

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM AGRONOMIA - SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA SEDIMENTAR
NO CERRADO BRASILEIRO: TEORES NATURAIS, VALORES DE
REFERÊNCIA, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E COMPARAÇÃO COM ÁREAS
AGRÍCOLAS**

BÁRBARA DE ALBUQUERQUE PEREIRA

BOM JESUS - PI
2018

BÁRBARA DE ALBUQUERQUE PEREIRA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA SEDIMENTAR
NO CERRADO BRASILEIRO: TEORES NATURAIS, VALORES DE
REFERÊNCIA, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E COMPARAÇÃO COM ÁREAS
AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” em Agronomia, na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof^o Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientadores: Prof^o Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

BOM JESUS - PI
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Bom Jesus
Serviço de Processamento Técnico

P436e Pereira, Bárbara de Albuquerque.
Elementos terras raras em solos de uma bacia sedimentar no
Cerrado brasileiro: teores naturais, valores de referência,
distribuição espacial e comparação com áreas agrícolas. /
Bárbara de Albuquerque Pereira. – 2018.
59 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-
graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Bom Jesus-PI, 2018.
Orientação: “Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva”.

1. Área de captação. 2. Lantanídeos. 3. Poluição não
pontual. 4. Geoestatística. I. Título.

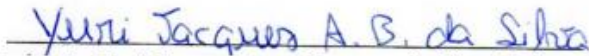
CDD 621.48

BÁRBARA DE ALBUQUERQUE PEREIRA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA SEDIMENTAR
NO CERRADO BRASILEIRO: TEORES NATURAIS, VALORES DE
REFERÊNCIA, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E COMPARAÇÃO COM ÁREAS
AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” em Agronomia, na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

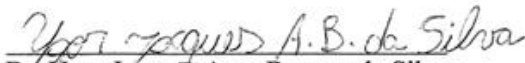
APROVADA em 13 de julho de 2018


Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (Orientador)



Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa
(Membro Interno)


Dra. Ruthanna Isabelle de Oliveira (Membro Interno)


Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva
(Membro Externo)

BOM JESUS - PI
2018

“Porque em tudo fostes enriquecidos nele em toda palavra e em todo conhecimento...”

1 Coríntios 1:5

A aqueles que sempre estiveram ao meu lado,

Minha família!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me concedido o dom da vida e oportunidade de realizar mais um sonho!

Quero agradecer a minha mãe Carminha e meu pai Jorge pelo carinho, amor incondicional, dedicação e força que me proporcionaram ao longo dessa caminhada.

As minhas irmãs, Débora e Larissa e o meu irmão, Jorge Daniel pelas risadas nos momentos difíceis e de alegria, vocês são meus companheiros diários.

A minha querida amiga e parceira de pós-graduação, Letícia Ribeiro, foram muitas risadas e choros juntas, e Katiana Vasconcelos, obrigada por me fazerem rir em dias difíceis.

Quero agradecer ao meu querido namorado Beto Both, pelo carinho, dedicação, companheirismo e força que me dá todos os dias.

Ao meu querido professor e orientador, Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, pela paciência, calma e sabedoria, onde não mede esforços para ver o desenvolvimento dos seus alunos. É um exemplo de professor e pesquisador! Muito obrigada!

Aos meus coorientadores, professor Clístenes Willians do Nascimento e Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva pelas valiosas contribuições científicas.

A equipe do laboratório de Química Ambiental de Solos da UFRPE em especial a Rayanna, pela ajuda nas análises laboratoriais.

Ao professor Cácio Luiz Boechat, e sua equipe pela ajuda nas coletas de solos e análises laboratoriais.

A Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas.

A Eliabe Barros, Rennan Cabral, Jacqueline Paes Landim e Marcos Teixeira pela ajuda e parceria e aos colegas de pós-graduação pela troca de conhecimentos.

A todos os docentes que contribuíram para a minha formação.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	1
GENERAL ABSTRACT	2
LISTA DE TABELAS	3
LISTA DE FIGURAS	4
CAPÍTULO 1	5
1. INTRODUÇÃO GERAL	5
2. REFERENCIAL TEÓRICO	7
2.1. Origem e distribuição dos ETRs	7
2.2. ETRs em solos agrícolas e plantas	9
2.3. Teor natural e valor de referência de qualidade de ETRs em solos	12
2.4. Normalização e fracionamento dos ETRs	13
2.5. Caracterização da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto	13
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14
RESUMO	22
ABSTRACT	24
1. INTRODUÇÃO	25
2. MATERIAL E MÉTODOS	26
2.1. Área de estudo e coleta das amostras	26
2.2. Caracterização física e química do solo	28
2.3. Determinação dos ETRs em solos e controle de qualidade das amostras	29
2.4. Normalização e fracionamento dos ETRs	29
2.5. Fator de enriquecimento (FE)	30
2.6. Análise de dados	30
2.6.1. Análise descritiva e multivariada	30
2.6.2. Análise espacial e interpolação	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1. Teor natural de ETRs em solos da bacia sedimentar no Cerrado brasileiro	33
3.2. Teores de ETRs em solos agrícolas	36
3.3. Análise multivariada dos ETRs e propriedades físicas e químicas do solo	38
3.4. Análise espacial e interpolação dos ETRs	39

4. CONCLUSÃO	46
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

RESUMO GERAL

PEREIRA, BÁRBARA DE ALBUQUERQUE. **Elementos terras raras em solos de uma bacia sedimentar no Cerrado brasileiro: teores naturais, valores de referência, distribuição espacial e comparação com áreas agrícolas**, 2018. Cap. 1, p. 1-21. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

Elementos terras raras (ETRs) compreendem um grupo de 15 elementos da série dos lantanídeos e têm sido reconhecidos como poluentes emergentes em solos agrícolas, principalmente devido ao uso intensivo de fertilizantes. Nesse sentido, a acelerada expansão agrícola no Cerrado, com elevada aplicação de fertilizantes, principalmente dos fosfatados, pode incorrer em aumento da concentração de ETRs em solos e, por conseguinte, provocar prejuízos ambientais. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi determinar os teores naturais de ETRs em solos de uma bacia sedimentar do sudoeste do Piauí, onde estão presentes os maiores produtores de soja do estado, visando estabelecer Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de ETRs em solos, assim como avaliar se o cultivo agrícola está contaminando os solos com ETRs. Em adição, foi investigada a influência das propriedades do solo na distribuição espacial dos ETRs. A bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto está localizada na região sudoeste do Piauí. As 56 amostras compostas de solo foram coletadas em áreas preservadas (30 amostras; i.e., sob mínima influência antrópica) e áreas sob cultivo agrícola (26 amostras). A digestão das amostras foi realizada de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 3051A). Os ETRs foram quantificados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos ETRs, uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES. As concentrações médias dos ETRs em solos de áreas preservadas seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,85) > Nd (2,37) > La (2,13) > Pr (0,85) > Sm (0,54) > Yb (0,22) > Er (0,18) > Eu (0,14) > Dy (0,13). As concentrações médias de ETRs em solos cultivados foram baixas e seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,50) > La (1,78) > Pr (1,24) > Nd (0,75) > Sm (0,32) > Dy (0,25) > Er (0,10) = Yb (0,10) > Eu (0,04). O fator de enriquecimento (FE) das amostras de solos agrícolas foram predominantemente inferiores a um, demonstrando a baixa ou nenhuma influência da agricultura. As concentrações de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto são inferiores às encontradas em solos do Brasil. Esses baixos teores estão relacionados à origem da bacia, que é sedimentar, com predomínio de solos originados de arenitos. De acordo com o Percentil 90 (P90), os valores de referência de qualidade (VRQs) para ETRs em solos da bacia apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,20) > La (1,76) > Nd (1,35) > Pr (0,74) > Sm (0,38) > Dy (0,15) > Yb (0,14) > Er (0,12) > Eu (0,06). Os baixos valores de VRQs corroboram a importância do cálculo de VRQs em escala de bacia hidrográfica. Com base na distribuição espacial dos ETRs, os solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto apresentam, predominantemente, áreas com baixa e muito baixa probabilidade de exceder os VRQs. Esses resultados servirão de base para o desenvolvimento de regulações para monitorar os teores de ETRs em solos da bacia sedimentar no Cerrado do sudoeste do Piauí, visando prever e evitar futuros impactos ambientais nessa importante região do Brasil.

