (ex. apatitas e fosforitos). Estes minérios possuem composição química e mineralógica complexa, bastante variável (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011).

Dois tipos genéticos de rochas fosfatadas ocorrem: as sedimentares, com ocorrência mais destacada na África, Tunísia, Arábia Saudita e Estados Unidos e as rochas fosfatadas de origem ígnea, que ocorrem no Brasil bem como na Rússia e África do Sul (SABIHA et al.,

2008). A apatita é o principal mineral que compõe as rochas fosfatadas no Brasil, sendo de origem ígnea, as quais apresentam maior conteúdo de ETR em comparação as sedimentares (SOUZA; FONSECA, 2009).

A apatita apresenta teores entre 0,1 e 0,8 dag kg⁻¹ de ETR (LI et al., 2006). Estes elementos podem ser adicionados aos solos, juntamente com outros elementos traço, através dos insumos fosfatados e subprodutos. Um dos principais condicionantes utilizados na agricultura, o fosfogesso (CaSO₄.2H₂O) é obtido como subproduto do processo de fabricação do fertilizante fosfatado (PAPASTEFANOU et al., 2006).

A apatita está presente em cerca de 85% dos depósitos fosfáticos do Brasil, sendo empregada na produção de fertilizantes como o Superfosfato Simples (SSP), o Superfosfato Triplo (TSP), o Fosfato Mono-amônico (MAP), o Fosfato Di-amônico (DAP), além do NP e do NPK, bem como do ácido fosfórico (SABIHA-JAVIED, 2008; PRADO et al., 2011). Como componentes minoritários podem ser encontrados nas apatitas, elementos como o cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag), Ítrio (Y), selênio (Se), itérbio (Yb), molibdênio (Mo), lantânio (La), estrôncio (Sr), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (JORJANI; SHABAZI, 2016).

O fosfogesso é gerado pelas indústrias de fertilizantes fosfatados, durante o processo de obtenção do ácido fosfórico (H₃PO₄), e é composto basicamente de sulfato de cálcio di-hidratado (PAPASTEFANOU et al., 2006; OLIVEIRA, 2008). Esse produto é um condicionador de solo devido a sua rápida mobilidade na camada arável, o que favorece o aprofundamento das raízes e na correção de solos saturados com sódio, potássio e, ou alumínio (ABRIL et al., 2008). Quando o fosfogesso é oriundo de rocha ígnea (carbonato-apatita) possui um maior enriquecimento de ETR que o dão uma assinatura química (OLIVEIRA et al., 2007). A utilização de altas doses de fosfogesso pode levar a um aumento do teor de ETR no solo. Tanure (2016), analisando amostras do fosfogesso do estado de Minas Gerais observou um teor médio de 3588 mg kg⁻¹ de todos ETR, fato confirmado por Moreira (2014) que observou valores muito próximos, na ordem de 3584 mg kg⁻¹.

Práticas agrícolas desse tipo levam a adição de ETR de forma não intencional aos solos (LOELL; REIHER; FELIX-HENNINGSEN, 2011b; KUCERA et al. 2007; EMSBO et al., 2018). Entretanto, em alguns países os ETR são adicionados ao solo via fertilizantes enriquecidos em ETR (HU et al., 2004) . Na agricultura chinesa, fertilizantes enriquecidos com ETR têm sido aplicados para melhorar a nutrição das plantas há mais de 45 anos (XU et al., 2002; PANG; PENG, 2002). Hu et al. (2004) fizeram uma revisão do uso dos ETR na agricultura, apresentando uma síntese histórica de sua aplicação como fertilizante. Esses

autores citam que em 1972 teve início a aplicação comercial de ETR em cultivos agrícolas na China, país que possui as maiores reservas mundiais desses elementos. A primeira aplicação de ETR nos Estados Unidos foi em 1979 e na Inglaterra em 1983. O teor de ETR em plantas é muito variável nas diferentes partes e espécies (TYLER, 2004; ZENG et al., 2005; HUMPHRIES, 2013). Efeitos danosos foram observados decorrentes da ação de ETR em plantas, com efeitos tóxicos relatados.

Os ETR têm sido utilizados de forma significativa na indústria, agricultura, pecuária e medicina. O uso em atividades antrópicas facilita o transporte de ETR, que podem ser transferidos entre os compartimentos do meio ambiente e chegar ao homem através da cadeia alimentar. Em seres humanos a ação dos ETR no organismo tem efeitos benéficos relatados (KETRING, 1987; SHI; HUANG, 2005), bem como efeitos nocivos (FENG et al., 2006).

Os ETR podem entrar no corpo humano, tanto por ingestão de alimentos, quanto por inalação de material particulado presente no ar. Apesar de grande parte dos ETR ser eliminada do corpo humano, uma parte pode chegar a corrente sanguínea e ser depositada em vários órgãos (HAO et al., 2015; PANICHEV, 2015). O potencial patogênico desses elementos está ligado com o tipo e a forma físico-química deles, tendo relação direta com a quantidade e o tempo de exposição (LI et al., 2013; HAO et al., 2015). A utilização desses elementos tem causado a dispersão e a bioacumulação dos ETR, especialmente em áreas de produção agrícola (LOELL; REIHER; FELIX-HENNINGSSEN, 2011b; SADEGUI et al., 2013; MOLLER; KNAPPE; DULSKI, 2014) e exploração mineral (XU et al., 2002; LIANG; LI; WANG, 2014).

Sendo assim, fertilizantes e fosfogesso aplicados na agricultura para suprir as plantas nutricionalmente e fornecer adequadas condições no solo para seu desenvolvimento podem conter ETR em quantidades consideráveis, devido a presença de ETR em rochas fosfatadas e carbonáticas (JORJANI; SHAHBAZI, 2012). A constante utilização de altas doses de insumos fosfatados e fosfogesso merece atenção devido à possibilidade de aumento da concentração dos ETR no solo permitindo que as plantas possam absorvê-los (WAHEED et al., 2011; DINALI, 2014; RAMOS et al., 2016).

REFERÊNCIAS

- AB'SÁBER, A. N. **O domínio dos “mares de morros” no Brasil**. São Paulo: Geomorfologia, 1966. n. 2, p. 1-9.
- AB'SABER, A. N. **Os domínios de natureza no Brasil: potencialidades paisagísticas**. São Paulo: Ateliê Editorial, 2003. 159 p.
- AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis, 2012. **Soil Science**, Philadelphia, v. 2012. 11 p. Disponível em <http://doi:10.5402/2012/783876>.
- ALAGARSAMY, R.; ZHANG, J. Geochemical characterisation of major and trace elements in the coastal sediments of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 161, n. 1-4, p. 161-176, 2010.
- ALCÍDIO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Serie: Tecnologia Mineral n.66. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.p. 212.
- ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; ACCIOLY, A. M. A. Rare earth element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, Amsterdam, v.162, p. 317–324, 2018.
- ALHEIROS, M. M.; FERREIRA, M. G. V. X. Considerações sedimentológicas e estratigráficas sobre a Formação Cabo, Pernambuco. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 19, n. 1, p. 17-24, 1989.
- AMARAL A. J. R.; MENOR, E. A. **A sequência vulcano sedimentar cretácea da região Suape (PE): interpretação faciológica e considerações metalogênicas**. Recife: Atlas IX Simpósio de Geologia do Nordeste, p.251-269, 1979.
- ANDRADE-LIMA, D. **Estudos fitogeográficos de Pernambuco**. Instituto de Pesquisa Agrônômica de Pernambuco: Recife, 1960 . Publicação, v. 05, p. 305-341.
- ASSIS, H. M. B. **Cartografia geomorfológica do Município do Cabo de Santo Agostinho/PE**. (Série Cartas Temáticas). v. 04. CPRM/FIDEM: Recife, 1999. 32p.
- AUBERT, D.; PROBST, A.; STILLE, P. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). **Journal Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 899–916, 2004.
- 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, p. 387–406, 2001.

- BONNOT-COURTOIS, C. Distribution des terres rares dans les depots hydrothermaux de la zone FAMOUS et des galapagos-Comparaison avec les sediments metalliferes. **Marine Geology**, Amsterdam, v. 39, p. 1-14, 1981.
- BREEMEN, N., BUURMAN, P. **Soil Formation**, 2^a ed. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2002. 419 p.
- BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, MC.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P. M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 366, p. 143–163. 2013.
- BROWN, P. H.; RATHJEN, A. H.; GRAHAHM, R. D.; TRIBE, D. E. Rare Earth elements in biological systems. In: Gschneidner Jr. K. A., Eyring, Roy, L. eds., **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. v. 13 e 92. Amsterdam, Oxford, Elsevier North-Holland, 1990. p. 423-453.
- CASTOR, S. B; HEDRICK, J. B. Rare earth elements. In: KOGEL, et al. (Eds.). **Industrial Minerals & Rocks**. 7. ed. [S.l.], Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2006. p. 769-792.
- CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare Earth industry. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 29, n. 1, p. 1-6, 2011.
- CLARK A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry**. Ed. Nova York, Elsevier Science, 1984. p. 33-54.
- CONDIE, K. C.; DENGATE, J.; CULLERS, R. L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 59, p. 279-294, 1995.
- CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. (eds.). **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005**. Royal Society of Chemistry, 2005. p. 228-315.
- CORNU, S.; DESCHATRETTES, V.; SALVADOR-BLANES, S.; CLOZEL, B.; HARDY, M.; BRANCHUTC, S.; FORESTIERC, L. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, p. 11-24, 2005.
- CORYELL, C. D.; CHASE, J. W.; WINCHESTER, J. W. A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. **Journal of Geophysical Research**, v. 68, n. 2, p. 559-566, 1963.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd., 2006. 117p.
- CPRH - Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos. **Diagnóstico Socioambiental do Litoral Sul de Pernambuco**. Caracterização sumária do Litoral Sul de Pernambuco. Recife: CPRH, 2003. 87p.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea**. Diagnóstico do município de Cabo de Santo Agostinho, estado de Pernambuco. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005. 11p.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. **Sistema de informações para gestão territorial da região metropolitana do Recife - Projeto SINGRE II**. Anexos; Geologia da Região Metropolitana do Recife; Recife: CPRM, 2001. 20p.

CULLERS, R.L.; GRAF, J.L. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: predominantly basic and ultrabasic rocks. In: HENDERSON, P. (ed.) **Rare earth elements geochemistry**. Amsterdam: Elsevier. p. 237-274. 1984.

DAVRANCHE, M.; GRAU, G.; DIA, A.; LE COZ-BOUHNICK, M.; MARSAC, R.; PÉDROT, M.; POURRET, O. Rare earth elements in wetlands. In: Rinklebe, J.; Knox, A. S.; Paller, M.; (editores). **Trace elements in waterlogged soils and sediments**. Boca Raton: CRC Press, 2016. p. 135-62.

DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. Concentration of rare earth elements in some Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 34, p. 735-747, 1996.

DINALI, G. S. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. 2014. 107 p. Dissertação (mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

DU, X.; GRAEDEL, T.E. Uncovering the end uses of the rare earth elements. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 461, p.781–784, 2013.

EVANS, C. H. **Biogeochemistry of the lanthanides**. Plenum Press: New York, 1990.

FENG, L. X.; XIAO, H. Q.; HE, X.; LI, Z. J.; LI, F. L.; LIU, N.; ZHAO, Y. L.; HUANG, Y. Y.; ZHANG, Z. Y.; CHAI, Z. F. Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 165, p.112, 2006.

FU, F. F.; AKAGI, T.; YABUKI, S.; IWAKI, M. The variation of REE (rare earth elements) pattern in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 235, p. 53-64, 2001.

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

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Pergamon Press: Nova York, 2nd ed. 1984. 1305p.

GSCHNEIDNER JR, K. A.; EYRING, L. Preface. In: KARL A.; GSCHNEIDNER, J. R.; LEROY, E. (eds.) **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. Elsevier: Amsterdam. 1978.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. (editores). **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC Press: Boca Raton, Florida. 2005, 480 p.

HAO, Z.; LI, Y. H.; LI, H. R.; WEI, B. G.; LIAO, X. Y.; LIANG, T.; YU, J. P. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: a pilot study. **Chemosphere**, Oxford, v. 70, p. 128-161, 2015.

HARBEN, P. W. **The Industrial Minerals Handybook: a guide to markets, specifications & prices**. 4^a ed. Worcester Park (Metal Bulletin Books Ltd): Surrey, UK. Industrial Minerals Information, 2002. 254 p. HASKIN, L. A.; WILDEMAN, T. R.; FREY, F. A.; COLLINS, K. A.; KEEDY, C. R.; HASKIN, M. A. (1966) Rare earths in sediments. **Journal of Geophysical Research**, v.71, p. 6091-6105.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. Rare Earth Elements: Critical Resources for High Technology. **USGS**, Fact Sheet 087-02. 2005.

HEDRICK, J. B. The global rare earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, p. 609-618, 1995.

HENDERSON, P. (Ed.). **Rare earth element geochemistry: Developments in geochemistry**. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1984. v. 2, 510 p. (Developments in Geochemistry, 1).

HU, Z.; HERFRIED, R.; GERD, S.; SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal of Plant Nutrition**, Tokyo, v. 27, p. 183-220, 2004.

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, p. 1381-1420, 2006.

HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. **Congressional Research Service**, Washington, 7-5700, 2013.

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.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arabian Journal of Chemistry**, Amsterdam, v. 9, n. 2, p. 1532-1539, 2016.

JOWITT, S. M.; MEDLIN, C. C.; CAS, R. A. The rare earth element (REE) mineralisation potential of highly fractionated rhyolites: A potential low-grade, bulk tonnage source of critical metals. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 86, p. 548-562, 2017.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants** (3^a ed.). CRC Press: Boca Raton, Florida, 2001. 315p.

- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 408, p. 1339-1343, 2006.
- KING, H., REE - Rare Earth Elements and Their Uses. Disponível em: <<http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>>. Acesso em 13 de dezembro de 2017. KÖPPEN, W. P. **Grundriss der Klimakunde**, 2ª ed. Gruyter: Berlin. 1931. 369 p.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V. O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras, **CETEM/CNPq**: Rio de Janeiro, 2013. 58p.
- 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.
- LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 340, p. 523–532, 2008.
- LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p.1240–1246, 2013.
- LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 186, p. 1499–1513, 2014.
- LIDE, D. R. Abundance of elements in the crust and sea. In: **Handbook of physics and chemistry**, 78ª ed., Florida, Boca Raton: CRC Press, 1997. 14p.
- LIJUN, W.; TAO, L.; SHEN, Z.; SHIMING, D.; XIULI, D.; XIN, Y. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 22, p. 701–706, 2004.
- LIM, S. R.; KANG, D.; OGUNSEITAN, O. A.; SCHOENUNG, J. M. Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and lightemitting diode (LED) bulbs. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 47, p. 1040-1052, 2013.
- LIMA, C.L.; COSTA, L. F. Considerações sobre o setor sucroalcooleiro no Brasil e na Bahia. **Revista Desenvolvimento da Bahia**, Salvador, v. 6, p. 101-121. 2007.
- LIMA FILHO, M. F.; PEDROSA, F. J. A.; MEDEIROS, A. B.; BRITO, M. F. I.; NÓBREGA, V. A.; ARAÚJO, R. D.; MOTA, J. A. Geologia da Bacia Cabo – PE. **Geociências**, São Paulo, v. 15, n.1, p. 223-242, 1996.
- LIMA FILHO, M. F.; BARBOSA, J. A.; SOUZA, E. M. Eventos tectônicos e sedimentares nas Bacias de Pernambuco e da Paraíba: Implicações no quebramento do Gondwana e correlação com a Bacia do Rio Muni. **Geociências**, São Paulo, v.25, n.1, p. 117-126, 2006.

LOELL, M.; ALBRECHT, C.; FELIX-HENNINGSSEN, P. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and Soil**, Dordrech, v. 349, p. 303-317, 2011a.

LOELL, M.; REIHER, W.; FELIX-HENNINGSSEN, P. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Z. Pflanzenernähr. Bodenk** (Journal of Plant Nutrition and Soil Science), Temuco, v. 174, n.4, p. 644-654, 2011b.

LONG, K. R.; VAN GOSEN, B.S.; FOLEY, N.K.; CORDIER, D. **The principal rare earth elements deposits of the United States. A summary of domestic deposits and a global perspective.** U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010, 96 p. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/.htm>> Acesso em 20 jun. 2013.

LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p. 1240–1246, 2013.

MABESOONE, J. M.; ALHEIROS, M. M. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 18(4), p. 476-482, 1988. MACEDO, I. C. (org.). **A energia da cana-de-açúcar - doze estudos sobre a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil e a sua sustentabilidade.** Berlendis & Vertecchia, ÚNICA- União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: São Paulo, 2005. 323 p.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, p. 520–528, 1995.

McMILLAN, G. A.; CHÉTELAT, J.; HEATH, J. P.; MICKPEGAK, R.; AMYOT, M. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. **Environment Science** (Processes Impacts), Edmonton, v. 19, p. 1336-1345, 2017.

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

MARKERT, B.; PIEHLER, H.; LIETH, H.; SUGIMAE, A. Normalization and calculation of lanthanide element concentrations in environmental samples. **Radiation and Environmental Biophysics**, New York, v. 28, p. 213–221, 1989.

MARKERT, B.; LI, Z. D. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 103, p. 27-35, 1991.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 111-117, 2005.

- MASUDA, A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyze separation index patterns of some minerals. **Journal of Earth Science**, Mainland China, v. 10, p. 173-189, 1962.
- MIRANDA, J. L. F. **Estudo do meio físico do Município de Ipojuca/PE – Hidrogeologia** (Série Recursos Hídricos). CPRM/FIDEM: Recife, v. 02. 1999. 34p.
- MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils - A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 205, p. 514-523, 2018.
- MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras-UFLA, Lavras-MG, 2014.
- NASCIMENTO M. A. L. Potencialidades geoturísticas da região do granito Cabo de Santo Agostinho (NE do Brasil): Meio de promover a preservação do patrimônio geológico. **Estudos Geológicos**, Recife, v. 15, p. 03-14, 2005.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; LIMA FILHO, M. F.; SÁ, E. F. J.; CRUZ, L. R.; FRUTUOSO JÚNIOR, L. J.; ALMEIDA, C. B.; ANTUNES, A. L.; SILVA, F. C. A.; GUEDES, I. M. G. Relações Estratigráficas da Província Magmática do Cabo, Bacia de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**, Recife, v. 14, p. 3-19, 2004.
- NASCIMENTO, M. A. L.; SOUZA, Z. S.; ARNOSIO, J. M.; VASCONCELOS, P. M. P. **Ignimbritos do Engenho Saco, Ipojuca, PE. Registro de vulcanismo explosivo cretácico na Província Magmática do Cabo**. SIGEP/CPRM: Recife, 2008. 103p.
- NÓBREGA, V. A.; LIMA FILHO, M. Estudo diagenético da sucessão de rochas siliciclásticas do poço 2CP-IPE: Uma contribuição aos reservatórios da Formação Cabo. **Estudos Geológicos**, Recife, v. 13, p. 71-88, 2003.
- NUNES, L. S. Porto de Suape como provedor de Pernambuco nas relações internacionais. Núcleo de Estudos e Atuação em Relações Internacionais. **Neari em Revista**, Recife, v. 3, n. 3. ISSN: 2447-2646. 2017.
- ÓTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 20, p. 1473-1488, 2005.
- PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, Heidelberg, v. 9, n. 2, p. 143-148, 2002.
- PANICHEV, A. M. Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation. **Achievements in the Life Sciences**, Oxford, v. 9, p. 95–103, 2015.

PAPASTEFANOU, C.; STOULOS, S.; IOANNIDOU, A.; MANOLOPOULOU, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 89, n. 2, p. 188-198, 2006.

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

PFALTZGRAFF, P. A. S. **Carta geotécnica e de susceptibilidade a processos geológicos do Município de Ipojuca/Pernambuco**. Recife: CPRM/FIDEM. 1998. 18 p.

RAMOS, S. J., DINALI, G., CARVALHO, T. S., CHAVES, L. C., SIQUEIRA, J. O., GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177–186, 2016.

ROCHA, D. E. G. A. **Programa de levantamento geológico básico do Brasil: carta metalogenética/previsional**. Escala 1/100.000 (folha Sc. 25-V-A-II-Vitória). Estado de Pernambuco. DNPM/CPRM: Brasília, 1990. 112p.

ROSENTAL, S. **Terras raras**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (Ed.). Rochas e Minerais Industriais, Rio de Janeiro, p.629-650. , 2005.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on geochemistry**, Amsterdam, Elsevier. v. 3, p. 1- 64, 2003.

SABIHA-JAVIED, S. W.; SIDDIQUE, N.; TUFAIL, M.; CHAUDHRY, M. M.; IRFAN, N. Elemental analysis of phosphate rocks: for sustainable agriculture in Pakistan. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 278, n. 1, p. 17-24, 2008.

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.

SAMSON, I. M.; WOOD, S. A. The rare earth elements: behaviour in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal mineral deposits, exclusive of alkaline settings. In: LINNEN, R. L.; SAMSON, I. M. (Eds.). **Rare-element geochemistry and mineral deposits**. Canada: Geological Association of Canada, 2005. p. 269-297..

SASTRI, V. R.; BÜNZLI, J. C. G.; RAO, V. R.; RAYUDU, G. V. S.; PERUMAREDDI, J. R. Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes, **Elsevier**: Amsterdam, 2003.

SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D. A.; DERZE, G. R.; ASMUS, H. E. **Geologia do Brasil – Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente, incluindo depósitos minerais – escala 1:2.500.000**. Brasília, DNPM, MME, 1984. 78 p.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A. Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual Química.**, Niterói, v. 7, p. 242-266, 2015.

SHYAM, R.; AERY, N. Effect of cerium on growth, dry matter production, biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants [*Vigna unguiculata* (L.) Walp]. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 12, n. 1, p. 1-14, 2012.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soil contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, p. 13, 2016.

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

SINGRE – Sistema de informação para gestão territorial da região metropolitana de Recife: **Estudo do meio física do município de Ipojuca- Hidrologia**, SINGRE, Recife. 78p.1999.

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 Ko anifield, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1- 11, 2012.

TANURE, L. P. P. **Concentração de elementos terras-raras, rânio e tório em solos tropicais pelo uso de fosfógeno**. 2016. 125p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa-MG, 2016.

TAYLOR S. R. Meteoritic and terrestrial rare Earth abundance patterns. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 26, p. 81- 88, 1962

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. Distribution of the lanthanides in the earth's crust. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.). **Metal ions in biological systems**. New York: Marcel Dekker, p. 1-38. 2003.

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.

TESSLER, M. G.; CAZZOLI y GOYA, S.; YOSHIKAWA, P. S.; HURTADO, S. N. In: MUEHE, D. **Erosão e progradação no litoral brasileiro**. Brasília, DF: MMA, 2006. p. 297-346.

TYLER, G.; OLSSON, T. Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. **Biological Trace Element Research**, v. 106, n. 2, p.177-192, 2005.

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

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Temuco, v. 165, p. 594-60, 2002.

USGS – **United States Geological Survey Mineral Commodity Summaries: rare earths**, 2014 (U.S. GEOLOGICAL SURVEY FACT SHEET 087-02).

VÁZQUEZ-ORTEGA, A; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RÍOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, 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.

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNE'LIS, J. T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 446, p. 163–174, 2016.

VIERA, E. V. **Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1997. 53p. (Série Tecnologia Mineral n°73)

WAHEED, S; SABIHA-JAVIED, N.; SIDDIQUE, R.; SHAKOOR, M.; TUFAIL, M. Rare earths elements in phosphorite and granulated single super-phosphate fertilizers of Pakistan, a study using instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemical**, Lousanne, v. 289, p. 521–528, 2011.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research International**, Heidelberg, v. 23, p.11330-8, 2016.

WANG, H. B.; JI, L. J.; DONG, Y. S.; WANG, S. J.; LUO, J. M.; SUN, Y. Y. An overview on the study of biogeochemical cycle for rare earth elements (REEs). **Progress in Geography**, Oxford, v. 23, p. 51-61, 2004.

WANG, Y. Q.; SUN, J. X.; CHEN, H. M.; GUO, F. Q. Study on contents and distribution characteristics of rare earths in natural plants by NAA. **Journal of Chinese Rare Earth Society**, Singapura, v. 15, p. 160–164, 1997.

WANG, Z. M.; ZHANG, B.; ZHANG, S. Q.; LI, Z. Y.; LIU, D. W.; SONG, K. S.; LI, J.; DUAN, H. Changes of land use and of ecosystem service values in Sanjiang Plain, Northeast China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 112, p. 69-91, 2006.

WANG, Z.; WANG, J.; DENG, Q.; DU, Q.; ZHOU, X.; YANG, F.; LIU, H.; Paleoproterozoic I-type granites and their implications for the Yangtze block position in the Columbia supercontinent: Evidence from the Lengshui Complex. South China. **Precambrian Research**, Amsterdam, v. 263, p.157-173, 2015.

- WEBSTER, J. D.; BURT, D. M.; AGUILLON, R. Volatile and lithophile trace-element geochemistry of Mexican tin rhyolite magmas deduced from melt inclusions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 60, p. 3267–3283, 1996.
- WEI, F. S.; ZHENG, C. J.; CHEN, J. S.; WU, Y. Y. Study on the background contents on 61 elements of soils in China. **Chinese Journal of Environmental Science**, New York, v. 12, p.12–20, 1991.
- WEINGERL, V.; KERIN, D. Distribution of zinc in vineyard areas treated with zinc containing phytopharmaceuticals. **Acta Chimica Slovenica**, Slovenia, v. 47, p. 453-467, 2000.
- WEN, B.; YUAN, D. A.; SHAN, X. Q.; LI, F. L.; ZHANG, S. Z. The influence of rare earth element fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Northampton, v. 13, n. 2, p. 39-48, 2001.
- 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.
- WENG, Z.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. **Economic Geology**, Littleton, v. 110, p. 1925–1952, 2015.
- XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP, G. J. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1-3, p. 97–105, 2002.
- YANG, X. J.; LIN, A.; LI, X. L.; WU, Y.; ZHOU, W.; CHEN, Z. China's ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation. **Environmental Development**, Amsterdam, v. 8, p. 131-136, 2013.
- YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elementals, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, New York, v. 24, n. 3, p. 275-286, 1998.

**3. GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DE ETR EM SOLOS DE UMA
LITOSSEQUÊNCIA VULCANO-SEDIMENTAR CRETÁCEA NA BACIA CABO,
NORDESTE DO BRASIL**

Geoquímica e mineralogia de ETR em solos de uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

RESUMO

O material de origem é um dos principais fatores de formação do solo, interagindo com o clima, os organismos, a topografia e o tempo. O presente estudo aborda a influência de uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea (ignimbrito, riolito, conglomerado, traquiandesito e basalto) do Nordeste do Brasil na pedogênese, mineralogia e geoquímica de elementos terras raras em solos. Para isso foram realizadas as análises petrográfica e por MEV-EDS dos materiais de origem; a análise de algumas propriedades dos solos e elementos maiores; e dos ETR, determinados por ICP-OES em todos os horizontes pedogenéticos e materiais de origem dos solos da litossequência. Foram determinadas as concentrações totais de ETR, anomalias e fracionamentos de ETRL/ETRP. Apesar do forte intemperismo químico da região, solos desenvolvidos de distintas litologias da Bacia Cabo apresentaram diferentes assinaturas geoquímicas e mineralógicas de ETR em solos. Essas distintas assinaturas também ficaram evidentes por meio da análise discriminante, com nítida separação dos perfis de solo, baseada nos teores de ETR, de acordo com o seu respectivo material de origem. A concentração de ETR na litossequência decresceu na seguinte ordem: riolito > traquiandesito > ignimbrito > basalto. A composição química e mineralógica dos materiais de origem e propriedades dos solos explicam as diferenças observadas na concentração média de ETR nos solos. O conteúdo total de ETR em solos reduziu de acordo com os seus respectivos materiais de origem na ordem: traquiandesito > basalto > riolito > conglomerado > ignimbrito. Os minerais feldspatos, zircão, ilmenita e biotita são as principais fases cristalinas fonte de ETR nos solos da Bacia Cabo, além da apatita no ignimbrito e traquiandesito. Esses resultados demonstram o complexo controle interativo da composição do material de origem e das propriedades do solo na geoquímica de ETR em solos de uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea do Nordeste do Brasil.

Palavras-chave: Teores naturais. Solos autóctones. Pedogeoquímica. Rochas ígneas.

Geochemistry and mineralogy of REE in soils of a volcano-sedimentary cretaceous lithosequence in the Cabo Basin, Northeast of Brazil

ABSTRACT

Parental material is one of the main factors of soil formation, interacting with the climate, organisms, topography and weather. The present study deals with the influence of a Cretaceous volcano-sedimentary lithosequence (ignimbrite, rhyolite, conglomerate, trachyandesite and basalt) of Northeast Brazil on the pedogenesis, mineralogy and geochemistry of rare earth elements (REE) in soils. For this, petrographic and SEM-EDS analysis of parental materials was performed, as well as analysis of properties of soils and major elements, and of the REE, determined by ICP-OES in all pedogenic horizons and source materials of the soils lithosequence. Concentrations of total REE, anomalies, and fractions LREE/HREE were determined. Despite the strong chemical weathering of the region, soils developed from distinct lithologies of the Cabo Basin presented different geochemical and mineralogical signatures of REE in soils. These distinct signatures were also evident through discriminant analysis, with a clear separation of soil profiles, based on REE levels, according to their respective source material. The concentration of REE in the lithosequence decreased in the following order: rhyolite > trachyandesite > ignimbrite > basalt. The chemical and mineralogical composition of the parental materials and soil properties explain the differences observed in the average concentration of REE in soils. The total REE content in soils decreased according to their respective source materials in the order: trachyandesite > basalt > rhyolite > conglomerate > ignimbrite. The minerals feldspar, zircon, ilmenite and biotite are the main crystalline phases of REE in the soils of the Cabo Basin, besides the apatite in the ignimbrite and trachyandesite. These results demonstrate the complex interactive control of the composition of the parental material and of the soil properties in the REE geochemistry in soils of a Cretaceous volcano-sedimentary lithosequence in Northeast Brazil.

Keywords: Natural contents, Autochthonous soils, Pedogeochemistry. Igneous rocks.

3.1 Introdução

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de 17 elementos químicos essenciais às tecnologias atuais e emergentes do século XXI, sendo reconhecidos recursos naturais estratégicos (KING, 2017; KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016). A demanda por ETR no mundo vem aumentando rapidamente. Esses elementos são divididos em dois grupos de acordo com o número atômico, os ETR leves (ETRL; Z: 57 a 63, 21) são os elementos do La a Eu e o Sc; e os ETR pesados (ETRP; Z: de 64 a 71, 31) que incluem os elementos do Gd a Lu mais o Y (CONNELLY et al., 2005G; SMUC et al., 2012; SADEGHI et al., 2013). Usos em estudos geológicos (ZHANG et al., 2014;), ambientais (MOLLER; KNAPPE; DULSKI, 2014; VAZQUEZ; ORTEGA et al., 2015), aplicações agrícolas (TYLER; OLSSON, 2015) e em implicações na medicina (PANICHEV, 2015; HE et al., 2015) são também crescentes.

Os ETR estão presentes em mais de 270 minerais, principalmente, das classes dos fosfatos, carbonatos, halogenetos (ex. fluoretos), silicatos e óxidos (TYLER, 2004; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). O intemperismo desses minerais é a principal fonte de ETR para os solos e outros compartimentos ambientais do seu ciclo biogeoquímico (JI et al., 2004; DAVRANCHE et al., 2015; SILVA et al., 2018). No solo esses elementos podem ter origem litogênica, pedogênica, ou mesmo antropogênica (KABATA-PENDIAS, 2011; MacMILLAN et al., 2017). Com o aumento do uso agrícola e industrial de ETR, a entrada desses elementos na pedosfera está aumentando. Estudos visando determinar o conteúdo natural desses elementos em áreas nativas ou com mínima influência antrópica surgiram a partir do aumento da preocupação com a contaminação de solos, devido ao crescente consumismo e as diversas funções ecossistêmicas do solo, entre elas filtro ambiental e local para descarte de resíduos (WANG et al., 2006; RAMOS et al., 2016; PRADO et al., 2016). Valores de *background* pedogeoquímico possibilitam quantificar alterações futuras e buscar as possíveis fontes de contaminação (BRIOSCHI et al., 2013; GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSEN, 2011a).

A Bacia Cabo é uma unidade vulcano-sedimentar do Cretáceo, localizada no nordeste do Brasil, e compreende grande heterogeneidade geológica, sendo composta por seis unidades litoestratigráficas (SCHOBENHAUS et al., 1984). A bacia possui como principais litologias os conglomerados, arcósios, arenitos grosseiros e siltitos da Formação Cabo; diversas manifestações vulcânicas, subvulcânicas e plutônicas da Formação Ipojuca, cujos principais tipos petrográficos são: andesitos, riolitos, traquitos, basaltos, aglomerados vulcânicos e o granito do Cabo de Santo Agostinho (NASCIMENTO et al., 2008); conglomerados e arcósios

da Formação Algodão; calcários da Formação Estivas (AMARAL; MENOR, 1979); rochas sedimentares da Formação Barreiras e os depósitos quaternários que são representados por terraços marinhos pleistocênicos, extensas planícies aluvionares e sedimentos costeiros holocênicos (LIMA FILHO et al., 1996; SINGRE, 1999).

A expansão agrícola, industrial e econômica na Bacia Cabo levou a um aumento da pressão de uso do solo por atividades antrópicas, de forma que estudos de reconhecimento de solos naturais são necessários para avaliar a sustentabilidade desses solos ao longo dos anos. O entendimento detalhado sobre os solos da Bacia Cabo é fundamental, tendo em vista sua importância socioeconômica (SUAPE, 2017; WANG; LIANG, 2016). No entanto, poucos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de investigar concentrações de ETR naturais e valores de *background*. No Brasil, dois estudos recentes merecem destaque, dada suas contribuições: Paye et al. (2016) e Silva et al. (2016), tendo determinado valores de *background* pedogeoquímico de ETR a nível nacional. Tais estudos, entretanto, são insuficientes para monitoramentos a nível regional, reforçando a importância de estudos localizados. Na Bacia Cabo, alguns trabalhos relativos à litogeoquímica de ETR foram desenvolvidos (NASCIMENTO, 2003; MAIA, 2012). No entanto, não existem aqueles específicos abordando geoquímica e ocorrência dos ETR no solo com abordagem em litosequência de solos e análise por horizonte pedogenético.

O comportamento dos ETR durante o intemperismo e formação de solos no mundo tem sido intensivamente estudado (LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSSEN, 2011b; SADEGHI et al., 2013; YUSOFF et al., 2013; LIANG; LI; WANG, 2014; MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014; SILVA et al., 2017). Padrões de variabilidade natural dos ETR tornam-se um ponto de partida interessante para o entendimento da diferença entre concentração natural e efeitos da ação antrópica (GALUSZKA; MIGASZEWSKI, 2011; LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSSEN, 2011b). Apesar disso, grande parte das pesquisas é desenvolvida em áreas contaminadas e apenas na camada superficial do solo (LI et al., 2013; PÉDROT; DIA, 2015; SADEGHI; BILLAY; CARRANZA, 2015). Estudos com ETR em perfil de solo completo considerando os horizontes pedogenéticos são ainda pouco comuns (LOELL; ALBRECHT; FELIX-HENNINGSSEN, 2011a; MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014; CAO; WU; CAO, 2016), especialmente em bacias vulcânicas.

De acordo com os conceitos básicos de modelagem pedológica a litologia é o fator que mais influencia nas características do solo nos estágios iniciais da pedogênese (JENNY, 1994; WILSON et al., 2017). Contudo, a ação ativa do clima, favorecendo o intemperismo

especialmente em ambiente tropical, reduz a influência do material de origem nas características do solo ao longo do tempo (JENNY, 1941). Acredita-se, no entanto, que solos da Bacia Cabo apresentam diferentes assinaturas geoquímicas e mineralógicas de ETR a despeito do forte intemperismo químico, desenvolvimento pedológico e homogeneização dos demais fatores pedogenéticos (clima, organismos, relevo e tempo), sendo preponderante a influência do material de origem. Assim, investigar a influência dos diferentes fatores-estado durante a pedogênese é facilitada com o uso de gradientes, por exemplo, litossequências (RASMUSSEN; DAHLGREN; SOUTHARD, 2010; DERE et al., 2013; CHEN; ZHANG; JIN, 2014; SILVA et al., 2016).

O estudo em diferentes ambientes geopedológicos, como o uso de litossequências, a fim de quantificar o *background* pedogeoquímico de ETR é importante (CHEN; ZHANG; JIN, 2014; LAVEUF; CORNU, 2009; LAVEUF et al., 2012). No entanto, apesar do grande papel desempenhado pelo material parental na determinação das características do solo, há relativamente poucos estudos de litossequência na literatura. Não havendo trabalhos estudando a geoquímica dos ETR em solos realizados em litossequências.

Nesse contexto, foram estudados cinco pedons autóctones em uma unidade geológica vulcano-sedimentar, com solos desenvolvidos de tipos petrográficos distintos (ignimbrito, riolito, conglomerado, traquitandesito e basalto) formando uma litossequência no nordeste do Brasil. Os estudos de sequência de solos têm sido visto como uma ótima ferramenta no entendimento da influência dos fatores de formação nas características e desenvolvimento de solos, no qual, apenas um dos fatores varia, enquanto os demais permanecem constantes (JENNY, 1941; CHEN; ZHANG; JIN, 2014; VERMIERE et al., 2016; SILVA et al., 2017). Logo, tivemos como objetivo determinar a concentração natural de ETR (*background* pedogeoquímico), sua distribuição e fracionamento; investigar a relação entre a assinatura desses elementos e propriedades do solo; e avaliar a influência da mineralogia e geoquímica dos diferentes materiais de origem na concentração de ETR numa litossequência de solos da Bacia Cabo.

3.2 Materiais e métodos

3.2.1. Descrição da área

A Bacia Cabo é uma bacia vulcano-sedimentar cretácea que está localizada na borda leste da margem continental atlântica brasileira, ao sul da Zona de Cisalhamento de

Pernambuco (ZCPE), com limites geológicos ao sul com Alto de Maragogi, a oeste pelo Maciço Pernambuco-Alagoas (terrenos cristalinos) e a norte pela ZCPE (LIMA FILHO, 1998; NÓBREGA; LIMA FILHO, 2003). Estende-se a leste, em sua parte submersa no Oceano Atlântico, até o Platô de Pernambuco.

A unidade geomorfológica na região em que está inserida a Bacia Cabo é a Baixada Litorânea, com ambientes formados por tabuleiros e colinas cortadas transversalmente por vales que abrigam várzeas (planícies aluviais), formando o domínio dos mares-de-morros (Assis, 1999). O relevo apresenta altitudes pouco pronunciadas, englobando ainda a planície flúvio-costeira, os tabuleiros e os terraços (PFLTZGRAFF, 1998).