Palavras-chave: Área de captação, lantanídeos, poluição não pontual, geoestatística.

¹Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

GENERAL ABSTRACT

PEREIRA, BÁRBARA DE ALBUQUERQUE. **Rare earth elements in soils of a sedimentary basin from Brazilian Cerrado: natural contents, reference values, spatial distribution and comparison with agricultural areas**, 2018. Chap. 1, p. 1-21. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹.

Rare earth elements (REEs) comprise a group of 15 lanthanide series elements and have been recognized as emerging pollutants in agricultural soils, mainly due to the intensive use of fertilizers. In this sense, the accelerated agricultural expansion in the Cerrado, with high application of fertilizers, mainly phosphate fertilizers, may increase concentration of REEs in soils and, consequently, trigger environmental damage. Thus, the objective of this work was to determine the natural levels of REEs in soils of a sedimentary basin in the southwest of Piauí, which host the largest producers of soybeans of the state, in order to establish quality reference values (QRVs) of REEs in soils, as well as to assess whether the agricultural cultivation is contaminating soils with REEs. In addition, it was investigated the influence of soil properties on spatial distribution of REEs. The Uruçuí-Preto watershed is located in the southwestern region of Piauí. Fifty six composite soil samples were collected, 30 samples under minimal anthropic influence and 26 samples under agricultural cultivation. Sample digestion was carried out according to the methodology proposed by the environmental protection agency of the United States (EPA 3051A). The REEs were quantified by optical emission spectrometry (ICP-OES). In order to improve sensitivity to REEs, we coupled a cyclonic spray chamber/nebulizer to the ICP-OES. The average REE concentrations in soils under minimal anthropic influence followed the order (mg kg^{-1}): Ce (5.85) > Nd (2.37) > La (2.13) > Pr (0.85) > Sm (0.54) > Yb (0.22) > Er (0.18) > Eu (0.14) > Dy (0.13). Those for soils cultivated with soybean were low and followed the order (mg kg^{-1}): Ce (5.50) > La (1.78) > Pr (1.24) > Nd (0.75) > Sm (0.32) > Dy (0.25) > Er (0.10) = Yb (0.10) > Eu (0.04). The enrichment factor (FE) lower than a unity shows that there was no enrichment of REEs due to agricultural cultivation in this watershed. REEs concentration in soils of the Uruçuí-Preto watershed are lower than those observed in Brazilian soils. It might be related to the predominance of soils derived from sedimentary rocks. According to the Percentil 90 (P90), the quality reference values (QRVs) showed the following order (mg kg^{-1}): Ce (5.20) > La (1.76) > Nd (1.35) > Pr (0.74) > Sm (0.38) > Dy (0.15) > Yb (0.14) > Er (0.12) > Eu (0.06). The low QRVs corroborate the importance of calculating QRVs under watershed scale. Based on spatial distribution, the Uruçuí-Preto watershed presents, predominantly, areas with low and very low probability of the REE concentration exceed QRVs. These results will serve as a basis for the development of regulations to assess the input of REEs in soils of this sedimentary in order to predict and avoid future environmental impacts in this important region of Brazil.

Keywords: Catchment area, lanthanides, non-source pollution, geostatistics.

¹ Advisor: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1. Concentrações nacionais e mundiais de ETRs de rochas fosfáticas, fertilizantes fosfatados e insumos agrícolas.....	10
--	----

Capítulo 2

Tabela 2. Concentrações médias naturais (mg kg^{-1}) de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto em comparação com os dados regionais e nacionais, Europa e da crosta terrestre	33
Tabela 3. Concentração média (mg kg^{-1}), máximo, mínimo, e desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) somatório dos ETRLs, ETRPs, ETR total, razão entre ETRLs/ETRPs das áreas com mínima influência antrópica.	35
Tabela 4. Concentração média (mg kg^{-1}), mínima, máxima e desvio padrão das concentrações de ETRs em solos agrícolas	36
Tabela 5. Análise fatorial dos elementos terras raras e das propriedades físicas e químicas do solo.	38
Tabela 6. Parâmetros do semivariograma experimental e os modelos teóricos selecionados referentes à concentração dos elementos terras raras no solo e às propriedades do solo da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto.....	40
Tabela 7. Parâmetros da validação cruzada dos modelos teóricos dos semivariogramas experimentais e da krigagem ordinária dos ETRs e das propriedades do solo da bacia do Rio Uruçuí-Preto.....	41

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1. Localização dos pontos de coleta de solo no mapa geológico da bacia hidrográfica do rio Uruçuí-Preto, sudoeste do Piauí.....	27
Figura 2. Fator de enriquecimento dos ETRs em solos cultivados.....	37
Figura 3. Mapas de predição espacial da concentração dos elementos terras raras La, Ce, Pr, Nd, Sm e Er dos solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto.	42
Figura 4. Mapas de interpolação do somatório de ETRLs e ETRPs, do total e da relação ETRLs/ETRPs nos solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí- Preto.....	43
Figura 5. Mapas de interpolação das propriedades dos solos, areia, pH e carbono orgânico (CO) na bacia hidrográfica do Rio Uruçuí- Preto.....	44
Figura 6. Mapas de predição da probabilidade da concentração de ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Er) nos solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí- Preto.	45

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem um grupo de 15 elementos da série dos lantanídeos que apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes e ampla variedade de aplicações tecnológicas e industriais. São frequentemente divididos em elementos terras raras leves (ETRLs) e elementos terras raras pesados (ETRPs), devido ao aumento crescente do número atômico. Os grupos dos ETRLs são geralmente formados por: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu); e os ETRPs são formados pelos elementos: Gadolínio (Gd), Tércio (Tb), Disprósio (Dy), Holmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu). Esses elementos são encontrados em mais de 270 minerais primários e secundários com uma ampla gama de concentrações no solo.

Com o avanço do cultivo de grãos, sobretudo em áreas de fronteira agrícola no Cerrado brasileiro, corretivos e fertilizantes fosfatados vêm sendo utilizados em larga escala. Os insumos fosfatados podem apresentar ETRs em sua composição e, por conseguinte, aumentar a concentração desses em solos agrícolas e nos recursos hídricos, influenciando os ciclos geoquímicos em escala de bacia hidrográfica. Além disso, podem ocasionar, transferência através da cadeia alimentar, gerando riscos à saúde humana. Nesse contexto, entende-se como essencial o estabelecimento de teores naturais de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto, pois este é o primeiro passo para calcular os valores de referência de qualidade (VRQs) e, dessa forma, permitir a avaliação de áreas possivelmente contaminadas.

A bacia do Rio Uruçuí-Preto possui aproximadamente 15.777 km² de área de drenagem (07°18'16'' a 09°33'06'' de latitude sul e 44°15'30'' a 45°31'11'' de longitude oeste), abrangendo 5% do território piauiense e 25 municípios do sudoeste do estado na Microrregião do Alto Médio Gurguéia. Essa bacia vem se destacando pela crescente expansão agrícola, resultando na extensa remoção da cobertura vegetal nativa para a produção de grãos, principalmente para o cultivo da soja.

A área de captação da bacia apresenta solos derivados de rochas sedimentares (arenitos, siltitos, folhelhos e argilitos), geralmente de baixa fertilidade natural, exigindo intensa utilização de fertilizantes, principalmente dos fosfatados. As concentrações de ETRs em minerais fosfatados, como a apatita [Ca₁₀(PO₄)₆X₂] variam de 0,1% a 0,8%.

O consumo de fertilizantes fosfatados no Brasil apresentou um aumento de 4,1% alcançando cerca de 727 mil toneladas em 2017. Dessa forma, o aumento do consumo de fertilizantes fosfatados pode contribuir para o aumento da concentração de ETRs no solo.

Apesar de serem considerados poluentes emergentes ao ambiente, ainda não existem valores de referências que regulamentem as concentrações de ETRs em solos brasileiros. Além disso, poucos trabalhos no Brasil têm avaliado a influência do cultivo agrícola na contaminação de solos por ETRs. Nas crescentes áreas cultivadas no Cerrado piauiense, por exemplo, essas informações são inexistentes. Nesse sentido, entende-se como essencial a quantificação de ETRs em solos sob mínima influência antrópica e sob influência da agricultura nessa região. Nesse contexto, os objetivos desse trabalho foram: i) determinar os teores naturais de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto; ii) estabelecer os VRQs para ETRs em solos; iii) avaliar a influência do cultivo agrícola na adição de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto e iv) investigar a influência das propriedades do solo na distribuição espacial dos ETRs. Este estudo será pioneiro em estabelecer VRQs para ETRs em solos brasileiros e servirá de base para o desenvolvimento de legislações para monitorar os teores de ETRs em solos da bacia sedimentar no Cerrado do sudoeste do Piauí.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Origem e distribuição dos ETRs em solos

Os ETRs compreendem um grupo de elementos da série dos lantanídeos (número atômico entre 57 e 71 - Lantânio ao Lutécio (IUPAC, 2005; Sousa Filho & Serra, 2014). O primeiro ETR descoberto foi batizado de Ítria, em 1794, pelo finlandês Johann Gadolin, considerado o pai da Química de ETRs. Ele acreditava ser um novo elemento químico por se tratar do óxido de ítrio puro, que hoje se sabe que é uma mistura dos óxidos ítrios e lantanídeos pesados (Gd-Lu) (Weeks, 1956; Sousa Filho & Serra, 2014). Da mesma forma, ocorreu com o isolamento da céria, em 1803, por Jöns Jacob Berzelius. Acreditava-se ser supostamente óxido de cério puro, sendo, na verdade, uma mistura chamada de terras céricas, ou seja, óxidos de lantanídeos leves (La-Eu) (Weeks, 1956; IUPAC, 2005; Sousa Filho & Serra, 2014). O Promécio, não entra nessa classificação de ETRs devido à baixa estabilidade de seus isótopos em ambiente natural (Cotton, 2006).

A expressão “rara” tem sido frequentemente aplicada de forma equivocada, uma vez que vários desses elementos possuem concentrações elevadas no solo (Long et al., 2010; Sousa Filho & Serra, 2014). Por exemplo, o Ce, 25º elemento mais abundante na crosta terrestre (Migaszewski & Gałuszka, 2015), pode apresentar concentrações maiores do que as de Cu e Zn (Tyler, 2004; Silva et al., 2016). Segundo Silva et al. (2016), as concentrações de Gd em solos de referência do Brasil excedem as concentrações de Cd em solos do Espírito Santo (Paye et al., 2010) e do Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014).

Os ETRs são pertencentes ao grupo dos elementos litófilos, que dessa forma são encontrados na crosta terrestre, e seguem a regra de Oddo-Harkins, onde suas concentrações são inversamente proporcionais ao peso atômico. Essa regra preconiza que a medida que estes elementos adquirem prótons se tornam mais raros. Elementos com números pares (Ce) e ímpares (La) de prótons são mais abundantes e raros, respectivamente (Kabata-Pendias, 2011; Silva et al., 2016).

Algumas diferenças existentes entre os ETRs são resultantes das distribuições eletrônicas e funções de distribuição radial, explicando o decréscimo no raio iônico com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido como contração lantanídea (Cotton, 2006; Walters et al., 2011). A principal causa da contração é o aumento do

número atômico que leva ao preenchimento dos orbitais 4f. A contração lantanídea é importante para a compreensão do comportamento físico-químico dos ETRs e separação em grupos de ETRLs e ETRPs (Sadeghi et al., 2013; Sousa Filho & Serra, 2014).

As reservas de ETRs conhecidas em todo o mundo são de 130 milhões de toneladas, dentre elas, aproximadamente 22 milhões de toneladas desses elementos (16,92%) são encontradas no Brasil (USGS, 2015). Além disso, o Brasil possui uma alta diversidade geológica em seu território, influenciando na distribuição dos mesmos. Com essa grande diversidade geológica as principais reservas do Brasil se concentram em: Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP) e Mato Preto (PR). Dessa forma, o teor e a distribuição de ETRs em solos são influenciados pelos materiais de origem, processos pedogenéticos, condições de intemperismo, teor de argila e quantidade e qualidade da matéria orgânica (Tyler, 2004; Silva et al., 2016). Os ETRs são comumente transportados e incorporados em carbonatos, fosfatos, silicatos, óxidos de Mn e Al (Laveuf & Cornu, 2009).

A concentração natural de ETRs em solos é governada principalmente pelo material de origem, decrescendo na seguinte ordem: granito > basalto > rochas calcárias > rochas metamórficas > arenito (Hu et al., 2006a; Silva et al., 2018). A concentração de ETRs tende a diminuir com o aumento de minerais e fragmentos constituídos principalmente por quartzo (Loell et al., 2011). O quartzo é muito resistente ao intemperismo podendo se acumular nos solos e atuar como um diluente de ETRs e outros elementos-traço (Hardy & Cornu, 2006; Loell et al., 2011).

Os altos teores de ETRs são encontrados, principalmente, em solos derivados de rochas ígneas, como granitos, sienitos, pegmatitos e carbonatitos (Cullers & Graf, 1984). Em relação às rochas metamórficas, solos originados de xistos, gnaisses e migmatitos apresentam, de forma geral, elevadas concentrações de ETRs (Hu et al., 2006a; Kabata-Pendias, 2011; Paye et al., 2016). Os principais minerais constituídos de ETRs, de importância econômica, são bastnasita, monazita e xenotima (Sadeghi et al., 2013). No território brasileiro, a bastnasita não ocorre em concentrações consideráveis, a xenotima é encontrada em pequenas quantidades em minas aluviais de estanho e a monazita apresenta maior importância econômica por apresentar maiores concentrações em relação às demais (Sousa Filho & Serra, 2014).

2.2. ETRs em solos agrícolas e plantas

A concentração dos ETRs no solo depende principalmente do material de origem. Contudo, as atividades humanas como o uso de fertilizantes, mineração e descarte inadequado de resíduos são fontes importantes para o aporte desses elementos no solo (Aubert et al., 2002; Hu et al., 2006a). Outras fontes, a exemplo da deposição atmosférica e irrigação, exercem menor influência no aumento da concentração de ETRs no solo (Aubert et al., 2002).

Com as diferentes fontes antropogênicas, o aumento das concentrações de ETRs, podem alterar algumas propriedades do solo. Por exemplo, o acúmulo de La no solo pode favorecer a lixiviação de cátions, sobretudo Ca^{+2} e Mg^{+2} , bem como diminuir o nitrogênio disponível (Ding et al., 2003; Li et al., 2010). Os óxidos de Mn e Fe se associam com cerca de 30% dos ETRs do solo. Essa associação pode causar o acúmulo desses elementos na camada inferior do solo (Pang et al., 2001). Ademais, os ETRs possuem uma grande afinidade com o P e são encontrados em fertilizantes fosfatados. No entanto, o acúmulo desses elementos pode ser tóxico para plantas (Tyler, 2004).