O clima predominante na Bacia Cabo é o clima quente e úmido, tipo As' (Köppen; tropical, com chuvas de outono-inverno) com médias anuais de: temperatura, precipitação e umidade relativa do ar de 25°C, 2.600mm e 73%, respectivamente (ASSIS, 1999). A vegetação é do tipo floresta subperenifólia, com menor expressão de floresta subcaducifólia, ambas do bioma Mata Atlântica (ANDRADE-LIMA, 1960). Todos os perfis foram amostrados em áreas de preservação ambiental ou mínima ação antrópica.

3.2.2. Seleção de áreas e coleta das amostras

Cinco pedons compondo uma litossequência foram investigados. Litologias distintas, química e mineralogicamente, são o material de origem dos geossolos selecionados, as quais foram riolito, conglomerado, basalto, ignimbrito e traquiandesito, todos sob mesma condição climática e topográfica (topo).

O conteúdo de SiO₂, determinado por Fluorescência de Raios X (dag kg⁻¹), nos materiais de origem dos solos estudados variou da seguinte forma: Ignimbrito (73,56)> Riolito (65,7)> Conglomerado* (63,57)> Traquiandesito (61,02)> Basalto (47,37%). Tal parâmetro foi utilizado para ordenar os solos formando uma litossequência, nesse trabalho.

Os locais de amostragem foram selecionados com base no Mapa Geológico do Estado de Pernambuco (CPRM, 2005), que representa a diversidade geológica da área e realização de visitas a área para reconhecimento e seleção de pontos com remanescente de Mata Atlântica em áreas de preservação permanente (Figura 1).

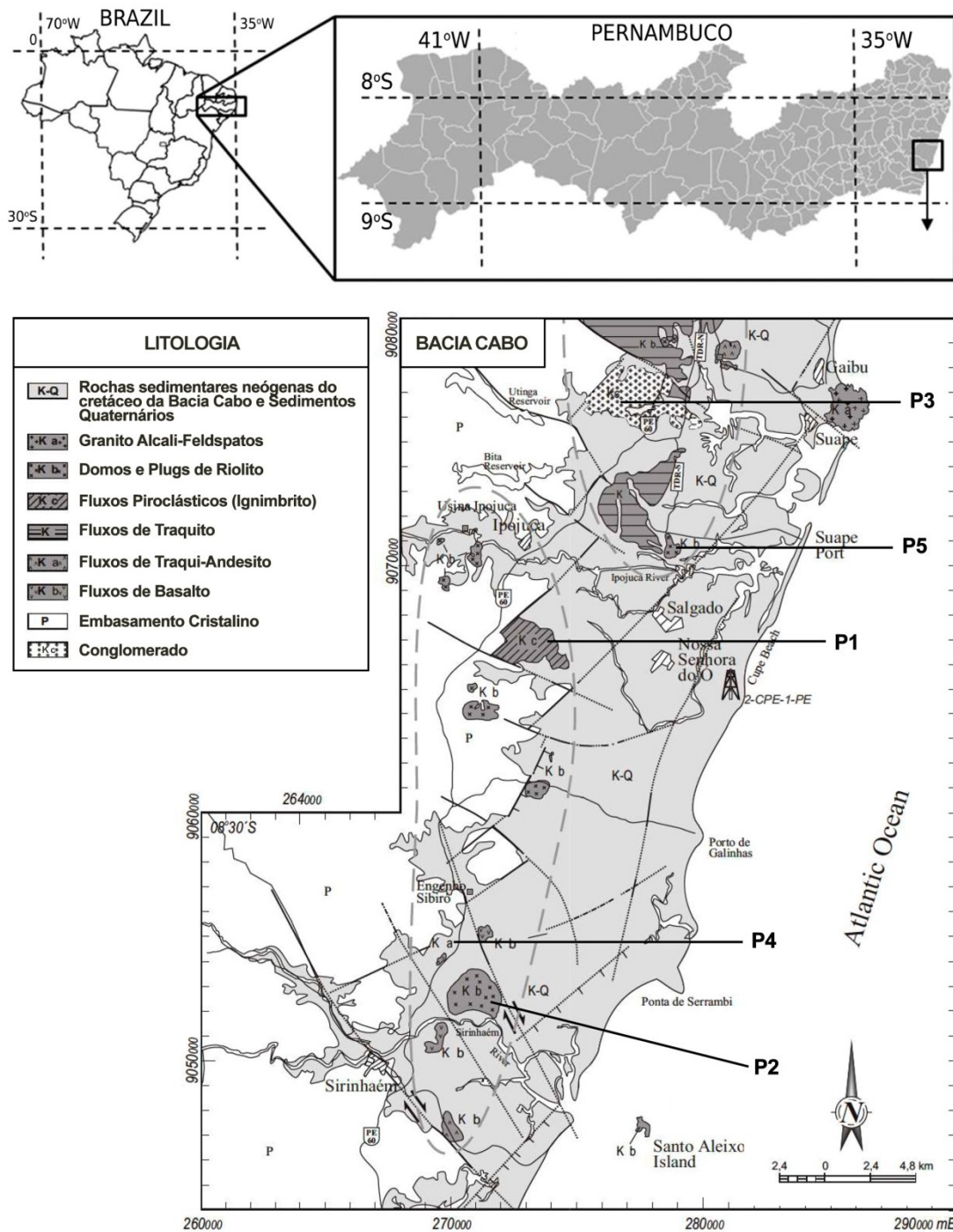


Figura 1. Localização dos pontos de coleta dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea no mapa geológico da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil. Adaptado de Lima Filho (1998)

A localização dos solos que compõe a litossequência com as coordenadas geográficas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Identificação, litologia, classe de solo, coordenadas e altitude dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, localizados na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Perfil	Litologia	Classe de solo		Coordenadas	Altitude
P1	Ignimbrito	LATOSSOLO Distrófico argissólico	AMARELO	08° 25' S 35° 04' W	34 m
P2	Riolito	CAMBISSOLO Distrófico típico	HÁPLICO Tb	8° 34' 3,5'' S 35° 5' 9,8'' W	67 m
P3	Conglomerado	ARGISSOLO abrupto endoáquico	Alítico	8° 15' 32'' S 35° 1' 26'' W	63,5 m
P4	Traquiandesito	LATOSSOLO AMARELO típico	Eutrófico	08° 33' 9,1'' S 35°05' 38,1''W	29 m
P5	Basalto	NITOSSOLO Distroférrico latossólico	HÁPLICO	8° 18' 46'' S 35° 1' 22' W	58,4 m

* Informações obtidas de Brilhante et. al (2017) para o perfil P2 e Costa (2012) para os perfis P3 e P5.

Os perfis foram coletados em área de vegetação nativa ou com mínima ação antrópica (Figura 2). Três solos de estudo foram coletados e caracterizados em trabalhos de dissertação previamente desenvolvidos no grupo Gênese e Mineralogia de Solos da UFRPE (perfis desenvolvidos de riolito, basalto e conglomerado) (COSTA, 2012; BRILHANTE, 2014). Foram coletados e descritos os perfis desenvolvidos de ignimbrito e traquiandesito, cuja geologia não havia sido contemplada nas amostras obtidas anteriormente, visando maior representatividade da diversidade litológica e pedológica da Bacia Cabo.



Figura 2. Localização dos pontos de coleta dos perfis de solo estudados na Bacia Cabo, Litoral Sul de Pernambuco. P1- Ignimbrito; P2- Riolito; P3- Conglomerado; P4- Traquiandesito; P5- Basalto

Foram abertas trincheiras para descrição morfológica dos perfis e coleta de amostras, deformadas e indeformadas, em todos os horizontes para as análises físicas químicas e geoquímicas, segundo recomendações de Santos et al. (2015). Os perfis foram classificados conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (EMBRAPA, 2013).

As amostras de solo deformadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira com malha de 2,0 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).

3.2.3. Métodos analíticos

3.2.3.1. Caracterização dos solos

Para a caracterização física, foi realizada análise da composição granulométrica pelo método do hidrômetro (proposto por GEE; OR, 2002), utilizando Calgon à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (hidróxido de sódio e hexametáfosfato) como dispersante. As amostras foram agitadas por um período de 16 horas em agitador rotatório tipo Wagner (EMBRAPA, 2011).

Foram realizadas na TFSA análises de pH em água e KCl a 1 mol L^{-1} (proporção solo: solução de 1:2,5); acidez potencial ($\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$) extraída por acetato de cálcio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) a pH 7,0 e determinado por titulometria ($\text{NaOH } 0,025 \text{ mol L}^{-1}$); Na^+ e K^+ trocáveis e P disponível extraídos com solução extratora $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (Mehlich 1), sendo Na^+ e K^+ determinados por fotometria de chama e fósforo por colorimetria; Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} trocáveis, utilizando KCl 1 mol L^{-1} como extrator, e determinação de Ca^{2+} e Mg^{2+} por espectroscopia de absorção atômica (EAA) e Al^{3+} por titulometria; O conteúdo de carbono orgânico (CO) foi analisado por via úmida com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (YEOMANS; BREMNER, 1988).

O ferro pedogênico nas formas cristalinas e de baixa cristalinidade, Fed, foi determinado após extrações sucessivas com ditionito citrato bicarbonato de sódio (DCB) (MEHRA; JACKSON, 1960), e as formas de baixa cristalinidade, Feo, foram extraídas por uma única extração com oxalato ácido de amônio (OAA) (MCKEAGUE; DAY, 1966). O teor de Fe nos extratos foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

3.2.3.2. Digestão das amostras de solo e rocha

A digestão total das amostras foi realizada seguindo adaptação da metodologia Estévez Alvarez et al. (2001) e USEPA 3052 (1996), utilizando aquecimento em chapa aquecedora. Foi utilizado 1g de amostra (solo ou rocha) previamente macerado (200 mesh).

Material de referência padrão SRM 2709 *San Joaquin Soil* foi digerida em conjunto com as amostras (TFSA e rochas). As amostras foram digeridas em beckeres de teflón e foram utilizados ácidos de alta pureza: 10 ml de HF, 10 ml de HNO₃, 5 ml de HClO₄ e 5 ml de HCl. As amostras foram analisadas em duplicatas. O procedimento foi realizado de acordo a descrição seguinte:

1. Foram adicionados 10 ml de ácido fluorídrico concentrado no becker de teflón contendo a amostra. Homogeneizado, tampado com placa de Petri de plástico e deixado em repouso por uma noite (*overnight*);
2. Após o repouso 5 ml de ácido nítrico concentrado foi adicionado e homogeneizado;
3. A amostra foi aquecida em chapa aquecedora a temperatura de 250°C onde permaneceu sob fervura até completa secagem (sem queimar); Após seca, foi retirada da chapa aquecedora e esperou-se chegar a temperatura ambiente.
4. Foram adicionados 5 ml de ácido nítrico e 5 ml de ácido perclórico.
5. Tampado com vidro de relógio, a amostra retornou a chapa aquecedora (250 °C) e foi mantida em refluxo até observada total digestão das partículas de solo;
6. Após total digestão, a amostra foi retirada da chapa aquecedora, destampada, o vidro de relógio lavado com água ultrapura (Millipore Direct-Q System) coletada no bécker e retornou a chapa aquecedora (250 °C).
7. Permaneceu na chapa até observada a emissão de “vapor denso” (gases) que persistiu algum tempo, após redução da emissão dos gases quando a amostra estava bem densa (sem me mover mesmo ao inclinar o becker e sem queimar) foi retirada da chapa. Esperou-se esfriar;

Obs.: Quando necessário, ou seja, quando ainda foram observadas partículas de solo (não digeridas) foram repetidos os passos 4 ao 7;

8. O resíduo contido no becker foi dissolvido com 5 ml de ácido clorídrico e 5 ml de água ultrapura (Millipore Direct-Q System) e a amostra aquecida ligeiramente;
9. O extrato foi transferido para balão volumétrico certificado de 25 ml (NBR ISO) e o volume completado com água ultrapura (Millipore Direct-Q System).

3.2.3.3. Determinação de ETR por Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

Uma curva de calibração de seis pontos para os ETR foi preparada a partir de uma solução-padrão contendo 1000 mg L⁻¹ de cada ETR (Titrisol®, Merck), utilizada somente quando o coeficiente de determinação (r²) excedeu 0,999.

Realizou-se também o controle da qualidade dos dados analíticos com procedimentos de operação padrão, tais como curva de recalibração e análise de material de referência padrão SRM 2709 *San Joaquin Soil* (NIST 2010). Realizou-se a calibração quando o desvio entre as medições ultrapassou os 10%, onde o equipamento foi calibrado, e as amostras novamente analisadas. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Foram determinadas as concentrações de escândio (Sc), ítrio(Y), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio(Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), itérbio (Yb), lutécio (Lu), disprósio (Dy), érbio (Er), hólmio (Ho), térbio (Tb) e túlio (Tm), utilizando Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer). A fim de melhorar a sensibilidade aos ETR, foi acoplado um nebulizador/câmara de pulverização ciclônica ao ICP-OES. Além disso, as elevadas taxas de recuperação dos ETR obtido no material de referência padrão confirmam a qualidade das medições.

As taxas de recuperação de ETR (%) na amostra certificada de solo (SMR 2709, San Joaquin Soil) foram os seguintes: Eu (108)> Nd (102)> Yb (100)> Sc (99)> Sm (95) > Gd (97)> La (93)> Lu (90) . Os valores de referência para o Y, Pr, Dy, Er, Ho, Tm, e Tb não foram estabelecidas para amostra certificada (NIST 2010).

3.2.3.4. Normalização dos ETR

Foi realizada a normalização das concentrações dos ETR nas amostras de solo com a concentração desses elementos no material de origem de cada solo (LAVEUF; CORNU, et al. 2009) e a normalização dos ETR nas rochas com a concentração correspondente na Crosta Continental Superior (CCS), usando a fórmula $ETR_N = ETR_{amostra} / ETR_{referência}$ (TAYLOR; MCLENNAN de 1985) (La: 30,0 mg kg⁻¹; Ce: 64,0; Pr: 7,10; Nd: 26,0; Sm: 4,50; Eu: 0,88; Gd: 3,80; Yb: 2,20; Lu: 0,32; Dy: 3,50; Er: 2,30; Ho: 0,80; Tb: 0,64; Tm: 0,33; Y: 22; Sc: 11).

O fracionamento entre as relações ETRL/ETRP também foi calculado de acordo com a relação La_N/Yb_N. Além disso, anomalias de Cério [Ce_N/(La_N x Pr_N)^{0,5}] e Európio [Eu_N/(Sm_N x Gd_N)^{0,5}] foram calculadas (COMPTON et al., 2003), onde N indica valores normalizados.

Valor menor que “1” (anomalia negativa) indicam empobrecimento, e valor maior que “1” (anomalia positiva) indica enriquecimento em comparação com o material de origem ou CCS (HENDERSON, 1984; AIDE; AIDE, 2012).

3.2.3.5. Análise das rochas (Petrografia e MEV-EDS)

Foram coletados amostras dos materiais de origem dos solos estudados (riolito, ignimbrito, traquiandesito e basalto) visando à confirmação do tipo petrográfico e determinação das composições mineralógicas modais, as quais foram determinadas em amostras frescas (sem alteração intempérica), coletadas de afloramentos próximos aos perfis de solo. Microscópio petrográfico foi usado para identificação de minerais em lâminas (seções finas polidas) preparadas de acordo com Murphy (1986), e analisadas conforme recomendações de Fitzpatrick (1993).

Para a preparação da lâmina delgada das rochas que constituem o material de origem dos solos, a amostra foi seccionada, polida, colada em lâminas de vidro e desbastada até atingir a espessura ideal (0,032 mm) para a realização das análises petrográficas. O microscópio petrográfico utilizado foi um OLYMPUS BX-40.

Após descrições petrográficas, as amostras contidas nas lâminas foram então revestidas com uma camada de Au de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologies) para a realização da análise por MEV-EDS. Em seguida, minerais e texturas foram observados usando uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) (TESCAN, modelo: VEGA-3 LMU) a uma voltagem de aceleração de 20 kV. Posteriormente, um Espectro de Energia Dispersivo de Raios X (EDS; Oxford Instrument Max 50) acoplado ao MEV foi usado para analisar quantitativamente a composição química da assembléia mineral.

3.2.3.6. Determinação dos teores totais de alguns elementos maiores por FRX e cálculo do índice de intemperismo

Os elementos Si, Al, Fe, Mg, Ca, K e Na, na forma de óxidos, foram determinados nos horizontes de todos os perfis utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) (Rigaku, modelo RIX 3000). Uma porção de cada amostra foi seca em estufa a 100°C. Um grama de amostra seca foi levada a uma mufla a 1000°C por 2 horas para determinação da perda ao fogo. Outra porção de amostra seca foi colocada em cápsula de alumínio e prensada em prensa hidráulica com 25 toneladas de força.

Nas pastilhas prensadas foram feitas análises químicas semi-quantitativas de elementos pesados e alguns leves. Ao resultado da varredura foi introduzido o valor da perda ao fogo e então os valores foram recalculados para 100%. Os resultados foram usados para calcular a razão Fed/Fet, onde Fet é o Fe determinado por FRX; o índice de alteração química (CIA - Chemical Index Alteration), calculado seguindo a metodologia de Nesbitt e Young (1982) pela seguinte equação:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100$$

O CIA tem sido um dos índices de intemperismo muito empregado (RASMUSSEN; DAHLGREN; SOUTHARD, 2010; BÉTARD, 2012; BERGER, et al., 2015).

Foi realizada também a determinação do Índice de Alteração Máfica (Mafic Index of Alteration – MIA) que adiciona os elementos Fe e Mg ao sistema Al-Ca-Na-K, permitindo quantificar o componente mineral máfico do intemperismo das rochas. O MIA é mais adequado para avaliação da alteração de rochas máficas (BABECHUK et al., 2015). Calculado pela seguinte equação:

$$MIA = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100$$

3.2.4. Análise estatística dos dados

Análises de correlação de Pearson (com níveis significância $p < 0,05$ e $p < 0,01$); foram realizadas para fornecer uma visão geral sobre as relações entre ETR e propriedades químicas e físicas do solo. Os resultados foram ainda avaliados por estatística multivariada, com uso da análise discriminante (AD).

A análise discriminante (AD) foi realizada utilizando todos os ETR analisados (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) como variáveis de agrupamento. Ao analisar as concentrações individuais dos ETR, a AD permitiu avaliar as diferenças entre os solos estudados. A análise discriminante define as variáveis independentes que são mais importantes para distinguir os grupos de dados selecionados. Para este estudo, os grupos foram definidos com base no material de origem (ignimbrito, riolito, conglomerado,

traquiandesito e basalto). Todas as análises estatísticas foram realizadas com o software estatístico XLSTAT (versão 2014.5.03).

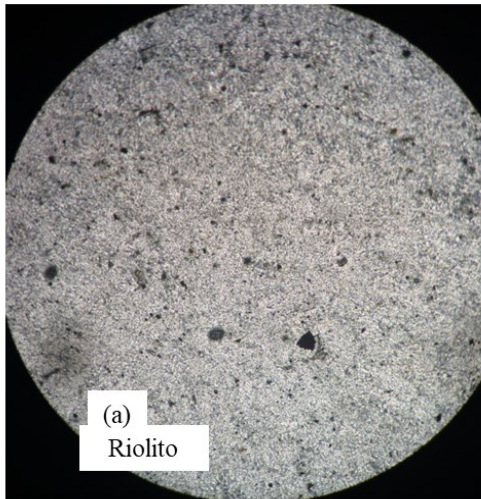
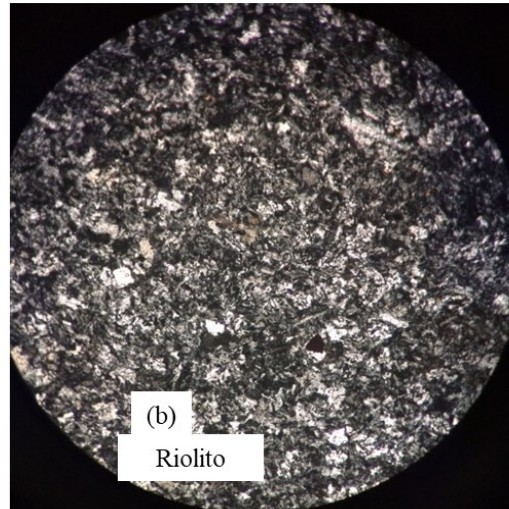
3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Mineralogia dos materiais de origem

Estudos petrográficos possibilitaram a observação da mineralogia, textura e grau de intemperismo das rochas e minerais que a constituem. Amostras de riolito, ignimbrito, traquiandesito e basalto da Formação Ipojuca, Bacia Cabo, permitiram a caracterização do material de origem dos solos autóctones P1, P2, P4 e P5, respectivamente. O uso de microscópio petrográfico permitiu a confirmação dos tipos petrográficos estudados, rochas de composições mineralógica variadas da Formação Ipojuca, Bacia Cabo: riolito, basalto, traquiandesito e ignimbrito.

O riolito é constituído predominantemente por quartzo e feldspatos plagioclásios e sanidina (Figura 3 a e b). A biotita está presente no riolito. A presença de sericita é um indício de que a biotita, e plagioclásios, devem está passando por um processo de alteração (sericitização) no riolito.

CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico

Nicóis paralelos(a)
Riolito**Nicóis cruzados**(b)
Riolito

NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico

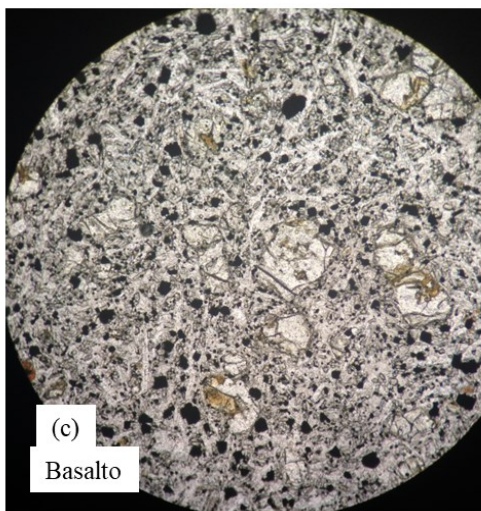
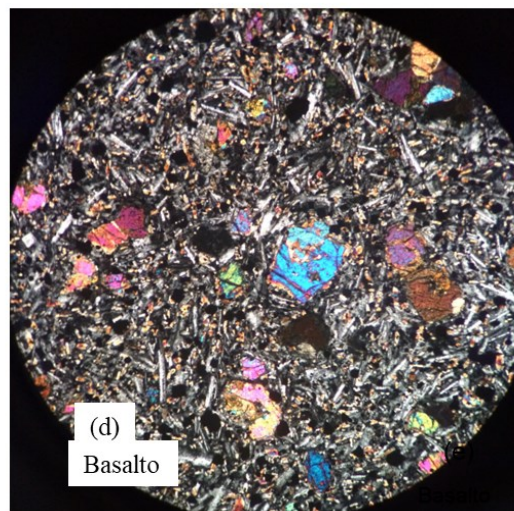
(c)
Basalto(d)
Basalto

Figura 3. Características petrográficas de materias de origem dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, PE. Imagens de riolito (a) e (b) e basalto (c) e (d) com aumento de 200x (lentes ocular x objetiva)

A sericita por sua vez, pode ser alterada para caulinita na fração argila (BARNHISEL, 1977). As rochas riolíticas são as mais ácidas e de menor ocorrência da região, ocorrendo como diques e plugs. O riolito apresenta uma matriz de granulação muito fina - textura afanítica, onde predominam quartzo muito fino e feldspato (95%), com pórfiros de sanidina em quantidade superior aos de plagioclásios. Há ainda a presença de opacos, raras biotita e zircão como minerais acessórios. Por causa do tamanho de grão extremamente fino da matriz de riolito, não ficou claro quais minerais hospedam os ETR e em quais proporções. Tal dificuldade também foi relatada por Pingtore et al. (2014).

O basalto possui textura porfírica com fenocristais de olivina e piroxênios, sendo as olivinas em cristais hexagonais, microfenocristais de plagioclásio em ripas em quantidade superior aos clinopiroxênios, que também se destacam (Figura 3 c e d). Foi observada ainda a presença de mineral opaco de hábito cúbico, possivelmente magnetita ou cromita, compondo a rocha. A presença de um mineral acessório, a serpentina, indica a ocorrência de processo de alteração mineral, formando esse mineral secundário a partir da alteração de olivina e piroxênio (Figura 3 c e d).

O ignimbrito possui uma matriz fanerítica fina de cor cinza e composição riolítica. Apresenta muito quartzo e plagioclásio; e ocorrência de piroxênio, biotita e minerais opacos (Figuras 4 c e d).

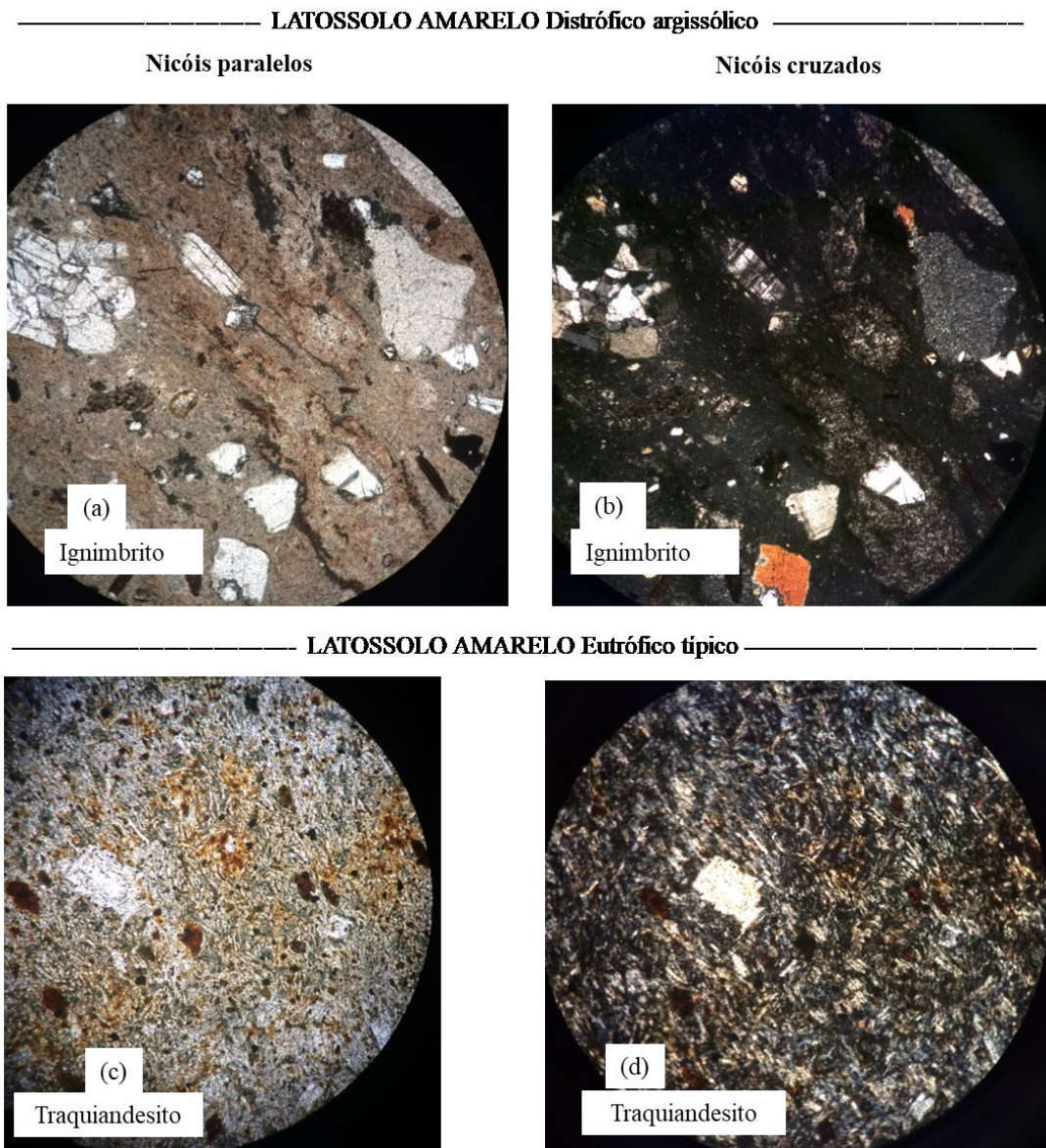


Figura 4. Características petrográficas de materiais de origem perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, PE. Imagens de ignimbrito (a) e (b) com aumento de 80x; e traquiandesito (c) e (d) com aumento de 200x

Estão presentes ainda muitos pórfiros/clastos de rochas (pequenos fragmentos de rochas), como gnaisses e granitos e de rochas vulcânicas, representadas por riolitos, traquiandesito e púmice.

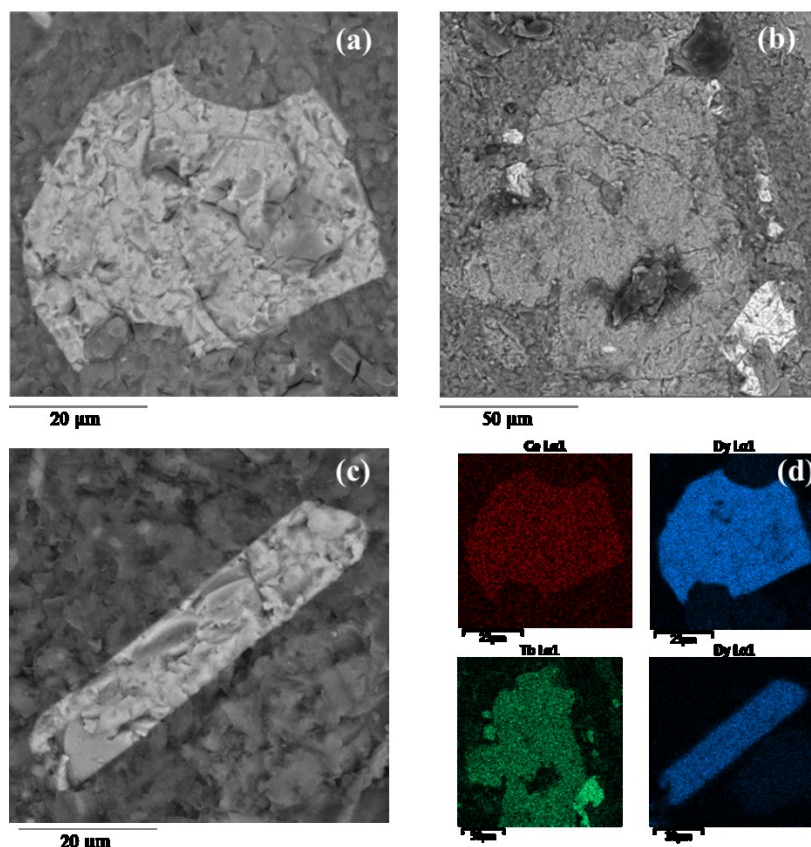


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Basalto e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). (a) Composição química da magnetita (Espectro 45: O – 34,8%; Fe – 32,5%; C – 20%; Ti – 8,2%; Mg – 2,3%; Al – 1,2%; Si – 0,5%; Na – 0,4%; Ca – 0,3%); (b) Olivina (Espectro 48- O – 39,3%; Fe – 19,4%; Mg – 14,5%; Si – 14,2%; C – 11,8%; Mn 0,3%; Ca – 0,2%; Cl – 0,2%); (c) Ilmenita (Espectro 53: Fe – 34,5%; Ti – 30,3%; O – 21,9%; C – 9%; Mg – 1,5%; Pt – 0,8%; Si – 0,6%; Mn – 0,5%; Ca – 0,4%; Al – 0,3%; Cl – 0,2%); (d) Mapa quantitativo de Ce, Dy e Tb utilizando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplada (MEV-EDS)

O zircão, mineral identificado no traquiandesito, ignimbrito e riolito da Formação Ipojuca, Bacia Cabo (Figuras 6, 7 e 8), tem padrões tipicamente enriquecidos com ETRP (VISONÀ et al., 2007; HENDERSON, 1984). O zircão é um mineral acessório e de ocorrência comum em uma ampla gama de rochas ígneas de máficas a félsicas, sendo preservado no solo devido a sua alta resistência à alteração física e química (KITAJIMA et al., 2012). Tal mineral presente nas rochas da Bacia Cabo (Figuras 6, 7 e 8) é herdado no solo e pode explicar os atuais conteúdos especialmente de ETRP.

A presença de feldspatos (plagioclásios e sanidina) e minerais como o zircão, biotita, e minerais opacos no riolito caracterizam os minerais contendo ETR nessa rocha que podem manter-se no solo (HENDERSON, 1984; KITAJIMA et al., 2012).

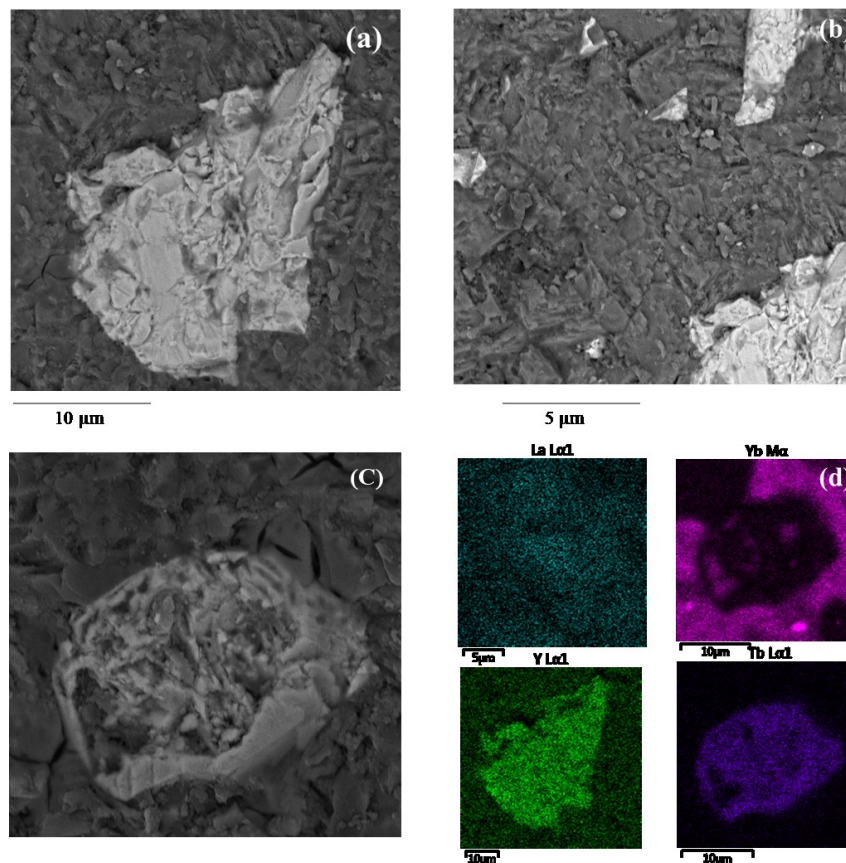


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Riolito e sua respectiva composição elemental por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). (a) Composição química do zircão (Espectro 63: C – 38,9%; O – 24,9%; Zr – 24,6%; Si – 9,3%; Al – 0,8%; Ca – 0,7%; Na – 0,5%; Mg – 0,3%); (b) Composição química de anfibólios (Espectro 56: Ba – 47,4%; O – 32,6%; S – 12,5%; C – 7,5%; Co - 0%; Espectro 57: O – 41,1%; C - 32%; Si – 11,4%; Al – 4,2%; Fe – 2,4%; Os – 1,7%; Mg – 1,7%; Nd – 1,5%; Ca – 1,4%; Na – 1,2%; La - 1%; K – 0,3%; e Espectro 58: O – 44,4%; C - 30%; Ca – 6,4%; Si – 4,9%; Mg – 4,6%; Al – 2,6%; Y – 2,1%; Nd – 1,7%; La – 1,4%; Fe - 1%; Na – 0,8%; K – 0,2%); (c) Magnetita (Espectro 61: Fe – 39,8%; O – 33,2%; C – 12,6%; Ti - 10%; Si – 1,6%; Nb – 1,5%; Al – 0,8%; Ca – 0,3%; K – 0,2%); (d) Mapa quantitativo de La, Yb, Y e Tb utilizando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplada (MEV-EDS)

O conteúdo total de ETR nos solos da litossequência é possivelmente um resultado da presença de minerais acessórios, como os anfibólios, piroxênios, olivinas e minerais opacos, bem como de minerais essenciais como os plagioclásios e micas, todos observados na petrografia e MEV-EDS. A apatita, fosfato de cálcio geralmente enriquecido em ETRL (HENDERSON, 1984), está presente no traquiandesito e no ignimbrito da Bacia Cabo como mineral acessório e caracteriza uma fonte importante de ETR nos solos desenvolvidos dessas rochas (Figuras 7 e 8). A substituição de $2Ca^{2+} \leftrightarrow ETR^{3+} + Na^{+}$ está presente na apatita

e em fosfatos no geral, além de ocorrer em vários outros minerais que contenham Ca^{2+} em sua estrutura (KANAZAWA; KANITAMI, 2016).

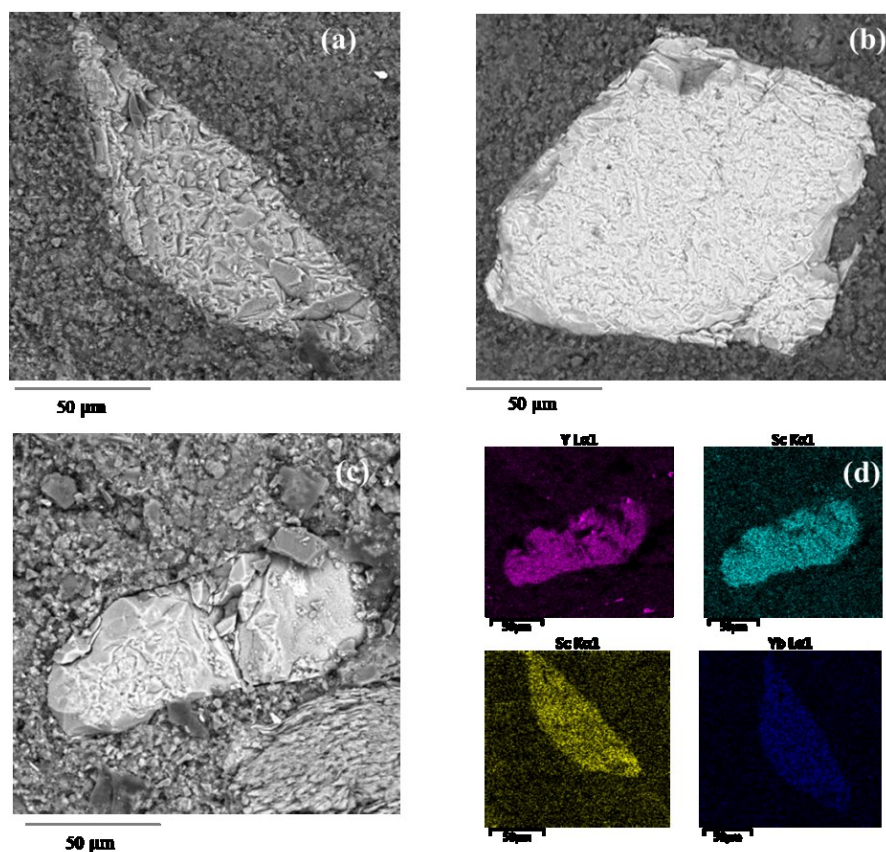


Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Ignimbrito e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). (a) Composição química da fluorita (Espectro 33: Ca – 46,5%; F – 40,8%; C – 6,9%; O – 4,9%; Y – 0,4%; Si – 0,3%; Al – 0,2%); (b) Zircão (C- 51,4%; O – 32,8%; Si – 6,5%; Zr – 5,7%; Al – 1,2%; Pt – 0,8%; Na – 0,5%; Ca – 0,4%; K – 0,3%; P – 0,1%; Mg – 0,1%; Fe – 0,1%); (c) Apatita e biotita (Espectro: O – 38,7%; Ca – 25,5%; P – 12,4%; F – 4,1%; Si – 0,7%; Al – 0,6%; Fe – 0,2%; Na – 0,1 %) (d) Mapa quantitativo de Y e Sc na apatita e S e Yb na fluorita, utilizando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplada (MEV-EDS)

Os anfibólios são enriquecidos em elementos terra raras, especialmente Sm, Eu, Gd e Dy (ROLLINSON, 1993), tal mineral foi identificado no basalto da Bacia Cabo, na litosequência estudada (Figura 5). A biotita, presente nos materiais de origem dos solos de ignimbrito, riolito e traquiandesito, é outra possível fonte de ETR, sendo normalmente enriquecida em ETRL.