Em solos agrícolas, a aplicação indireta dos ETRs é proporcionada pelo uso de fertilizantes fosfatados e corretivos (Ramos et al., 2016). Na China, desde a década de 80, os ETRs são intensivamente aplicados na agricultura em função dos benefícios para cultivos agrícolas: aumento da germinação de sementes, melhoria no desenvolvimento do sistema radicular, aumento do teor de clorofila, aumento da resistência das plantas à patógenos e pragas e, conseqüentemente, aumento na produtividade agrícola (Ozaki et al., 2000; Hu et al., 2004; Liu et al., 2012). No Brasil, ainda não são utilizados fertilizantes de ETRs na agricultura. Porém, fertilizantes fosfatados e corretivos como fosfogesso possuem concentrações consideráveis de ETRs e são aplicados em grandes quantidades (Moreira, 2014).

As concentrações de ETRs em fertilizantes agrícolas variam de acordo com as diferentes matérias-primas e o processamento de rochas para a sua produção (Tabela 1). Entre os países produtores de rocha fosfática, o Brasil é o sexto colocado com uma produção de 6,3 milhões de toneladas (USGS, 2013).

Tabela 1. Concentrações nacionais e mundiais de ETRs de rochas fosfáticas, fertilizantes fosfatados e insumos agrícolas.

Produto	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	País	Fonte
	(mg kg ⁻¹)							
Superfosfato simples (SSP)	18,4	40,2	-	2,0	0,4	0,3	Paquistão	Waheed et al. (2011)
NPK (08:23:18)	90,0	129,0	-	12,0	3,0	1,5	Paquistão	Waheed et al. (2011)
Rocha fosfática	50,2	62,0	44,8	11,2	1,5	1,5	Paquistão	Sabiha-Javied et al. (2008)
Rocha fosfática	2319	5468	1720	245	67,0	12,0	Brasil	Leonardo et al. (2014)
Fosfogesso	1484	3015	970,0	150,0	37,0	6,0	Brasil	Leonardo et al. (2014)
NPK (4:14:08)	534	1181	571	77	17,1	4,5	Brasil	Turra et al. (2011)
SSP	674	1499	770	122	32,5	6,5	Brasil	Turra et al. (2011)
Termofosfato	755	1575	748	105	24,5	8,3	Brasil	Turra et al. (2011)
NPK (12:12:17)	500	600	181	33,2	9,9	3,0	Espanha	Otero et al., (2005)
Concentrado de apatita	1514	4204	1738	293	24,5	28,9	Irã	Jorjani & Shahbazi (2012)
Fertilizante enriquecido com ETRs	15400	24100	1100	2000	200	25,8	China	Xu et al. (2002)

Turra et al. (2011) constataram que as concentrações de ETRs em fertilizantes comercializados no Brasil são muito variáveis e possuem concentrações elevadas desses elementos. Nesse sentido, observa-se que os fertilizantes são importantes fontes de ETRs em solos agrícolas, mesmo que indiretamente, como ocorre em países como o Brasil que demanda uma quantidade elevada de fertilizantes para agricultura (Ramos et al., 2016).

Em condições naturais, os vegetais geralmente absorvem pouca quantidade de ETRs (Kabata-Pendias, 2011). Baixas concentrações de Ce no solo podem favorecer o desenvolvimento do feijão-caupí (Shyam & Aery, 2012). Plantas cítricas (*Citrus limonia* Osbeck) também tiveram resultados positivos com uma concentração de 50 mg de Cloreto de Lantânio aplicado no solo, resultando em um aumento da massa, altura e, conseqüentemente, da matéria seca da planta (Turra et al., 2015). No entanto, altas

doses de La foram tóxicas para o crescimento das plantas cítricas no mesmo experimento. Também foram encontrados efeitos negativos no desenvolvimento do feijão-mungo e do milho, onde altas concentrações de La e Ce aplicados no solo causaram inibição no crescimento das raízes (Hu et al., 2006b; Diatloff et al., 2008).

Algumas espécies de vegetais são capazes de acumular altos teores de ETRs mesmo com a baixa solubilidade destes (Evans, 1990). Os primeiros registros de plantas acumuladoras de ETRs foram relatadas por Robinson & Scribner (1938), Robinson (1943) e Robinson et al. (1958). Até o presente momento, aproximadamente 22 espécies de plantas têm sido reportadas em estudos como acumuladoras ou hiperacumuladoras de ETRs (Liu et al., 2018). Ozaki et al. (2000) estudaram 96 espécies de samambaias, sobretudo dos gêneros *Polystichum*, *Dryopteris*, *Diplazium* e *Asplenium*, que apresentaram o acúmulo de La e Ce, sobretudo em condições de campo. Ming et al. (2017) observaram em *Pronephrium americana* um acúmulo preferencial de ETRs na raiz e ETRPs nos troncos e folhas. Embora não apresentem alta toxicidade, os ETRs alteram atividades fisiológicas das plantas (Wei et al., 2005). As propriedades físicas e químicas do La^{+3} e o raio iônico semelhante ao do Ca^{+2} favorecem a entrada do La^{+3} em caminhos específicos de absorção do Ca^{+2} (Liu et al., 2012). Além das vias transmembranares, foram observados ETRs nas células do mesófilo, principalmente nos cloroplastos (Ozaki et al., 2000).

O acúmulo de ETRs pode afetar a diversidade da macrofauna do solo. Li et al. (2010) observaram que insetos dos grupos Carabidae e Dermaptera foram sensíveis à altas concentrações de ETRs. Nos seres humanos, os ETRs são absorvidos através de vias de exposição múltiplas, especialmente a ingestão de alimentos (Zhuang et al., 2017). Os efeitos da acumulação de ETRs em organismos e o risco ambiental ainda não são claros na literatura (Pagano et al., 2015; Zhuang et al., 2017). Mesmo não havendo casos de incidentes de seres humanos contaminados por ETRs, estudos indicam que a exposição contínua a baixos níveis de ETRs podem resultar em acumulação destes no sangue, ossos e no sistema nervoso (Feng & Zhang, 2000; Yuan et al., 2003; Zaichick et al., 2011). A exposição em longo prazo pode causar problemas de saúde como o declínio da função hepática (Zhu et al., 2005), danos aos sistemas circulatórios e imunológicos dos seres humanos (Zhang et al., 2000). A ingestão de ETRs pode promover o aumento de arteriosclerose e diminuir a velocidade de condução no sistema nervoso (Zhu et al., 1997; Zhang et al. 2000). Também tem sido relatado que crianças expostas a concentrações elevadas de ETRs apresentam baixo quociente de inteligência

(Zhu et al., 1996; Fan et al., 2004). Dessa forma, o acúmulo excessivo de ETRs em solos pode resultar em sérias consequências para o ecossistema, a produtividade agrícola e a saúde humana (Zhuang et al., 2017).

2.3. Teor natural e valor de referência de qualidade de ETRs em solos

A determinação dos teores naturais de ETRs é o primeiro passo para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQs). Essa etapa é fundamental para a identificação e monitoramento de áreas potencialmente contaminadas (Ramos et al., 2016). Portanto, entende-se como essencial o estabelecimento desses valores em diversas regiões do Brasil e do mundo, sobretudo, em escala de bacia hidrográfica - melhor unidade de conservação do solo.

Além da utilização no cálculo dos VRQs, o teor natural de ETRs em solos também pode ser útil para calcular diversos índices geoquímicos, a exemplo do fator de enriquecimento (FE). O FE é amplamente utilizado para estimar o impacto antropogênico no solo (Shah et al., 2012; Dung et al., 2013; Thuong et al., 2013). Wang & Liang (2015) calcularam o FE para ETRs em solos ao redor do rejeito da mina de terras raras de Baotou na China e confirmaram contaminação alta por esses elementos. Leonardo et al. (2014) também utilizaram o FE para estimar a contaminação do solo por ETRs no entorno de indústrias de fertilizantes em Cubatão, São Paulo. Os valores mais elevados foram encontrados em amostras próximas às pilhas de fosfogesso.