A magnetita e a ilmenita, foram observadas por análise de MEV-EDS nas rochas e aparecem como grãos bem individualizados (Figuras 5, 6 e 8). Minerais como a magnetita (Fe_3O_4) e ilmenita (FeTiO_3), óxido ricos em ferro, e a barita, um sulfato de bário, são encontrados em depósitos de ETR em áreas de extração de minérios ricos nesses elementos

associados a minerais fonte de ETR (NEUMANN; ALMEIDA; DASSIÉ, 1994). Presentes como minerais acessórios tais minerais foram identificados nas rochas da Bacia Cabo (Figuras 5, 6 e 8).

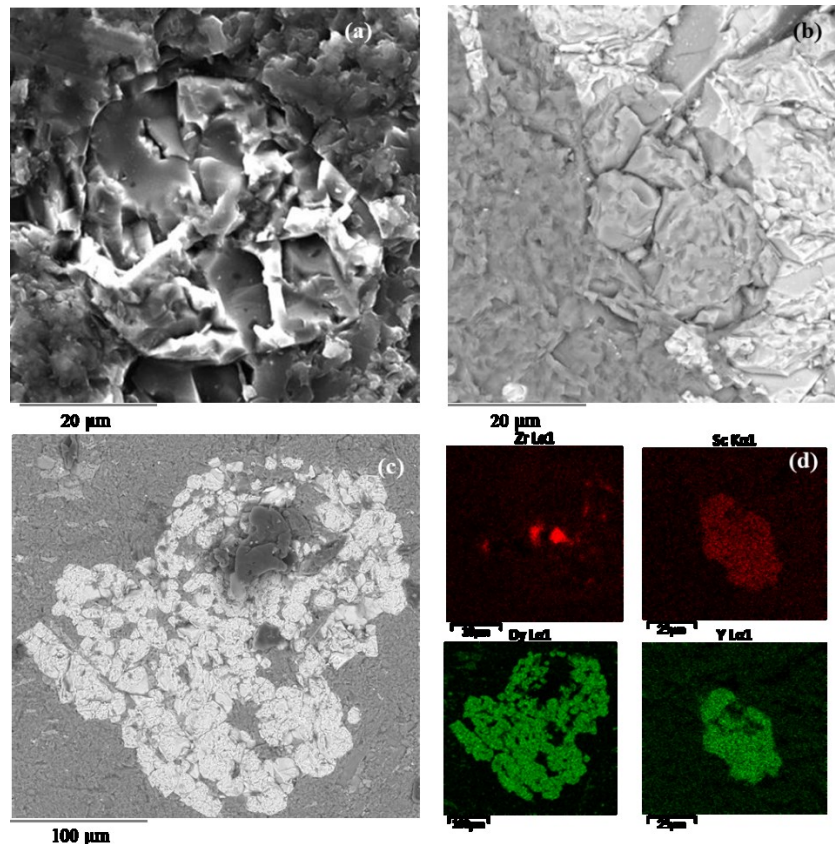


Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas a partir de minerais no Traquiandesito e sua respectiva composição elementar por espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS). (a) Composição química Ilmenita e Zircão (Espectro: Fe – 59,3; O – 22,1%; Ti – 11,2%; C – 5,5%; Mn – 0,5%; Al – 0,5%; Zn – 0,4%; Si – 0,3%; K – 0,1%; Espectro 9: Fe – 39,7%; Zr – 28,1%; O – 12,5%; Ti – 8%; Si – 6,4%; C – 4,6%; Al – 0,3%; Ca – 0,3%); (b) Apatita (Espectro 73: O – 38,8%; Ca – 29,7%; P – 14,6%; C – 10,6%; F – 5,4%; Fe – 0,4%; Si – 0,3%; Cl – 0,2%); (c) Magnetita (Espectro 76: Fe – 44,1%; O – 34,7%; C – 11,3%; Ti – 8,5%; Al – 0,7%; Mn – 0,5%; Si – 0,2%); (d) Mapa quantitativo de Zr, Sc, Dy e Y utilizando microscópio eletrônico de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X acoplada (MEV-EDS)

3.3.2. Atributos dos solos

Os solos da litossequência apresentaram variações nos atributos físicos, químicos e mineralógico (Tabelas 2 e 3), sendo classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2017) em ordens distintas. A CTC, o pH, a saturação por bases e a textura variaram entre os solos, no entanto, em geral apresentam $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ ácido, formação de argila e de horizonte argiloso, além de baixa saturação por bases e baixa CTC (Tabela 2). A baixa saturação por bases e as condições ácidas do solo, são condizentes com o

estágio avançado de desenvolvimento dos solos estimado pelos índices CIA e MIA nos solos ao longo da litossequência (Tabela 4). Apenas o solo de traquiandesito (P4; LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico) possui saturação por bases elevada.

Os solos são de textura argilosa, com baixa capacidade de troca de cátions e baixo teor de carbono orgânico. O pH_{H_2O} varia de neutro a muito ácido (Tabela 2), e reflete variação desses atributos nos solos da litossequência. O pH_{H_2O} predominante dos solos ao longo da litossequência foi ácido, com valores variando de 3,7 a 6,2 (Tabela 2). Os solos de conglomerado e ignimbrito apresentaram acidez muito elevada, com pH_{H_2O} muito baixo (< 4,5), enquanto o solo de basalto apresentou acidez média (pH 4,7-5,1). Nos solos de riolito e conglomerado houve variação pH_{H_2O} , muito baixo nos horizontes mais superficiais A e AB (4,1-4,3), aumentando levemente nos horizontes subsuperficiais (4,6). O solo de traquiandesito (P3) apresentou os maiores valores de pH_{H_2O} , com acidez de fraca a neutra.

O pH_{KCl} foi semelhante ao longo da litossequência, variando de 3,4 a 4,3, exceto para o solo originado de traquiandesito com valores mais elevados (5,6 a 6,2). O ΔpH ($pH_{KCl} - pH_{H_2O}$) variou de -0,3 a -1,3 ao longo da litossequência, indicando uma dominância da carga negativa (RASMUSSEN; DAHLGREN; SOUTHARD, 2010; SOIL SURVEY STAFF, 2014). A CTC variou ao longo da litossequência, em valores médios os perfis apresentam-se na seguinte ordem: conglomerado (17,5) > riolito (10,8) > traquiandesito (8,7) > basalto (8,2) > ignimbrito (6,3 $cmol_c kg^{-1}$). A maior CTC no solo desenvolvido de conglomerado deve-se a formação de minerais do tipo filossilicatos 2:1 que ocorre apenas nesse solo, entre os solos da litossequência. Os valores da CTC são mais altos nos horizontes superficiais, por contribuição de cargas negativas matéria orgânica, decrescendo em profundidade. Os solos ao longo da litossequência possuem saturação por bases baixa, exceto para o solo de traquiandesito com V% variando de 50,9 a 73,3. A saturação por bases dos horizontes diagnósticos iluviais (Bt e Bw) aumenta com o teor de argila aumentando de 10,9% no solo de conglomerado, para 62,8% no solo de traquiandesito.

Tabela 2. Atributos químicos dos perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologia	Horizonte prof. (cm)	pH		Δ pH	Al ³⁺	H+Al	CTC ^a	T ^b	SB ^c	Sat. Bases	Estoque de C t ha ⁻¹
		H ₂ O	KCl								
LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico											
Ignimbrito	A (0-14)	4,3	3,3	-1	0,5	7,0	9,7	31	2,7	27,7	49,9
	AB (14-24)	4,2	3,3	-0,9	7,0	6,6	8,1	23	1,5	18,8	26,4
	BA (24-39)	4,1	3,4	-0,7	0,7	5,5	7,0	14	1,5	21,3	28,4
	Bw1 (39-63)	4	3,4	-0,6	0,8	5,2	6,1	11	1,0	16,4	38,9
	Bw2 (63-90)	3,9	3,4	-0,5	0,9	3,8	4,8	9	1,0	20,0	35,5
	Bw3 (90-127)	3,9	3,4	-0,5	0,8	3,1	3,8	8	0,8	20,0	42,7
	Bw4 (127-160)	3,5	3,2	-0,3	1,0	4,5	5,6	11	1,1	18,9	40,8
	Cr1 (160-176)	3,7	3,3	-0,4	2,1	5,2	6,0	22	0,5	7,8	-
Cr2 (176-192+)	3,7	3,4	-0,3	2,0	5,1	5,8	17	0,8	13,1	-	
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico											
Riolito	A (0-9)	4,1	3,4	-0,7	2,7	13,4	17,1	70	3,6	21,3	33,4
	AB (9-15)	4,3	3,7	-0,6	2,0	10	13,2	45	3,2	24,1	17,9
	BA (15-27)	4,3	3,7	-0,6	2,4	7,9	9,8	29	1,9	19,5	21,3
	Bt1 (27-39)	4,6	3,8	-0,8	2,6	5,4	7,3	17	1,9	26,3	35,0
	Bt2 (39-100)	4,6	3,8	-0,8	3,7	6,2	8,3	17	2,1	25,5	21,8
	C/Cr (100-115+)	4,6	3,7	-0,9	4,6	7,5	8,9	26	1	16	-

Continuação da Tabela 2

Litologia	Horizonte prof. (cm)	pH		Δ pH	Al ³⁺	H+Al	CTC ^a	T ^b	SB ^c	Sat. Bases	Estoque de C t ha ⁻¹
		H ₂ O	KCl								
ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoaquico											
Conglomerado	A (0-19)	3,7	3	-0,7	4,9	19,6	21,0	89	1,4	6,4	56,4
	AB1 (19-37)	3,8	3,3	-0,5	4,8	11,7	12,7	62	1,0	7,6	43,2
	AB2 (37-50)	4	3,5	-0,5	5,2	10,4	11,2	50	0,9	7,8	13,5
	Bt (50-75)	4,4	3,3	-1,1	16,0	22,1	25,1	58	3,0	11,8	18,3
	C/Cr (75-120)	4,4	3,5	-0,9	11,8	16,6	19,4	65	2,8	14,6	18,1
	Cr (120-200+)	4,8	3,5	-1,3	10,0	13,1	15,8	84	2,7	17,2	-
LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico											
Traquiandesito	A (0-18)	5,6	5,1	-0,5	0,4	4,4	16,6	23	12,2	73,3	53,9
	BA (18-25)	6,2	5,5	-0,7	0,4	2,4	7,9	9	5,5	69,7	12,9
	Bw1 (25-60)	6,2	5,4	-0,8	0,4	3,3	9,1	10	5,8	63,2	46,6
	Bw2 (60-105)	6	5,2	-0,8	0,5	3,3	6,8	8	3,5	50,9	55,9
	BC (105-135)	6,2	5,5	-0,7	0,5	2,0	5,9	7	3,9	65,8	37,1
	C/Cr 135-160+)	6,2	5,3	-0,9	0,5	2,8	6,1	10	3,3	53,8	-
NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico											
Basalto	A (0-15)	5,1	4,1	-1	0,3	9,3	12,1	19	2,8	23,2	35,8
	Bt (15-50)	4,7	4	-0,7	0,8	6,9	7,9	12	1,0	12,5	41,2
	Bw1 (50-120)	4,7	4,3	-0,4	0,4	4,7	5,9	9	1,2	20,9	57,7
	Bw2 (120-200+)	4,7	4,1	-0,6	0,6	5,6	6,8	11	1,2	17,0	33,9

a Capacidade de troca de cátions; b Atividade da argila; c Soma de bases; d Saturação por alumínio;

* Informações obtidas de Brilhante et Al. (2017) para o perfil P2 e Costa (2012) para os perfis P3 e P5.

Os teores de carbono orgânico foram enriquecidos nos horizontes superficiais de todos os solos. No entanto, quando analisada a distribuição ao longo do perfil, nenhuma tendência consistente no armazenamento de carbono atribuível à litologia é evidente. O estoque de carbono do solo foi semelhante em toda a litossequência com média nos diferentes solos de 50 t ha⁻¹ nos primeiros 15 cm do solo (Tabela 2). Estes dados sugerem que a composição do material de origem não é um fator determinante para o sequestro de carbono nessa litossequência. Isso está de acordo com Heckman et al. (2014), os autores não encontraram diferenças significativas no carbono orgânico e na matéria orgânica do solo resultante da variação do material de origem do solo. Esses autores concluíram que outros fatores têm maior influência no estoque de carbono do solo, a exemplo do clima e formação de carvão vegetal.

Os solos apresentam um aumento de avermelhamento na cor com a composição cada vez mais máfica do material de origem, com tendência de 10YR nos solos riolíticos para 5YR no solo de basalto. O conteúdo de argila nos horizontes diagnósticos B varia de 431 g kg⁻¹ no horizonte Bt do solo de conglomerado a 901 g kg⁻¹ no horizonte Bw1 do solo de traquiandesito. Os teores de argila no horizonte B dos solos da litossequência seguem a ordem: traquiandesito > basalto > ignimbrito > riolito > conglomerado (Tabela 3).

A semelhança, em termos gerais, em diversos atributos dos solos, demonstra que o ambiente de intemperismo experimentado pelas diversas litologias possibilitou variações nos processos que condicionam a pedogênese, porém com a forte atuação do clima, levando a formação de solos com características convergentes.

Tabela 3. Atributos morfológicos e físicos de perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologia	Hor	Prof (cm)	Cor Munsell		Areia	Silte g kg ⁻¹	Argila	Ds g cm ⁻³
			úmida	seca				
LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico								
				10YR				
Ignimbrito	A	0-14	10YR 3/2	4/2	579	112	309	1,59
	AB	14-24	10YR 4/3	—	539	111	350	1,36
	BA	24-39	10YR 4/4	—	212	296	492	1,36
	Bw1	39-63	10YR 5/8	—	448	17	535	1,42
	Bw2	63-90	10YR 5/8	—	452	31	517	1,46
	Bw3	90-127	10YR 6/8	—	449	59	492	1,46
	Bw4	127-160	7,5YR 6/8 5YR 5/6 e	—	441	26	533	1,48
	Cr1	160-176	10YR 6/8	—	356	375	269	—
	Cr2	176-192+	—	—	372	284	344	—
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico								
				10 YR				
Riolito	A	0-9	10YR 3/2	4/2	187	571	242	1,16
	AB	9-15	10YR 4/3	—	186	521	293	1,23
	BA	15-27	10YR 5/6	—	170	488	342	1,4
	Bt1	27-39	10YR 6/4	—	141	422	437	1,46
	Bt2	39-100	10YR 6/8 e 2,5YR 4/8	—	143	377	480	1,48
	C/Cr	100-115+	—	—	145	515	340	—
				—	—			

* Informações obtidas de Brilhante et. al (2017) para o perfil P2 e Costa (2012) para os perfis P3 e P5.

Continuação da Tabela 3

Litologia	Hor	Prof (cm)	Cor Munsell		Areia	Silte	Argila	Ds	
			úmida	seca					
ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico									
Conglomerado	A	0-19	10YR 4/2	—	578	187	235	1,4	
	AB1	19-37	10YR 5/3	—	589	205	206	1,49	
	AB2	37-50	10YR 5/6	—	578	196	226	1,38	
				10YR 6/4					
	Bt	50-75	2,5YR 4/6	—	374	195	431	1,56	
	C/Cr	75-120	—	—	480	222	298	1,61	
Cr	120-200+	—	—	576	236	188	—		
LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico									
10YR									
Traquiandesito	A	0-18	10YR 3/4	4/3	84	180	736	1,28	
	BA	18-25	10YR 4/4	—	93	34	873	1,22	
	Bw1	25-60	10YR 5/6	—	20	79	901	1,19	
	Bw2	60-105	10YR 5/8	—	61	74	865	1,23	
	BC	105-135	7,5YR 5/8	—	60	80	859	1,2	
	C/Cr	135-160+	—	—	110	283	606	—	
NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico									
Basalto	A	0-15	5YR 3/4	—	87	291	622	1,18	
	Bt	15-50	5YR 4/4	—	61	242	697	1,08	
	Bw1	50-120	5YR 4/4	—	61	270	669	1,07	
	Bw2	120-200+	5YR 4/4	—	69	307	624	1,01	

* Informações obtidas de Brillhante et. al (2017) para o perfil P2 e Costa (2012) para os perfis P1 e P4.

Wilson et al. (2017) e Rasmussem (2010) relataram que o intenso intemperismo, presente em ambiente tropical úmido, reduz a influência das características herdadas do material de origem sobre os atributos físicos e químicos dos solos com o passar do tempo. Logo, características como SB, CTC, pH e acúmulo de argila no horizonte B tendem a ser similares. Sendo assim, durante a pedogênese o clima reduz a influência da litologia nas propriedades físicas, químicas e morfológicas do solo.

3.3.3. Formas do ferro e grau de intemperismo nos solos

O material de origem dos solos na litossequência estudada exerceu forte influência nos teores de Fe total (Fet) e Fe pedogênico (Fed). O conteúdo de Fet refletiu diferenças na composição do material de origem, variando de 1,8% no conglomerado (AB1) a 24,1% no basalto (A) (Tabela 4).

Tabela 4. Conteúdo total de Fe (Fed), extrações seletivas (Fed e Feo) e índice de intemperismo em perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologia	Horizonte /prof. (cm)	Fet ^a	Feo ^b	Fed ^c	Feo/Fed	CIA ^d	MIA ^e
		dag kg ⁻¹				%	%
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico							
Riolito	A (0-9)	2,3	0,4	0,5	0,8	97,6	97,1
	AB (9-15)	3,7	0,5	0,5	0,9	99,0	97,1
	BA (15-27)	4,0	0,5	0,7	0,72	99,6	98,7
	Bt1 (27-39)	7,1	0,4	1,3	0,28	99,8	99,0
	Bt2 (39-100)	11,2	0,6	3,2	0,19	99,5	100,0
	C/Cr (100-115+)	8,3	0,5	1,8	0,26	99,7	99,2
ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico							
Conglomerado	A (0-19)	1,9	0,2	0,7	0,30	72,5	44,9
	AB1 (19-37)	1,8	-	-	-	74,7	49,3
	AB2 (37-50)	2,2	-	-	-	77,2	54,4
	Bt (50-75)	7,8	0,2	2,4	0,08	89,5	78,9
	C/Cr (75-120)	3,7	-	-	-	83,0	66,0
	Cr (120-200+)	3,8	0,1	0,8	0,08	76,6	53,2
NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico							
Basalto	A (0-15)	24,1	0,5	16	0,03	99,1	99,1
	Bt (15-50)	23,7	-	-	-	99,7	99,6
	Bw1 (50-120)	23,4	0,2	19	0,01	99,8	99,5
	Bw2 (120-200+)	24,1	0,1	18	0,01	99,7	99,6

Continuação Tabela 4.

LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico							
Ignimbrito	A (0-14)	5,1	0,2	3,6	0,05	99,0	97,9
	AB (14-24)	5,9	0,2	5,1	0,04	99,4	98,8
	BA (24-39)	6,2	0,2	5,6	0,03	99,4	98,9
	Bw1 (39-63)	7,4	0,1	5,6	0,02	99,5	99,1
	Bw2 (63-90)	8,1	0,1	6,2	0,02	99,5	99,0
	Bw3 (90-127)	7,1	0,1	5,9	0,02	99,6	99,2
	Bw4 (127-160)	7,3	0,1	5,4	0,02	99,5	99,0
	Cr1 (160-176)	18,8	0,1	11,7	0,01	99,6	99,2
Cr2 (176-192+)	9,3	0,1	5,6	0,01	99,2	98,3	
LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico							
Traquiandesito	A (0-18)	14,5	0,4	11,1	0,03	97,9	97,9
	BA (18-25)	15,0	0,2	12,1	0,02	98,7	98,9
	Bw1 (25-60)	15,5	0,2	11,5	0,02	99,1	99,1
	Bw2 (60-105)	15,2	0,1	12,4	0,01	99,5	99,5
	BC (105-135)	15,4	0,1	11,9	0,01	99,5	99,5
	C/Cr 135-160+)	14,4	0,1	9,9	0,01	99,5	99,5

a Ferro determinado por FRX; b Ferro extraído por oxalato; c Ferro extraído por ditionito; d Índice de alteração química; e. Índice de alteração máfico

Essa variação acompanhou o aumento da composição máfica do material de origem na litossequência com as rochas básicas com maior teor, seguido das rochas intermediária e ácida: basalto > traquiandesito > ignimbrito > riolito.

O teor de Fe extraível com ditionito (Fed) seguiu o mesmo padrão do Fet (Tabela 4). Os valores foram muito superiores nos solos de rochas básica e intermediárias quando comparados aos solos de rochas ácidas, com médias nos grupos de rochas de 10 dag kg⁻¹ e 1,3 dag kg⁻¹, respectivamente. O conteúdo total de Fe (Fet) correlacionou-se positivamente com o Fe pedogênico (Fed) nos solos da litossequência (r=0,96; p<0,01 nos solos de riolito, conglomerado e ignimbrito; r=0,68, p<0,01 nos solos de traquiandesito e basalto).

Estudos com resultados condizentes com o observado foram realizados por Rasmussen et al. (2007) e Rasmussen, Dahlgren e Southard (2010) avaliando formas de Fe no solo em climossequências desenvolvidos de basalto e andesito, respectivamente. Eles observaram teores similares de Fet e Fed ao longo das climossequências, demonstrando existir forte relação com a litologia, e menor influência da variação climática.

Os perfis riolito, conglomerado e ignimbrito apresentaram baixos teores de Fed, indicando maior contribuição de minerais primários no teor de Fe total que de óxidos de Fe

pedogênicos. Segundo Kämpf e Curi (2000), os baixos valores de Fed podem ser decorrentes da mineralogia do material de origem, com poucos minerais primários que possam contribuir para a formação dos óxidos pedogênicos. A quantidade de Fe em óxidos de baixa cristalinidade, extraíveis com oxalato ácido (Feo), foram mais variáveis que o Fed na litossequência e não apresentaram nenhuma tendência relacionada com características do material de origem (Tabela 4). As razões Feo/Fed foram baixas, implicando uma dominância de óxidos Fe cristalinos na fração pedogênica do Fe nos horizontes de solo da litossequência, exceto no solo de riolito com até 80% de Fe de baixa cristalinidade (Feo) compondo o Fe pedogênico (Fed).

As formas cristalinas dos óxidos de ferro são superiores nos horizontes mais profundos em todos os perfis, demonstrado pelos valores mais baixos ($< 0,5$) da relação Feo/Fed. Nos horizontes próximos a superfície o maior teor de matéria orgânica atua como inibidor da cristalização dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; KÄMPF; CURTI, 2000), apresentando relação Feo/Fed maior que 0,5. O teor de C orgânico mais alto nos horizontes superficiais, explica os teores mais elevados de compostos de Fe de baixa cristalinidade e a maior relação Feo/Fed em superfície nos solos, visto que a matéria orgânica pode inibir a cristalização dos óxidos de Fe (SCHWERTMANN, 1964; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Assim, a presença de material de baixa cristalinidade é maior nos horizontes superficiais em todos os perfis. O estágio avançado da pedogênese na litossequência, evidenciado pelo CIA e MIA, também é expresso pela baixa relação Feo/Fed, com valores menores que 0,08 em todos os horizontes dos solos de conglomerado, basalto, ignimbrito e traquiandesito (Tabela 4).

3.3.4. Geoquímica de ETR nas rochas da litossequência da Bacia Cabo

O conteúdo total médio de ETR nas rochas é de $168,8 \text{ mg kg}^{-1}$, com os teores mais altos encontrado no riolito. No perfil P2, solo desenvolvido de conglomerado (rocha sedimentar), o saprolito (horizonte Cr) forneceu amostras consideradas representativas, nesse trabalho, como referência do material de origem (conglomerado da Formação Cabo). O conteúdo total de ETR nesse material é de $40,4 \text{ mg kg}^{-1}$.

As litologias estudadas apresentaram a seguinte ordem de concentração de ETR: Y > Ce > La > Dy > Gd > Sm > Nd > Er/Pd > Pr/Er > Yb > Tb > Ho > Lu > Eu > Sc > Tm no ignimbrito e riolito; Ce > La > Y = Nd > Sm > Sc > Gd > Dy > Pr > Tb > Ho > Eu > Er > Yb > Lu > Tm no basalto;

e Ce> La> Y> Nd> Sm> Dy> Pr> Sc> Gd> Tb> Er> Eu> Yb> Ho> Lu> Tm no traquiandesito. Percebe-se claramente a tendência de padrões de distribuição dos ETR similar entre o grupo formado por rochas ácidas (riolito e ignimbrito) e outro padrão para rochas ígneas intermediária (traquiandesito) e básica (basalto). Refletindo uma possível relação com teor de SiO₂ nas rochas sobre a distribuição de ETR.

Para as rochas ígneas sabe-se que o somatório dos teores de La, Ce e Nd normalmente representa, em média, mais de 70% do total em ETR (HERMANN, 1969), sendo esta percentagem ainda mais elevada nas rochas magmáticas máficas ou ultramáficas-alcálicas, muito enriquecidas em ETRL (HERMANN 1969, CULLERS; GRAF 1984). Aliado a presença de minerais hospedeiros que aceitam esses elementos incompatíveis com fases iniciais da cristalização. É possível que processos magmáticos de estágio tardio, com a cristalização fracionada enriqueçam as rochas ígneas ácidas em ETRL (WEBSTER; BURT; AGUILLON, 1996; PINGTORE et al., 2014; JOWITT; MEDLIN; CAS, 2017).

O ΣETR nas amostras de rochas da litossequência variou significativamente de 83,03 a 223,4 mg kg⁻¹ (Tabela 5), resultado da composição química e mineralógica diversa desses materiais. As concentrações de ETR estão dentro da variação da crosta terrestre, como descrito por Taylor e McLennan (1985). Entre as rochas ígneas o conteúdo total de ETR segue a ordem: riolito (233,4)> traquiandesito (182,6)> ignimbrito (172,2)> basalto (83,2 mg kg⁻¹). Esses teores foram semelhantes a outros locais de ocorrência dessas rochas (AGANGI; KAMENETSKY; MCPHIE, 2012; PINGTORE et al., 2014)

Tabela 5. Somas de ETR, ETRL, ETRP (mg kg⁻¹) e relação ETRL/ETRP nos materiais de origem perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologias	ΣETR	ΣETRL	ΣETRP	$\frac{\Sigma ETRL}{\Sigma ETRP}$
Ignimbrito	172,2	79,5	92,7	0,9
Riolito	233,4	95,5	137,9	0,7
Traquiandesito	182,6	132,8	49,8	2,7
Basalto	83,2	60,9	22,3	2,7

Os teores de ETR nos litologias estudadas estão abaixo da média da crosta terrestre que é de 210,7 mg kg⁻¹ (TYLER; OLSSON, 2002), exceto para o traquiandesito (233,4 mg kg⁻¹). Os ΣETRL e ΣETRP nos materiais de origem dos solos foram de 79,5 e 92,7 mg kg⁻¹; 95,2 e 137,9 mg kg⁻¹; 32,3 e 8,1 mg kg⁻¹; 132,8 e 49,8 mg kg⁻¹; e de 60,9 e 22,3 mg kg⁻¹ no

ignimbrito, riolito, conglomerado (saprolito), traquiandesito e basalto da Bacia Cabo, respectivamente. No geral, os padrões de distribuição dos ETR entre as rochas ígneas ácidas, demonstram uma distribuição similar de ETRL e ETRP, com maior Σ ETRP do que Σ ETRL, como observado pela relação ETRL/ETRP de 0,7 e 0,9 para o riolito e o ignimbrito, respectivamente.

Padrão comum, e inverso ao das rochas ácidas, foi observado nas rochas ígneas mais abundantes em minerais máficos (rocha intermediária e básica, de acordo com o teor de SiO_2) com predomínio de ETRL. No basalto e traquiandesito, o Σ ETRL representam 72% e 73,2% do conteúdo total de terras raras, respectivamente. Diferenças na química e mineralogia das rochas influenciaram a liberação de ETR durante o intemperismo, como confirmado por meio da Análise Estatística Multivariada, utilizando a Análise Discriminante.

Tanto no solo desenvolvido de riolito (P2) quanto no solo desenvolvido de ignimbrito (P1), rochas ígneas ácidas, os teores totais de ETR na rocha são superiores aos dos solos delas desenvolvidos (Tabelas 5 e 6). Em contraste, os perfis de solo desenvolvidos de conglomerado (P3), traquiandesito (P4) e basalto (P4), o solo têm teores de ETR muito mais altos que o material de origem. No solo de riolito, tal diferença entre o material de origem e o solo se justifica pelo fato de que 90% a 95% da rocha consistir em feldspatos, possível hospedeiro de ETR, e quartzo que não contém ETR e é conhecidamente pouco susceptível a alteração intempérica (PINGITORE; CLAGUE; GORSKI, 2014).

O Σ ETR no riolito da Bacia Cabo foi de 233,4 mg kg^{-1} . Pingitore et al. (2014) estudando o riolito da Montanha Round Top no oeste do Texas, EUA, relataram que aproximadamente 72% das Σ ETR no riolito são os ETRP. Price et al. (1990), relataram conteúdo de Σ ETR de 305 mg kg^{-1} , e baixa razão ETRL/ETRP (0,81) em amostra de riolito da mesma área, Montanha Round Top, Estados Unidos. Similar ao teor total de ETR do riolito da Formação Ipojuca, Bacia Cabo. Em riolito do sul da Austrália também foram identificados baixa razão ETRL/ETRP (1,05), com conteúdo total de 452 mg kg^{-1} (AGANGI; KAMENETSKY; MCPHIE, 2012). Estes riolitos são enriquecidos em ETRP em comparação com riolitos típicos (média de ETRL/ETRP= 1,95). Em Cerro el Lobo, no México, domos de riolito altamente evoluído, que contém média de 146 mg kg^{-1} de ETR total, são também enriquecidos em ETRP (ETRL/ETRP = 0,79) (WEBSTER; BURT; AGUILLON, 1996).

Condizendo com o observado no traquiandesito da litossequência estudada (182,6 mg kg^{-1}), Fernandes et al. (2011) estudando diversas litologias na região de São Félix do Xingu, porção sul do Craton Amazônico, encontrou Σ ETR de 194,02 mg kg^{-1} , com anomalia de Eu

negativa (0,82) e o elemento terra rara mais abundante foi o Ce (85,2 mg kg⁻¹). Analisando diversas rochas os autores verificaram Σ ETR variando de 257,51 a 334,28 mg kg⁻¹ em riolitos da Formação Santa Rosa.

A relação La_N/Yb_N no ignimbrito da Bacia Cabo foi muito baixa (0,3), e o conteúdo total de 172,2 mg kg⁻¹. Fernandes et al. (2011) analisando ignimbritos da Formação Serra Rosa, encontrou Σ ETR de 182,87 mg kg⁻¹, com relação La_N/Yb_N (5,37) superior a encontrada no ignimbrito da Bacia Cabo. ETRL predominante em relação aos ETRP, com os mais abundantes sendo o Ce, o La e o Nd com teores de 83, 34,5 e 26,9 mg kg⁻¹, respectivamente. Valores superiores com média de ETR de 385,05 mg kg⁻¹ foram relatadas por Belkin et al (2016) em ignimbritos no sul da Itália, tais amostras apresentaram pequena anomalia negativa de Eu. Os teores mais elevados no Ignimbrito analisado por Fernandes et al (2011) são decorrentes da composição dacítica do magma que originou a rocha.

Os teores de ETR nas rochas foram normalizados em relação à Crosta Continental Superior (CCS) (Apêndice A), uma conhecida amostra padrão de referência (PAYE et al., 2016; VERMEIRE et al., 2016; CAO; WU; CAO, 2016). De modo geral, as rochas estudadas da Bacia Cabo foram enriquecidas em ETR quando comparadas composição média da CCS, como pode ser observado pelos dados normalizados (Apêndice A). O riolito enriqueceu em todos os ETRP e teve depleção na maioria dos ETRL, exceto La e Pr. O riolito da Bacia Cabo possui grãos de zircão, mineral acessório, na sua composição. O zircão tem padrões tipicamente enriquecidos com ETRP (VISONÀ et al., 2007; HENDERSON, 1984), ajudando a justificar esse domínio de ETRP. O ignimbrito enriqueceu em todos os ETRL. O traquiandesito apresentou depleção apenas para os elementos Pr, Nd e Sc, e enriquecimento nos demais ETR. No basalto houve enriquecimento dos ETRP, exceto Yb.

Anomalias de Ce positivas foram identificadas no ignimbrito (1,13), basalto (1,4) e traquiandesito (1,23) da litossequência, enquanto anomalia de Ce negativa foi observada no riolito (0,29) (Tabela 6). A oxidação de cério para Ce⁴⁺ em ambientes superficiais, especialmente em baixo pH é possível se minerais suscetíveis à alteração contendo Ce, como a apatita ou monazita, estiverem presentes na rocha (VAZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; YUSOFF et al., 2013). Perfis de intemperismo podem apresentar anomalias de Ce positivas ou negativas, comparando-as a normalização para uma distribuição padrão como a crosta continental superior. Podemos apenas inferir que as amostras representam excesso e deficiência de Ce em relação a outros ETR.

A pedogênese pode levar a mudança dos padrões de distribuição de ETR no solo, em relação ao material de origem (LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008). Na discussão a seguir, as concentrações nas amostras de rochas, são usadas como representativas do conteúdo original de ETR. Por meio de estudos mineralógicos e geoquímicos, pretende-se definir para os ETR, não somente as fases portadoras de ETR, mas também a maneira como estas fases se distribuem, enquanto ocorre intemperismo dos materiais de origem.

3.3.5. Geoquímica de ETR nos solos de uma litossequência da Bacia Cabo

Neste estudo, as amostras de rocha coletadas das diferentes litologias das Formações Ipojuca (rochas ígneas) e Cabo (rocha sedimentar), da Bacia Cabo, são representativas dos materiais de origem dos solos da litossequência. Variações nos conteúdo total de ETR ao longo dos perfis são decorrentes da atuação de processos pedogenéticos com redistribuição de elementos, e mesmo adições e perdas destes elementos, bem como translocação entre os horizontes do solo (AIDE; AIDE, 2012; LAVEUF et al., 2008; HU et al., 2016). As propriedades químicas e físicas do solo são influenciadas por processos pedogênicos que também favorecem a depleção ou ao enriquecimento de ETR em determinados horizontes de solo (MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014; LAVEUF; CORNU, 2009).

Os solos analisados apresentaram a seguinte ordem de concentração ETR, considerando a média dos horizontes de cada perfil de solo: Ce> La> Nd> Sc> Sm> Y> Pr> Dy> Ho> Gd= Tb= Er> Eu= Yb> Lu> Tm para o solo de Ignimbrito; Ce> La> Y> Dy= Yb> Er> Nd> Sm> Pr> Ho> Tb> Gd> Lu> Sc> Tm> Eu para o solo de riolito; Ce> La> Nd> Sm> Y> Sc> Pr> Dy> Eu= Ho= Tb= Gd> Er> Yb> Lu> Tm para o solo de conglomerado; Ce> La> Nd> Sm> Sc> Y> Dy> Pr> Tb> Ho> Eu> Er= Lu> Gd> Yb> Tm para o solo de basalto; e Ce> La> Y> Nd> Sm> Sc> Dy> Tb> Pr> Gd> Er> Yb> Ho> Eu> Lu> Tm para o solo de traquiandesito (Figura 9 e Figura 10).

Pode-se observar que o ETR mais abundante em todos os solos da litossequência estudada é o Ce. O Ce passa de +3 para +4 em condições oxidantes e ácidas (MIAO et al. 2008), como ocorre na litossequência. A baixa solubilidade nessas condições ambientais e sua maior tendência de sorção (EHRlich; LISICHKIN, 2017) na superfície dos minerais explica seu enriquecimento nos perfis. Ademais, a maior abundância do cério possivelmente deve-se ao fato de que o elemento pode ocorrer nos estados de valência +3 e +4 (CAO et al., 2001).

Tabela 6. Soma de ETR, ETRL, ETRP e relação ETRL/ETRP em perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologia	Horizonte/ prof. (cm)	ΣETR	ΣETRL	ΣETRP	<u>ΣETRL</u> ΣETRP
LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico					
Ignimbrito	A (0-14)	81,9	73,7	8,2	9,0
	AB (14-24)	45,1	40,5	4,7	8,7
	BA (24-39)	34,0	30,0	4,1	7,4
	Bw1 (39-63)	75,1	68,7	6,4	10,7
	Bw2 (63-90)	38,9	30,4	8,5	3,6
	Bw3 (90-127)	43,6	39,6	4,1	9,8
	Bw4 (127-160)	112,6	100,6	12,0	8,4
	Cr1 (160-176)	23,4	15,5	7,9	2,0
	Cr2 (176-192+)	12,1	7,4	4,6	1,6
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico					
Riolito	A (0-9)	86,5	63,5	23,0	2,8
	AB (9-15)	87,2	64,2	23,0	2,8
	BA (15-27)	80,8	60,5	20,3	3,0
	Bt1 (27-39)	87,9	66,7	21,2	3,1
	Bt2 (39-100)	158,4	134,5	23,8	5,6
	C/Cr (100-115+)	140,8	114,7	26,1	4,4
ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico					
Conglomerado	A (0-19)	147,7	132,8	14,9	8,9
	AB1 (19-37)	101,3	90,8	10,5	8,6
	AB2 (37-50)	150,2	135,8	14,4	9,5
	Bt (50-75)	126,8	115,4	11,3	10,2
	C/Cr (75-120)	29,3	23,9	5,4	4,4
	Cr (120-200+)	40,4	32,3	8,1	4,0
LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico					
Traquiandesito	A (0-18)	185,7	152,5	33,2	4,6
	BA (18-25)	225,1	191,8	33,3	5,8
	Bw1 (25-60)	273,0	230,6	42,4	5,4
	Bw2 (60-105)	265,0	225,1	39,9	5,6
	BC (105-135)	225,5	194,5	31,0	6,3
	C/Cr 135-160+)	218,2	187,0	31,2	6,0
NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico					
Basalto	A (0-15)	223,9	177,5	46,4	3,8
	Bt (15-50)	164,4	127,6	36,8	3,5
	Bw1 (50-120)	146,0	117,2	28,8	4,1
	Bw2 (120-200+)	191,3	153,7	37,6	4,1

O cério (IV) é menos móvel do que os demais ETR porque sua sorção em óxidos de Fe é mais forte, e este elemento pode ser acumulado como cerianita (CeO₂) que é insolúvel, mantendo o cério na matriz solo (BRAUN et al., 1990; COPTON et al., 2003). No solo o Ce é

preferencialmente adsorvido também em ácidos húmicos (POURRET et al., 2008). No entanto, a ligação com a matéria orgânica pode contrariamente levar a uma remoção preferencial de Ce por lixiviação ou migração, o que possivelmente explica a anomalia Ce ligeiramente negativa nos horizontes superficiais A dos solos de basalto ($Ce/*Ce= 0,9$) e conglomerado ($Ce/*Ce= 0,9$) (Tabela 7).

O conteúdo total de ETR (ΣETR) nos horizontes dos solos que compõem a litossequência variou de 12,0 a 112,6 mg kg⁻¹; 80,8 a 158,4 mg kg⁻¹; 29,3 a 150,2 mg kg⁻¹; 185 a 273 mg kg⁻¹ e de 146 a 223,9 mg kg⁻¹, com médias de 51,85; 106,9; 99,3; 231,9; e 182 mg kg⁻¹, para os solos desenvolvidos de ignimbrito (P1), riolito (P2), conglomerado (P3), traquiandesito (P4) e basalto (P5), respectivamente (Tabela 6). A concentração de ETR no solo é principalmente governada pelo material de origem (HU et al., 2006), com influência do grau de intemperismo, teor de matéria orgânica no solo e teor e tipo de argila (TYLER, 2004). No solo de traquiandesito os teores de ETR da maioria das amostras foram semelhantes aqueles do material de origem, indicando forte influência da rocha na geoquímica desse solo.

O conteúdo de ETR encontrado nos solos da litossequência da Bacia Cabo está próximo a média dos solos do Brasil indicado por Paye et al. (2016) (108 mg kg⁻¹) e Silva et al. (2016) (107,54 mg kg⁻¹) e segue a regra Oddo-Harkins, em que elementos de número atômico par são mais abundantes do que elementos com número atômico ímpar (LAVEUF; CORNU, 2009).

As concentrações médias nos perfis de ignimbrito, riolito e conglomerado, foram inferiores às concentrações médias presentes nos solos do Brasil, enquanto nos solos desenvolvidos de traquiandesito e basalto são superiores (PAYE et al., 2016; SILVA, et al 2017). Quando comparado às médias de outros países como Japão (98,4 mg kg⁻¹, YOSHIDA et al.1998), China (154,6 mg kg⁻¹, WEI et al., 1991) e solos da Europa (125,28 mg kg⁻¹, SADEGHI et al., 2013) as mesmas constatações são observadas, com os solos de rochas ácidas apresentando teores inferiores à média comparada e os solos de rochas intermediária e básica com teores superiores as médias desses países.

As diferenças do ΣETR são significativas entre os solos da litossequência, evidenciando as assinaturas geoquímicas de ETR das diferentes litologias e gênese desses solos com processos que levam a solos com mineralogia diferenciada. A mineralogia dos mesmos possibilita percebermos a ocorrência de diferentes sialitizações.

A diferenciação entre horizontes nos perfis desenvolvidos dos diferentes materiais de origem ao longo da litossequência é clara, sendo de modo geral, solos bem desenvolvidos

pedogeneticamente, com ressalva do solo de riolito (Cambissolo) que apresenta pouca expressão do horizonte B. Os ETR estão envolvidos nesses processos, por isso, encontram-se diferenças relativas à distribuição vertical das concentrações dos ETR variando de acordo com os horizontes pedogenéticos (Figuras 9 e 10) (AIDE; AIDE, 2012; LAVEUF; CORNU, 2009).

Os ETR apresentam um padrão semelhante quanto à sua distribuição em profundidade nos solos da litossequência, exceto para os solos de ignimbrito e conglomerado. No perfil de conglomerado, que apresenta caráter endoáquico, a concentração de ETR diminui em profundidade (Figura 9), possivelmente por influência de condições redox (MacMILLEN et al., 2017; DAVRANCHE et al., 2016). De modo geral, um maior Σ ETR em horizontes com condições mais oxidativas deve-se a maior presença de óxidos que adsorvem esses elementos. A ligação entre ETR e óxidos é importante, pois os ETR podem coordenar em estados de valência +3 e +2 com as hidroxilas (OH⁻) da superfície dos óxidos de Fe e Mn, especialmente (FLEET, 1984; LIANG; LI; WANG, 2014).

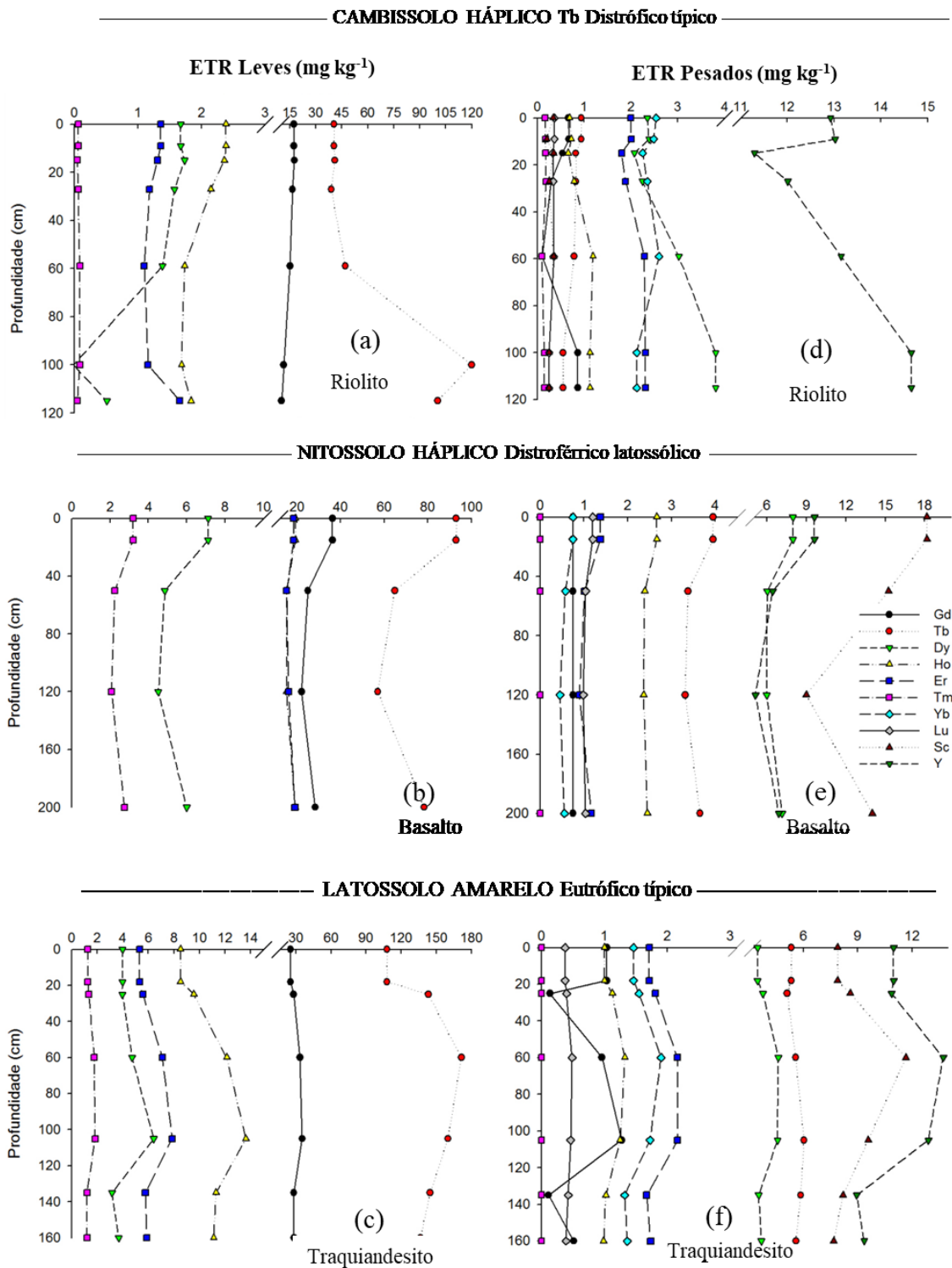


Figura 9. Concentração de ETRL e ETRP em perfis de solos derivados de riolito, basalto e traquiandesito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

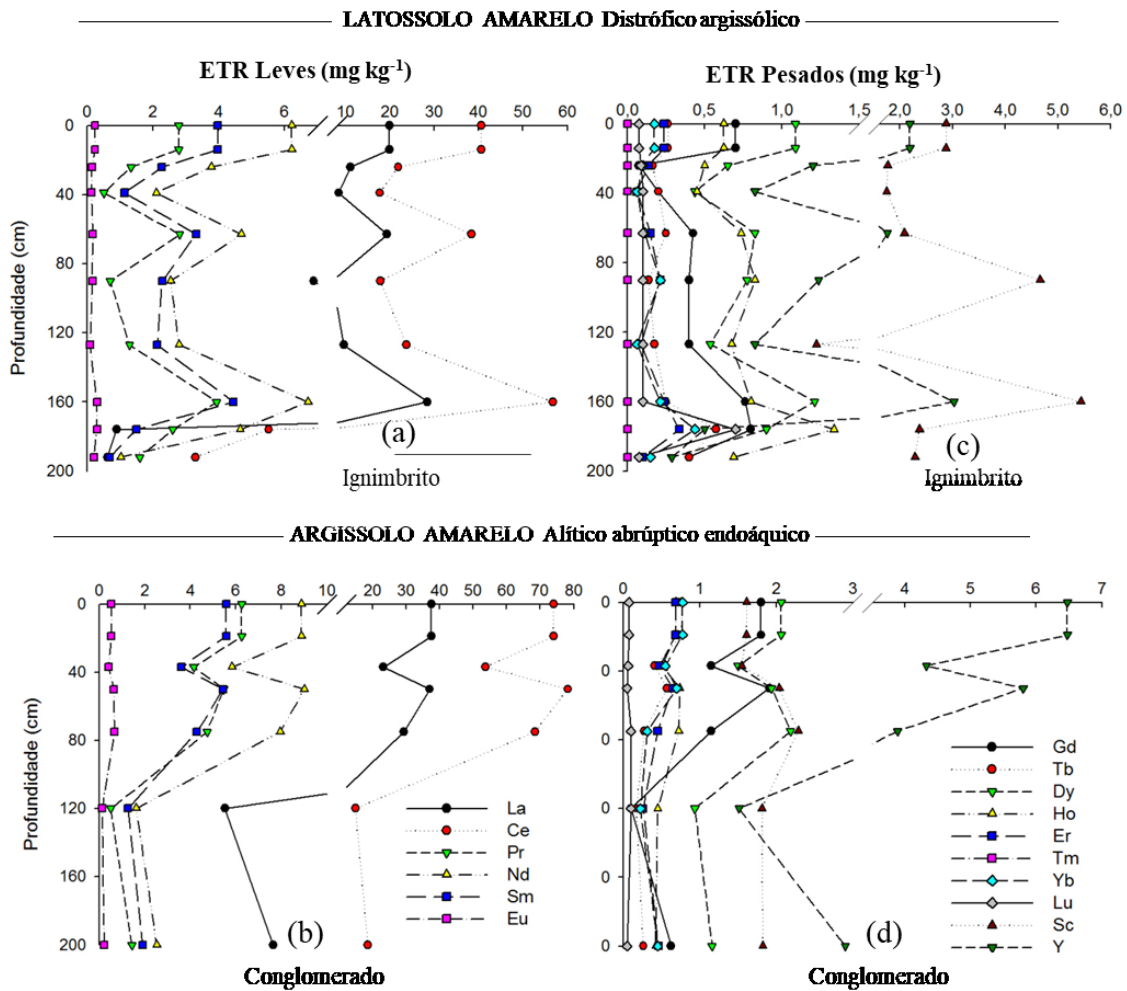


Figura 10. Concentração de ETRL e ETRP em perfis de solos derivados de ignimbrito e conglomerado da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

A Análise de Correlação de Pearson auxiliou no entendimento do comportamento dos ETR nos solos da litossequência (Apêndice B). Por conseguinte, a maioria dos ETR apresentou correlação positiva com óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo), nos solos de basalto (média $r = 0,79$, $p < 0,01$) e conglomerado (média $r = 0,79$; $p < 0,01$). Além disso, os horizontes mais ricos em areia em comparação aos horizontes argilosos Bt e Bw, apresentam menos ΣETR . Solos argilosos possuem concentrações de ETR frequentemente mais elevadas do que os solos arenosos, porque minerais de argila contêm ETR e adsorvem esses elementos em sua superfície, funcionando como transportadores (TYLER; OLSSON, 2005; LAVEUF; CORNU, 2009). No entanto, verificou-se uma correlação positiva entre ETR e o teor de argila apenas nos solos de conglomerado ($r = 0,50$; $p < 0,05$), riolito ($r = 0,55$; $p < 0,05$) e traquiandesito ($r = 0,60$, $p < 0,05$). O ΣETRL e o teor de argila tiveram correlação positiva nos solos desenvolvidos de riolito ($r = 0,58$; $p < 0,05$) e conglomerado ($r = 0,52$; $p < 0,05$). A

ocorrência de concreções de óxidos na fração areia do solo de basalto, explica a forte correlação positiva entre ETR e a areia nesse solo ($r= 0,95$; $p< 0.01$).

Todos os perfis de solo demonstram que partículas finas são mais importantes para a distribuição de ETR ao longo do perfil, visto que os horizontes com o maior teor de argila apresentam a maior concentração ETR e menor depleção em relação ao material de origem. Excessão foi observada apenas para o solo de basalto, que tem o total de ETR aparentemente melhor explicado pela fração areia, com a qual apresenta correlação positiva forte ($r= 0,95$; $p< 0.01$), enquanto com o teor de argila a correlação forte é negativa ($r= -0,92$; $p< 0.01$). Assim, a distribuição de tamanho de partículas parece desempenhar um papel crucial para as concentrações de ETR nos perfis de solo da litossequência estudada.

Para avaliar se os solos podem ser rastreados até suas respectivas matérias de origem com base na assinatura de ETR, realizamos uma Análise Discriminante (AD) a partir dos níveis de ETR em cada amostra (horizonte dos diferentes perfis de solo). Para observar o poder discriminante das assinaturas composicionais da rocha sobre os solos, a AD foi realizada utilizando as concentrações dos ETR individuais (Figura 11).

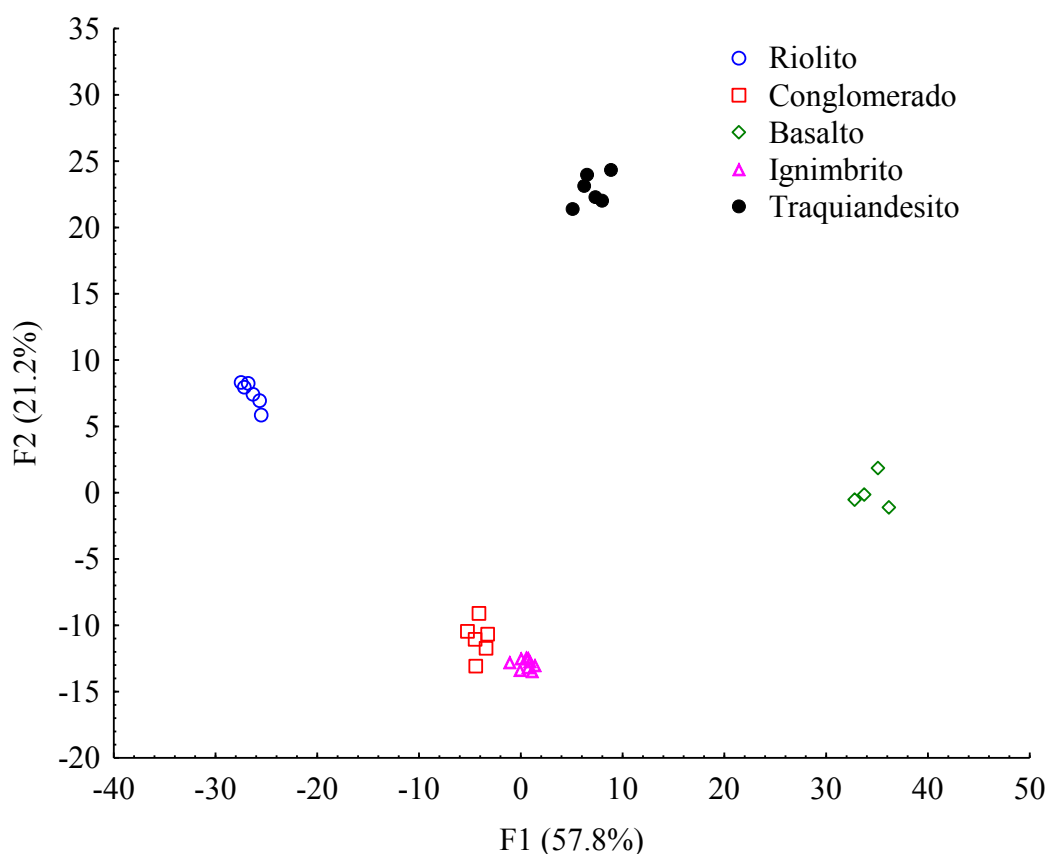


Figura 11. Análise discriminante baseada na geoquímica de ETR em solos desenvolvidos de riolito, conglomerado, basalto, ignimbrito e traquiandesito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

De fato, a Análise Discriminante discriminou claramente as amostras de solo dos diferentes materiais de origem. A matriz de classificação permitiu a separação das amostras de solo da litossequência em cinco grupos com perfeita classificação das amostras de cada material de origem em grupos isolados com 100% de acerto quanto à inclusão das amostras. Apesar de presumir-se que a atuação do clima (tropical úmido) ao longo da gênese desses solos favorece um ambiente pedológico onde ocorra uma homogeneização das características dos solos, a influência do material geológico, com rochas de composição química, mineralogia, estrutura e resistência a alteração distintas, possibilitou o surgimento de solos com assinaturas geoquímicas de ETR bem diferentes o que foi evidenciado por meio da análise discriminante dos dados.

Os horizontes superficiais dos perfis de intemperismo normalmente apresentam menor Σ ETR em comparação aos subsuperficiais, que podem até mesmo serem enriquecidos com o reprecipitação desses elementos nos horizontes iluviais. Na maioria dos casos, o intemperismo resulta em um enriquecimento relativo de ETRL em relação aos ETRP no perfil de intemperismo (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Solos que se desenvolveram ao longo da litossequência exibiram Σ ETRL variando de 7,4 a 100,6 mg kg⁻¹; 60,5 a 134,5 mg kg⁻¹; 23,9 a 135,8 mg kg⁻¹; 152,5 a 230,6 mg kg⁻¹ e 117,2 a 177,5 com médias de 45,5; 84,02; 88,5; 196,91 e 144 mg kg⁻¹ para o perfil de ignimbrito, riolito, conglomerado, traquiandesito e basalto, respectivamente (Tabela 5). Entretanto, os teores de Σ ETRP variaram de 4,1 a 12 mg kg⁻¹; 20,3 a 26,1 mg kg⁻¹; 5,4 a 14,9 mg kg⁻¹; 31 a 42,4 mg kg⁻¹ e 28,8 a 46,4 mg kg⁻¹ com médias de 6,72; 22,9; 10,76; 35,2 e 37,1 mg kg⁻¹ nos solos desenvolvidos de ignimbrito, riolito, conglomerado, traquiandesito e basalto, respectivamente (Tabela 5). As concentrações de ETRL e ETRP aumentaram com a profundidade (Figuras 9 e 10) como resultado do acúmulo de argila, possivelmente translocada das camadas superior para a inferior durante o intemperismo (FENG et al., 2010; VERMEIRE et al., 2016).

O fracionamento de ETRL/ETRP foi avaliado ainda pela relação La_N/Yb_N (Tabela 7). Os graus de fracionamento nos solos da litossequência estão de acordo com grau de intemperismo químico das rochas estabelecido pelos índices de intemperismo CIA e MIA (Tabela 4) (NESBITT; YOUNG, 1982; BABECHUK et al., 2015), que apresentaram valores bastante elevados (média de 99,3%) para os solos ao longo da litossequência, indicando solos com elevado grau de intemperismo químico, onde no perfil os valores aumentaram do

horizonte superficial A para os mais profundos (Tabela 4). Apenas o solo desenvolvido de conglomerado mostrou uma tendência diferenciada de CIA, com valores mais baixos (78,9), comparados os demais solos refletindo um estágio de intemperismo menos avançado (Tabela 4).

O intenso intemperismo dos minerais favorecido pela alta temperatura e precipitação na Bacia Cabo leva a liberação e perda dos ETRP, preferencialmente. Os minerais primários contendo ETR são a principal fonte responsável pelos teores naturais de ETR nos solos da litossequência. Perdas desses elementos é relatada, especialmente em ambiente tropical, sob intensa atuação do intemperismo químico e consequência também da atuação dos processos pedogenéticos.

Os perfis de conglomerado, basalto e ignimbrito exibem uma redução de ETR com a profundidade (Tabela 5). Nesses solos os ETR foram enriquecidos em superfície. Estas diferenças parecem dever-se ao material de origem e as propriedades dos solos, tais como pH, teor de argila e matéria orgânica (TYLER, 2004; MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, 2018) A adsorção em argilas, óxidos de Fe e na matéria orgânica favorecem ao acúmulo de ETR no solo (LAVEUF et al. 2012; FENG, 2010). Além disso, o enriquecimento de ETR, no horizonte intermediário pode ser atribuído ao maior teor de argila nos horizontes Bt e Bw nos solos estudados.

O tipo de mineral de argila predominante no solo influencia a composição, a mobilização e a adsorção de ETR nos solos. A caulinita, mineral de argila presente em todos os solos da litossequência estudada, adsorve preferencialmente ETRL e pelo visto é o mais importante adsorvente de ETR nesses solos (HENDERSON, 1984; GALÁN et al., 2007). Observou-se ainda uma forte correlação entre Feo e o conteúdo total de ETR nos solos. Isso pode indicar que óxidos de Fe de baixa cristalinidade são mais importantes em comparação aos óxidos de Fe cristalinos, na dinâmica de ETR nesses solos. Isto pode refletir a menor incorporação de ETR na estrutura de óxidos de Fe cristalinos devido a diferenças no raio iônico entre o Fe e ETR (BRAUN et al., 1993).

As alterações ocorridas a partir das rochas frescas até os solos delas desenvolvidos possibilitaram a progressiva transformação parcial da magnetita, óxido de ferro primário, em hematita e goethita nos solos da litossequência. Minerais primários, como biotita e anfíbios, identificados nas rochas passaram por alteração via processos bissialíticos e monossialíticos evidentes durante a formação do Argissolo (P3, desenvolvido de conglomerado) e Cambissolo (P2, desenvolvido de riolito). Forte atuação de monossialitização, com caulinitização no

Cambissolo desenvolvido de riolito; bem como a dessilicação com dissolução completa de piroxênios, olivinas e outros primários máficos presentes no basalto, traquiandesito e ignimbrito que deram origem aos Latossolos (P4 e P5) e Nitossolo (P1) estudados, tornando-os solos oxídicos devido a forte dessilicação levam a implicações quanto à dinâmica de ETR.

Neste estudo percebemos a clara tendência de relação entre ETRL/ETRP com o aumento do intemperismo, com menor diferença entre ETRL/ETRP a medida que os solos se tornam mais intemperizados. Sendo assim essa relação diminui na sequência: solos esmectíticos (Argissolo de conglomerado) > solo caulínítico (Cambissolo de riolito) > solos oxídicos (Latossolos e Nitossolo).

3.3.6. Enriquecimento e depleção de ETR durante a alteração de rocha a solo

Os teores de ETR nos materiais de origem dos solos foram normalizados a fim de avaliar os padrões de distribuição de ETR. Em geral, as rochas da Bacia Cabo estudadas são enriquecidas em ETR quando comparadas a composição média da CCS, como pode ser observado pelos dados normalizados (Apendice 1). Os resultados refletem o fracionamento entre ETRL e ETRP, nas diferentes litologias da Bacia, e indicam a existência de fracionamento do magma.

As razões La_N/Yb_N nas rochas da litossequência variram de 1,1 e 2,1. As rochas ígneas mais básicas (traquiandesito e basalto) apresentam enriquecimento de ETRL, como indicado pelos dados de ETR normalizados em relação à CCS. Humphris (1984) afirma que o enriquecimento relativo dos ETRL é resultante da maior permanência desse grupo (que possui maiores raios iônicos) nos fluidos magmáticos a medida que o magma se torna progressivamente mais rico em sílica. (BOLARINWA; BUTE, 2015; PINGTORE et al., 2014; JOWITT; MEDLIN; CAS, 2017).

É evidente que eventuais fenômenos de fracionamento, ligados à lixiviação diferencial de certos ETR durante a pedogênese, levaram a fracionamento diferente nos solos (Tabela 7). Na pedosfera os ETR são tranlocados por processos biológicos e físicos, por exemplo, argiluviação, complexação pela matéria orgânica e ciclagem pelas plantas. Esses diferentes processos fracionam ETR, possibilitando variações de fracionamentos em relação ao material de origem ocorram devido aos processos pedogenéticos (LAVEUF; CORNU, 2009).

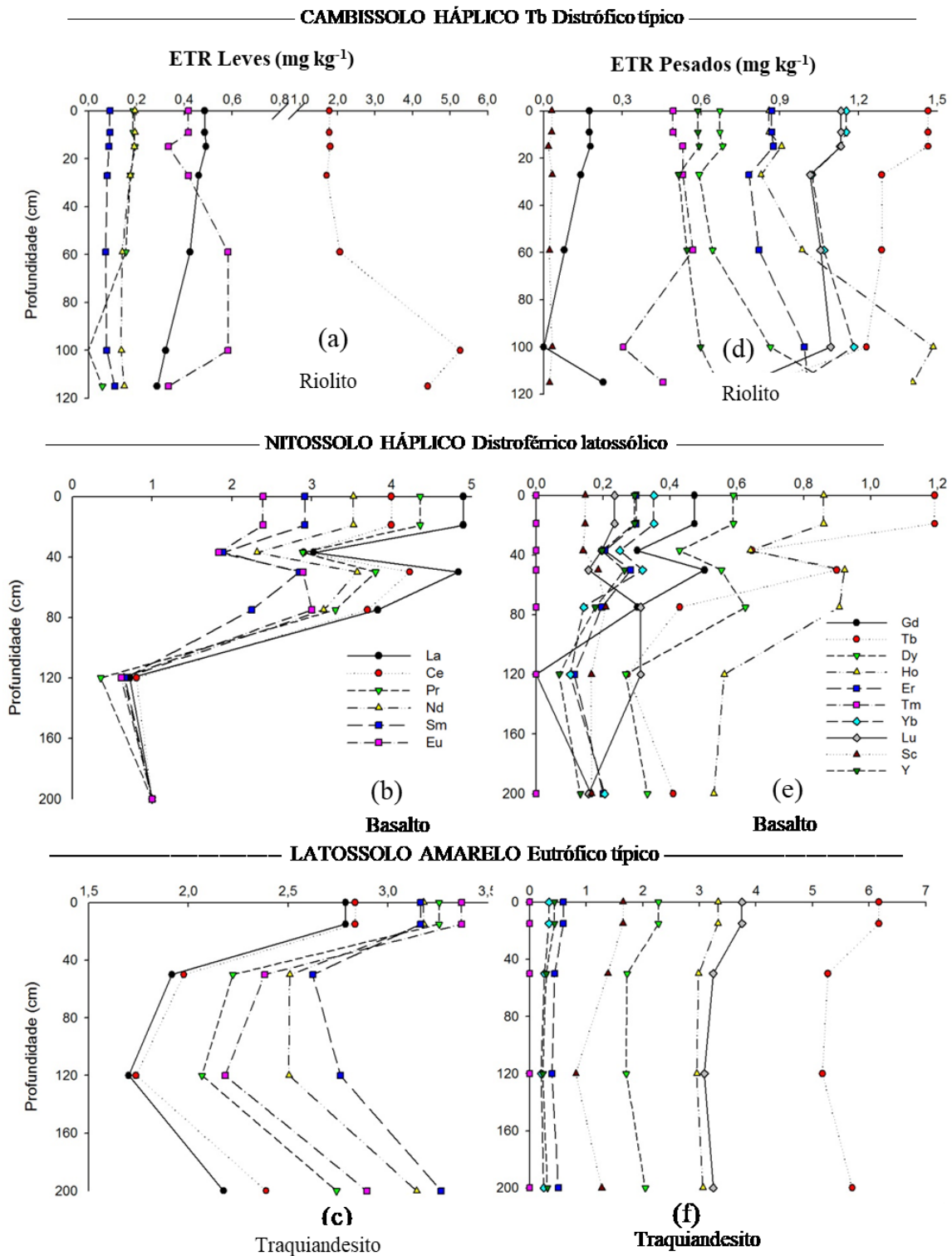


Figura 12. ETRL e ETRP normalizados em relação ao material de origem dos solos em perfis de solos derivados de riolito, basalto e traquiandesito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Os teores totais de ETR nos solos (ΣETR) foram mais altos do que no material de origem nos perfis de conglomerado, basalto e traquiandesito (rochas básicas). Enquanto

menor conteúdo total é apresentado nos solos de ignimbrito e de riolito (rochas ácidas) em relação às rochas que os originaram (Tabela 6).

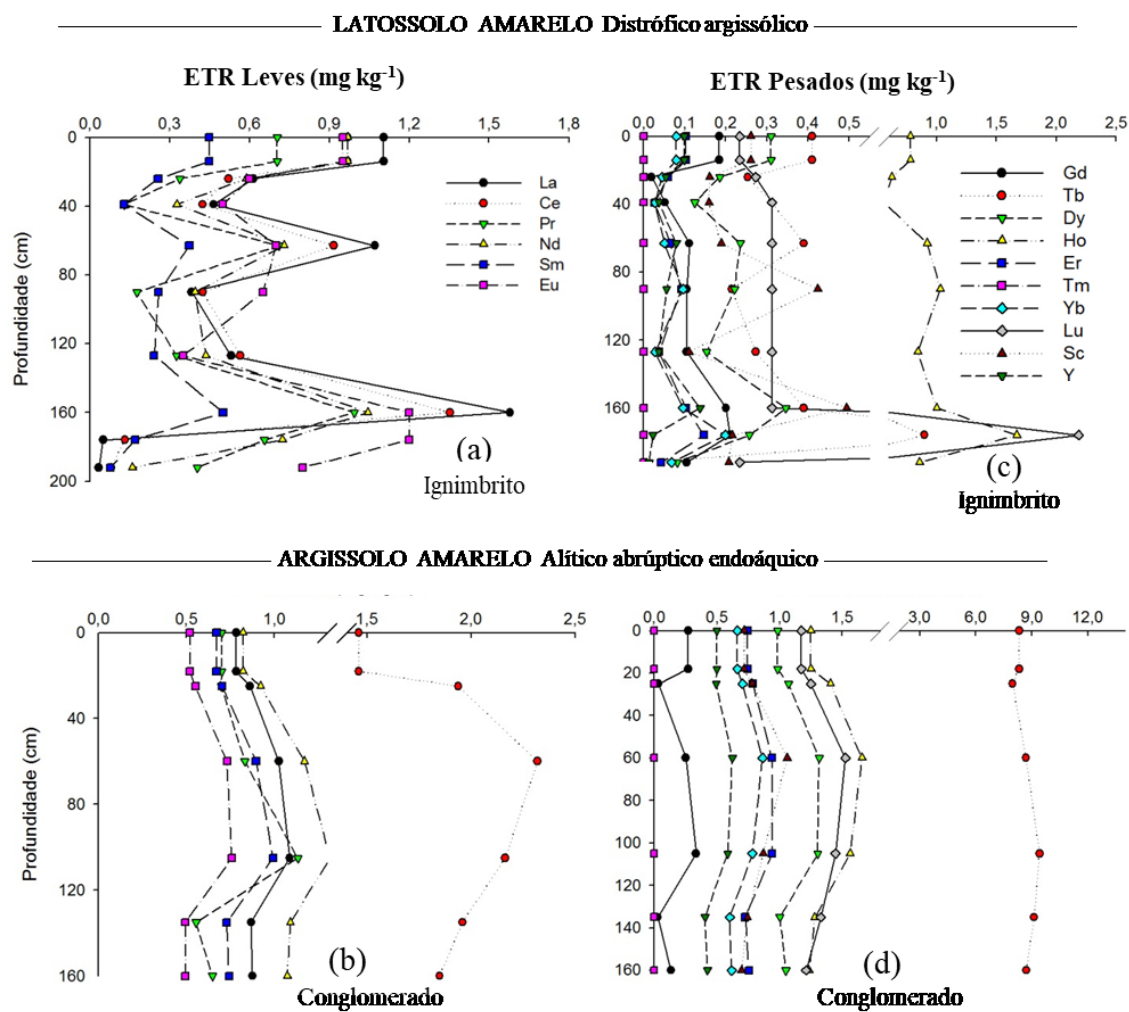


Figura 13. ETRL e ETRP normalizados em relação ao material de origem dos solos em perfis de solos derivados de ignimbrito e conglomerado da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Nos perfis de solo, para investigar o comportamento de ETR durante o intemperismo e formação dos solos, os padrões de distribuição de ETR foram normalizados em relação ao material de origem de cada perfil de solo que compõe a litossequência (riolito, conglomerado, basalto, ignimbrito e traquiandesito) (Figuras 12 e 13).

Em geral, os solos apresentaram depleção de ETR em relação aos seus materiais de origem, exceto no solo de basalto que apresentou enriquecimento de todos os ETR, como pode ser observado nos dados de ETR normalizados (Figura 13). No riolito e conglomerado é observado enriquecimento apenas de Sc e Ce; no ignimbrito, apenas de Sc e no traquiandesito, enriqueceram Sc, Tb, Lu e Nd (Figuras 6 e 7).

Analisando os valores normalizados é possível ainda observar que o enriquecimento em ETRL e a depleção de ETRP em relação aos seus materiais de origem como consequência das reações do intemperismo e processos pedogenéticos. A maioria dos ETRP foi mais empobrecida do que os ETRL, isso porque os ETRP formam complexos mais solúveis e, portanto, eles são mais facilmente lixiviados do que os ETRL (BRAUN et al., 1990; TYLER, 2004).

Os ETRL ocorrem principalmente livres e são mais facilmente retidos nas argilas (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003). Os ETRL são menos móveis que os ETRP, favorecendo sua manutenção no solo. Aliado a isso, a depleção do ETRP ocorre com o aumento da intensidade do intemperismo, contribuindo também para essa diferença (CAO; WU; CAO, 2016). Os ETRP são mais móveis e lixiviáveis do que os ETRL porque formam complexos mais solúveis com óxidos Fe e Mn amorfos e matéria orgânica (LAVEUF; CORNU, 2009; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

Em média, 80% do total de ETR nos solos pertencem ao grupo dos ETRL (Tabela 6). O enriquecimento de ETRL comparação com ETRP está de acordo com o padrão típico de crosta continental. Assim, todos os horizontes dos solos que compõem a litossequência possuem predomínio de ETRL, com teores superiores em relação aos ETRP (Tabela 6), o que é condizente também com a mineralogia da argila caulinítica, além da maior abundância natural dos ETRL em relação aos ETRP. O padrão de distribuição desses grupos (ETRL e ETRP) ao longo do perfil acompanha o aumento do teor de argila nos horizontes do solo. Yusoff et al. (2013) e Bao e Zhao (2008) mostram que tais padrões de distribuição de ETR ao longo do perfil de solo são controlados principalmente pela adsorção de ETR em minerais de argila. Sabe-se ainda que os ETRL estão mais relacionados com a fração argila, enquanto os ETRP têm maior relação com frações mais grossas, especialmente a areia. Wang et al. (2011) mostraram por meio de experimentos que o transporte vertical de ETR é muito baixo, o que ocorre provavelmente pelo fato de serem rapidamente adsorvidos e imobilizados nas partículas do solo, favorecendo sua manutenção no solo.

Em geral, o conteúdo de ETR dos solos aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e com o aumento no teor de argila, visto que os minerais da argila podem conter e adsorver ETR (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003; LAVEUF; CORNU, 2009). O aumento de ETR com a profundidade pode estar associado à lixiviação desses elementos das camadas mais superficiais e deposição em horizontes subsuperficiais do solo, indicando mobilização desses elementos durante o intemperismo das rochas e formação dos solos.

Padrões de distribuição de ETR normalizados nos perfis de solo são distintos, no entanto anomalias de Ce e Eu nos perfis foram em geral pequenas, com anomalias de Ce positivas predominante e anomalias de Eu positivas em todos os horizontes nos solos desenvolvidos de riolito, ignimbrito e traquiandesito. Predomina na litossequência anomalias de Ce positivas, apenas no solo desenvolvido de basalto foi identificada leve anomalia de Ce negativa (0,9) (Tabela 6). No perfil de riolito, as anomalias de Ce positivas aumentaram com o aumento da profundidade, com valores de 5,3 a 32,8 (dados normalizados pelo riolito). Condições redox podem influenciar o desenvolvimento de tais anomalias de Ce por causa da oxidação de Ce^{3+} a Ce^{+4} (LAVEUF et al., 2012).

O Ce tetravalente é caracterizado por mobilidade baixa devido à baixa solubilidade da cerianita (CeO_2) e a forte interação com óxidos de Fe e Mn (LAVEUF, et al., 2012; FENG, 2010). As tendências de anomalia Ce no solo desenvolvido de riolito é claramente atribuível a processos pedogênicos, uma vez que a anomalia Ce no material de origem é muito inferior às observadas nos horizontes de solo, com forte anomalia positiva especialmente no horizonte Bt (38,8).