Estudos acerca de VRQs para ETRs são escassos no Brasil, ao contrário do observado para os metais pesados (Fadigas et al., 2006; Paye, et al., 2010; Biondi et al., 2011; Preston et al., 2014; Almeida Júnior et al., 2016; Costa et al., 2017). Isso demonstra a necessidade de realizar pesquisas sobre esses elementos em solos brasileiros (Pérez et al., 1997, Paye et al., 2016; Silva, et al., 2016), principalmente, quando comparado com a abrangência das pesquisas em outros países (Ramos, et al., 2016). Além disso, é importante ressaltar que, até o presente momento, as leis brasileiras vigentes não possuem VRQs para ETRs e limitam-se a determinação de valores orientadores de qualidade para metais pesados (CONAMA, 2009).

2.4. Normalização e fracionamento dos ETRs

A normalização consiste na interpretação da distribuição dos ETRs evidenciando o enriquecimento ou depleção dos mesmos em grupo ou individualmente. Esse procedimento é visto que a distribuição natural desses elementos no sistema solar segue a regra de Oddo-Harkins, onde elementos com números pares de prótons (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) são mais abundantes do que os elementos com números ímpares de prótons (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu). O efeito “zigzague” da regra de Oddo-Harkins, é eliminado através da normalização, que deve ser feito de acordo com uma referência (Henderson, 1984).

Diversos padrões de normalização são utilizados na literatura: a crosta continental superficial (CCS), Condrita, média mundial dos xistos (WSA), amostras compostas do xisto norte-americano, (NASC) e o Xisto Australiano (PAAS) (Ramos et al., 2016). A condrita e a crosta continental superficial (CCS) são os mais utilizados, sendo a condrita considerada material originado dos corpos do sistema solar, onde remove o efeito inicial de diferença da abundância de ETRs. Os ETRs também podem ser normalizados com o próprio material de origem da região. Com os valores de ETRs normalizados é possível quantificar o fracionamento entre ETRLs e ETRPs através das seguintes razões: La/Lu, La/Yb, La/Sm, Gd/Yb e Gd/Lu. Geralmente, quando a concentração Lutécio (Lu) é insuficiente para a quantificação do fracionamento, é utilizada a soma de ETRLs dividida pela soma de ETRPs.

2.5. Caracterização da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto

A bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto encontra-se localizada na bacia sedimentar do Rio Parnaíba, no sudoeste do estado do Piauí, possuindo uma área de drenagem com aproximadamente 15.777 km², que abrange cerca de 5% da região e 25 municípios do sudoeste piauiense (COMDEPI, 2002). A bacia hidrográfica é drenada pelo Rio Uruçuí-Preto que possui uma extensão de 532 km² e seus afluentes ribeirões dos Paulos, Castros, Colheres e o Morro da Água, e pelos riachos da Estiva e Corrente, ambos perenes.

A temperatura média anual na bacia é de 26,1 °C, e é caracterizada por dois tipos climáticos: o tropical quente e úmido e semiárido quente (Medeiros et al., 2013). As variações climáticas da bacia são caracterizadas principalmente pelas chuvas de

verão e pelos longos períodos de seca, proporcionando escassez de água (Medeiros et al., 2013; França et al., 2016). Dessa forma, ocorre redução da quantidade e qualidade da água dos reservatórios através da evapotranspiração e aumento da concentração de nutrientes (Francisco & Medeiros, 2016).

A bacia do Rio Uruçuí-Preto é constituída por rochas sedimentares, advindos da bacia sedimentar do Parnaíba, formando uma sequência de sedimentos areno-argilosos e diversas formações sedimentares ao longo da bacia (COMDEPI, 2002; Medeiros et al., 2013). Dentre as principais classes de solo, destacam-se os Latossolos Amarelos, Neossolos Litólicos e Argissolos Vermelho-Amarelo, além de uma pequena porção de Neossolos Quartzarênico (França et al., 2016).

A cobertura vegetal da bacia é constituída de formações florestais arbustivas e arbóreas (Cerrado-Caatinga) (COMDEPI, 2002; França et al., 2016). Nos últimos anos, a bacia vem sofrendo substituições da cobertura vegetal nativa por culturas agrícolas. Entre os anos de 1984 a 2011, algumas sub-bacias perderam entre 20 a 50% da vegetação nativa (França et al., 2013; Silva et al., 2014) dando lugar a um cenário de grandes áreas de monoculturas. A topografia plana da bacia facilita a entrada de maquinários agrícolas, ideal para a produção em larga escala, destacando-se como local propício para o desenvolvimento agrícola (COMDEPI, 2002; Francisco & Medeiros, 2016; França et al., 2016). Apesar das condições físicas favoráveis, a baixa reserva de fósforo dos solos ao longo da bacia aumenta a demanda por fertilizantes fosfatados. A utilização desses fertilizantes pode aumentar a concentração de ETRs nos solos da bacia, uma vez que podem conter um teor médio de 0,1 a 0,8% desses elementos em sua constituição (Turra, 2010).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2016.

AUBERT, D.; STILLE, P.; PROBST, A.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; POURCELOT, L.; DEL NERO, M. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2002.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRICIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni and Co in benchmark soils of Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2011.

BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R.; **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice**. Elsevier: New York, 1989.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I.; APOSTOLOS, B.; PLOUTARCHNIKOLAS B. **Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe**. Procedia Economics and Finance, 2015.

CULLERS, R. L. & GRAF, J. Rare Earth Element in Igneous Rocks of the Continental Crust: Intermediate and Silicic Rocks, Ore Petrogenesis. In: **Henderson, P.**, Ed., Rare Earth Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, 1984.

COMDEPI. Companhia de desenvolvimento do Piauí. Estudo de viabilidade para aproveitamento hidroagrícola do vale do rio Uruçuí Preto. Teresina, 2002.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - **CONAMA**. Resolução nº420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 06 de abril de 2018.

COSTA, R. D. S.; NETO, P. P.; CAMPOS, M. C. C.; NASCIMENTO, W. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, L. S.; CUNHA, J. M. Natural contents of heavy metals in soils of the Southern Amazonas state, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, 2017.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley and Sons, 2006. 117p.

DIATLOFF, E.; SMITH, F. W. J.; ASHER, C. J. Effects of lanthanum and cerium on the growth and mineral nutrition of corn and mungbean. **Annals of Botany**. London, 2008.

DING, S. M.; LIANG, T.; ZHANG, Z. L.; SUN, Q.; ZHANG, C. S. Effect of rare earths on fractionation and transformation of soil available nitrogen. **J. Rare Earths**, 2003.

DUNG, T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and BioTechnology**, 2013.

EVANS, C. H. **Biochemistry of Lanthanides**. New York: Pergamon Press, 1990.

FAN, G., YUAN, Z., ZHENG, H., LIU, Z. Study on the effects of exposure to rare Earth elements and health-responses in children aged 7–10 years. **Journal of Hygiene Research**, 2004.

FENG, J., ZHANG, H. Bio-effect of rare earths in RE-high background region I. Some blood biochemical indices from population resided in light REE district. **Journal of Rare Earths**, 2000.

FRANÇA, L. C. J.; LISBOA, G. S.; SILVA, J. B. L.; RODOLFO JÚNIOR, F.; MORAIS JUNIOR, V. T. M.; CERQUEIRA, C. L. Suitability for agricultural and forestry mechanization of the Uruçuí-Preto River Hydrographic Basin, Piauí, Brazil. **Nativa Sinop**, 2016.

FRANÇA, L. C. J.; SILVA, J. B. L.; SOUSA, P. A.; FERRAZ, F. T.; LIMA, T. P. Uso de Sistema de Informações Geográficas (SIG's) na Avaliação do Desmatamento na

Bacia do riacho da Estiva entre 1984 e 2010, Piauí. **Anais**. IV Congresso Nordestino de Engenharia Florestal, Universidade Estadual do Sudoeste Baiano, Vitória da Conquista, Bahia, 2013.