Tabela. 7. Fracionamento de ETR e anomalias de Ce e Eu com dados normalizados pelo material de origem em perfis de solos originados em uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea, Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Litologia	Horizonte/prof. (cm)	La _N /Yb _N	Ce/ Ce*	Eu/Eu*
LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico				
Ignimbrito	A (0-14)	23,9	1,1	3,7
	AB (14-24)	23,3	1,1	4,5
	BA (24-39)	28,2	1,4	6,8
	Bw1 (39-63)	36,1	1,0	3,4
	Bw2 (63-90)	6,8	1,5	4,4
	Bw3 (90-127)	32,2	1,3	2,5
	Bw4 (127-160)	28,1	1,1	4,2
	Cr1 (160-176)	0,4	0,4	9,7
	Cr2 (176-192+)	0,9	0,4	13,7
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico				
Riolito	A (0-9)	1,1	5,3	6,4
	AB (9-15)	1,2	5,3	5,2
	BA (15-27)	1,2	5,4	7,5
	Bt1 (27-39)	1,1	7,2	12,8
	Bt2 (39-100)	0,7	32,8	15,3
	C/Cr (100-115+)	0,8	25,7	4,1
	ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico			
Conglomerado	A (0-19)	2,8	0,9	0,8
	AB1 (19-37)	2,5	1,0	1,0
	AB2 (37-50)	3,1	1,0	1,0
	Bt (50-75)	5,5	1,0	1,5
	C/Cr (75-120)	1,4	1,5	1,9
	Cr (120-200+)	1,0	1,0	1,0
LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico				
Traquiandesito	A (0-18)	0,8	2,0	1,2
	BA (18-25)	0,8	2,5	1,5
	Bw1 (25-60)	0,8	2,5	1,3
	Bw2 (60-105)	0,9	1,9	1,2
	BC (105-135)	0,7	2,7	1,3
	C/Cr 135-160+)	0,8	2,4	1,2
NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico				
Basalto	A (0-15)	1,7	0,9	2,0
	Bt (15-50)	1,5	1,0	1,7
	Bw1 (50-120)	1,7	0,9	1,5
	Bw2 (120-200+)	1,8	1,0	1,7

Leves anomalias de Ce positivas ocorrem nos solo de traquiandesito (1,9 a 2,7; normalizados pelo traquiandesito) e de ignimbrito (1,1 a 1,5; normalizados pelo ignimbrito)

(Figuras 12 e 13; Tabela 7). Geralmente condições de oxirredução controlam principalmente o comportamento de Ce e Eu devido à sua valência variável (MA et al. 2004). Sob condições normais, todos os ETR ocorrem como íons +3, exceto Ce e Eu que também ocorrem como Ce^{4+} e Eu^{2+} , respectivamente. Assim, Ce e Eu podem ser diferenciados dos outros ETR com as mudanças das condições redox. Sob condições de oxidação, Ce ocorre como Ce^{4+} , que é relativamente inerte e pode ser estabilizado pela formação de óxidos ou por adsorção em sólidos, causando assim uma anomalia de Ce positiva (VAZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; YUSOFF et al., 2013). Anomalias de Eu e Ce, portanto, fornece informações sobre as condições redox do paleoambiente e, portanto, a mobilidade desses elementos durante os processos de intemperismo.

Além disso, a anomalia de Ce apresentou forte correlação positiva com o CIA ($r = 0,80$, $p < 0.01$) apenas no solo de conglomerado, indicando que anomalias de Ce estão relacionadas ao aumento da intensidade de intemperismo. A anomalia de Ce (Ce / Ce^*) nos solos é uma expressão de tal mudança de estado de oxidação. Correlação positiva entre Ce e Fet (FRX) (Apendice 2), nos solos de riolito ($r = 0,90$; $p < 0.01$), traquiandesito ($r = 0,81$; $p < 0.01$) e basalto ($r = 0,91$; $p < 0.01$) pode ser atribuídas à maior adsorção sobre óxidos cristalinos (LAVEUF; CORNU, 2009). Os elementos sensíveis à oxidação redox no horizonte B (por exemplo, Fe, Mn) têm uma solubilidade inferior que leva à precipitação de óxido.

A correlação positiva entre Ce e COT, no solo de basalto ($r = 0,67$; $p < 0.01$), sugere que a matéria orgânica adsorve Ce nesse solo (VAZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). A interação com a matéria orgânica possivelmente também favorece a manutenção do Ce nos horizontes superficiais (hor. A) de todos os solos ao longo da litossequência, os quais apresentam maiores teores de Ce e de COT em superfície. Anomalias de Ce positivas foram observadas de diversos solos (BAO; ZHAO, 2008; BABECHUK; WIDDOWSON; KAMBER, 2014).

Os solos desenvolvidos de riolito, ignimbrito e traquiandesito apresentam anomalias de Eu positivas (normalizados pelo material de origem). Forte anomalia de Eu positiva foram encontradas no solo de riolito, variando de 5,2 a 15,3; bem como variando de 2,5 a 13,7 no solo desenvolvido de ignimbrito. Anomalias menos expressivas foram observadas nos horizontes dos solos de conglomerado, traquiandesito e basalto, com valores variando de 1,5 a 2 (Tabela 7).

Durante a cristalização mineral primária os feldspatos tornam-se enriquecidos em Eu (em relação aos outros ETR), pois no resfriamento do magma desprovido de oxigênio, Eu^{2+}

substitui em sítios do Ca^{2+} , Na^+ e K^+ similares a Sr^{2+} (AUBERT; STILLE; PROBST, 2001). Quando as rochas sofrem intemperismo superficial em ambientes óxidos, o Eu^{2+} é liberado e prontamente oxidado. Vários estudos relataram anomalias de Eu positivas em solos e atribuíram isso ao intemperismo preferencial de minerais feldspáticos (MA et al., 2011; BRIOSCHI et al., 2013). As litologias que originaram os solos da litossequência, a exemplo do riolito da Bacia Cabo contêm plagioclásio (albita e oligoclásio) e feldspato alcalino (sanidina) em sua composição.

A anomalia de Eu positiva (normalizada para o material de origem) em quase todos os horizontes dos solos da litossequência da Bacia Cabo pode ainda ser explicado pela maior depleção de Sm e Gd (AUBERT, STILLE; PROBST, 2001; COMPTON; WHITE; SMITH, 2003). O maior valor médio para a anomalia positiva de Eu no solo de riolito é explicado pela maior proporção de plagioclásio no riolito. Durante o intemperismo ocorre alteração do plagioclásio e o subsequente acúmulo de Eu em caulinita (GALÁN et al., 2007), produzindo a maior anomalia positiva de Eu neste perfil de solo.

Sabe-se que todos os ETR compartilham propriedades semelhantes, mas eles possuem diferenças entre si. Como resultado, o fracionamento de ETR pode ocorrer durante os processos de alteração mineral e pedogênese. Os resultados desse estudo revela que nos solos, os padrões de distribuição dos ETR estão todos alinhados com as rochas que os origina, onde a assinatura geoquímica dos diferentes materiais de origem levou a solos com assinaturas geoquímicas de ETR distintos. Para a avaliação do fracionamento de ETRL/ETRP a relação La_N/Yb_N foi utilizada e variou de 0,9 a 36,1 no solo de ignimbrito, de 0,7 a 1,2 no solo de riolito, de 1,0 a 5,5 no solo de conglomerado, de 1,2 a 1,5 no solo de traquiandesito e de 1,5 a 1,8 no solo de basalto (Tabela 7).

Os fracionamentos de ETRL/ETRP muito parecido observados ao longo da litossequência reforçam o fato do clima desempenhar um papel fundamental na distribuição dos ETR leves e pesados, por meio do intemperismo e da pedogênese (VAZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; AIDE; AIDE, 2016). Forte fracionamento de ETRL/ETRP baseado nas razões La_N/Yb_N foi identificada no solo de ignimbrito, resultado de depleção do Yb ($\text{Yb}_N = 0,05$) no solo. O fracionamento de ETRL/ETRP observado nos solos foi provavelmente o resultado do domínio da caulinita na fração argila de todos os solos da litossequência da Bacia Cabo, tal mineral retém preferencialmente ETRL em detrimento dos ETRP na sua estrutura cristalina (YUSOFF et al., 2013).

Curiosamente, os valores das razões La_N/Yb_N (normalizados pela CCS) observados nas rochas exibem uma tendência crescente de acordo com a ordem: ignimbrito < riolito < traquiandesito < basalto, sequência perfeitamente inversa ao teor de SiO_2 nas rochas. Percebemos então que a litologia desempenha um papel importante no fracionamento de ETR. Tal fracionamento é o resultado do acúmulo de ETRL e da depleção de ETRP após o intemperismo (CAO; WU; CAO, 2016). Fortes correlações entre o conteúdo de SiO_2 e a relação La_N/Yb_N nos solos de riolito ($r= 0,96$; $p<0.01$), traquiandesito ($r= 0,90$; $p<0.01$) e basalto ($r= 0,86$; $p<0.01$) confirmam a possível influência da composição do material de origem dos solos no fracionamento entre ETRL/ETRP.

3.4. Conclusão

Este estudo fornece novas informações sobre o efeito de uma litossequência vulcano-sedimentar Cretácea do Nordeste do Brasil na pedogênese, mineralogia e geoquímica de ETR em solos. Apesar do forte intemperismo químico da região, solos desenvolvidos de distintas litologias da Bacia Cabo apresentaram diferentes assinaturas geoquímicas e mineralógicas de ETR em solos. Essas distintas assinaturas também ficaram evidentes por meio da análise discriminante, com nítida separação dos perfis de solo, baseada nos teores de ETR, de acordo com o seu respectivo material de origem. A concentração de ETR na litossequência decresceu na seguinte ordem: riolito > traquiandesito > ignimbrito > basalto. A composição química e mineralógica dos materiais de origem e propriedades dos solos (óxidos de ferro, frações granulométricas e capacidade de troca de cátions) explicam as diferenças observadas na concentração média de ETR nos solos. O conteúdo total de ETR em solos reduziu de acordo com os seus respectivos materiais de origem na ordem: traquiandesito > basalto > riolito > conglomerado > ignimbrito. Os minerais feldspatos, zircão, ilmenita e biotita são as principais fases cristalinas fonte de ETR nos solos da Bacia Cabo, além da apatita no ignimbrito e traquiandesito. Esses resultados demonstram o complexo controle interativo da composição do material de origem e das propriedades do solo na geoquímica de ETR em solos de uma litossequência vulcano-sedimentar cretácea do Nordeste do Brasil.

3.5 Referências

AGANGI, A.; KAMENETSKY, V. S.; MCPHIE, J. Evolution and emplacement of high fluorine rhyolites in the Mesoproterozoic Gawler silicic large igneous province. **Precambrian Research**, South Australia, v. 208–211, p. 124–144, 2012.

AIDE, M T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. **Soil Science**, Philadelphia, v. 2012, Article ID 783876, 11 p. 2012.

ANDRADE-LIMA, D. **Estudos fitogeográficos de Pernambuco**. Recife: Instituto de Pesquisa Agronômica de Pernambuco, v.05, p. 305-341, 1960.

ASSIS, H. M. B. **Cartografia geomorfológica do Município do Cabo de Santo Agostinho/PE**. (Série Cartas Temáticas)(v. 04). Recife, CPRM/FIDEM, 1999. 32p.

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, p. 387-406, 2001.

BABECHUK, M.G.; WIDDOWSON, M.; KAMBER, B.S. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 363, p. 56-75, 2014.

BAO , Z.W.; ZHAO, Z. H. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, Amosterdam, v. 33, p. 519-535, 2008.

BARNHISEL, R. I. Chlorites and hydroxy interlayered vermiculite and smectite. **Minerals in soil environments**, SSSA Book Series, p. 331-356, 1977,doi:10.2136/sssabookser1.2ed.c15

BERGER, A.; E. JANOTS; E. GNOS; R. FREI; F. BERNIER. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. **Journal Applied Geochemistry**. Oxford, v. 41, p. 218-228, 2014.

BOLARINWA, A.T.; BUTE, S.I. Petrochemical and Tectonogenesis of Granitoids in the Wuyo-Gubrunde Horst, Northeastern Nigeria: implication for uranium enrichment. **Natural Resources Research**, Beijing, v. 25, 197–210, 2015.

BRAUN, J. J.; PAGEL M.; MULLER, J. P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 781-795, 1990.

ESTÉVEZ ALVEREZ, J. R.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILHA, A. R.; MOLINA, R. J.; QUICUTE DE VERA, S. Nuclear and related analytical methods applied to the determination o Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and

Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

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

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

BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soil**. R. E. Krieger: New York, 1976. 482p.

BRILHANTE, S. A. **Gênese e Caracterização de solos desenvolvidos de riolito em ambiente de Mata Atlântica, Pernambuco, Brasil**. 2004. 101p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

BRILHANTE, S. A.; SANTOS, J. C.; SOUZA JUNIOR, V. S.; ARAÚJO, J. K. S.; RIBIRO FILHO, M. R.; CORRÊA, M. M. Weathering of Rhyolites and Soil Formation in an Atlantic Forest Fragment in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 41, 2017; 41:e0160558. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160558>, 2017.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, M. C.; STILLE, P.; PRUNIER, J. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 366, p. 143-163, 2013.

BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T.; BABEL, U. Handbook for soil thin section description. **Waine Research Publication: Wolverhampton**, 1985. 152p

CAO, X.; CHEN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 655-661, 2001.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v. 35, n. 4, p. 445–462, 2016.

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, v. 230, p. 274–279, 2014.

COMPTON, J. S.; WHITE, R. A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 201, n. 3–4, p. 239-255, 2003.

CONNELLY, N. G.; HARTSHORN, R. M.; DAMHUS, T.; HUTTON, A. T. (eds.). **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005**. Royal Society of Chemistry: Norfolk (UK), 2005. 377 p.

COSTA, E. U. C. **Caracterização e gênese de Argissolos e Nitossolos na Bacia Cabo, Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência de Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2012.

CPRM (Ed.). **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Diagnóstico do município de Cabo de Santo Agostinho, estado de Pernambuco**, 3^o ed., CPRM/PRODEEM: Recife, 2005.

DERE, A. L.; WHITE, T. S.; APRIL, R. H.; REYNOLDS, B.; MILLER, T. E.; KNAPP, E. P.; MCKAY, L. D.; BRANTLEY, S. L. Climate dependence of feldspar weathering in shale soils along a latitudinal gradient. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford,, v. 122, 101-126, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.08.001>

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise do solo**. 2^a.ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3^a edição. Rio de Janeiro, 2013. 353p.

FENG, D.; CHEN, D.; PECKMANN, J.; BOHRMANN, G. Authigenic carbonates from methane seeps of the northern Congo fan: microbial formation mechanism. **Marine and Petroleum Geology**, Londres, v.27, p. 748–756, 2010.

FITZPATRICK, E. A.; FITZPATRICK, E. A. **Soil microscopy and micromorphology**. New York: John Wiley & Sons, 1993.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C.; MIRAS, A.; APARICIO, P.; MÁRQUEZ, M. G. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. **Clay Mineral**, Dordrecht, v. 42, p. 341-352, 2007.

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

HE, L. Y.; SU, M.; JIANG, L. H.; SHI, S. K. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 33, n. 8. p 791-806. 2015.

HE, Y.W.; LOH, C. S. Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Arabidopsis thaliana*. **Plant Science**, Clare Irlanda, v. 159, p. 117–124, 2000.

HENDERSON, P. (Ed.). **Rare earth element geochemistry: Developments in geochemistry**. Elsevier Science Publishers: Amsterdam, 1984. v. 2, 510 p. (Developments in Geochemistry, 1).

HERRMANN, A.G. Yttrium and lanthanides. Abundance in common igneous rock types. In: WEDEPOHL, ed. **Handbook of geochemistry**. v. 49, p. 57-71, 1969.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Nova York, v. 37, p. 1381–1420. 2006.

HU, Z.; HERFRIED, R.; GERD, S.; SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal Plant Nutrition**, Tokyo, v. 27, p. 183–220, 2004.

JENNY, H. **Factors of Soil Formation**. McGraw-Hill Book Company: New York, 1994.

JENNY, H. **Factors of Soil Formation: A System of Quantitative Pedology**. Courier Corporation, 1994.

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

JOWITT, S. M.; MEDLIN, C. C.; CAS, R. A. The rare earth element (REE) mineralisation potential of highly fractionated rhyolites: A potential low-grade, bulk tonnage source of critical metals. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 86, p. 548-562, 2017.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants** (3^a ed.). CRC Press: Boca Raton, Florida, 2001. 315p.

KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. **Tópicos em ciência do solo**, v. 1, p. 107-138, 2000.

KING, H. **REE - Rare Earth Elements and Their Uses**. Disponível em : <http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>. Acesso em 25 de julho de 2017.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C.K. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC: New York, 2016.

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.

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

LAVEUF, C. CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 340, p. 523–532. 2008.

LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, n. 6, p. 1240-1246. 2013.

LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 186, p. 1499-1513. 2014.

- LIJUN, W.; TAO, L.; SHEN, Z.; SHIMING, D.; XIULI, Z.; XIN, Y. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 22, p. 701–706, 2004.
- LIMA FILHO, M. F. **Análise estratigráfica e estrutural da Bacia Pernambuco**. 1998. 139 f. Tese. (Doutorado em geologia: Área de Concentração em Geoquímica e Geotectônica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- LOELL, M.; REIHER, W.; FELIX-HENNINGSEN, P. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Temuco, v. 174, p. 644-654, 2011.
- MA, Y. J.; HUO, R. K.; XU, Z. F.; ZHANG, H.; LIU, C. Q. REE behavior and influence factors during chemical weathering. **Advances in Earth Science**, New York, v. 19, p. 87-94, 2004.
- MACMILLAN, G. A.; CHÉTELAT, J.; HEATH, J. P.; MICKPEGAK, R.; AMYOT, M. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. **Environmental Science: Processes & Impacts**, New York, v. 19, p. 1336-1345, 2017.
- MAIA, M. F. B. **Revisão da estratigrafia do intervalo aptiano-albiano da bacia de Pernambuco nordeste do brasil**. Dissertação (Mestrado em Geociências). 2012. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012
- McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 46, p. 13-22. 1966. <https://doi.org/10.4141/cjss66-003>, 1966.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 7, p. 317-327, 1960.
- MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils - A review. **Chemosphere**, Oxford, v. 205, p. 514-523, 2018.
- MIHAJLOVIC, J.; STARK, H. J.; 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, 2014.
- MOLLER, P.; KNAPPE, A.; DULSKI, P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 41, p. 62-72, 2014. doi:10.1016/j. apgeochem.2013.11.011.
- MURPHY, C.P. **Thin section preparation of soils and sediments**. A B Academic Publishers: Berkhamsted, 1986. 149p.

- NASCIMENTO, M. A. L. **Geologia, Geocronologia, Geoquímica e Petrogênese das Rochas Ígneas Cretácicas da Província Magmática do Cabo e Suas Relações com as Unidades Sedimentares da Bacia de Pernambuco (NE do Brasil)**. 2003. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 233p, 2003.
- NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, London, v. 299 (5885), p. 715–717, 1982.
- NEUMANN, R.; ALMEIDA, S. L. M.; DASSIÉ, M. V. C. **Technological characterization of the Córrego do Garimpo (Catalão, GO, Brazil) rare earth ore**. In: Proceedings IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Chile, vol.I, p. 20-23, 1994.
- NÓBREGA, V. A.; LIMA FILHO, M. Estudo diagenético da sucessão de rochas siliciclásticas do poço 2CP-IPE: Uma contribuição aos reservatórios da Formação Cabo. **Estudos Geológicos**, Recife, v. 13, p. 71-88, 2003.
- NUNES, L. S. Porto de Suape como provedor de Pernambuco nas relações internacionais. Núcleo de Estudos e Atuação em Relações Internacionais. **Neari em Revista**, Recife, v.3, n.3. ISSN: 2447-2646. 2017.
- ÖHLANDER, B.; LAND, M.; INGRI, J.; WIDERLUND, A. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 11, n. 1-2, p. 93-99, 1996.
- PANICHEV, A. M. Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation. **Achievements in the Life Sciences**, Oxford, v. 9, p. 95-103, 2015.
- PAYE, H. S.; MELLO, J. W. M.; MASCARENHAS, G. R. L. M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 161, p. 27-41, 2016.
- PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater. **Geoderma**, Amsterdam, v. 239–240, p. 84–96, 2015.
- PFALTZGRAFF, P. A. S. **Carta geotécnica e de susceptibilidade a processos geológicos do Município de Ipojuca/Pernambuco**. CPRM/FIDEM: Recife. 1998. 18 p.
- PINGITORE, N.; CLAGUE, J.; GORSKI, D. Round Top Mountain rhyolite (Texas, USA), a massive, unique Y-bearing-fluorite-hosted heavy rare earth element (HREE) deposit. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 32, n. 1, p. 90. 2014.
- POURRET, O.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: evaluating model calculations from ultrafiltration data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 71, n. 11, p. 2718-2735, 2008 .

- PRADO, R. B.; FIDALGO, E. C. C.; MONTEIRO, J. M. G.; SCHULER, A. E.; VEZZANI, VEZZANI, F. M.; GARCIA J. R.; OLIVEIRA, A. P.; VIANA, J. H. M.; PEDREIRA, B. C. C. G.; MENDES, I. C.; REATTO, A.; PARRON, L. M.; CLEMENTE, E. P.; DONAGEMMA, G. K.; TURRETA, A. P. D.; SIMÕES, M. Current overview and potential applications of the soil ecosystem services approach in Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 51, n. 9, p. 1021-1038, 2016.
- PRICE, J. G. I never met a rhyolite I didn't like-some of the Geology in Economic Geology. **Society of Economic Geologists. Newsletter**, Colorado, EUA, v. 57, n. 1, p.10–13, 2004
- PRICE, J. G.; RUBIN, J. N.; HENRY, C. D.; PINKSTON, T. L.; TWEEDY, S. W.; KOPPENAAL, D. W. Rare-metal enriched peraluminous rhyolites in a continental arc, Sierra Blanca area, Trans-Pecos Texas; chemical modification by vapor-phase crystallization. **Geological Society of America. Special Paper**, Boulder, v. 246, p. 103–120, 1990.
- RAMOS, S. J., DINALI, G., CARVALHO, T. S., CHAVES, L. C., SIQUEIRA, J. O., GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177–186, 2016.
- RASMUSSEN, C.; DAHLGREN, R. A.; SOUTHARD, R. J.; Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma**, Amsterdam, v. 154, n. 3, p. 473–485. 2010. RASMUSSEN, C.; MATSUYAMA, N.; DAHLGREN, R.A.; SOUTHARD, R. J.; BRAUER, N. Soil genesis and mineral transformation across an environmental gradient on andesitic lahar. **Soil Science Society of American**, Madison, v. 71, n. 1, p. 225–237, 2007.
- ROLLINSON, H. R. Using Geochemical Data; Evaluation, Presentation, Interpretation. **Longman**, Harlow (352 pp.), 1993.
- RUBIN, J. N.; PRICE, J. G.; HENRY, C. D.; KOPPENAAL, D. W. Cryolite-bearing and rare metal-enriched rhyolite, Sierra Blanca Peaks, Hudspeth County, Texas. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 72, n. 11–12, p. 1122–1130, 1987.
- SADEGHI, M.; BILLAY, A.; CARRANZA, E. J. M. Analysis and mapping of soil geochemical anomalies: implications for bedrock mapping and gold exploration in Giyani area, South Africa. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 154, p. 180-193, 2015.
- 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.
- SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 6.ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, MG, 2013. 100p.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, London, v. 212, p. 645-646, 1966

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B., (Eds.) **Mineral Soil Environments**. 2° ed. Soil Science Society of American: Madison, 1989. p, 379-438.

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B. 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, 2018. DOI: 42:e0170342; Disponível em: <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20170342>. Acesso em: 28 de julho de 2018.

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

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; CANTALICE, J. R. B.; SILVA, Y. J. A. B.; CRUZ, C. M. C. A. Watershedscale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 187, p. 558–568, 2015.

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

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; VAN STRAATEN, P.; BIONDI, C. M.; SOUZA, V. S.; SILVA, Y. J. A. B. Effect of I- and S-type granite parent material mineralogy and geochemistry on soil fertility: A multivariate statistical and Gis-based approach. **Catena**, Amsterdam, v. 149, p. 64–72, 2017.

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 Ko anifield, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1- 11, 2012.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to Soil Taxonomy**. 12° ed. U.S. Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 2014.

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

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Temuco, v. 165, p. 594–60, 2002.

TYLER, G.; OLSSON, T. Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. **Biological Trace Element Research**, v. 106, n. 2, p. 177-192, 2005.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices - **Method 3052** - SW-846 (1996). Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>. Acesso em 10 de maio de 2015.

VAZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RIOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, 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. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.10.016

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNE'LIS, J. T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 446, p. 163–174, 2016.

VISONÀ, D.; CAIRONI, V.; CARRARO, A.; DALLAI, L.; FIORETTI, A.M.; FANNING, M. Zircon megacrysts from basalts of the Venetian Volcanic Province (NE Italy): U–Pb ages, oxygen isotopes and REE data. **Lithosphere**, Boulder, v. 94, p. 168–180, 2007.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 23, p. 11330-11338, 2016.

WANG, L.; LIANG, T.; KLEINMAN, P. J.; CAO, H. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 6, p. 1075-1079, 2011.

WANG, Z. M.; ZHANG, B.; ZHANG, S. Q.; LI, Z. Y.; LIU, D. W.; SONG, K. S.; LI, J.; DUAN, H. Changes of land use and of ecosystem service values in Sanjiang Plain, Northeast China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 112, p. 69-91, 2006.

WEBSTER, J. D.; BURT, D. M.; AGUILLON, R. Volatile and lithophile trace-element geochemistry of Mexican tin rhyolite magmas deduced from melt inclusions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 60, p. 3267–3283, 1996.

WEI, F. S.; ZHENG, C. J.; CHEN, J. S.; WU, Y. Y. Study on the background contents on 61 elements of soils in China. **Chinese Journal of Environmental Science**, New York, v. 12, p. 12–20, 1991.

WILSON, S. G.; LAMBERT, J. J.; NANZYU, M.; DAHLGREN, R. A. Soil genesis and mineralogy across a volcanic lithosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 285, p. 301–312, 2017.

WRB - World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. **World Soil Resources Reports** No. 106. FAO, Rome.

YEOMANS, J. C.; BREMMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Nutrition**, Temuco-Chile, v. 19, p. 1467–1476, 1988.

YUSOFF, Z. M.; NGWENYA B. T.; PARSONS, I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 349–350, p. 71–86, 2013.

ZHANG, F.; CHENG, H. R.; WANG, Z. W.; CHEN, H. L.; LIU, J.; LYU, X. P. Composition characteristics and sources analysis of rare earth elements in PM_{2.5} in Wuhan City. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 2, p. 69-78, 2014.

4. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS NÃO AGRÍCOLA E AGRÍCOLA NA BACIA CABO, NORDESTE DO BRASIL

Geoquímica de ETR em solos não agrícola e agrícola na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

RESUMO

Elementos terras raras (ETR) foram recentemente reconhecidos como poluentes emergentes. O aumento do uso de fertilizantes fosfatados é um importante caminho de entrada de ETR nos solos agrícolas. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, cultivo agrícola mais importante da Bacia Cabo; no entanto, não há estudos sobre as concentrações de ETR em solos agrícolas desta região. Assim, o objetivo da pesquisa foi estudar a geoquímica de ETR em solo originado de riolito, sem interferência antrópica, e investigar se o cultivo intensivo da cana-de-açúcar, desde 1930, está contaminando o solo com ETR. Além disso, a influência das propriedades dos solos na geoquímica de ETR foi investigada. As concentrações dos ETR foram determinadas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em todos os horizontes pedogenéticos. O teor mais elevado de ETR no horizonte Ap do solo agrícola, assim como a ausência de enriquecimento de ETR no solo da área preservada, evidencia que está ocorrendo a entrada de ETR na Bacia Cabo decorrente da atividade agrícola da região. Com base no fator de enriquecimento, houve enriquecimento de Sm, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Lu e Y no solo com cultivo de cana-de-açúcar. A análise de agrupamento foi eficaz para discriminar o enriquecimento de ETR em solos agrícolas. O comportamento geoquímico dos ETR foi pouco afetado pelas propriedades dos solos, com exceção do teor de argila. Por outro lado, a composição química e mineralógica do material de origem teve forte influência nas concentrações de ETR em solos. Estes resultados são importantes para prever e evitar impactos futuros resultantes do acúmulo de ETR pela atividade agrícola nessa região e evidencia a necessidade urgente de desenvolver legislações específicas no Brasil quanto aos limites de ETR em solos.

Palavras-chave: Inputs antrópicos. Solos cultivados. Fertilizantes fosfatados.

Geochemistry of rare earth elements in non-agricultural and agricultural soils in the Cabo Basin, Northeast of Brazil

ABSTRACT

Rare earth elements (REE) have recently been recognized as emerging pollutants. Increased use of phosphate fertilizers is an important way for REE entry into agricultural soils. Brazil is the world's largest producer of sugarcane, the most important agricultural crop in the Cabo Basin; however, there are no studies on REE concentrations in agricultural soils of this region. Thus, the objective of the research was to study the geochemistry of REE in soil originated from rhyolite, without anthropic interference, and to investigate if the intensive cultivation of sugarcane since 1930 is contaminating the soil with REE. In addition, the influence of soil properties on REE geochemistry was investigated. Concentrations of the REEs were determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) in all pedogenic horizons. The higher level of REEs in the Ap horizon of the agricultural soil, as well as the lack of REE enrichment in the soil of the preserved area, demonstrates that the entrance of REE into the Cabo Basin is occurring due to the agricultural activity of the region. Based on the enrichment factor, there was enrichment of Sm, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Lu and Y in the soil with sugarcane cultivation. The cluster analysis was effective to discriminate the enrichment of REE in agricultural soils. The geochemical behavior of REEs was little affected by soil properties, except for clay content. On the other hand, the chemical and mineralogical composition of the source material had a strong influence on the REE concentrations in soils. These results are important for predicting and avoiding future impacts resulting from the accumulation of REE by agricultural activity in this region and shows the urgent need to develop specific legislation in Brazil regarding the limits of REE in soils.

Keywords: Anthropogenic inputs. Cultivated soils. Phosphate fertilizers.

4.1 Introdução

Elementos terras raras (ETR) foram recentemente reconhecidos como poluentes emergentes. Os ETR estão presentes em todos os solos (HU; CHENG, 2013), introduzidos naturalmente através do intemperismo dos materiais de origem (HU et al., 2006). No entanto, como resultado de diversas atividades antrópicas, um progressivo aumento no teor desses elementos nos solos tem sido relatado (KUCERA et al., 2007; LI; CHEN; CHEN, 2014). Deste modo, a influência da ação humana nessa dinâmica adquire importância pelas diversas alterações que promove no ambiente pedogeoquímico. Atividades agrícolas são uma das principais causas do aumento e transferência desses elementos ao solo (GARBUSU; ALKORTA, 2001; LOELL et al., 2011; SADEGUI et al., 2015).

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, importante atividade econômica desenvolvida na Bacia do Nordeste do Brasil. A cultura é das principais *commodities* do agronegócio brasileiro, ocupando uma área colhida de 8,61 milhões de hectares, com produção de 633,26 milhões de toneladas na safra 2017/18, e expectativa de 625,96 milhões na safra 2018/19 (CONAB, 2018). Em geral, os canaviais recebem grandes quantidades de fertilizantes fosfatados, especialmente em países de clima tropical, como o Brasil. Isso pode adicionar altas quantidades de ETR aos solos (TANURE, 2016).

Em solos agrícolas a aplicação de fertilizantes fosfatados, calcário e gesso agrícola são as principais fontes não naturais de ETR (RAMOS et al., 2016). Muitos solos agrícolas brasileiros são altamente intemperizados, ácidos e de baixa fertilidade natural. Eles apresentam baixo pH, conteúdo de cálcio e são comumente saturados com alumínio trocável, que é tóxico para a maioria das espécies de plantas. Essas características reduzem o potencial produtivo, tornando necessárias adições de insumos agrícolas nesses solos (FAO, 2004; CAMPOS; ANTONANGELO; ALLEONI, 2016; RHEINHEIMERA et al., 2018).

Práticas de adubação, calagem e aplicação de gesso agrícola são, portanto, comuns nesses solos (TIRITAN et al., 2016; FINK et al., 2014; FANG et al., 2017). Os fertilizantes e condicionadores de solo, além de fornecerem nutrientes ao sistema solo-planta e melhorar as condições do solo, possuem elementos como metais pesados e ETR (BOURLEGAT, 2010; SANTOS et al., 2017). As apatitas, fluoritas e fosforitas são as principais matérias-primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados. Nesses materiais, o Ca pode ser substituído por íons de ETR trivalentes (JORJANI; SHAHBAZI, 2012). O gesso agrícola é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados, amplamente utilizado para melhorar o ambiente subsuperficial do solo e aprofundar o enraizamento em solos (CAIRES et al., 2011; ZOCCA;

PENN; 2017). Os carbonatos são fortemente enriquecidos em ETR (BRIOSCHI et al., 2013; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018), sendo a calagem uma prática de múltiplos benefícios comum em agroecossistemas tropicais (BRADY, 1989; BARTH et al., 2018).

Logo, o intenso uso de práticas agrícolas tem causado aumento dos níveis de ETR no solo (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011; WAHEED et al., 2011; DINALI, 2014; RAMOS et al., 2016). Fertilizantes enriquecidos com ETR vêm sendo realizado em alguns países (XU et al., 2002; FANG et al., 2007; KOBAYASHI et al., 2007). No Brasil, no entanto, as adições não naturais desses elementos nos solos agrícolas ocorrem de forma indireta (D'AQUINO et al., 2009; ORAL et al., 2010; MACMILLAN et al., 2017). Esses elementos podem ser mobilizados e entrar na cadeia alimentar e causar toxicidade nas culturas agrícolas e na vegetação natural, merecendo atenção (BRIOSCHI et al., 2013; SADEGHI; BILLAY; CARRANZA, 2015). Os ETR não são elementos essenciais e podem causar efeitos tóxicos (TYLER, 2004; LIU; WANG; CHEN, 2012; MA et al., 2014), inclusive em humanos (PAGANO et al., 2015).

Nesse contexto, o aumento da aplicação direta ou indireta dos ETR elevando os teores desses elementos, tornam imprescindíveis pesquisas visando avaliar e determinar seus teores naturais e o acúmulo em solos agrícolas (LOELL et al., 2011; SADEGHI; BILLAY; CARRANZA, 2015). Nos últimos anos, a identificação de teores naturais e antropogênicos desses elementos em solos vêm recebendo atenção devido à preocupação com a contaminação dos solos. Todavia, poucas pesquisas têm sido conduzidas no intuito de verificar os teores de ETR em solos com uso agrícola na Bacia Cabo, bem como o acúmulo desses elementos no agroecossistema.

Assim, para entender melhor o comportamento dos ETR em solo agrícola com adubação periódica, aplicação de calcário e gesso agrícola – que são as principais fontes difusas de ETR nesse ambiente –, bem como o acúmulo desses elementos nesses solos, o presente estudo teve como objetivo investigar o comportamento e quantificar o incremento de ETR em solo agrícola na Bacia Cabo (cultivado desde o ano de 1930 com cana-de-açúcar) visando identificar possíveis impactos ambientais ocasionados por ação antrópica via práticas agrícolas. Para isso comparamos os teores de ETR em solos com histórico de cultivo de cana-de-açúcar a quase 100 anos e solo sem cultivo de cana-de-açúcar, estando ambos sob mesmo contexto geopedológico.

4.2. Material e Métodos

4.2.1. Área de estudo e coleta das amostras

Os solos amostrados são produto da alteração do riolito da Formação Ipojuca, Bacia Cabo, em uma área com remanescente de vegetação nativa do bioma Mata Atlântica (floresta subperenifólia) e com cultivo de cana-de-açúcar. A Mata Atlântica encontra-se praticamente dizimada, devido a diversas atividades antrópicas, restando apenas algumas áreas remanescentes, principalmente nos topos das colinas e áreas declivosas.

A área de coleta é propriedade da Usina Trapiche S. A. e localiza-se no município de Sirinhaém, Pernambuco. Foi uma das primeiras áreas a ser cultivada quando a usina foi fundada em 1930. Desde então a área foi utilizada sequencialmente para o cultivo da cultura da cana-de-açúcar em sistema de manejo convencional. A nenhuma outra atividade essa área foi destinada ao longo de todos esses anos. Realiza-se queima da cana-de-açúcar prévia à colheita, realizada manualmente; aplicação de fertilizantes e corretivos químicos, além de vinhaça e torta de filtro, nos últimos anos. O fertilizante utilizado é o NPK (20-10-20) e como corretivos, são utilizados o gesso agrícola (1 a 2 t ha⁻¹) e calcário (1 a 4 t ha⁻¹). A atual produtividade média é de 65 t ha⁻¹. A renovação do canavial é realizada de acordo com a variedade da cana-de-açúcar e condições climáticas do ano, mas geralmente ocorre na 8^a ou 10^a folha da cana.

Duas trincheiras alocadas no mesmo morro foram abertas até a profundidade do saprolito. O perfil 1 (P1) coletado em área de mata sob preservação e o perfil 2 (P2) em área com cultivo de cana-de-açúcar estão localizados no topo (8°34'10,5'' S, 35°5'8,4'' W) e terço superior (8°34'3,5'' S, 35°5'9,8'' W) de uma vertente, em altitudes de 67 e 65 metros, respectivamente (Figura 1). Ambos são solos autóctones desenvolvidos do riolito da Formação Ipojuca, Bacia Cabo.



Figura 1. Visão geral da área de coleta dos solos. Solo agrícola – solo com cultivo de cana-de-açúcar; Solo não agrícola – solo sem cultivo de cana-de-açúcar (área remanescente de Mata Atlântica)

Na área o clima é o do tipo A's (Koppen), descrito como quente e úmido com chuvas de inverno antecipadas no outono, onde a média de precipitações é de 2.200 mm, e temperatura média anual de 24°C.

A morfologia dos solos foi descrita em campo e amostras de solo (deformadas e indeformadas) de todo o perfil foram coletadas por horizonte pedogenético (SANTOS et al., 2013). As amostras deformadas de solo foram secas ao ar e passadas em peneira (malha 2 mm) para obtenção da fração terra fina seca ao ar (TFSA). Amostra do material de origem também foi coletada na área de estado. Amostras da rocha foram utilizadas para análises elementar (FRX) e mineralógica (DRX).

4.2.2. Análises de atributos dos solos

As análises dos atributos do solo foram realizadas em estudo prévio realizado pelo Grupo de Pesquisa em Gênese e Mineralogia de Solos da UFRPE e constam em Brillante (2014). Todas as análises de propriedades químicas e físicas do solo foram realizadas na TFSA. As análises físicas realizadas foram granulometria e argila dispersa em água, pelo método do densímetro (GEE; OR, 2002) após agitação lenta com agitador tipo Wagner a 50 rpm por 16h (MAURI et al., 2011); densidade do solo pelo método do torrão parafinado (BLAKE; HARTGE, 1986); densidade de partículas pelo método do balão volumétrico (FLINT; FLINT, 2002).

O pH do solo foi medido em água destilada e solução de KCl 1mol L⁻¹ (1:2,5 relação peso:volume). Al trocável foi determinado no extrato de KCl 1mol L⁻¹, seguido por titulação colorimétrica (PANSU; GAUTHEYROU, 2006). Foram analisados ainda: carbono orgânico total (YOEMANS; BREMNER, 1988); fósforo disponível; acidez potencial (H+Al); Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺ e K⁺ trocáveis. Com os resultados foram estimados a soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases (V), saturação por Al (m), atividade da fração argila (T), grau de flocculação (GF), relação silte/argila e porosidade total dos solos. Os procedimentos foram baseados em metodologias constantes em Embrapa (1997) e Embrapa (2009).