FRANCISCO, P. R. M.; MEDEIROS, R. M. **Estudo Climatológico da Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto-Piauí**. Ed. EDUFCA, Campina Grande, 2016. 287 p.

FADIGAS, F. D. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Do; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. Dos; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 3, 2006.

GUZMÁN, G.; QUINTON, J. N.; NEARING, M. A.; MABIT, L.; GÓMEZ, J. A. Sediment tracers in water erosion studies: current approaches and challenges. **Journal of Soils and Sediments**, 2013.

HARDY, M.; CORNU, S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. **Geoderma**, 2006.

HENDERSON, P. **Rare earth element geochemistry: Developments in Geochemistry**, vol. 2. Elsevier, Amsterdam. 1984. 510 p.

HU, Z., RICHTER, H., SPAROVEK, G., SCHNUG, E. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal of plant nutrition**, v.27 n. 1, 2004.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 2006a.

HU, X.; WANG, X.-R.; WANG, C. Bioaccumulation of lanthanum and its effect on growth of maize seedlings in a red loamy soil. **Pedosphere**, v. 16, n. 6, 2006b.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations 2005. Connelly NG et al., editors. 2005.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arab. J. Chem. King Saud. University**, 2012.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th ed. CRC Press, New York, 2011. 534p.

KIMOTO, A.; NEARING, M. A.; SHIPITALO, M. J.; POLYAKOV, V. O. Multi-year tracking of sediment sources in a small agricultural watershed using rare earth elements. **Earth Surf. Process. Landforms**, 2006.

LARANJA, M. L. Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes para aplicação em ensaios biológicos. **Dissertação**. UNESP, São José do Rio Preto, 2013.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, 2009.

- LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; GIOS, B. R.; MAZZILLI, B. P. Lichen specie *Canoparmelia texana* as bioindicator of environmental impact from the phosphate fertilizer industry of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2014.
- LI, J.; HONG, M.; YIN, X.; LIU, J. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 6, 2010.
- LING, Q.; LIU, C. Review of rare earths and fluid–rock interaction. **Journal of Rare Earths**, 2002.
- LIU, D.; WANG, X.; CHEN, X.; LIN, Y.; CHEN, Z.; XU, H. Effects of lanthanum on the change of calcium level in the root cells of rice. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 2012.
- LIU, C.; YUAN, M.; LIU, W.S.; GUO, M.N.; HUOT, H. Element Case Studies: Rare Earth Elements. A. van der Ent et al. (eds.), in: **Agromining: Farming for Metals, Mineral Resource Reviews**, 2018.
- LONG, K.R. OSEN, B.S.V.; 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.
- LOELL, M.; ALBRECHT, C.; HENNINGSSEN, P. F. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and soil**, 2011.
- MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century? **Journal Alloys and Compounds**, 1995.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, 2005.
- MEDEIROS, R. M.; SILVA, V.P. R.; FILHO, M. F. G. Análise Hidroclimática da Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto – Piauí. **Revista de Engenharia e Tecnologia**. v. 5, n. 4, 2013.
- MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2015.
- MING, Y.; GUO, M.N.; LIU, W.S.; LIU, C.; VAN, D.E.R.; ENT, A.; MOREL, J.L.; HUOT, H.; ZHAO, W.Y.; WEI, X.G.; QIU, R.L.; TANG, Y.T. The accumulation and fractionation of Rare Earth Elements in hydroponically grown *Phytolacca americana* L. **Plant and Soil**, 2017.
- MOREIRA, C.G. Elementos Terras Raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante e fosfogesso. **Dissertação**. UFPA, 2014. 99p.
- OZAKI, T.; ENOMOTO, S.; MINAI, Y.; AMBE, S.; MAKIDE, Y. A survey of trace elements in pteridophytes. **Biological Trace Element Research**, 2000.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare Earth elements. **Applied Geochemistry**, 2005.

ÖSTMAN, M.; WAHLBERG, O.; AGREN, S.; MARTENSSON, A. Metal and organic matter contents in a combined household and industrial landfill. **Waste Management**, 2006.

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**, 2015.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of Rare-earth Elements in the Agriculture of China and its Environmental Behavior in Soil. **Journal of Soils and Sediments**, 2001.

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**, 2002.

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**, 2010.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; MASCARENHAS, G.R.L.M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, 2016.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Embrapa Solos**, Rio de Janeiro, 1997.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; SOUZA JÚNIOR, V.S. SILVA, W.R.; FERREIRA, H.A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2014.

RAMOS, S.J.; DINALI, G.S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G.C.; MOREIRA, C.G. SIQUEIRA, J.O.; GUILHERME, L.R.G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, 2016.

ROBINSON, W. O.; BASTRON, H.; MURATA, K. J. Biogeochemistry of the rare earth elements with particular reference to hickory trees. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1958.

ROBINSON, W.O. The occurrence of rare earths in plants and soils. **Soil Science**, 1943.

ROBINSON, W.O.; SCRIBNER B.F. The presence of rare earths in hickory leaves. **Science**, 1938.

SABIHA-JAVIED.; WAHEED, S.; 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** v. 278, n.1, 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**, 2013.

SANTOS, C. J. C. Recursos Naturais e Terras Raras. **Revista Política Hoje**. 1ª ed., 2014.

SHAH, H.M.; IQBAL, W.; SHAHEEN, N.; KHAN, N.; CHOUDHARY, M.A.; AKHTER, G. Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2012.

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, 2012.

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 Elements in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2016.

SILVA, J. B. L.; FERREIRA, W. L.; ALMEIDA, K. N. S; SOUZA, K. B; NOBREGA, J. C. A. Evolução temporal do desmatamento e expansão agrícola entre 1984 a 2010 na sub-bacia do Rio Uruçuí-Preto, Piauí. **Engenharia na Agricultura/ Engineering in Agriculture**, v. 22, n. 3, p. 254-261, 2014. Disponível em: <<http://www.seer.ufv.br/seer/index.php/reveng/article/view/523/339>>. Acesso em: 29 jan. 2018.

SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O. A.; Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, 2014.

THUONG, N. T.; YONEDA, M.; IKEGAMI, M.; TAKAKURA, M. Source discrimination of heavy metals in sediment and water of To Lich River in Hanoi City using multivariate statistical approaches. **Environ Monit Assess**, 2013.

TURRA, C. Impacto dos Elementos Terras Raras no agroecossistema citrícola. **Tese**. Centro de Energia Nuclear da Agricultura, USP, Piracicaba, 2010. 142 p.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 2011.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. DE N.; BACCHI, M. A.; SARRIES, G. A.; BARBOSA JUNIOR, F.; CRESTE, A. L. T.; REYES, A. A. L. Effects of lanthanum on citrus plant. **International Journal of New Technology and Research (IJNTR)**, 2015.

TYLER G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and Soil**, 2004.

USGS. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2013: U.S. Geological Survey. Reston. 2013.

USGS. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey. Reston. 2015.

WANG, L.; LIANG, T. Geochemical fractions of rare Earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. **Scientific Reports**, 2015.

WALTERS, A.; LUSTY, P.; CHETWYN, C.; HILL, A. Rare Earth Elements. **British Geological Survey Report**. 2011. 45 p.

WAHEED, S.; SABIHA-JAVIED; SIDDIQUE, N.; SHAKOOR, R.; 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**, 2011.

WEEKS, M.E.; **Discovery of the Elements**, Journal of Chemical Education: Easton, 6^a ed., 1956.

WEI, Z.G.; HONG, F.S.; YIN, M.; LI, H.X.; HU, F.; ZHAO, G.W.; WONG, J.W.C. Structural differences between light and heavy rare earth element binding chlorophylls in naturally grown fern *Dicranopteris linearis*. **Biological Trace Element Research**, 2005.

XU, X.K.; ZHU, W.Z.; WANG, Z.J.; 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**, 2002.

YUAN, Y.; CAVE, M.; ZHANG, C. Using Local Moran's I to identify contamination hotspots of rare Earth elements in urban soils of London. **Applied Geochemistry**, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.011>>. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

YUAN, Z.K.; LIU, Y.; YU, H.Q.; ZHENG, H.L.; WANG, N.F.; WU, M.K.; LIU, Y.T.; YAN, S.M. Study on relationship between rare earth level in blood and health condition of residents. **Chin. Publ. Health**, 2003.

ZAICHICK, S.; ZAICHICK, V.; KARANDASHEV, V.; NOSENKO, S. Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan. **Metallomics**, 2011.

ZHANG, H.; FENG, J.; ZHU, W.; LIU, C.; XU, S.; SHAO, P.; WU, D.; YANG, W.; GU, Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. **Biological Trace Element Research**, 2000.

ZHU, W.; XU, S.; SHAO, P.; ZHANG, H.; WU, D.; YANG, W.; FENG, J.; FENG, L. Investigation on liver function among population in high background of rare Earth area in South China. **Biological Trace Element Research**, 2005.

ZHU, W.F.; XU, S.Q.; SHAO, P.P.; ZHANG, H.; FENG, J.; WU, D.L.; YANG, W.J. Investigation on intake allowance of rare earth e a study on bio-effect of rare earth in South Jiangxi. **China Environmental Science**, 1997.

ZHU, W.F.; XU, S.Q.; ZHANG, H.; SHAO, P.P.; WU, D.S.; YANG, W.J.; FENG, J.; Investigation on children's IQ in rare earth area. **Chinese Science Bulletin**, 1996.

ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI S.; LIU, D.; WANG, K.; XIAO, P.; YU, L.; JIANG, Y.; SONG, J.; ZHOU, J.; WANG, L.; CHU, Z. Concentrations and health risk assessment

of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China.
Chemosphere, 2017.

CAPÍTULO 2

ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA SEDIMENTAR NO CERRADO BRASILEIRO: TEORES NATURAIS, VALORES DE REFERÊNCIA, DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL E COMPARAÇÃO COM ÁREAS AGRÍCOLAS

RESUMO

PEREIRA, BÁRBARA DE ALBUQUERQUE. **Elementos terras raras em solos de uma bacia sedimentar no Cerrado brasileiro: teores naturais, valores de referência, distribuição espacial e comparação com áreas agrícolas**, 2018. Cap. 2, p. 25-51. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem um grupo de 15 elementos da série dos lantanídeos e têm sido reconhecidos como poluentes emergentes. O uso intensivo de fertilizantes fosfatados pode promover o acúmulo desses elementos no solo. A bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto é uma unidade de conservação de grande representatividade para a região Sudoeste do Piauí, onde compreende 5% do estado e se destaca com produção agrícola, principalmente o cultivo de soja. O objetivo desse trabalho foi determinar os teores naturais de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí Preto, visando estabelecer Valores de Referência de Qualidade (VRQs) de ETRs em solos, assim como avaliar se o cultivo agrícola está contaminando os solos com ETRs. Também foi investigada a influência das propriedades do solo na distribuição espacial dos ETRs. As 56 amostras compostas foram coletadas em áreas preservadas (30 amostras; i.e., sob mínima influência antrópica) e áreas de cultivo agrícola (26 amostras). A digestão das amostras foi realizada de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 3051A). Os ETRs foram quantificados por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES). A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos ETRs, uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES. As concentrações médias dos ETRs em solos de áreas preservadas seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,85) > Nd (2,37) > La (2,13) > Pr (0,85) > Sm (0,54) > Yb (0,22) > Er (0,18) > Eu (0,14) > Dy (0,13). As concentrações médias de ETRs em solos cultivados com soja foram baixas e seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,50) > La (1,78) > Pr (1,24) > Nd (0,75) > Sm (0,32) > Dy (0,25) > Er (0,10) = Yb (0,10) > Eu (0,04). O fator de enriquecimento das amostras de solos cultivados apresentou valores inferiores a um, dessa forma, não houve enriquecimento de ETRs em solos agrícolas da bacia. As concentrações de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto são inferiores às encontradas em solos do Brasil. Esses baixos teores estão relacionados à origem da bacia, que é sedimentar, com predomínio de solos originados de arenitos. De acordo com o Percentil 90 (P90), os valores de referência de qualidade (VRQs) para ETRs em solos da bacia apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,20) > La (1,76) > Nd (1,35) > Pr (0,74) > Sm (0,38) > Dy (0,15) > Yb (0,14) > Er (0,12) > Eu (0,06). Os baixos valores de VRQs corroboram a importância do cálculo de VRQs em escala de bacia hidrográfica. Com base na distribuição espacial dos ETRs, os solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto apresentam, predominantemente, áreas com baixa e muito baixa probabilidade de exceder os VRQs. Dessa forma, as concentrações de ETRs

encontradas na bacia são importantes para o monitoramento de futuros impactos decorrentes das atividades agrícolas na região.

Palavras-chave: Área de captação, lantanídeos, poluição não pontual, geoestatística

¹Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

ABSTRACT

PEREIRA, BÁRBARA DE ALBUQUERQUE. **Rare earth elements in soils of a sedimentary basin from Brazilian Cerrado: natural contents, reference values, spatial distribution and comparison with agricultural areas**, 2018. Chap. 2, p. 23-51. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹.

Rare earth elements (REEs) comprise a group of 15 lanthanide series elements and have been recognized as emerging pollutants. The intensive use of phosphate fertilizers can promote the accumulation of these elements in the soil. The Uruçuí-Preto watershed is a unit of conservation of great representativeness for the southwest region of Piauí, where 5% of the state comprises and stands out with agricultural production, especially soybean. The objective of this work was to determine the natural levels of REEs in soils of the Uruçuí-Preto watershed, in order to establish quality reference values (QRVs), as well as evaluating if the agricultural cultivation is contaminating soils with REEs. Was also investigated the influence of soil properties on the spatial distribution of REEs. The Uruçuí-Preto watershed is located in the southwestern region of Piauí. Fifty-six composite soil samples were collected, 30 samples under minimal anthropic influence and 26 samples under agricultural cultivation. Sample digestion was carried out according to the methodology proposed by the environmental protection agency of the United States (EPA 3051A). The REEs were quantified by optical emission spectrometry (ICP-OES). In order to improve sensitivity to REEs, we coupled a cyclonic spray chamber/nebulizer to the ICP-OES. The average REE concentrations in soils under minimal anthropic influence followed the order (mg kg^{-1}): Ce (5.85) > Nd (2.37) > La (2.13) > Pr (0.85) > Sm (0.54) > Yb (0.22) > Er (0.18) > Eu (0.14) > Dy (0.13). Those for soils cultivated with soybean were low and followed the order (mg kg^{-1}): Ce (5.50) > La (1.78) > Pr (1.24) > Nd (0.75) > Sm (0.32) > Dy (0.25) > Er (0.10) = Yb (0.10) > Eu (0.04). The enrichment factor (FE) lower than a unity shows that there was no enrichment of REEs due to agricultural cultivation in this watershed. REEs concentration in soils of the Uruçuí-Preto watershed are lower than those observed in Brazilian soils. It might be related to the predominance of soils derived from sedimentary rocks. According to the Percentil 90 (P90), the quality reference values (QRVs) showed the following order (mg kg^{-1}): Ce (5.20) > La (1.76) > Nd (1.35) > Pr (0.74) > Sm (0.38) > Dy (0.15) > Yb (0.14) > Er (0.12) > Eu (0.06). The low QRVs corroborate the importance of calculating QRVs under watershed scale. Based on spatial distribution, the Uruçuí-Preto watershed presents, predominantly, areas with low and very low probability of the REE concentration exceed QRVs. These results will serve as a basis for the development of regulations to assess the input of REEs in soils of this sedimentary in order to predict and avoid future environmental impacts in this important region of Brazil.

Keywords: Catchment area, lanthanides, non-source pollution, geostatistics.