O ferro livre foi determinado na TFSA após extração por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fed) (MEHRA; JACKSON, 1960) e as formas de baixa cristalinidade por extração com oxalato ácido de amônio (Feo) (MCKEAGUE; DAY, 1966). Os teores Fe nos extratos foram determinados por espectroscopia de absorção atômica e os resultados expressos na forma de óxidos. Fe cristalino (Fe_{Cr}) pode ser inferido pela diferença entre Fed e Feo.

O conteúdo de Fe foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

4.2.3. Procedimento de digestão de amostras

Para a digestão total das amostras foi realizado conforme adaptação da metodologia de Estévez Alvarez et al. (2001) e USEPA 3052 (1996), utilizando aquecimento em chapa aquecedora. Foi utilizado 1g da amostra (solo ou rocha) previamente macerado (200 *mesh*). Material de referência padrão SRM 2709 *San Joaquin Soil* foi digerida em conjunto com as amostras. As amostras foram digeridas em beckeres de teflón e foram utilizados ácidos de alta pureza: 10 ml de HF, 10 ml de HNO₃, 5 ml de HClO₄ e 5 ml de HCl. As amostras foram analisadas em duplicatas. O procedimento foi realizado de acordo a descrição seguinte:

1. Foram adicionados 10 ml de ácido fluorídrico concentrado no becker de teflón contendo a amostra. Homogeneizado, tampado com placa de Petri de plástico e deixado em repouso por uma noite (*overnight*);
2. Após o repouso 5 ml de ácido nítrico concentrado foi adicionado e homogeneizado;
3. A amostra foi aquecida em chapa aquecedora a temperatura de 250°C onde permaneceu sob fervura até completa secagem (sem queimar); Após seca, foi retirada da chapa aquecedora e esperou-se chegar a temperatura ambiente.
4. Foram adicionados 5 ml de ácido nítrico e 5 ml de ácido perclórico.

5. Tampado com vidro de relógio, a amostra retornou a chapa aquecedora (250 °C) e foi mantida em refluxo até observada total digestão das partículas de solo;
 6. Após total digestão, a amostra foi retirada da chapa aquecedora, destampada, o vidro de relógio lavado com água ultrapura (Millipore Direct-Q System) coletada no bécker e retornou a chapa aquecedora (250 °C).
 7. Permaneceu na chapa até observada a emissão de “vapor denso” (gases) que persistiu algum tempo, após redução da emissão dos gases quando a amostra estava bem densa (sem me mover mesmo ao inclinar o becker e sem queimar) foi retirada da chapa. Esperou-se esfriar;
- Obs.: Quando necessário, ou seja, quando ainda foram observadas partículas de solo (não digeridas) foram repetidos os passos 4 ao 7;
8. O resíduo contido no becker foi dissolvido com 5 ml de ácido clorídrico e 5 ml de água ultrapura (Millipore Direct-Q System) e a amostra aquecida ligeiramente;
 9. O extrato foi transferido para balão volumétrico certificado de 25 ml (NBR ISO) e o volume completado com água ultrapura (Millipore Direct-Q System).

4.2.4. Determinação dos ETR por ICP-OES

As concentrações dos elementos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES).

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando amostras de solo apresentando valores certificados para ETR, a amostra de referência padrão: *San Joaquin soil* (2709), certificada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), em todo processo de digestão e determinação dos elementos. As curvas de calibração para determinação dos elementos foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck) utilizando-se água ultra pura para diluição, sendo utilizada somente quando o coeficiente de determinação (r^2) excedeu 0,999.

Foram determinadas as concentrações de Y (ítrio), Sc (escândio), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio(Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), itérbio (Yb), lutécio (Lu), disprósio (Dy), érbio (Er), hólmio (Ho), térbio (Tb), e túlio (Tm) utilizando Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer). A fim de melhorar a sensibilidade aos ETR, foi acoplado um nebulizador/câmara de pulverização ciclônica ao ICP-OES. Para as medições de ETR,

interferências espectrais entre os analitos e Fe foram consideradas e eliminadas, como indicado por Knoop et al. (2014). Além disso, as elevadas taxas de recuperação dos ETR obtido no material de referência padrão confirmam a precisão da medição.

4.2.5. Normalização dos ETR

Foi realizada a normalização das concentrações dos ETR com a concentração no material de origem e correspondente na Crosta Continental Superior (TAYLOR; McLENNAN, 1985) (La: 30,0 mg kg⁻¹; Ce: 64,0; Pr: 7,10; Nd: 26,0; Sm: 4,50; Eu: 0,88; Gd: 3,80; Yb: 2,20; Lu: 0,32; Dy: 3,50; Er: 2,30; Ho: 0,80; Tb: 0,64; Tm: 0,33; Y: 22; Sc: 11).

O fracionamento entre as relações ETRL, ETRP e ETRL/ETRP também foi calculado de acordo com as relações La_N/Sm_N , Gd_N/Yb_N e La_N/Yb_N , respectivamente. Além disso, anomalias de Cério [$Ce_N/(La_N \times Pr_N)^{0,5}$] e Európio [$Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{0,5}$] foram calculadas (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003), onde N indica valores normalizados. Valor menor que “1” (anomalia negativa) indicam empobrecimento, e valor maior que “1” (anomalia positiva) indica enriquecimento em comparação à crosta continental superior (MURRAY et al, 1991).

4.2.6. Fator de enriquecimento

O Fator de enriquecimento (FE) é um índice geoquímico amplamente utilizado para avaliar os processos pedogenéticos que influenciam a distribuição de elementos em perfis de solo. O FE dos ETR em solos não agrícola e agrícola foi calculado individualmente para identificar possíveis influências antropogênicas de ETR nas áreas estudadas. O FE foi calculado utilizando como fator de normalização a concentração do elemento de interesse na amostra mais basal de cada perfil.

O FE foi calculado pela fórmula: $FE = (X \text{ amostra} / Ti \text{ amostra}) / (X \text{ referência} / Ti \text{ referência})$. Onde FE é o fator de enriquecimento, X é a concentração do elemento terra rara que se deseja avaliar e Ti é a concentração do Ti, usado como elemento conservador (BRIMHALL; DIETRICH, 1987; NESBITT, 1979). Comparações entre os solos não agrícola e agrícola foram realizadas por meio do FE.

De acordo com Zhang e Liu (2002) quando o valor de FE for de 0,5 a 1,5, considera-se que o elemento é proveniente totalmente de contribuição crustal (produto de intemperismo), enquanto um valor de $FE > 1,5$ é indicativo de que existe uma fonte extra de contribuição, atribuída a ação antrópica. Quanto maior o valor de FE, maior o grau de contaminação de origem antrópica. Loska e Wiechula (2003) definiram cinco categorias para avaliar níveis de

contaminação baseadas no FE: valores de FE superiores a 2 indicam a ocorrência de contribuições antrópicas na área. Valores de FE de 2 a 5= enriquecimento moderado; FE de 5 a 20= enriquecimento significativo; FE de 20 a 40= enriquecimento muito alto e FE superior a 40= enriquecimento extremamente alto.

4.2.7. Análise estatística

Análises de correlação de Pearson (com níveis significância $p < 0,05$ e $p < 0,01$); foram realizadas para fornecer uma visão geral sobre as relações entre ETR e propriedades químicas e físicas do solo. Os resultados foram ainda avaliados por estatística multivariada, com uso da análise de agrupamento (AG).

A correlação de Pearson foi utilizada para identificar a relação entre ETR, anomalias e propriedades químicas e físicas do solo agrícola. A análise de agrupamento foi realizada de acordo com o método de Ward (WARD, 1963) e a distância euclidiana como medida de similaridade. Para análise de agrupamento (AG) foram utilizadas concentrações de todos os ETR analisados (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) como variáveis de agrupamento. Ao analisar as concentrações individuais dos ETR, a AG permitiu identificar as diferenças entre os solos estudados. Todas as análises estatísticas foram realizadas com o software estatístico XLSTAT (versão 2014.5.03).

4.3. Resultados e Discussão

4.3.1. Atributos dos solos e influencia na dinâmica dos ETR

Os solos da Bacia Cabo tem um histórico de serem, em sua maioria, ácidos, distróficos e com saturação por alumínio maior que 50% (BRILHANTE et al., 2017; SANTOS, 2013; CARVALHO et al., 2013; NEVES et al., 2018; COSTA et al., 2018). O pH variou de 4,1- 4,6 e de 4,3 a 4,6, no solo não agrícola (P1) e solo agrícola (P1), respectivamente. Os solos utilizados nesse trabalho, um CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico e um ARGISSOLO AMARELO Distrófico abrupto, apresentam características típicas de solos ácidos (Tabela 1).

O valor médio de pH em água foi de 4,4, em ambos os solos agrícola (P2) e não-agrícola (P1). O pH uniforme ao longo dos perfis de solo tem influencia na distribuição de ETR. O pH ácido favoreceu a lixiviação mais intensa dos ETR nesses solos, impedindo o enriquecimento em seções pontuais (SADEGUI et al., 2015). Favorecendo assim a solubilização dos minerais que os contêm e a mobilização de ETR, que na forma solúvel são

mais facilmente perdidos. O uso de práticas que aumentem do pH desses solos, tornando-os menos ácidos podem favorecer a adsorção desses elementos, reduzindo sua mobilidade (MIHAJLOVIC et al., 2017). De acordo com Jiang et al. 2012, a concentração de ETR é mais alta em solos com valores de pH próximos a neutralidade do que em solos com pH ácido.

Tabela 1. Atributos químicos de dois solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Pernambuco, Nordeste do Brasil

	Horiz.	Prof. Cm	pH H ₂ O	pH KCl	Δ pH	H+Al cmol _c kg ⁻¹	CTC kg ⁻¹	COT g kg ⁻¹	T
P1 – CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico									
Solo	A	0-9	4,1	3	-1	13	17,1	32,0	70,4
Não Agrícola	AB	42-48	4,3	4	-1	10	13,2	24,2	44,9
	BA	15-27	4,3	4	-1	8	9,8	12,7	28,8
	B1	27-39	4,6	4	-1	5	7,3	7,5	16,8
	B2	39-100	4,6	4	0	6	8,3	3,6	17,3
	C/Cr	100-115+	4,6	4	-1	8	8,9	2,4	26
P2 – ARGISSOLO AMARELO Distrófico abrupto									
Solo	Ap	0-16	4,6	3,9	-0,7	7,8	10,1	12,2	29,5
Agrícola	Bt1	16-34	4,4	3,9	-0,6	6,8	9,0	8,4	15,5
	Bt2	34-53	4,3	3,8	-0,5	6,8	8,8	5,0	14,1
	BC1	53-76	4,3	3,8	-0,5	6,7	8,7	3,5	15
	BC2	16-153	4,3	3,8	-0,5	6,3	7,1	2,5	13,5
	BC3	153-200+	4,3	3,8	-0,5	6,8	7,6	2,4	15,9

* Informações obtidas de Brilhante (2014) e Brilhante et. al (2017)

Os solos possuem em média 13,3 e 5,7 g kg⁻¹ de COT, nos solos não agrícola (P1) e agrícola (P2), respectivamente. A argila e a teor de matéria orgânica também tem relação direta com a retenção da maior parte dos ETR no solo, visto que os ETR apresentam alta afinidade por estes componentes do solo (CAO et al., 2000). Os ETR podem se ligar as hidróxilas da superfície dos óxidos Fe (FLEET, 1984; LAVEUF; CORNU, 2009), bem como formar quelatos com matéria orgânica (LIJUN et al., 1998; DAVRANCHE et al., 2015) favorecendo sua manutenção no solo. Alguns ETR, como o Ce, Eu e Sc, apresentaram padrão de distribuição de acordo com a presença de minerais de argila e óxidos ao longo do perfil nos dois solos (Figura 2; Tabela 2 e 4).

Os solos possuem baixa fertilidade natural, refletida pela baixa soma de bases trocáveis, sendo solos distróficos, álicos e com domínio de cargas negativas no complexo de troca (BRILHANTE et al., 2017). Tanto o P1 quanto o P2 possuem baixa CTC, com valores médios de 10,8 e 8,6 cmol_c kg⁻¹. Esses valores justificam-se, principalmente, pelos baixos

conteúdos de carbono orgânico total e de argila (Tabelas 1 e 2), tendo assim baixa capacidade de reter os ETR. A CTC desses solos varia de acordo com o conteúdo de argila e matéria orgânica, com valor máximo de 17,1 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ na superfície do P1 e valor mínimo de 7,9 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ próximo ao saprolito no P2. São solos ricos em minerais 1:1, predominando caulinita originada principalmente da alteração de plagioclásios do riolito (BRILHANTE et al., 2017).

Os solos apresentam média de 355,7 e 520,7 g kg^{-1} de argila, com os maiores teores nos horizontes subsuperficiais diagnósticos Bt1 e Bt2 (Tabela 2) dos solos não agrícola e agrícola, respectivamente. O alto grau de intemperismo desses solos e textura do material de origem, sendo solos evoluídos quimicamente de acordo com Brilhante et al. (2017), favorece o desenvolvimento da estrutura, com grau de estruturação de moderado a forte nos horizontes superficiais e textura que varia de franco-argilo-siltosa a argilosa no solo não agrícola (P1), e de franco-argilosa a muito argilosa no solo agrícola (P2) (Tabela 2).

A ocorrência de mosqueados e, ou coloração variegada, nos horizontes Bi2 do solo não cultivado; e Bt2, BC1, BC2 e BC3 do solo cultivado, com cores amarelados e avermelhados (Tabela 2), são decorrentes alteração de minerais ferromagnesianos primários e formação de óxidos de ferro pedogênicos nesses solos (KÄMPF; CURI, 2000). Os óxidos são importantes na retenção de ETR nos solos (BERGER et al., 2014; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

Tabela 2. Atributos físicos e morfológico dos solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

	Horizonte	prof. Cm	Areia	Silte	Argila	Ds g cm ⁻³	Cor Úmida
P1 -CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico							
Solo	A	0-9	187	571	242	1,2	10YR 3/2
Não Agrícola	AB	9-15	186	521	293	1,2	10YR 4/3
	BA	15-27	170	488	342	1,4	10YR 5/6
	Bt1	27-39	141	422	437	1,5	10YR 6/4
	Bt2	39-100	143	377	480	1,5	10YR 6/8; 2,5YR 4/8
	C/Cr	100-115+	145	515	340	-	-
P2 -ARGISSOLO AMARELO Distrófico abrupto							
Solo	Ap	0-16	260	398	342	1,5	10YR 4/2
Agrícola	Bt1	16-34	136	287	577	1,4	10YR 6/8
	Bt2	34-53	133	244	623	1,4	10YR 7/6; 2,5YR 3/6
	BC1	53-76	120	304	576	1,4	10YR 7/6; 2,5 YR 3/6
	BC2	16-153	109	364	527	1,5	10YR 7/6; 2,5YR 3/6; 10YR 7/2; 7,5YR 5/8
	BC3	153-200+	94	428	479	1,5	10YR 7/6; 2,5YR 3/6; 7,5YR 5/8; e 10YR 5/8

* Informações obtidas de Brilhante (2014) e Brilhante et al. (2017)

A fração argila dos dois solos é predominantemente caulínica, com média de 75% de caulinita quantificados por Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG) (Tabela 3), esse mineral possui maior afinidade por ETRL (SILVA et al., 2016). Os dois solos possuem também feldspatos, principalmente os potássicos, micas e minerais opacos (dentre eles a magnetita) na fração areia, dentre estes alguns com forte atração magnética. Óxidos de ferro, como a goethita (α -FeO(OH)), hematita (Fe₂O₃) e maghemita (γ -Fe₂O₃) também estão presentes, na fração argila desses solos. Todos esses minerais primários e secundários são possíveis hospedeiros de ETR nesses solos.

Os dois solos apresentaram baixos teores de ferro pedogênico (Fed), com relação Feo/Fed (Tabela 3) decrescendo em profundidade, indicando que os óxidos pedogênicos de maior cristalinidade ocorrem em maior quantidade nos horizontes subsuperficiais. O teor de C orgânico mais alto nos horizontes superficiais, explica os teores mais elevados de óxidos de baixa cristalinidade e a maior relação Feo/Fed em superfície nos solos (SCHWERTMANN, 1964; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Tabela 3. Teores de Fe₂O₃ – extraídos por DCB e OAA, e suas respectivas relações; quantificação de caulinita na fração argila e índice de intemperismo (CIA) em horizontes dos perfis de solo não agrícola (P1) e agrícola (P2) na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Horizonte	Prof. cm	Fed g kg ⁻¹	Feo g kg ⁻¹	Feo/Fed	Ct %	CIA
P1 – CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico						
A	0-9	0,54	0,43	0,79	80,5	97,57
AB	set/15	0,51	0,47	0,92	-	98,99
BA	15-27	0,71	0,51	0,72	-	99,58
Bi1	27-39	1,26	0,35	0,28	64,3	99,77
Bi2	39-100	3,22	0,62	0,19	-	99,48
C/Cr	100-115+	1,81	0,47	0,26	64	99,68
P2 – ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico abrupto						
Ap	0-16	0,59	0,34	0,58	85	99,69
Bt1	16-34	2	0,32	0,16	-	99,74
Bt2	34-53	1,88	0,71	0,38	83,8	99,94
BC1	53-76	2,08	0,62	0,3	-	99,95
BC2	16-153	1,95	0,58	0,3	-	99,95
BC3	153-200+	2,24	0,52	0,23	76,1	99,79

* Informações obtidas de Brilhante et. al (2017)

4.3.2. Geoquímica de ETR nos solos agrícola e não agrícola

Os teores dos ETR determinados no material de referência certificado, bem como os teores esperados e respectivas recuperações do padrão analisado para a garantia e o controle de qualidade dos resultados analíticos estão expressos na Tabela 3. A recuperação do padrão SRM 2709 San Joaquin Soil, utilizado para a determinação dos ETR, apresentou-se com média próxima de 97% (Tabela 4). Isso indica que os procedimentos analíticos adotados no estudo foram adequados. Valores certificados em padrões para ETR ainda não foram definidos para todos os elementos terras raras.

Os teores individuais dos ETR no solo foram bem diferentes, variando de 0,06 (Eu) a 40,56 mg kg⁻¹ (Ce) em superfície e de 0,01 (Eu) a 120 mg kg⁻¹ (Ce) em subsuperfície no solo

não agrícola. E no solo agrícola de 0,1 (Eu) a 56,65 mg kg⁻¹ (Ce) e de 0,1 (Eu) a 67,2 mg kg⁻¹ (Ce), em superfície e subsuperfície, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4. Recuperação dos teores de ETR na amostra padrão SRM 2709a San Joaquin soil

ETR	Valor obtido mg kg ⁻¹	Valor certificado	Recuperação %
La	20,2	21,7	93,1
Ce	36,7	42	87,4
Pr	3,5	Na	na
Nd	17,5	17	102,9
Sm	3,9	4	97,5
Eu	0,9	0,83	108,4
Gd	2,9	3	96,7
Tb	0	Na	na
Dy	0,1	Na	na
Ho	0,2	Na	na
Er	1	Na	na
Tm	1,9	Na	na
Yb	2	2	100,0
Lu	0,27	0,3	90,0
Y	11,1	Na	na
Sc	11	11,1	99,1

O teor de ETR no horizonte superficial do solo não agrícola e do solo agrícola seguem as seguintes ordens: Ce > La > Y > Yb > Dy > Er > Nd > Sm > Pr > Ho > Tb > Lu = Sc = Gd > Tm > Eu; e a sequência de Ce > La > Y > Nd > Pr > Dy > Yb > Sm > Er > Ho > Sc > Gd > Tb > Eu > Lu > Tm, respectivamente (Tabela 5). O Ce representou 54% e 65% do ΣETR no P1 e P2 respectivamente, sendo o ETR mais abundante nos dois solos estudados. Os resultados, em geral, seguem a regra de Oddo-Harkins, com os ETR de número atômico par com maior concentração do que os ETR de número atômico ímpar. Além disso, com o aumento do número atômico, as abundâncias dos elementos tendem diminuir (HENDERSON, 1984; LAVEUF; CORNU, 2009; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). Assim, os solos possuem comportamento semelhante à regra Oddo-Harkins, que indica a seguinte ordem de abundância de ETR em amostras naturais: Ce > Nd/La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tm > Lu (LAVEUF; CORNU, 2009).

O conteúdo total médio (ΣETR) variou de 80,0 a 158,4 mg kg⁻¹ no solo não agrícola, enquanto no solo agrícola variou de 70,63 a 126,963 mg kg⁻¹.

Tabela 5. Teores de elementos terras raras em solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Horizonte	Prof. cm	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
		mg kg ⁻¹															
Solo sem cultivo de cana-de-açúcar - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico																	
A	0-9	17,49	40,56	1,68	2,39	1,36	0,06	0,66	0,94	2,35	0,69	2,00	0,16	2,54	0,36	0,34	12,93
AB	9-15	17,66	41,06	1,74	2,36	1,31	0,05	0,68	0,94	2,39	0,73	2,01	0,18	2,49	0,36	0,20	13,03
BA	15-27	16,58	38,99	1,58	2,15	1,19	0,06	0,54	0,83	2,08	0,66	1,80	0,18	2,25	0,33	0,35	11,30
Bt1	27-39	15,25	47,10	1,39	1,74	1,10	0,09	0,30	0,83	2,25	0,79	1,89	0,19	2,35	0,34	0,25	12,01
Bt2	39-100	11,61	120,00	-0,01	1,69	1,16	0,09	0,00	0,79	3,03	1,19	2,29	0,10	2,60	0,35	0,35	13,15
C/Cr	100-115+	10,31	100,31	0,51	1,84	1,66	0,05	0,86	0,55	3,81	1,13	2,31	0,15	2,13	0,25	0,25	14,65
Solo com cultivo de cana-de-açúcar - ARGISSOLO AMARELO Distrófico abrupto																	
Ap	0-16	22,18	56,65	2,50	2,95	1,85	0,10	0,88	0,80	1,80	1,10	2,98	0,28	3,78	0,50	0,45	20,68
Bt1	16-34	9,05	36,60	0,88	0,40	0,70	0,10	0,40	0,65	2,48	1,08	2,55	0,33	3,23	0,38	0,53	11,30
Bt2	34-53	13,88	67,20	1,30	1,08	0,73	0,15	0,40	1,23	2,73	1,18	2,80	0,25	3,38	0,45	0,55	16,90
BC1	53-76	10,93	63,75	0,80	0,48	0,43	0,10	0,40	0,60	1,98	1,05	2,08	0,23	2,50	0,30	0,58	11,00
BC2	16-153	12,03	73,08	0,98	1,15	0,43	0,10	0,40	0,53	2,03	1,03	2,18	0,20	2,75	0,30	0,50	11,30
BC3	153-200+	12,65	89,13	0,65	1,20	0,43	0,10	0,40	0,48	2,38	1,13	2,23	0,20	2,65	0,30	0,50	12,23

O conteúdo médio de ETR nos dois solos estudados foram inferior aos valores de background determinados por Paye et al. (2016) e Silva et al. (2016) em solos do Brasil (108 mg kg^{-1}) e solos de Referência do Estado de Pernambuco ($107,54 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente. No entanto, a concentração total de ETR em superfície no solo agrícola (horizonte Ap do P2), que foi de $119,45 \text{ mg kg}^{-1}$, foi superior aos valores determinado por Paye et al. (2016) e Silva et al. (2016).

Sadeghi et al. 2013 estudando solos agrícolas e de pastagem na Europa identificaram que a distribuição elementar de La, Ce e Y relaciona-se com o pH dos solos, onde solos alcalinos tendem a ter teores mais elevados de ETR. Eles estimaram teores totais médios de La, Ce e Y em solos agrícolas de 23, 58 e 27 mg kg^{-1} , sendo a variação dos valores desses elementos de 10 a 155 mg kg^{-1} , 10 a 317 mg kg^{-1} e de 6 a 111 mg kg^{-1} , respectivamente.

Tabela 6. Somatório dos teores de ETR, ETRL, ETRP e relação ETRL/ETRP em solos do riolito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

	Horizonte/ profundidade (cm)	Σ ETR	Σ ETRL mg kg^{-1}	Σ ETRP	$\frac{\Sigma\text{ETRL}}{\Sigma\text{ETRP}}$
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico					
Solo não agrícola	A (0-9)	86,5	63,5	23,0	2,8
	AB (9-15)	87,2	64,2	23,0	2,8
	BA (15-27)	80,8	60,5	20,3	3,0
	Bt1 (27-39)	87,9	66,7	21,2	3,1
	Bt2 (39-100)	158,4	134,5	23,8	5,6
	C/Cr (100-115+)	140,8	114,7	26,1	4,4
ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico					
Solo agrícola	Ap (0-16)	119,45	86,23	33,23	2,60
	Bt1 (16-34)	70,63	47,73	22,90	2,08
	Bt2 (34-53)	114,18	84,33	29,85	2,82
	BC1 (53-76)	97,18	76,48	20,70	3,69
	BC2 (76-153)	108,95	87,75	21,20	4,14
	BC3 (153-200+)	126,63	104,15	22,48	4,63
Riolito		233,4	95,5	137,9	0,7

Nos solos estudados os processos de intemperismo do material de origem é a fonte de ETR ao longo do perfil de solo e processos internos no solo levam a variação nessas concentrações entre os horizontes (LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008; TODOROVSKY;

MINKOVA; BAKALOVA, 1997). Por outro lado, interferências antrópicas causam adição superficial de ETR no solo agrícola, levando ao aumento da concentração e ao acúmulo de ETR no horizonte Ap (SADEGUI et al., 2015) (Tabelas 5 e 6).

Cunha et al. (2018) avaliaram a variabilidade espacial e geoquímica de superfície de ETR em solos desenvolvidos a partir do maior depósito de urânio-fosfato do Brasil, depósito de Itatiaia. Concentrações totais de Σ ETR nos solos de Itatiaia variaram de 43,4 a 341,4 mg kg⁻¹, com valor médio de 138,6 mg kg⁻¹. Os valores mais elevados por eles identificados são explicados pela alta proporção de fosfatos minerais que são comumente enriquecidos em ETR.

A média dos somatórios de ETRL e ETRP entre os horizontes foi de 84,0 e 22,9 mg kg⁻¹ no solo não agrícola e de 81,0 a 25,06 mg kg⁻¹ no solo agrícola. O predomínio de ETRL no total de ETR foi observado tanto no solo não agrícola (P1) como no solo agrícola (P2) (Tabela 5). Tal comportamento é relatado em diversos estudos sobre a abundância de ETR (VERMEIRE et al., 2016; LIANG; LI; WANG, 2014) e deve-se à cristalização fracionada do magma, principal processo que explica o enriquecimento dos ETRL em relação aos ETRP em rochas e possibilita a manutenção de tal padrão no solo (LAVEUF; CORNU, 2009).

O enriquecimento relativo dos ETRL é resultante da maior permanência desse grupo de terras raras, que possui maiores raios iônicos, nos fluidos magmáticos com o progressivo enriquecimento do magma em sílica (HUMPHRIS, 1984). Além disso, os ETR são elementos incompatíveis com fases iniciais de cristalização, com teores mais elevados em rochas ácidas, especialmente de ETRL (PINGTORE et al., 2014; JOWITT; MEDLIN; CAS, 2017).

Nos perfis de solo, para investigar o comportamento de ETR, os padrões de distribuição de ETR foram normalizados em relação ao material de origem, o riolito da Formação Ipojuca, Bacia Cabo, e em relação à crosta continental superior (CCS) (RUDNICK; GAO, 2003). Os gráficos do padrão de ETR em profundidade após a normalização da concentração de ETR individuais no solo não agrícola e agrícola são apresentados na figura 3. Como mostrado, os padrões de distribuição de ETR normalizados para os solos das duas áreas foram similares em profundidade, indicando uniformidade em relação à distribuição geoquímica no riolito.

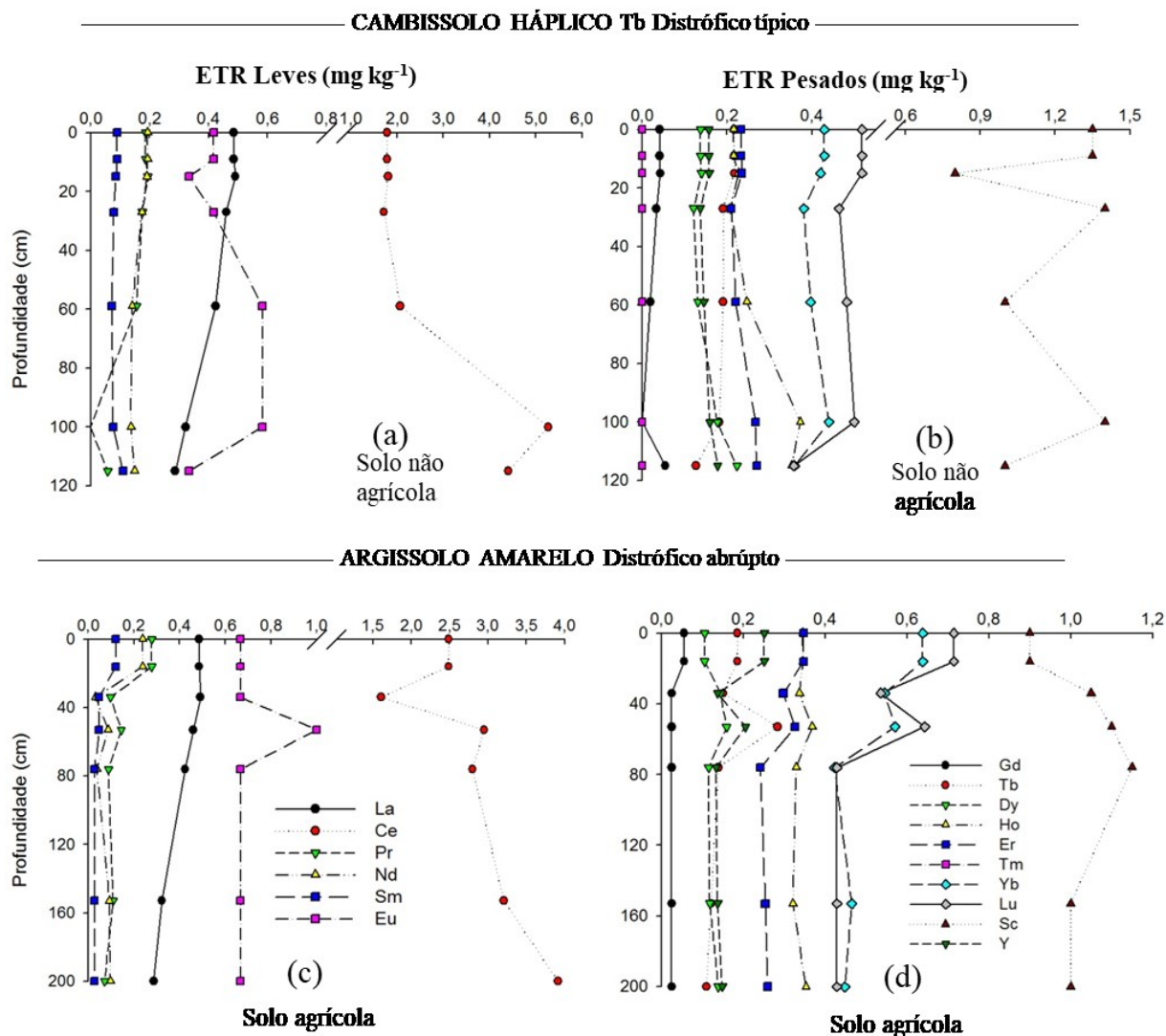


Figura 2. Conteúdo total de ETRL e ETRP nos solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, PE, em área de mata (a) e (b); e em área com cultivo de cana-de-açúcar (c) e (d)

Observando ainda os dados normalizados de ETR em relação ao material de origem dos solos (Figura 3), os padrões de ETR foram caracterizados por um enriquecimento apenas do Ce (Ce_N 1,7 a 5,3) e Sc (Sc_N 8 a 13,5), com depleção de todos os ETRP e demais ETRL em relação ao material de origem.

No solo agrícola (P2), foram observadas também enriquecimento apenas para os elementos Ce (Ce_N 1,61 a 2,5) e Sc (Sc_N 18 a 23) e depleção para os demais ETR (Figura 3). Analisando os valores normalizados é possível ainda observar que eles demonstram o enriquecimento em ETRL e a depleção de ETRP em ambos os perfis de solo em relação ao material de origem como consequência dos processos de intemperismo e pedogenéticos.

De acordo com Chen e Yang (2010), ETRL tem maior afinidade pela caulinita devido aos processos de desorção, migração e reabsorção dos ETR nesse mineral, o que favorece a predominância desse grupo de ETR nos solos cauliniticos..

A adsorção de ETR em argilominerais, óxidos de Fe e na matéria orgânica favorece o acúmulo desses elementos no solo (LAVEUF et al., 2012; FENG, 2010; EHRlich; LISICHKIN, 2017). Os elementos terras raras podem ser adsorvidos por óxidos de Fe e outros minerais de argila, resultando em uma maior concentração de ETR nos horizontes com maior quantidade desses minerais (Tabelas 3, 5 e 6) (GALÁN et al., 2007; LAN et al., 2013).

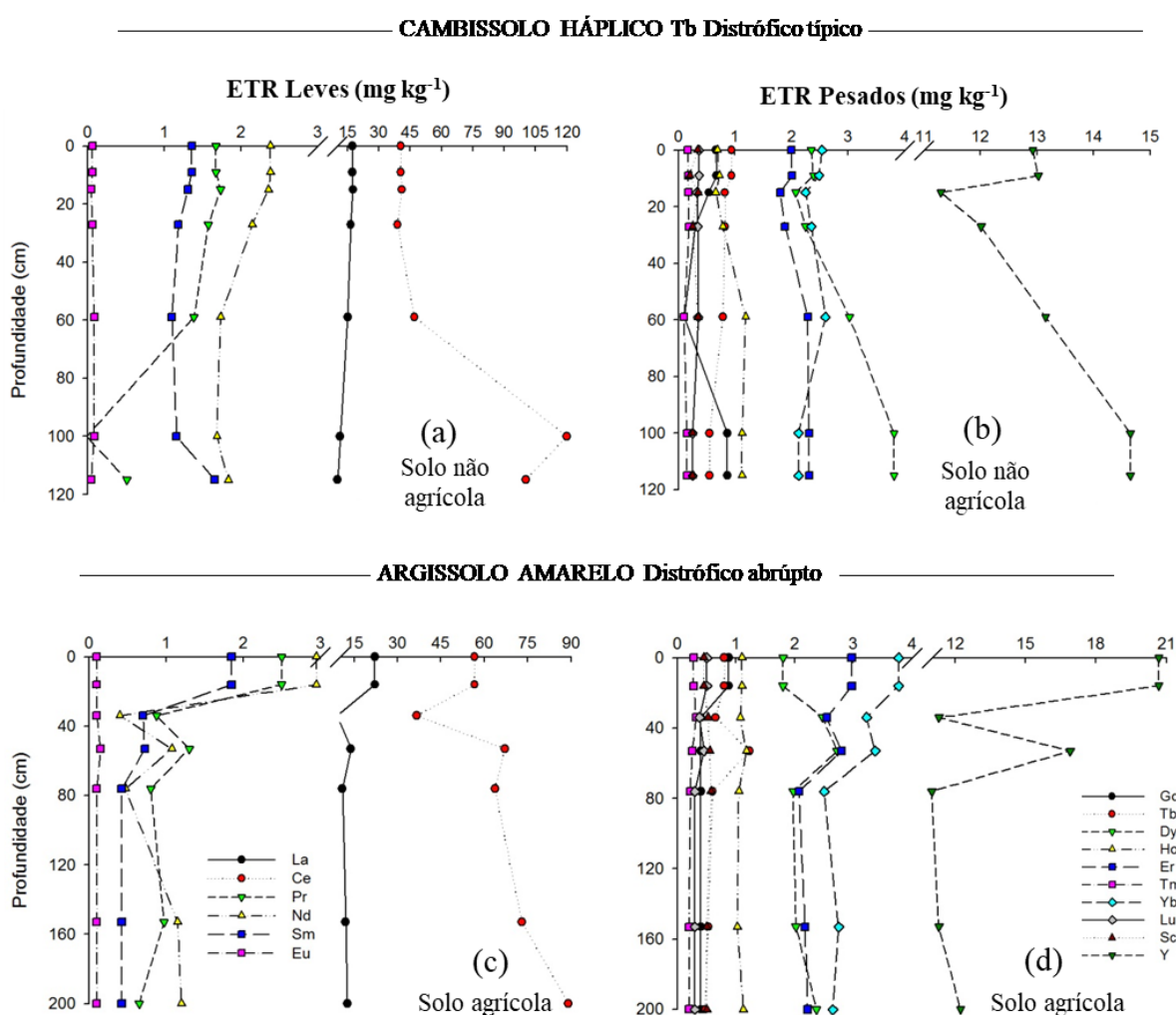


Figura 3. Conteúdo total de ETRL e ETRP, normalizado pelo material de origem, em solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, PE, m área de mata (a) e (b); e em área com cultivo de cana-de-açúcar (c) e (d)

O fracionamento ETRL/ETRP baseado nas razões La_N/Lu_N inferiores a 0,5 nos dois solos também confirmam esse comportamento. Além disso, as razões médias La_N/Sm_N e

Gd_N/Yb_N de 1,8 e 0,1 no P1 e 3,2 e 0,1 no P2, respectivamente, confirmam o enriquecimento de ETRL e a depleção de ETRP (Tabela 6). A relação La_N/Lu_N expressa o fracionamento entre ETRL e ETRP, apresentado valores médios de 0,5 e 0,4, no solos não agrícola e agrícola. Destaca-se que os ETRL foram predominantes em relação aos ETRP, como evidenciado pela relação ETRL/ETRP e La_N/Lu_N (Tabela 6 e 7). O fracionamento de ETR pode ocorrer durante os processos de alteração mineral e pedogênese, além do importante fracionamento ocorrido durante a cristalização dos minerais a partir do magma (AIDE; AIDE, 2012; BOLARINWA; BUTE, 2015; VERMEIRE et al., 2016).

O comportamento dos ETR permite rastrear processos pedogenéticos, devido a sua interação com partículas minerais e orgânicas, por meio da análise da distribuição desses elementos no solo (LAVEUF; CORNU, 2009). Petrosino et al. (2013) analisando solos da Europa, investigaram a distribuição dos ETR, e concluíram que fatores naturais como clima, topografia e idade do material de origem têm um forte impacto sobre as concentrações de ETR em diferentes ambientes pedogeoquímicos.

A maioria dos ETRP teve depleções maiores que os ETRL ao longo do perfil, tanto no P1 quanto no P2. Isso porque os ETRP formam complexos mais solúveis e, portanto, eles são mais facilmente lixiviados e perdidos do que os ETRL (BRAUN et al., 1990; TYLER, 2004). A menor mobilidade de ETRL, em comparação aos ETRP leva ao enriquecimento do ETRL nos solos, enquanto a depleção do ETRP ocorre com o aumento da intensidade do intemperismo nos solos, também contribuindo para essa diferença (CAO; WU; CAO, 2016; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018). Além disso, os ETRL ocorrem principalmente livres e são mais facilmente retidos nas argilas (COMPTON; WHITE; SMITH, 2003).

Os ETRP são mais móveis e lixiviáveis do que os ETRL pela maior facilidade de formar complexos mais solúveis com óxidos amorfos e matéria orgânica (LAVEUF; CORNU, 2009) e assim ser translocado ou perdido do perfil de solo.

Anomalias de Eu levemente positivas ($Eu/Eu^* = 1,1$ a $1,3$) foram observadas no solo agrícola (P2) (Tabela 7), que apresenta maior conteúdo de caulinita. O aumento do conteúdo de Eu ocorre devido à presença de feldspatos que são naturalmente ricos em Eu^{2+} (MÖLLER, 1988), os quais durante o intemperismo são alterados para caulinita que fica enriquecida em Eu^{2+} (GALÁN, 2007), possibilitando a ocorrência de anomalia positiva de Eu.

O Eu^{2+} se encaixa nos tetraedros de SiO_4 e por alteração de feldspatos é liberado em solução. A completa alteração dos feldspatos no riolito como inferido por meio índice de intemperismo químico CIA (Tabela 3) bastante elevado, é relevante para entender a mudança

do conteúdo de ETR. Os feldpatos plagioclásios como a albita presente no riolito, levam a possível anomalia positiva de ETR nos solos. No entanto, quando intemperizados esses minerais perdem Eu.

Tabela 7. Fracionamento entre ETRL/ETRP, anomalias de Eu e Ce em solos sem e com cultivo agrícola na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

	Hor./ Prof. (cm)	La _N /Lu _N	La _N /Sm _N	Gd _N /Yb _N	Eu/Eu*	Ce/Ce*
CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico						
Solo não agrícola	A (0-9)	0,5	1,9	0,15	0,3	1,5
	AB (9-15)	0,5	2,0	0,16	0,2	1,5
	BA (15-27)	0,5	2,1	0,14	0,4	1,6
	Bt1 (27-39)	0,5	2,1	0,07	0,6	2,1
	Bt2 (39-100)	0,4	1,5	0,00	0,8	9,7
	C/Cr (100-115+)	0,4	0,9	0,23	0,2	7,5
ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico						
Solo agrícola	Ap (0-16)	0,5	1,8	0,13	0,4	1,6
	Bt1 (16-34)	0,3	1,9	0,07	0,9	2,7
	Bt2 (34-53)	0,3	2,9	0,07	1,3	3,3
	BC1 (53-76)	0,4	3,9	0,09	1,1	4,2
	BC2 (76-153)	0,4	4,2	0,08	1,1	4,2
	BC3 (153-200+)	0,4	4,5	0,09	1,1	5,4

No solo não agrícola (P1) ocorre variação quanto à ocorrência de anomalias de Eu diferença entre os horizontes, onde claramente se observa a ocorrência de anomalia de Eu negativa (Tabela 7). A mudança na dinâmica de Eu deve-se ainda a sua sensibilidade às condições de oxirredução no ambiente de solo, confirmado pela ocorrência de mosqueados nos solos, que possibilitou a ocorrência de anomalia de Eu negativa, pela perda desse elemento. Uma explicação para essas anomalias seria, o uso excessivo de fosfatos nas práticas agrícolas desenvolvidas no P2. Minerais fosfatados, como a monazita, podem conter milhares de mg kg⁻¹ de ETR (SILVA et al., 2017).

Óxidos de ferro são importantes adsorventes de ETR em solos, visto que eles podem coordenar os ETR +3 ou +2 na superfície do óxido de ferro (MIHAJLOVIC; STARK; RINKLEBE, 2014), mas devido ao teor relativamente baixo de óxidos de Fe nos solos estudados (CALADO et al. 2016; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018), correlação significativa entre Fe₂O₃ e ETR não foi observada (Tabela 8).

Tabela 8. Coeficientes de correlação de Pearson entre Σ ETRL, Σ ETRP, La_N/Yb_N , Anomalias de Eu e Ce e outras variáveis químicas e físicas em solo agrícola cultivado com cana-de-açúcar, na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

	ETRL	ETRP	La/Yb_N	Eu*	Ce*	pH	T	COT	Fe₂O₃	Al₂O₃	SiO₂	Areia	Argila	P
ETRL	1,00													
ETRP	0,13	1,00												
La/Yb_N	-0,71**	-0,16	1,00											
Eu*	0,14	-0,33	0,04	1,00										
Ce*	0,83**	-0,39	-0,64**	0,39	1,00									
pH	-0,16	0,71**	-0,02	-0,89**	-0,57*	1,00								
T	0,12	0,74**	-0,13	-0,85**	-0,35	0,95**	1,00							
COT	-0,40	0,73**	0,17	-0,75**	-0,77**	0,95**	0,83**	1,00						
Fe₂O₃	-0,06	-0,15	0,15	0,95**	0,13	-0,74**	-0,76**	-0,53*	1,00					
Al₂O₃	-0,25	-0,87**	0,26	0,70**	0,27	-0,89**	-0,96**	-0,78**	0,60**	1,00				
SiO₂	0,21	0,63**	-0,31	-0,89**	-0,20	0,92**	0,97**	0,74**	-0,85**	-0,93**	1,00			
Areia	-0,08	0,82**	0,04	-0,77**	-0,58**	0,96**	0,95**	0,92**	-0,62**	-0,93**	0,87**	1,00		
Argila	-0,39	-0,48*	0,45	0,85**	-0,03	-0,79**	-0,89**	-0,55*	0,88**	0,84**	-0,97**	-0,72**	1,00	
P	-0,27	0,69**	0,07	-0,87**	-0,67**	0,99**	0,92**	0,97**	-0,70**	-0,85**	0,86**	0,96**	-0,71**	1,00

*, ** significativos a 5 e 1 % respectivamente

As altas correlações positivas entre os ETR (Apêndice C) refletem suas propriedades químicas semelhantes e ocorrência como grupo no material parental (HENDERSON 1984). Baixa correlação foi observada entre Σ ETRL e teor de argila, bem como correlação negativa entre os Σ ETRP e teor de argila no solo agrícola da Bacia Cabo (Tabela 8). Não houve correlação significativa entre Σ ETRL e as variáveis pH, T, COT, no entanto forte correlação positiva entre Σ ETRP e o pH, T e COT foi observada, demonstrando a influencia dessas propriedades no comportamento de ETRP no solo agrícola (HU et al., 2006; LAVEUF; CORNU, 2009). A influência de tais propriedades no conteúdo de ETR depende do tipo de solo, minerais de argila, processos pedogenéticos e propriedades do elemento químico (TYLER, 2004; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015; MIHAJLOVIC; RINKLEBE, 2018).

Forte correlação positiva entre P e ETRP ($r= 0,69$; $p<0,001$) e ausência de correlação entre P e ETRL indicam a que ETRP podem está sendo adicionados aos solos juntamente com fertilizantes fosfatados.

Sadeghi, Billay e Carranza (2015) investigaram a distribuição dos ETR solos da Suécia e Itália com o uso de mapas de distribuição espacial. Neste estudo eles mostraram haver uma forte correlação entre distribuição de ETR e a geologia, mineralização das rochas, pH dos solos, clima e precipitação. Relataram ainda que a principal diferença nas concentrações de ETRL pode estar relacionada ao uso de fertilizantes, particularmente na Itália. Enquanto, valores altos de ETRP na Suécia podem ser explicados pela presença de solos ricos em argila e rochas cristalinas.

4.3.3. Avaliação do acúmulo de ETR no solo agrícola

O conteúdo total de ETR nos horizontes superficiais foram de $86,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e $119,5 \text{ mg kg}^{-1}$, no horizonte A do solo não agrícola (P1) e Ap do solo agrícola (P2). Para avaliar se alterações no conteúdo de ETR podem ser identificadas e relacionadas a fontes externas ao solo, realizamos uma análise de agrupamento hierárquico na matriz de distâncias euclidianas calculadas a partir dos teores de ETR em cada amostra (Figura 4).

Os resultados são apresentados na forma de um dendrograma (Figura 4), que mostra três clusters claramente distintos, um deles (I) tendo apenas uma amostra e os outros (II e III) com 5 a 6 amostras agrupadas consistentemente. O cluster II inclui as amostras do solo agrícola e o cluster III, amostras do solo não agrícola, tendo assinaturas de ETR muito homogêneas e agrupando com um suporte.

Vários estudos com objetivo de avaliar a distribuição de ETR no solo, visando identificar contribuições antrópicas, foram recentemente realizados devido a crescente preocupação com efeitos nocivos (FEDELE et al., 2008; PETROSINO et al., 2013; SADEGHI et al., 2013). A Análise de Agrupamento confirmou o comportamento distinto dos ETR no ambiente superficial do solo agrícola, quando comparado ao solo não agrícola (P1) e agrícola (P2).

A influência antropogênica no solo agrícola estudado (P1) é interpretada como proveniente especialmente de fertilizantes contendo fosfatos e gesso agrícola. Conhecer os teores de ETR aportados aos solos é relevante devido as potenciais entradas desses elementos no ambiente decorrentes da aplicação desses insumos na agricultura (WAHEED et al., 2011; WANG et al., 2011; ZHANG et al., 2012) . Ramos et al. (2016) estudando rochas e insumos delas produzidas nos Brasil, observaram que uma grande diversidade em termos de fases minerais nos concentrados de fosfato e também nos produtos finais, sendo a apatita, a carbonato-fluorapatita e o carbonato-hidroxiapatita os principais minerais que transportam os ETR, com ocorrências ainda em fases minerais acessórias, como por exemplo, anatásio, rutilo, loparita e tritomita.

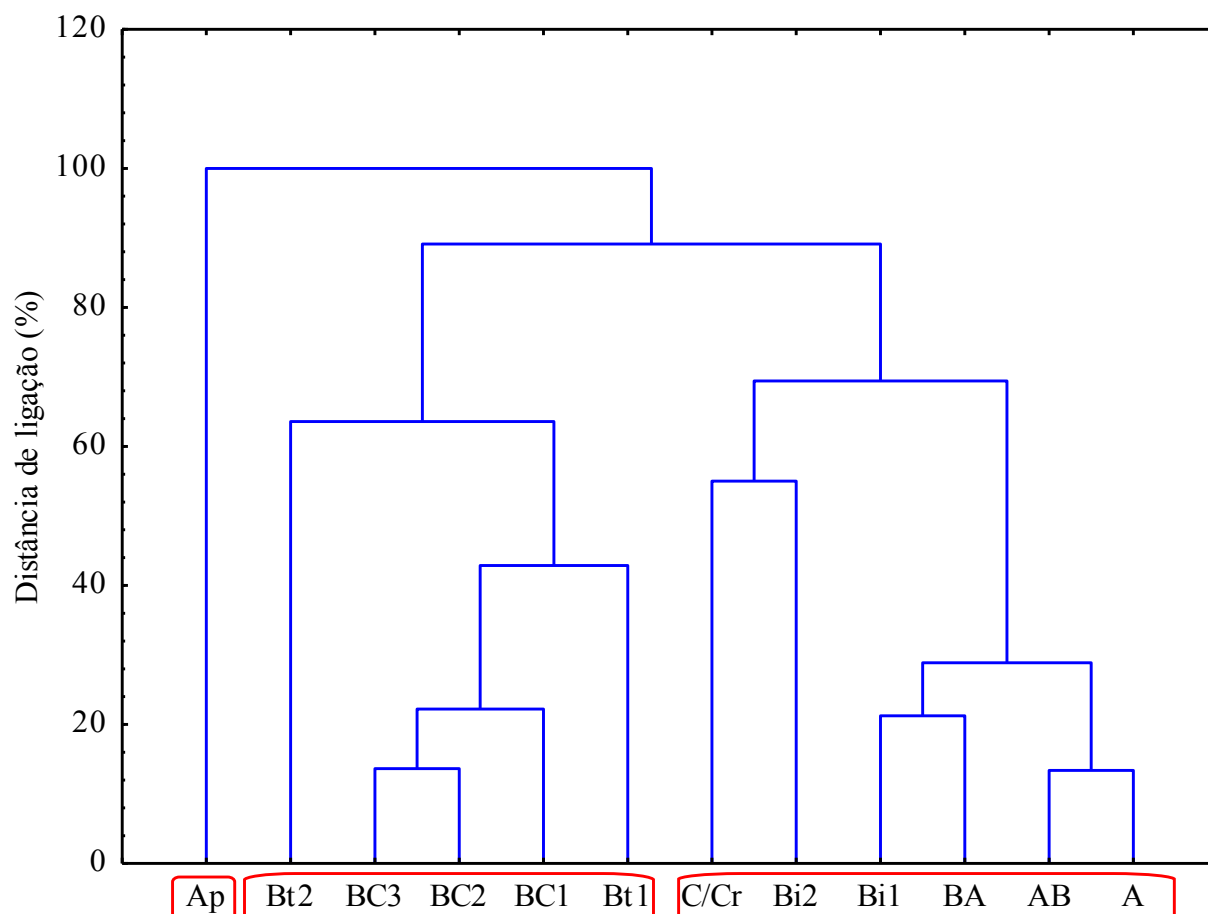


Figura 4. Análise de agrupamento utilizando os teores individuais de ETR em solos com e sem uso agrícola na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Entre os produtos analisados por Ramos et al. (2016), a concentração máxima de ETR foi encontrada para o superfosfato simples (8365 mg kg^{-1}), seguido pelo fosfogesso (5041 mg kg^{-1}), superfosfato triplo (4375 mg kg^{-1}) e MAP (2062 mg kg^{-1}). Esses resultados indicam que quantidades consideráveis de ETR estão sendo adicionadas aos solos brasileiros, no entanto seus efeitos potenciais ainda são desconhecidos.

Considerando a taxa de ETR aplicada na superfície do solo indiretamente via adubos e corretivos dos solos ao longo dos anos na cultura da cana-de-açúcar, esperava-se um acréscimo mais significativo de ETR na superfície do solo agrícola (Tabela 5). A utilização de altas doses de gesso pode levar a um aumento do teor de ETR no solo. Calado et al. (2016) verificaram que o P estava associado principalmente a Yb, Lu, Y, Ce e La, o que pode explicar o enriquecimento de Yb, Lu e Y em comparação com a crosta. Tanure (2016) analisando amostras do gesso do estado de Minas Gerais observou um teor médio de 3.588

mg kg⁻¹ de todos ETR. Moreira (2014) que observou valores muito próximos, na ordem de 3.584 mg kg⁻¹.

Na Figura 5 temos o padrão dos teores de ETR normalizados pela CCS das amostras de solo com uso agrícola (P2) e sem uso agrícola (P1). É possível observar maiores teores de ETR no solo com uso agrícola, especialmente no horizonte superficial Ap e no horizonte diagnóstico iluvial Bt2. A adsorção desses elementos em argilas e matéria orgânica provavelmente explica esse comportamento (TYLER, 2004; VAZQUES-ORTEGA et al., 2015; POURRET et al., 2008). De modo geral, ocorreu um aumento no grupo dos ETRP (Figura 5). Minerais de fosfato são frequentemente enriquecidos em ETRP (KHATER et al., 2016), podendo explicar esse comportamento.

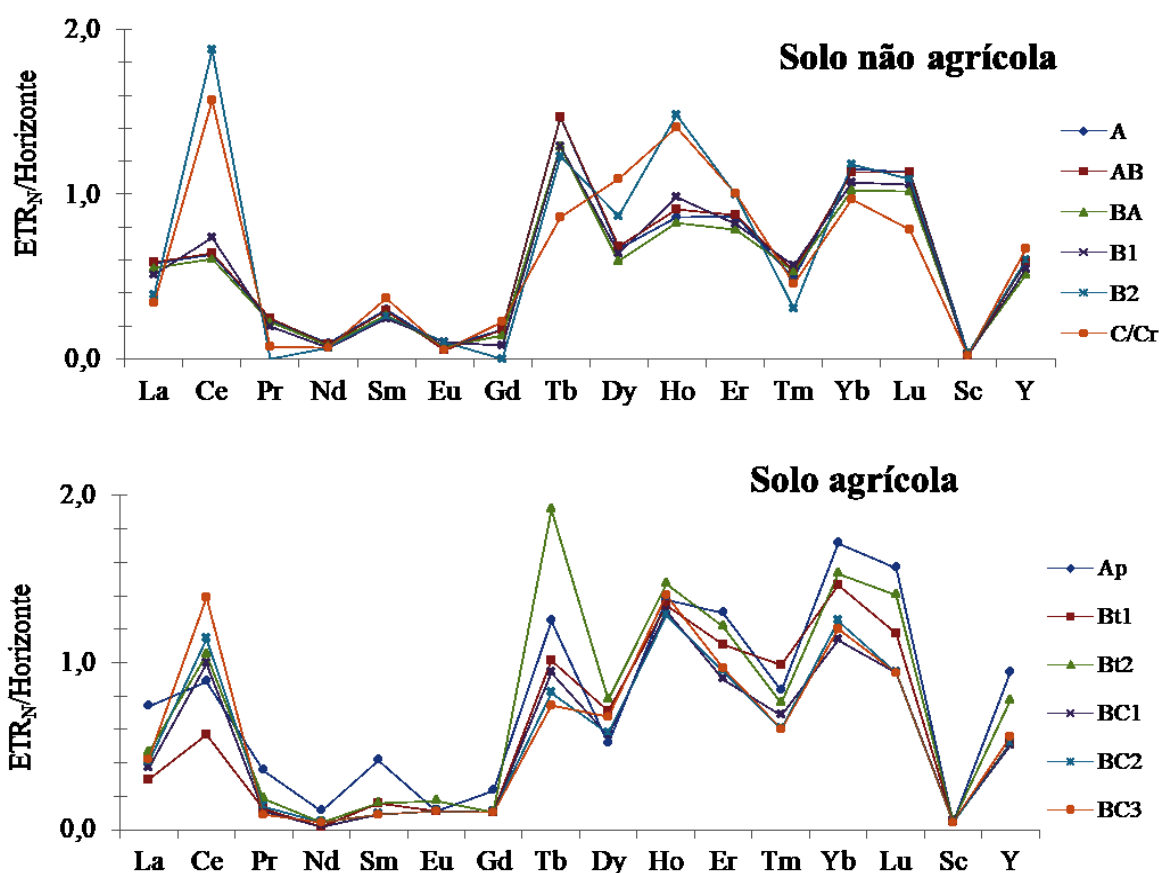


Figura 5. Padrão dos Elementos Terras Raras normalizados pela Crosta Continental Superior em solos desenvolvidos de riolito, na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Em estudo avaliando a presença de ETR na composição de diversos insumos agrícolas utilizados no Brasil, Turra, Fernandes e Bacchi. (2011) mostraram que Σ ETR nos fertilizantes fosfatados foi de até 3070 mg kg⁻¹. Sendo os maiores teores encontrados nos fertilizantes

NPK, com teores de acordo com a quantidade de fósforo na formulação. No fertilizante NPK (20-10-20), composição semelhante ao utilizado no solo agrícola do presente estudo (P2), os ETR La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc apresentaram concentrações médias de 372 de La; 770 mg kg⁻¹ de Ce; 360 mg kg⁻¹ de Nd; 47 mg kg⁻¹ de Sm; 10,6 mg kg⁻¹ de Eu; 3,04 mg kg⁻¹ de Tb; 1,78 mg kg⁻¹ de Yb; 0,53 mg kg⁻¹ de Lu e 8,18 mg kg⁻¹ de Sc (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011).

A uniformidade de distribuição dos elementos ao longo do solo não agrícola (P1) denota uma seção pedológica bem definida geoquimicamente, e que os teores provavelmente estão relacionados unicamente ao material de origem do solo (Tabela 4; Figura 2). O riolito, material de origem desse solo, possui em sua composição tais elementos (AGANGI; KAMENETSKY; MCPHIE, 2012; PINGITORE; CLAGUE; GORSKI, 2014).

No solo agrícola (P2) observam-se maiores concentrações da maior parte dos ETR analisados (Tabela). Sendo a área com relevante histórico de influência antrópica, com utilização de insumos agrícolas e intensa aplicação de fertilizantes, adicionando ETR ao solo de forma indireta. De acordo com Ramos et al. (2016), o uso de fertilizantes fosfatados no Brasil, por exemplo, adiciona aproximadamente 10,5 mil toneladas de ETR aos solos agrícolas, via aplicação de super fosfato simples, super fosfato triplo e fosfato monoamônico (MAP). Aproximando-se do consumo anual de micronutrientes na agricultura brasileira (RAMOS et al., 2016).

O P2, solo com cultivo de cana-de-açúcar, submetido a práticas agrícolas recorrentes ao longo de dezenas de ano de cultivo, com a aplicação de fertilizantes, corretivos e defensivos para o cultivo comercial, apresentou maiores teores dos ETR indicando contaminação da área com aportes não naturais desses elementos. Embora os perfis tenham material de origem comum, o riolito da Formação Ipojuca, os teores dos elementos bem como o padrão de distribuição dos ETR diferiram entre os solos (Figuras 3 e 5). Originalmente em minerais primários, as evoluções pedogeomorfológicas determinam os teores dos ETR, bem como a forma desses elementos (BABECHUK et al., 2016; BAO; ZHAO, 2008; VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). A redistribuição de elementos no ambiente, bem como na pedosfera, recebe efeitos diretos de remoção pelas plantas, lixiviação, escoamento superficial e erosão (CORNU et al., 2005; VERMEIRE et al., 2016; SHYAM; AERY, 2012).

Devido à baixa lixiviação dos ETR nas águas subterrâneas (HU et al., 2006) e no solo, a aplicação contínua pode levar ao acúmulo de ETR em solos agrícolas. Os fertilizantes fosfatados são enriquecidos em ETR, no entanto esses elementos não são considerados

nutrientes (TYLER, 2004). Fertilizantes utilizados em longo prazo contribuem para o aumento da concentração ETR no solo (SILVA et al., 2016; JORJANI et al., 2016; DINALI, 2016), especialmente em áreas de plantio sob sistema convencional de manejo do solo, com altas doses de insumos aplicados no solo. Silva et al. (2016) identificaram a ocorrência de enriquecimento de Gd em solos agrícolas de Pernambuco.

Logo, é possível perceber clara influência do cultivo da cana-de-açúcar na adição de ETR em solos. Quase todos os ETR que sofreram interferência da atividade agrícola entre os analisados. O solo com cultivo de cana-de-açúcar (P2), um Argissolo Amarelo, apresentou teores superiores de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y em relação ao solo da mata (não agrícola), Observa-se menor conteúdo apenas dos elementos Tb e Dy no solo agrícola em relação ao solo a mata (Tabela 5).

Teores mais elevados de alguns ETR no solo não agrícola (P1) comparado ao solo agrícola (P2) (Tabela 2) podem ser explicados pela exportação desses elementos em áreas cultivadas devido à remoção pelas culturas (absorção), e até mesmo resultado de lixiviação (HEDRICK, 1995; KUCERA et al., 2007; CAIRES et al., 2011). Visto que conteúdo total de um dado elemento no solo é resultado do material de origem do solo, dos processos pedogenéticos, condições climáticas e geomorfológicas, variações naturais são compreendidas (PAYE et al., 2010; AIDE; AIDE, 2012; DAVRANCHE et al., 2015).

4.3.4. Fator de enriquecimento

Para avaliar a variabilidade das concentrações dos ETR nos solos foi considerado o uso do solo e as características do material de origem possibilitando identificar as variações naturais entre horizontes do solo e interferências antrópicas. A análise de agrupamento e cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) de ETR nos solos foram utilizadas para facilitar a compreensão do balanço geoquímico ao longo de um perfil de solo.

O fator de enriquecimento (FE) calculado para todos os ETR nos solos não agrícola (P1) e agrícola (P2) são apresentados na Tabela 9. Fica claro que o horizonte Ap do solo agrícola é dissimilar em relação aos demais horizontes, destacando as maiores concentrações de ETR, justamente o que está sendo demonstrando pela Análise de Agrupamento (Figura 4).

Os FE no solo não agrícola (P1) são em geral menores que 2, e de acordo com a classificação para FE por Loska e Wiechula (2003), esses elementos possuem um enriquecimento mínimo. Os FE na área de mata são quase todos iguais (<1,5), e reflete não

haver contribuição antrópica influenciando os teores de ETR nesse solo. Podemos ver que os elementos La e Tb possuem o maior enriquecimento (média 1,7) em comparação com outros elementos, no solo não agrícola. Logo, percebe-se que todos os ETR no solo sem cultivo de cana-de-áçúcar originaram-se principalmente de fontes naturais, como o intemperismo de rochas (XIAO et al., 2015).

Tabela 9. Fator de enriquecimento de elementos terras raras em solos de derivados de riolito da Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Hor.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
P1 – CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico																
Solo não agrícola																
A	1,7	0,4	1,3	1,3	0,8	1,2	0,8	1,7	0,6	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4	1,3	0,9
AB	1,7	0,4	1,3	1,3	0,8	1,0	0,8	1,7	0,6	0,7	0,9	1,1	1,2	1,4	0,8	0,9
BA	1,6	0,4	1,1	1,1	0,7	1,2	0,6	1,5	0,5	0,6	0,8	1,1	1,0	1,3	1,4	0,8
Bt1	1,1	0,4	0,7	0,7	0,5	1,3	0,3	1,1	0,4	0,5	0,6	0,9	0,8	1,3	0,8	0,6
Bt2	0,7	0,7	0,6	0,6	0,4	1,1	0,0	0,9	0,5	0,5	0,6	0,4	0,8	1,4	0,9	0,6
C/Cr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
P2 – ARGISSOLO AMARELO Distrófico abráptico																
Solo agrícola																
Ap	2,1	0,8	2,9	2,9	5,2	1,2	2,6	2,0	0,9	2,1	1,6	1,6	1,7	2,0	1,1	2,0
Bt1	0,6	0,4	0,3	0,3	1,5	0,9	0,9	1,2	0,9	1,2	1,0	1,5	1,1	1,1	0,9	0,8
Bt2	0,9	0,6	0,7	0,7	1,4	1,2	0,8	2,1	0,9	1,2	1,0	1,0	1,0	1,2	0,9	1,1
BC1	0,8	0,7	0,4	0,4	0,9	0,9	0,9	1,2	0,8	0,8	0,9	1,0	0,9	0,9	1,1	0,8
BC2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

No entanto, verificou-se que os FE dos ETR no solo agrícola (P2) foram quase todos superiores a 1,5. Exceto para o Ce, Eu, Dy e Sc, que não apresentaram enriquecimento, com valores de FE de 0,8 a 1,1. Ocorreu um enriquecimento moderado (FE = 2-5) para os elementos La, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Lu e Y na camada superficial do solo com cultivo de cana-de-áçúcar (Hor. Ap). Enriquecimento significativo (FE= 5-20) foi observado para o elemento Sm (FE= 5,2) também no horizonte superficial no solo agrícola. Esses elementos se destacam apenas no horizonte mais superficial, e apresentam-se com teores reduzidos em toda a extensão do perfil (Tabela 9).

Esses resultados podem demonstrar que o conteúdo de ETR no solo agrícola, especialmente no horizonte superficial Ap, é influenciado pelo uso de fertilizantes e

condicionadores dos solos, que levam ETR para o solo (RAMOS et al., 2016; SADEGUI et al., 2013). As maiores concentrações de ETR foram encontradas nos solo agrícola em relação ao solo não agrícola. Fertilizantes, como o superfosfato simples e superfosfato triplo, e o gesso produzidos de rochas fosfatadas no Brasil são fontes relevantes de ETR para os solos agrícolas, com altas concentrações de Ce, La e Nd, geralmente muito mais abundantes que outros ETR (RAMOS et al., 2017). As matérias primas utilizadas na produção de fertilizantes fosfatados no Brasil são principalmente rochas de origem ígnea, metassedimentar, carbonáticas e lateríticas (LAPIDO-LOUREIRO et al., 1989).

Os ETR seguem um padrão de acumulação coerente para o horizonte superficial do solo agrícola, com algumas anomalias para elementos sensíveis a condições de oxirredução (Ce, Eu). De fato deve-se ter atenção ao adicionar ETR ao solo, seja intencionalmente, via fertilizantes enriquecidos em ETR, ou involuntariamente, via fertilizantes fosfatados e outros insumos, visto que estes elementos não são elementos essenciais, e podem causar efeitos tóxicos às plantas, aos animais e ao homem, sendo bioacumulados e biomagnificados (EL-RAMADY, 2008; LI et al., 2013; PAGANO et al., 2015). Alguns estudos demonstraram que os ETR podem vir a causar diversos problemas à saúde humana (CENSI et al., 2011; ZHANG et al., 2000).

Existe uma tendência de acúmulo de ETR nos solos ao longo dos anos de uso do solo com o cultivo da cana-de-açúcar. Por isso, o monitoramento geoquímico para a área estudada é indicado, pois apesar de haver baixo enriquecimento dos ETR, houveram concentrações mais elevadas decorrentes do uso do solo na área com cultivo agrícola em relação ao solo não agrícola, devido à ação antrópica de longo prazo. Tal situação pode levar a um quadro de preocupação ambiental futura, especialmente por tratar-se de área próxima a um local de intenso desenvolvimento urbano, industrial e portuário, com Complexo Industrial e Portuário de Suape. O monitoramento é uma prática de grande importância para o entendimento da dinâmica ambiental local, para a proposição de ações mitigadoras no caso de haver situações de risco ambiental, bem como para a conservação do solo e demais recursos naturais influenciados pelo solo.

4.4. Conclusão

Este estudo fornece informações sobre efeito do cultivo da cana-de-açúcar, desde 1930, com intenso uso de insumos agrícolas, na edição de ETR em solos originados de riolito em uma bacia vulcano-sedimentar Cretácea do Nordeste do Brasil. A influência da

composição do material de origem e dos atributos do solo na geoquímica de ETR também foi investigada. O teor mais elevado de ETR no horizonte Ap do solo agrícola, assim como a ausência de enriquecimento de ETR no solo da área preservada, evidencia que está ocorrendo a entrada de ETR na Bacia Cabo decorrente da atividade agrícola da região. Com base no fator de enriquecimento, houve enriquecimento de Sm, La, Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Lu e Y no solo com cultivo de cana-de-açúcar. A análise de agrupamento foi eficaz para discriminar o enriquecimento de ETR em solos agrícolas. O comportamento geoquímico dos ETR foi pouco afetado pelas propriedades dos solos, com exceção do teor de argila. Por outro lado, a composição química e mineralógica do material de origem teve forte influência nas concentrações de ETR em solos. Estes resultados são importantes para prever e evitar impactos futuros resultantes do acúmulo de ETR pela atividade agrícola nessa região e evidencia a necessidade urgente de desenvolver legislações específicas no Brasil quanto aos limites de ETR em solos.

4.5. Referências

AIDE, M T.; AIDE, C. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. **Soil Science**, Philadelphia, v. 2012, Article ID 783876, 11 p. 2012.

AMARAL, A. J. R.; MENOR, E. A. A sequência vulcano sedimentar cretácea da região Suape (PE): interpretação faciológica e considerações metalogênicas. **Atlas IX Simpósio de Geologia do Nordeste**, p.251-269, 1979.

BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Bulk Density. In: KLUTE, A. (Ed.). **Methods of soil analysis: Physical and Mineralogical Methods**. Part 1. Madison: American Society of Agronomy, p. 363-375, 1986.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7.ed. São Paulo: Freitas Bastos, 878p, 1989.

BRAUN, J. J.; PAGEL, M.; MULLER, J. P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET. B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 54, p. 781-795, 1990.

BRILHANTE, S. A. **Gênese e Caracterização de solos desenvolvidos de riolito em ambiente de Mata Atlântica, Pernambuco, Brasil**. 2014. 101p. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.

BRILHANTE, S. A.; SANTOS, J. C.; SOUZA JUNIOR, V. S.; ARAÚJO, J. K. S.; RIBIRIO FILHO, M. R.; CORRÊA, M. M. Weathering of Rhyolites and Soil Formation in an Atlantic

Forest Fragment in Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 41:e0160558, 2017. doi.org/10.1590/18069657rbcS20160558.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, M. C.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P. M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 366, p. 143–163, 2013.

BROOKINS, D. G. **Eh-pH diagrams for geochemistry**. Berli: Springer-Verlag, 176 p., 1988.

CAIRES, E. F.; Garbuiob, F. J.; Churkac, S.; Jorisd, H. A. W. Use of gypsum for crop grain production under a subtropical no-till cropping system. **Agronomy Journal**, Madison, v. 103, n. 6, p. 1804-1814, 2011.

CAMPOS, M.; ANTONANGELO, J. A.; ALLEONI, L. R. F. Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.156, p. 110-118, 2016.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. **Acta Geochimica**, Guiyang, Guizhou Province, v. 35, n. 4, p. 445–462, 2016.

CENSI, P.; TAMBURRO, E.; SPEZIALE, S.; ZUDDAS, P.; RANDAZZO, L. A.; PUNTURO, R.; CUTTITTA, A.; ARICÒ, P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, p. 1103–1110, 2011.

CHEN, J. Y.; YANG, R. D. Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou province, China. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 28(S1), p. 517, 2010.

COMPTON, J. S.; WHITE, R. A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 201, n. 3–4, p. 239–255, 2003.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana. v. 5 - Safra 2018/19, n. 1 - Primeiro levantamento. **CONAB**, Brasília, p. 1-62, 2018.

CORNU, S.; DESCHATRETTES, V.; SALVADOR-BLANES, S.; CLOZEL, B.; HARDY M.; BRANCHUTC, S; FORESTIERC, L. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. **Geoderma**, Amsterdam, v.125, p. 11 –24, 2005.

COSTA, E. U. C. Mineral alteration and genesis of Al-rich soils derived from conglomerate deposits in Cabo Basin, NE Brazil. **Catena**, Amsterdam, v. 167, p.198–211, 2018.

D'AQUINO, L.; PINTO, M. C.; NARDI, L.; MORGANA, M.; TOMMASI, F. Effect of some light rare earth elements on seed germination, seedling growth and antioxidante metabolism in *Triticum durum*. **Chemosphere**, Oxford, v. 75, p. 900–905, 2009.

DAVRANCHE, M.; GRAU, G.; DIA, A.; LE COZ-BOUHNİK, M MARSAC R, PÉDROT M, POURRET O. Rare Earth elements in wetlands. In: Rinklebe, J.; Knox, A. S.; Paller, M. (ed.). Trace elements in waterlogged soils and sediments. **CRC Press**, Boca Raton, v. 1, p. 135-162. 2016.

DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A.; MARSAC, R.; PÉDROT, M.; POURRET, O. Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. **Aquatic Geochemistry**, New York, v. 21, p. 197–215, 2015.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil**. 2014. 107 p. Dissertação (mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

ESTÉVEZ ALVEREZ, J. R.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MIÑIZ, U. O.; PADILHA, A. R.; MOLINA, R. J.; QUICUTE DE VERA, S. 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**, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil / plant environment**. **Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde**, 2008. 279 p. Dissertação (Douto em ciências pela Fakultät für Lebenswissenschaften) - Federal Research Centre for Cultivated Plants, Quedlinburg, Germany Disponível em: <http://dnb.d-nb.de>. ISBN 978-3-930037-51-3. Acesso em 18 de fevereiro de 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - **Manual de métodos de análises de solos**, 2ª ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 212 pp. 1997.

EMSBO, P.; MCLOUGHLIN, P. I.; BREIT, G. N.; DU BRAY, E. A.; KOENIG, A. E. Rare Earth elements in sedimentary phosphate deposits: solution to the global REE crisis? **Gondwana Research**, Amsterdam, v. 27, p. 776–785, 2015.

FANG, H.; CUI, Z.; HE, G.; HUANG, L.; CHEN, M. Phosphorus adsorption onto clay minerals and iron oxide with consideration of heterogeneous particle morphology. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 605, p. 357-367, 2017.

FANG, J.; WEN, B.; SHAN, X.; WANG, H.; LIN, J.; ZHAN, S. Evaluation of bioavailability of light rare earth elements to wheat (*Triticum aestivum* L.) under field conditions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 141, n. 1-2, p. 53–59, 2007.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2004. Fertilizer Use by Crop in Brazil. FAO, Rome, p. 64. Disponível em: <ftp.fao.org/agl/agll/docs/fertusebrazil.pdf>. Acesso em 01 de setembro de 17.

FEDELE, L.; PLANT, J. A.; DE VIVO, B.; LIMA, A. The rare element distribution map over Europe: geogenic and anthropogenic sources. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, Washington, v. 8, p.3-18, 2008.

- FENG, L. X.; XIAO, H. Q.; HE, X.; LI, Z. J.; LI, F. L.; LIU, N.; ZHAO, Y. L.; HUANG, Y. Y.; ZHANG, Z. Y.; CHAI, Z. F. Neurotoxicological consequence of long-term exposure to lanthanum. **Toxicology Letters**, Amsterdam, v. 165, n. 2, p. 112, 2006.
- FINK, J.R.; INDA, A.V.; BAYER, C.; TORRENT, J.; BARRÓN, V. Mineralogy and GALÁN, E., FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C., MIRAS, A., APARICIO, P., MÁRQUEZ, M.G. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. **Clay Minerals**, Middlesex, v. 42, p. 341–352, 2007.
- FLINT, A. L.; FLINT, L. E. Particle density. In: DANE, J. H.; TOPP, G. C. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Soil Science Society of America: Madison, pt. 4, p. 229-240, 2002.
- GEE, G.W.; OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOPP, G.C., eds. **Methods of soil analysis**. Physical methods. Madison, Soil Science Society of America. Part 4. p. 255-293, 2002.
- HAO, Z.; LI, Y. H.; LI, H. R.; WEI, B. G.; LIAO, X. Y.; LIANG, T.; YU, J. P. Levels of rare earth elements, heavy metals and uranium in a population living in Baiyun Obo, Inner Mongolia, China: a pilot study. **Chemosphere**, Oxford, v. 128, p. 161-184, 2015.
- HECKMAN, K.; RASMUSSEN, C. Lithologic controls on regolith weathering and mass flux in forested ecosystems of the southwestern USA. **Geoderma**, Amsterdam, v.164, p. 99–111, 2011.
- HENDERSON, P. (Ed.). **Rare earth element geochemistry: Developments in geochemistry**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984. v. 2, 510 p. (Developments in Geochemistry, 1).
- HOU, Q.; YANG, Z.; JI, J.; YU, T.; CHEN, G.; LI, J.; XIA, X.; ZHANG, M.; YUAN, X. Annual net input fluxes of heavy metals of the agroecosystem in the Yangtze River delta, China. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 139, p. 68–84, 2014.
- HU, Y.; LIU, X.; BAI, J.; SHIH, K.; ZENG, E. Y.; CHENG, H. Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense industrialization and urbanization. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 20, p. 6150–6159, 2013.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Nova York, v. 37, p. 1381–1420, 2006.
- HUMPHRIES, M. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain. **Congressional Research Service**, Washington, DC., 7-5700, 2013.
- HUMPHRIS, T. E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: **Rare Earth Element Geochemistry**, P. Henderson, Ed. New York, Elsevier Science, p.33–54. 1984.

- JI, H. B.; WANG, L. J.; DONG, Y. S.; WANG, S. J.; LUO, J. M.; SUN, Y. Y. An overview on the study of biogeochemical cycle for rare earth elements (REEs). **Progress in Geography**, Oxford, v. 23, p. 51–61. 2004.
- JONES, D. L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. **European Journal of Soil Science**, Oxford, n. 48, p. 697–702, Dec. 1997.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.107-138, 2000.
- 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 Science**, New York, v. 75, p. 1261–1273, 2016.
- KÖPPEN, W.P. **Grundriss der Klimakunde**, 2º ed. Gruyter, Berlin. 1931
- KUCERA, J.; MIZERA, J.; RANDA, Z.; VÁVROVÁ, M. Pollution of agricultural crops with lanthanides, thorium and uranium studied by instrumental and radiochemical neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 271, p. 58-587, 2007.
- LAN, X. H.; ZHANG, Z. X.; TIAN, Z. X.; GUO, X. W.; XU, X. D. Content distributions and source analysis of rare earth elements in surface sediment of Changjiang river estuary. **Applied Journal Oceanography**, Dordrecht, v. 32, p. 13, 2013.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; FIGUEIREIDO, C. M.; TOREZAN, M. J. Os elementos terras raras nos complexos carbonatíticos brasileiros. In: Formoso, M. L. L.; Nardi, L. V. S.; Hartmann, L. A. (Eds.). **Geoquímica dos Elementos Terras Raras no Brasil**. Sociedade Brasileira de Geoquímica, Rio de Janeiro, p. 37–46, 1989.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E.V. **O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 58 p., 2013.
- 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.
- LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 340, p. 523–532, 2008.
- LI, X. F.; CHEN, Z. B.; CHEN, Z. Q. Distribution and fractionation of rare earth elements in soil–water system and human blood and hair from a mining area in southwest Fujian Province, China. **Environmental Earth Sciences**, New York, v. 72(9), p. 3599, 2014.

LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p. 1240–1246, 2013.

LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 186, p. 1499–1513, 2014.

LIJUN, W.; TAO, L.; SHEN, Z.; SHIMING, D.; XIULI, Z.; XIN, Y. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 22, p. 701–706, 2004.

LIU, D.; WANG, X.; CHEN, Z. Effects of rare earth elements and REE-binding proteins on physiological responses in plants. **Protein and Peptide Letters**, Hilversum, v. 19, n. 2, p. 198-202, 2012.

LOELL, M.; ALBRECHT, C.; FELIX-HENNINGSSEN, P. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and Soil**, Dordrech, v. 349, p. 303-317, 2011.

LOELL, M.; REIHER, W.; HENNINGSSEN, P. F. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tokyo, v. 174, n. 4, p. 644-654, 2011.

LOSKA, K.; WIECHUŁA, D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**, Oxford, v. 51, n. 8, p. 723. 2003.

MA, Y. J.; HUO, R. K.; XU, Z. F.; ZHANG, H.; LIU, C. Q. REE behavior and influence factors during chemical weathering. **Advances in Earth Science**, New York, v. 19, p. 87–104, 2004.

MAcMILLAN, G. A.; CHÉTELAT, J.; HEATH, J. P.; MICKPEGAK, R.; AMYOT, M. Rare earth elements in freshwater, marine, and terrestrial ecosystems in the eastern Canadian Arctic. **Environmental Science: Processes & Impacts**, New York, v. 19, p. 1336-1345, 2017.

McKEAGUE, J. A.; DAY, J. H.; Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.46, p.13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: SWINEFORD, A., Ed., Clay and clay minerals proceeding conference. **Pergamon Press**: Elmsdorf, NY p.317-342, 1960.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, Chantilly, v. 7, p. 317-327, 1960.

MIHAJLOVIC, J.; STARK, H. J.; 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, 2014.

MÖLLER, P. The dependence of partition coefficients on differences of ionic volumes in crystal-melt systems. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, New York, v. 99, p. 62–69, 1988.

MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. 2014. 100p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras-UFLA, Lavras MG. 2014

MURRAY, R. W.; BRINK, M. R. B.; GERLACH, D. C.; RUSS, G. P.; JONES, D. L. Rare earth, major and trace elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments; **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 55, p. 1875-1895, 1991.

NEVES, L. V. M. W.; SANTOS, J. C. B.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; CORRÊA, M. M.; ARAUJO FILHO, J. C.; Associations between attributes of Nitisols and the climate of the southern coast of Pernambuco. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 31, n. 1, p. 255-263, 2018.

NÓBREGA, V. A.; LIMA FILHO, M. Estudo diagenético da sucessão de rochas siliciclásticas do poço 2CP-IPE: Uma contribuição aos reservatórios da Formação Cabo. **Estudos Geológicos**, Recife, v. 13, p. 71-88, 2003.

NOVAIS, R. F. de; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Universidade Federal de Vicosa, Vicosa, MG (Brasil). Dept. de Solos, 1999.

OLIVEIRA, S. M. B.; PESSENDA, L. C. R.; BABINSKI, M.; GIOIA, S. M. C. L.; FÁVARO, D. I. T. Solos desenvolvidos sobre diferentes rochas vulcânicas da Ilha de Fernando de Noronha: padrão de elementos terras raras e composição isotópica do chumbo. **Geologia USP, Sér. cient.**, São Paulo, v. 11, n. 3, p. 97-105, 2011.

ORAL, R.; BUSTAMANTE, P.; WARNAU, M.; AMBRA, A. D.; PAGANO, G. Cytogenetic and developmental toxicity of cerium and lanthanum to sea urchin embryos. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, p. 194–198, 2010.

ÓTERO, N.; VITÓRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare Earth elements. **Applied Geochemistry**. Oxford, v. 20, p. 1473–88, 2005.

PAGANO, G.; GUIDA, M.; TOMMASI, F.; ORAL, R. Health effects and toxicity mechanisms of rare Earth elements - knowledge gaps and research prospects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 115, p. 40–48, 2015.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, Heidelberg, v. 9, n. 2, p. 143-148, 2002.

PANICHEV, A. M. Rare Earth Elements: Review of Medical and Biological Properties and Their Abundance in the Rock Materials and Mineralized Spring Waters in the Context of Animal and Human Geophagia Reasons Evaluation. **Achievements in the Life Sciences**, Oxford, v. 9, p. 95–103, 2015.

PANSU, M.; GAUTHEYROU, J. Mineralogical separation by selective dissolution. **Handbook of Soil Analysis**. Springer, Berlin Heidelberg (167–219 pp.), 2006.

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

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 2041-2051, 2010. DOI: 34:2041-2051, 2010.

PETROSINO, P.; SADEGHI, M.; ALBANESE, S.; ANDERSSON, M.; LIMA, A.; DE VIVO, B. REE contents in solid media and stream waters from different geological contexts: comparison between Italy and Sweden. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 133, p. 176-201, (Special Issue), 2013.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; CARVALHO, G. S.; CARVALHO, C. A.; SILVA, C. A.; PIERANGELI, L. M. P. Elementos-Traço em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do Estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, p. 1048-1057, 2015.

RAMOS, S. J.; DINALI, G.; CARVALHO, T. S.; CHAVES, L. C.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177–186, 2016.

RHEINHEIMER, D. S.; TIECHER, T.; GONZATTO R.; ZAFAR, M.; BRUNETTO, G. Residual effect of surface-applied lime on soil acidity properties in a longterm experiment under no-till in a Southern Brazilian sandy Ultisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 31; p. 3 7–16, 2018.

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). *Teatrise on geochemistry*. [S. l.] Amsterdam: **Elsevier**. v. 3, p. 1-64, 2003.

SADEGHI, M.; BILLAY, A.; CARRANZA, E. J. M. Analysis and mapping of soil geochemical anomalies: implications for bedrock mapping and gold exploration in Giyani area, South Africa. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 154, p. 180-193, 2015.

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.

SADEGHI, M.; PETROSINO, P.; LADENBERGER, A.; ALBANESE, S.; ANDERSSON, M.; MORRIS, G.; LIMA, A. M.; DE VIVO, B. Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 133, p. 202–213, 2013.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6.ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Viçosa, MG, 100p, 2013.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide. **Nature**, London, v. 212, p. 645-646, 1966.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B., (Eds.) **Mineral soil environments**. 2^a ed. Madison: Soil Science Society of American, 1989. p, 379-438. 1989.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soil contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Washington, v. 14, p. 553–562, 2016.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 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 Ko anifield, Republic of Macedonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183/184, p. 1- 11, 2012.

TANURE, L. P. P. **Concentração de elementos terras-raras, rânio e tório em solos tropicais pelo uso de fosfógeno**. 2016. 125p. Tese (Doutorado em solos e nutrição de plantas). Universidade Federal de Viçosa-UFV, Viçosa-MG, 2016.

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. Distribution of the lanthanides in the earth's crust. In: SIGEL, A.; SIGEL, H. (Ed.). **Metal ions in biological systems**. New York: Marcel Dekker, p. 1-38. 2003.

- TIRITAN, C. S.; BĂLL, L. T.; CRUSCIOL, C. A. C.; CARMEIS FILHO, A. C. A.; FERNANDES, D. M.; NASCENTE, A. S. Tillage system and lime application in a tropical region: Soil chemical fertility and corn yield in succession to degraded pastures. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 155, p. 437-447, 2016.
- TODOROVSKY, D. S.; MINKOVA, N. L.; BAKALOVA, D. P. ; Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 203, p. 13-16, 1997.
- TURRA, C.; FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, Amsterdam, v. 3, p. 86–92, 2011.
- TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, Dordrech, v. 267, p. 191–206, 2004.
- MOLLER, P.; KNAPPE, A.; DULSKI, P. Seasonal variations of rare earths and yttrium distribution in the lowland Havel River, Germany, by agricultural fertilization and effluents of sewage treatment plants. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 41, p. 62–72. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.11.011. 2014
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices - Method 3052 - SW-846 (1996). Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>
- VAZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RIOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, 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.
- VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNE'LIS, J. T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 446, p.163–174, 2016.
- WAHEED, S; SABIHA-JAVIED, N.; SIDDIQUE, R.; SHAKOOR, M.; TUFAIL, M. Rare earths elements in phosphorite and granulated single super-phosphate fertilizers of Pakistan, a study using instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 289, p. 521–528, 2011.
- WENG, Z.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N. A detailed assessment of global rare earth element resources: opportunities and challenges. **Economic Geology**, Littleton, v. 110, p. 1925–1952, 2015
- XIAO, Y. F.; LIU, X. S.; FENG, Z. Y.; HUANG, X. W.; HUANG, L.; CHEN, Y. Y. Role of minerals properties on leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 33, n. 5, p. 545. 2015.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP, G. J. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1-3, p. 97–105, 2002.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Temuco, v. 19. p. 1467-1476, 1988.

ZHANG, F.; CHENG, H. R.; WANG, Z. W.; CHEN, H. L.; LIU, J.; LYU, X. P. Composition characteristics and sources analysis of rare earth elements in PM_{2.5} in Wuhan City. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 37, n. 2, p. 69, 2014.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, Londres, v. 54, p. 1051–1070, 2002.

ZHANG, Z.; MEI, Y.; ZHANG, W.; WU, Q.; HE, D.. Recovery of rare earths from phosphogypsum. In: Zhang, P., Miller, J., El-Shall, H. (Eds.), *Beneficiation of Phosphates: New Thought, New Technology, New Development*. **Society for Mining, Metallurgy, and Exploration**, Inc., Englewood, pp. 149–152.

ZOCA, S. M.; PENN, C. An important tool with no instruction manual: A review of gypsum use in agriculture. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 144, p. 1–44. 2017.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Teores de ETR normalizados em relação à Crosta Continental Superior de solos de uma litossequência cretácea na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil

Hor.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
P1 – LATOSSOLO AMARELO Distrófico argissólico (Ignimbrito)																
A	0,7	0,6	0,4	0,2	0,9	0,3	0,2	0,4	0,3	0,8	0,1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,1
AB	0,4	0,3	0,2	0,1	0,5	0,2	0,0	0,3	0,2	0,6	0,1	0,0	0,0	0,3	0,2	0,1
BA	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,3	0,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,3	0,2	0,0
Bw1	0,6	0,6	0,4	0,2	0,7	0,2	0,1	0,4	0,2	0,9	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2	0,1
Bw2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,2	0,2	1,0	0,1	0,0	0,1	0,3	0,4	0,1
Bw3	0,3	0,4	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,3	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0
Bw4	0,9	0,9	0,6	0,3	1,0	0,3	0,2	0,4	0,3	1,0	0,1	0,0	0,1	0,3	0,5	0,1
Cr1	0,0	0,1	0,4	0,2	0,3	0,0	0,2	0,9	0,3	1,7	0,1	0,0	0,2	2,2	0,2	0,0
Cr2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	0,9	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,0
P2 – CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico (Riolito)																
A	0,6	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	1,5	0,7	0,9	0,9	0,5	1,2	1,1	0,0	0,6
AB	0,6	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	1,5	0,7	0,9	0,9	0,5	1,1	1,1	0,0	0,6
BA	0,6	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	1,3	0,6	0,8	0,8	0,5	1,0	1,0	0,0	0,5
B1	0,5	0,7	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	1,3	0,6	1,0	0,8	0,6	1,1	1,1	0,0	0,5
B2	0,4	1,9	0,0	0,1	0,3	0,1	0,0	1,2	0,9	1,5	1,0	0,3	1,2	1,1	0,0	0,6
C/Cr	0,3	1,6	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	0,9	1,1	1,4	1,0	0,5	1,0	0,8	0,0	0,7
P3 – ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico (Conglomerado)																
A	1,2	1,2	0,9	0,3	1,2	0,6	0,5	1,2	0,6	0,9	0,3	0,0	0,4	0,2	0,1	0,3
AB1	0,8	0,8	0,6	0,2	0,8	0,5	0,3	0,6	0,4	0,6	0,2	0,0	0,3	0,2	0,1	0,2
AB2	1,2	1,2	0,8	0,3	1,2	0,7	0,5	0,9	0,6	0,9	0,3	0,0	0,3	0,2	0,2	0,3
Bt	1,0	1,1	0,7	0,3	1,0	0,8	0,3	0,4	0,6	0,9	0,2	0,0	0,1	0,3	0,2	0,2
C/Cr	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,0	0,3	0,3	0,6	0,1	0,0	0,1	0,3	0,2	0,1
Cr	0,3	0,3	0,2	0,1	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,5	0,2	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1

Continuação do APÊNDICE A

P4 – LATOSSOLO AMARELO Eutrófico típico (Traquiandesito)																
A	0,8	1,7	0,6	0,3	1,2	1,4	0,3	8,3	1,0	1,3	0,7	0,0	0,7	1,2	0,7	0,5
BA	0,9	2,2	0,6	0,4	1,2	1,5	0,0	8,0	1,1	1,4	0,8	0,0	0,7	1,3	0,8	0,5
Bw1	1,1	2,7	0,7	0,5	1,6	2,0	0,3	8,7	1,3	1,7	0,9	0,0	0,9	1,5	1,1	0,6
Bw2	1,2	2,5	0,9	0,5	1,7	2,1	0,3	9,4	1,3	1,6	0,9	0,0	0,8	1,4	0,9	0,6
BC	0,9	2,3	0,4	0,4	1,3	1,4	0,0	9,1	1,0	1,3	0,7	0,0	0,6	1,3	0,7	0,4
C/Cr	0,9	2,1	0,5	0,4	1,3	1,4	0,1	8,7	1,1	1,2	0,8	0,0	0,6	1,2	0,7	0,4
P5 – NITOSSOLO HÁPLICO Distroférico latossólico (Basalto)																
A	1,2	1,5	1,0	0,7	4,1	3,6	0,0	6,2	2,3	3,3	0,6	0,0	0,3	3,8	1,7	0,4
Bt	0,8	1,0	0,7	0,6	3,4	2,6	0,0	5,3	1,7	3,0	0,4	0,0	0,3	3,2	1,4	0,3
Bw1	0,7	0,9	0,6	0,6	3,6	2,4	0,0	5,2	1,7	3,0	0,4	0,0	0,2	3,1	0,8	0,2
Bw2	0,9	1,2	0,8	0,7	4,2	3,1	0,0	5,7	2,0	3,1	0,5	0,0	0,3	3,2	1,3	0,3
Materiais de origem (Rochas da litossequência)																
Ignimbrito	0,6	0,7	0,6	0,2	2,0	0,3	2,7	5,2	3,4	2,7	2,5	0,0	1,7	1,4	0,0	2,5
Riolito	1,2	0,4	1,3	0,5	3,4	0,2	4,2	6,7	4,9	4,0	3,7	0,0	2,7	2,2	0,0	3,7
Traquiandesito	1,1	1,2	0,8	0,4	1,8	2,8	1,3	5,9	2,1	1,7	1,3	0,0	1,0	1,1	0,5	1,0
Basalto	0,4	0,5	0,3	0,2	1,3	1,1	1,0	2,2	1,0	1,6	0,4	0,0	0,2	1,1	0,4	0,3

Continuação do APÊNDICE B

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Sc	Y	pH	T	Fe _c	Fe _e	Fe _d	Fe _f	CIA	areia	argila	COT	ETR	ETRL	ETRP	ETRL/ETRP	La _N /Yb _N	Gd _N /Yb _N	La _N /Lu _N	La _N /Eu*	Ce*	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	MIA	Ki				
P3 (Conglomerado) – ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoáquico																																													
La	1,00																																												
Ce	0,98	1,00																																											
Pr	1,00	0,98	1,00																																										
Nd	0,99	1,00	0,98	1,00																																									
Sm	1,00	0,97	1,00	0,98	1,00																																								
Eu	0,84	0,92	0,82	0,90	0,79	1,00																																							
Gd	0,95	0,88	0,96	0,90	0,97	0,63	1,00																																						
Tb	0,73	0,59	0,76	0,63	0,78	0,24	0,90	1,00																																					
Dy	0,93	0,98	0,91	0,97	0,90	0,98	0,77	0,42	1,00																																				
Ho	0,93	0,98	0,91	0,97	0,89	0,98	0,76	0,42	1,00	1,00																																			
Er	0,68	0,54	0,71	0,58	0,74	0,17	0,87	1,00	0,36	0,35	1,00																																		
Yb	0,48	0,32	0,52	0,36	0,55	-0,07	0,73	0,95	0,12	0,11	0,97	1,00																																	
Lu	0,70	0,82	0,67	0,79	0,64	0,98	0,45	0,02	0,92	0,92	-0,05	-0,29	1,00																																
Sc	-0,06	0,12	-0,10	0,07	-0,14	0,49	-0,37	-0,73	0,32	0,32	-0,77	-0,90	0,67	1,00																															
Y	0,87	0,77	0,90	0,80	0,91	0,47	0,98	0,97	0,63	0,63	0,95	0,84	0,27	-0,54	1,00																														
pH	-0,92	-0,83	-0,93	-0,86	-0,95	-0,55	-1,00	-0,94	-0,70	-0,70	-0,92	-0,79	-0,36	0,45	-1,00	1,00																													
T	-0,10	-0,28	-0,06	-0,23	-0,02	-0,63	0,21	0,61	-0,47	-0,47	0,66	0,82	-0,78	-0,99	0,39	-0,30	1,00																												
Fet	-0,05	0,12	-0,10	0,08	-0,13	0,50	-0,36	-0,72	0,32	0,32	-0,77	-0,90	0,67	1,00	-0,53	0,45	-0,99	1,00																											
Feo	0,99	1,00	0,98	1,00	0,97	0,91	0,89	0,61	0,97	0,97	0,56	0,34	0,80	0,10	0,79	-0,84	-0,26	0,10	1,00																										
Fed	0,24	0,40	0,19	0,36	0,16	0,72	-0,08	-0,50	0,58	0,58	-0,55	-0,74	0,86	0,96	-0,27	0,17	-0,99	0,96	0,38	1,00																									
Feo/Fed	0,73	0,60	0,76	0,64	0,78	0,25	0,91	1,00	0,43	0,42	1,00	0,95	0,03	-0,72	0,97	-0,94	0,60	-0,72	0,62	-0,49	1,00																								
CIA	0,02	0,20	-0,03	0,15	-0,06	0,56	-0,29	-0,67	0,39	0,39	-0,72	-0,87	0,73	1,00	-0,47	0,38	-1,00	1,00	0,17	0,98	-0,67	1,00																							
areia	-0,24	-0,41	-0,20	-0,37	-0,16	-0,73	0,07	0,49	-0,59	-0,59	0,55	0,74	-0,86	-0,95	0,26	-0,16	0,99	-0,96	-0,39	-1,00	0,48	-0,97	1,00																						
argila	0,42	0,58	0,38	0,54	0,35	0,85	0,12	-0,31	0,73	0,73	-0,38	-0,59	0,94	0,88	-0,07	-0,03	-0,94	0,88	0,56	0,98	-0,31	0,91	-0,98	1,00																					
COT	0,82	0,70	0,84	0,73	0,86	0,37	0,95	0,99	0,54	0,54	0,98	0,90	0,16	-0,63	0,99	-0,98	0,49	-0,62	0,72	-0,37	0,99	-0,56	0,36	-0,18	1,00																				
ETR	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,88	0,92	0,67	0,96	0,96	0,61	0,40	0,76	0,03	0,83	-0,88	-0,19	0,03	1,00	0,32	0,67	0,10	-0,32	0,50	0,76	1,00																			
ETRL	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98	0,89	0,91	0,65	0,96	0,96	0,60	0,38	0,77	0,05	0,82	-0,87	-0,21	0,05	1,00	0,34	0,65	0,13	-0,35	0,52	0,75	1,00	1,00																		
ETRP	0,96	0,89	0,97	0,91	0,98	0,66	1,00	0,89	0,79	0,78	0,86	0,71	0,47	-0,34	0,98	-0,99	0,18	-0,33	0,90	-0,05	0,89	-0,26	0,04	0,15	0,94	0,93	0,92	1,00																	
ETRL/ETRP	0,89	0,96	0,87	0,95	0,86	0,99	0,71	0,34	1,00	1,00	0,28	0,04	0,95	0,39	0,56	-0,64	-0,54	0,40	0,95	0,65	0,35	0,47	-0,65	0,78	0,47	0,93	0,94	0,73	1,00																
LaN/SmN	0,96	0,99	0,94	0,99	0,93	0,96	0,82	0,49	1,00	1,00	0,43	0,20	0,88	0,24	0,69	-0,76	-0,39	0,24	0,99	0,51	0,50	0,31	-0,52	0,67	0,61	0,98	0,84	0,99	1,00																
GdN/YbN	0,62	0,75	0,59	0,72	0,56	0,95	0,35	-0,08	0,87	0,87	-0,15	-0,39	0,99	0,75	0,16	-0,26	-0,84	0,75	0,74	0,91	-0,08	0,79	-0,91	0,97	0,05	0,69	0,70	0,38	0,91	0,82	1,00														
LaN/YbN	0,62	0,75	0,59	0,72	0,56	0,95	0,35	-0,08	0,87	0,87	-0,15	-0,39	0,99	0,74	0,16	-0,26	-0,84	0,75	0,74	0,91	-0,08	0,79	-0,91	0,97	0,06	0,69	0,70	0,38	0,91	0,82	1,00	1,00													
LaN/LuN	0,93	0,86	0,95	0,88	0,96	0,59	1,00	0,92	0,73	0,73	0,90	0,76	0,40	-0,41	0,99	-1,00	0,26	-0,41	0,87	-0,13	0,93	-0,34	0,12	0,07	0,97	0,90	0,89	1,00	0,68	0,79	0,30	0,30	1,00												
Eu*	0,15	0,32	0,10	0,28	0,07	0,66	-0,17	-0,57	0,51	0,51	-0,63	-0,80	0,81	0,98	-0,35	0,26	-1,00	0,98	0,30	1,00	-0,57	0,99	-1,00	0,96	-0,45	0,23	0,25	-0,13	0,58	0,43	0,87	0,87	-0,21	1,00											
Ce*	-0,59	-0,44	-0,63	-0,48	-0,65	-0,06	-0,81	-0,98	-0,25	-0,24	-0,99	-0,99	0,16	0,84	-0,91	0,86	-0,74	0,84	-0,46	0,65	-0,98	0,80	-0,64	0,48	-0,95	-0,52	-0,50	-0,79	-0,17	-0,33	0,27	0,26	-0,84	0,71	1,00										
Al2O3	-0,47	-0,31	-0,51	-0,35	-0,54	0,08	-0,72	-0,95	-0,11	-0,11	-0,97	-1,00	0,29	0,91	-0,84	0,79	-0,83	0,90	-0,33	0,74	-0,95	0,87	-0,74	0,60	-0,90	-0,40	-0,38	-0,70	-0,03	-0,20	0,39	0,39	-0,76	0,80	0,99	1,00									
CaO	0,03	-0,15	0,07	-0,11	0,11	-0,52	0,34	0,71	-0,35	-0,35	0,75	0,89	-0,69	-1,00	0,51	-0,42	0,99	-1,00	-0,13	-0,97	0,70	-1,00	0,96	-0,89	0,60	-0,06	-0,08	0,31	-0,42	-0,27	-0,77	0,38	-0,98	-0,82	-0,89	1,00									
Na2O	-0,42	-0,58	-0,38	-0,54	-0,35	-0,85	-0,12	0,32	-0,73	-0,73	0,38	0,59	-0,94	-0,88	0,07	0,02	0,95	-0,88	-0,56	-0,98	0,31	-0,92	0,98	-1,00	0,18	-0,50	-0,52	-0,15	-0,78	-0,67	-0,97	-0,97	-0,07	-0,96	-0,48	-0,60	0,90	1,00							
K2O	-0,64	-0,77	-0,61	-0,74	-0,58	-0,96	-0,37	0,06	-0,88	-0,88	0,13	0,36	-1,00	-0,73	-0,19	0,28	0,83	-0,73	-0,75	-0,90	0,05	-0,78	0,90	-0,97	-0,08	-0,71	-0,72	-0,40	-0,92	-0,84	-1,00	-1,00	-0,33	-0,85	-0,24	-0,37	0,75	0,97	1,00						
SiO2	-0,93	-0,85	-0,95	-0,88	-0,96	-0,59	-1,00	-0,93	-0,73	-0,73	-0,90	-0,76	-0,40	0,41	-0,99	1,00	-0,26	0,41	-0,87	0,13	-0,93	0,34	-0,12	-0,07	-0,97	-0,90	-0,89	-1,00	-0,67	-0,79	-0,30	-0,30	-1,00	0,22	0,84	0,76	-0,39	0,07	0,32	1,00					
MIA	0,02	0,20	-0,03	0,15	-0,06	0,56	-0,29	-0,67	0,39	0,39	-0,72	-0,87	0,73	1,00	-0,47	0,38	-1,00	1,00	0,17	0,98	-0,67	1,00	-0,97	0,91	-0,56	0,10	0,13	-0,26	0,																

Continuação do APÊNDICE B

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Sc	Y	pH	T	Fe _c	Fe _e	Fe _d	Fe _f	CIA	areia	argila	COT	ETR	ETRL	ETRP	ETRL/ETRP	La _N /Yb _N	Gd _N /Yb _N	La _N /Lu _N	La _N /Ce _N	Eu*	Ce*	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	MIA	Ki												
P3 (Conglomerado) – ARGISSOLO AMARELO Alítico abrupto endoaquico																																																						
La	1,00																																																					
Ce	0,98	1,00																																																				
Pr	1,00	0,98	1,00																																																			
Nd	0,99	1,00	0,98	1,00																																																		
Sm	1,00	0,97	1,00	0,98	1,00																																																	
Eu	0,84	0,92	0,82	0,90	0,79	1,00																																																
Gd	0,95	0,88	0,96	0,90	0,97	0,63	1,00																																															
Tb	0,73	0,59	0,76	0,63	0,78	0,24	0,90	1,00																																														
Dy	0,93	0,98	0,91	0,97	0,90	0,98	0,77	0,42	1,00																																													
Ho	0,93	0,98	0,91	0,97	0,89	0,98	0,76	0,42	1,00	1,00																																												
Er	0,68	0,54	0,71	0,58	0,74	0,17	0,87	1,00	0,36	0,35	1,00																																											
Yb	0,48	0,32	0,52	0,36	0,55	-0,07	0,73	0,95	0,12	0,11	0,97	1,00																																										
Lu	0,70	0,82	0,67	0,79	0,64	0,98	0,45	0,02	0,92	0,92	-0,05	-0,29	1,00																																									
Sc	-0,06	0,12	-0,10	0,07	-0,14	0,49	-0,37	-0,73	0,32	0,32	-0,77	-0,90	0,67	1,00																																								
Y	0,87	0,77	0,90	0,80	0,91	0,47	0,98	0,97	0,63	0,63	0,95	0,84	0,27	-0,54	1,00																																							
pH	-0,92	-0,83	-0,93	-0,86	-0,95	-0,55	-1,00	-0,94	-0,70	-0,70	-0,92	-0,79	-0,36	0,45	-1,00	1,00																																						
T	-0,10	-0,28	-0,06	-0,23	-0,02	-0,63	0,21	0,61	-0,47	-0,47	0,66	0,82	-0,78	-0,99	0,39	-0,30	1,00																																					
Fet	-0,05	0,12	-0,10	0,08	-0,13	0,50	-0,36	-0,72	0,32	0,32	-0,77	-0,90	0,67	1,00	-0,53	0,45	-0,99	1,00																																				
Feo	0,99	1,00	0,98	1,00	0,97	0,91	0,89	0,61	0,97	0,97	0,56	0,34	0,80	0,10	0,79	-0,84	-0,26	0,10	1,00																																			
Fed	0,24	0,40	0,19	0,36	0,16	0,72	-0,08	-0,50	0,58	0,58	-0,55	-0,74	0,86	0,96	-0,27	0,17	-0,99	0,96	0,38	1,00																																		
Feo/Fed	0,73	0,60	0,76	0,64	0,78	0,25	0,91	1,00	0,43	0,42	1,00	0,95	0,03	-0,72	0,97	-0,94	0,60	-0,72	0,62	-0,49	1,00																																	
CIA	0,02	0,20	-0,03	0,15	-0,06	0,56	-0,29	-0,67	0,39	0,39	-0,72	-0,87	0,73	1,00	-0,47	0,38	-1,00	1,00	0,17	0,98	-0,67	1,00																																
areia	-0,24	-0,41	-0,20	-0,37	-0,16	-0,73	0,07	0,49	-0,59	-0,59	0,55	0,74	-0,86	-0,95	0,26	-0,16	0,99	-0,96	-0,39	-1,00	0,48	-0,97	1,00																															
argila	0,42	0,58	0,38	0,54	0,35	0,85	0,12	-0,31	0,73	0,73	-0,38	-0,59	0,94	0,88	-0,07	-0,03	-0,94	0,88	0,56	0,98	-0,31	0,91	-0,98	1,00																														
COT	0,82	0,70	0,84	0,73	0,86	0,37	0,95	0,99	0,54	0,54	0,98	0,90	0,16	-0,63	0,99	-0,98	0,49	-0,62	0,72	-0,37	0,99	-0,56	0,36	-0,18	1,00																													
ETR	1,00	1,00	0,99	1,00	0,99	0,88	0,92	0,67	0,96	0,96	0,61	0,40	0,76	0,03	0,83	-0,88	-0,19	0,03	1,00	0,32	0,67	0,10	-0,32	0,50	0,76	1,00																												
ETRL	0,99	1,00	0,99	1,00	0,98	0,89	0,91	0,65	0,96	0,96	0,60	0,38	0,77	0,05	0,82	-0,87	-0,21	0,05	1,00	0,34	0,65	0,13	-0,35	0,52	0,75	1,00	1,00																											
ETRP	0,96	0,89	0,97	0,91	0,98	0,66	1,00	0,89	0,79	0,78	0,86	0,71	0,47	-0,34	0,98	-0,99	0,18	-0,33	0,90	-0,05	0,89	-0,26	0,04	0,15	0,94	0,93	0,92	1,00																										
ETRL/ETRP	0,89	0,96	0,87	0,95	0,86	0,99	0,71	0,34	1,00	1,00	0,28	0,04	0,95	0,39	0,56	-0,64	-0,54	0,40	0,95	0,65	0,35	0,47	-0,65	0,78	0,47	0,93	0,94	0,73	1,00																									
LaN/SmN	0,96	0,99	0,94	0,99	0,93	0,96	0,82	0,49	1,00	1,00	0,43	0,20	0,88	0,24	0,69	-0,76	-0,39	0,24	0,99	0,51	0,50	0,31	-0,52	0,67	0,61	0,98	0,84	0,99	1,00																									
GdN/YbN	0,62	0,75	0,59	0,72	0,56	0,95	0,35	-0,08	0,87	0,87	-0,15	-0,39	0,99	0,75	0,16	-0,26	-0,84	0,75	0,74	0,91	-0,08	0,79	-0,91	0,97	0,05	0,69	0,70	0,38	0,91	0,82	1,00																							
LaN/YbN	0,62	0,75	0,59	0,72	0,56	0,95	0,35	-0,08	0,87	0,87	-0,15	-0,39	0,99	0,74	0,16	-0,26	-0,84	0,75	0,74	0,91	-0,08	0,79	-0,91	0,97	0,06	0,69	0,70	0,38	0,91	0,82	1,00	1,00																						
LaN/LuN	0,93	0,86	0,95	0,88	0,96	0,59	1,00	0,92	0,73	0,73	0,90	0,76	0,40	-0,41	0,99	-1,00	0,26	-0,41	0,87	-0,13	0,93	-0,34	0,12	0,07	0,97	0,90	0,89	1,00	0,68	0,79	0,30	0,30	1,00																					
Eu*	0,15	0,32	0,10	0,28	0,07	0,66	-0,17	-0,57	0,51	0,51	-0,63	-0,80	0,81	0,98	-0,35	0,26	-1,00	0,98	0,30	1,00	-0,57	0,99	-1,00	0,96	-0,45	0,23	0,25	-0,13	0,58	0,43	0,87	0,87	-0,21	1,00																				
Ce*	-0,59	-0,44	-0,63	-0,48	-0,65	-0,06	-0,81	-0,98	-0,25	-0,24	-0,99	-0,99	0,16	0,84	-0,91	0,86	-0,74	0,84	-0,46	0,65	-0,98	0,80	-0,64	0,48	-0,95	-0,52	-0,50	-0,79	-0,17	-0,33	0,27	0,26	-0,84	0,71	1,00																			
Al2O3	-0,47	-0,31	-0,51	-0,35	-0,54	0,08	-0,72	-0,95	-0,11	-0,11	-0,97	-1,00	0,29	0,91	-0,84	0,79	-0,83	0,90	-0,33	0,74	-0,95	0,87	-0,74	0,60	-0,90	-0,40	-0,38	-0,70	-0,03	-0,20	0,39	0,39	-0,76	0,80	0,99	1,00																		
CaO	0,03	-0,15	0,07	-0,11	0,11	-0,52	0,34	0,71	-0,35	-0,35	0,75	0,89	-0,69	-1,00	0,51	-0,42	0,99	-1,00	-0,13	-0,97	0,70	-1,00	0,96	-0,89	0,60	-0,06	-0,08	0,31	-0,42	-0,27	-0,77	0,38	-0,98	-0,82	-0,89	1,00																		
Na2O	-0,42	-0,58	-0,38	-0,54	-0,35	-0,85	-0,12	0,32	-0,73	-0,73	0,38	0,59	-0,94	-0,88	0,07	0,02	0,95	-0,88	-0,56	-0,98	0,31	-0,92	0,98	-1,00	0,18																													

APÊNDICE C - Análise de correlação de Pearson entre ETR de dois solos desenvolvidos de riolito na Bacia Cabo, Nordeste do Brasil.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
P1 – CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico típico																
Perfil sem cultivo																
La	1,00															
Ce	-0,93	1,00														
Pr	0,93	-0,99	1,00													
Nd	0,80	-0,71	0,78	1,00												
Sm	-0,40	0,27	-0,17	0,15	1,00											
Eu	-0,18	0,26	-0,36	-0,65	-0,75	1,00										
Gd	0,18	-0,36	0,45	0,58	0,79	-0,92	1,00									
Tb	0,89	-0,68	0,67	0,64	-0,60	0,12	-0,19	1,00								
Dy	-0,89	0,83	-0,77	-0,49	0,74	-0,21	0,20	-0,85	1,00							
Ho	-0,95	0,99	-0,98	-0,75	0,32	0,24	-0,31	-0,72	0,87	1,00						
Er	-0,82	0,90	-0,84	-0,44	0,56	-0,05	-0,05	-0,61	0,92	0,92	1,00					
Tm	0,66	-0,88	0,88	0,45	-0,07	-0,31	0,51	0,31	-0,57	-0,82	-0,79	1,00				
Yb	0,32	0,02	-0,01	0,21	-0,49	0,40	-0,56	0,71	-0,34	-0,04	0,06	-0,40	1,00			
Lu	0,71	-0,43	0,41	0,42	-0,70	0,35	-0,45	0,95	-0,75	-0,49	-0,43	0,05	0,87	1,00		
Sc	-0,05	0,18	-0,24	-0,07	-0,30	0,39	-0,42	0,09	-0,16	0,05	-0,06	-0,46	0,25	0,18	1,00	
Y	-0,64	0,63	-0,54	-0,17	0,83	-0,39	0,37	-0,59	0,90	0,69	0,89	-0,45	-0,13	-0,53	-0,34	1,00
P2 – ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico																
Perfil com cultivo																
La	1,00															
Ce	0,06	1,00														
Pr	0,94	-0,27	1,00													
Nd	0,98	0,10	0,90	1,00												
Sm	0,90	-0,37	0,97	0,87	1,00											
Eu	0,05	0,08	0,08	-0,07	-0,03	1,00										
Gd	0,93	-0,22	0,95	0,93	0,97	-0,20	1,00									
Tb	0,32	-0,21	0,43	0,18	0,34	0,91	0,16	1,00								
Dy	-0,47	0,00	-0,44	-0,50	-0,41	0,69	-0,60	0,48	1,00							
Ho	0,29	0,19	0,21	0,21	0,22	0,76	0,08	0,72	0,66	1,00						
Er	0,69	-0,42	0,82	0,64	0,83	0,44	0,68	0,73	0,14	0,59	1,00					
Tm	0,06	-0,93	0,34	0,02	0,48	0,04	0,29	0,32	0,20	0,13	0,62	1,00				
Yb	0,69	-0,50	0,85	0,66	0,87	0,33	0,72	0,64	0,04	0,45	0,99	0,67	1,00			
Lu	0,74	-0,42	0,87	0,67	0,87	0,44	0,73	0,75	0,05	0,55	0,99	0,59	0,97	1,00		
Sc	-0,71	-0,06	-0,65	-0,84	-0,68	0,37	-0,75	0,19	0,43	0,02	-0,45	-0,08	-0,52	-0,40	1,00	
Y	0,92	-0,10	0,93	0,86	0,89	0,37	0,83	0,64	-0,15	0,55	0,89	0,27	0,86	0,93	-0,54	1,00