¹ Advisor: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

1. INTRODUÇÃO

O avanço acelerado do cultivo de grãos em áreas de fronteira agrícola no Cerrado brasileiro tem provocado o uso intensivo de corretivos e fertilizantes em larga escala, especialmente dos fosfatados. Esses insumos podem aumentar a concentração de ETRs em solos, causando riscos à qualidade do ecossistema (Hedrick, 1995; Kobayashi et al., 2007) e à saúde humana (Zhang et al., 2000; Zhuang et al., 2017). Essa preocupação aponta para a necessidade de desenvolvimento de leis específicas, que forneçam ferramentas para o monitoramento da qualidade do solo.

Nesse contexto, a determinação dos teores naturais de ETRs em solos torna-se essencial, pois é o primeiro passo para estabelecer seus valores de referência de qualidade (VRQs). Essa etapa é fundamental para prevenir, identificar e monitorar solos potencialmente contaminados por ETRs (Ramos et al., 2016). Estudos sobre ETRs em solos brasileiros são escassos (Pérez et al., 1997; Paye et al., 2016; Silva, et al., 2016; Silva et al., 2018), refletindo a necessidade de desenvolver pesquisas em solos nas diversas regiões do país.

Apesar da ameaça potencial à qualidade do ecossistema e à saúde humana, ainda não foram estabelecidos VRQs de ETRs em solos brasileiros, ao contrário do observado para os metais pesados (Fadigas et al., 2006; Paye, et al., 2010; Biondi et al., 2011; Preston et al., 2014; Almeida Júnior et al., 2016; Costa et al., 2017). Isso demonstra a urgência em estabelecer esses valores em solos do Brasil (Pérez et al., 1997, Paye et al., 2016; Silva, et al., 2016), principalmente, quando comparado com a abrangência de pesquisas sobre ETRs em outros países (Ramos, et al., 2016). Além disso, é importante ressaltar que, até o presente momento, as leis brasileiras vigentes não exigem o estabelecimento de VRQs para ETRs em solos e limitam-se a determinação de valores orientadores de qualidade para metais pesados (CONAMA, 2009).

Além da utilização no cálculo dos VRQs, o teor natural de ETRs em solos é útil para calcular diversos índices geoquímicos, a exemplo do fator de enriquecimento (FE). O FE é amplamente utilizado para estimar o impacto antropogênico no solo. Leonardo et al. (2014) calcularam o FE para estimar a contaminação do solo por ETRs no entorno de indústrias de fertilizantes em Cubatão, São Paulo e encontraram valores mais elevados de FE em amostras de solo próximas às pilhas de fosfogesso. A determinação dos teores naturais de ETRs também é importante para estudar a

distribuição espacial de ETRs no solo. Isso permite visualizar as concentrações desses elementos em locais não amostrados e é importante para a identificação de áreas com teores elevados de ETRs, bem como facilitar a discriminação de suas fontes (Wang & Liang, 2016).

A bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto é uma unidade de conservação de grande representatividade para o Cerrado brasileiro. É uma região que vem se destacando pela expansão agrícola, onde vem sofrendo uma acelerada remoção de cobertura vegetal nativa para a produção de monoculturas (COMDEPI, 2002; França et al., 2016) com destaque maior para a produção da cultura da soja. Nesse contexto, os objetivos desse trabalho foram: i) determinar os teores naturais de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto; ii) estabelecer os VRQs para ETRs em solos; iii) avaliar a influência do cultivo agrícola na adição de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto; iv) avaliar a variabilidade espacial dos ETRs, e a influência das propriedades do solo na distribuição espacial desses elementos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo e coleta das amostras

A bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto, 15.777 km² de área de drenagem (07°18'16'' a 09°33'06'' de latitude sul e 44°15'30'' a 45°31'11'' de longitude oeste), abrange 25 municípios, aproximadamente 5% do estado. Essa bacia é drenada pelo rio Uruçuí-Preto e pelos afluentes Ribeirão dos Paulos, Castros, Colheres e o Morro da água, além dos riachos da Estiva e Corrente, ambos perenes. O rio principal possui uma extensão de 532 km². A temperatura média anual na bacia é de 26,1 °C e existem dois tipos climáticos ao longo da bacia segundo a classificação climática de Köppen: Aw, tropical quente e úmido, com chuvas no verão e seca no inverno e BSh, semiárido quente, com chuvas de verão e inverno seco (Medeiros et al., 2013; Alvares et al., 2013).

A bacia do Rio Uruçuí-Preto é constituída de sedimentos da bacia sedimentar do Parnaíba, formando uma sequência de sedimentos areno-argilosos, compondo as diversas formações sedimentares ao longo da bacia (COMDEPI, 2002; Medeiros, 2013). As rochas predominantes da bacia são arenitos, argilitos, folhelhos e siltitos (Figura 1), originados da formação Piauí formados no Carbonífero Superior que contém em sua parte superior uma sequência continental de folhelhos e argilitos, de cor avermelhada, e

sua seção inferior, predominam bancos espessos de arenitos e a formação Pedra de Fogo originada no início do Permiano, apresentando arenitos inferiores eólicos e arenitos superiores litorâneos, ocorrendo, ainda, folhelhos e arenitos depositados em planície de maré (CPRM, 2010).

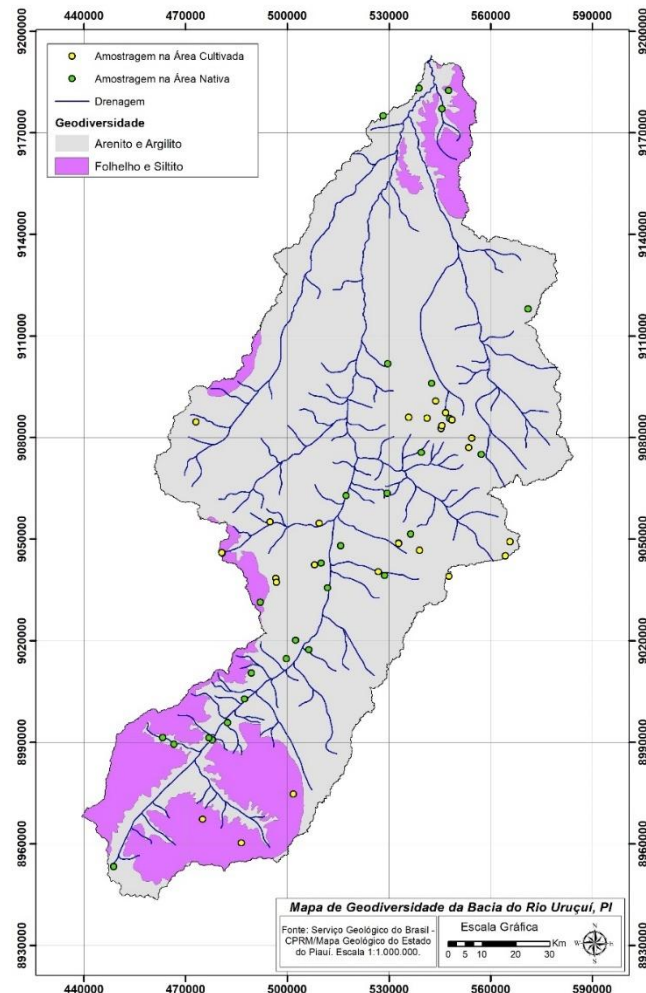


Figura 1. Localização dos pontos de coleta de solo no mapa geológico da bacia hidrográfica do rio Uruçuí-Preto, sudoeste do Piauí.

Os solos mais comuns da área de captação são os Latossolos Amarelos distróficos, Neossolos Litólicos e Argissolos Vermelho-Amarelos distróficos (CPRM, 2010; França, et al., 2016). Nas áreas planas vem se intensificando o aumento da produção de monoculturas, principalmente soja. A vegetação da bacia possui formações vegetais do tipo ecótono (Cerrado-Caatinga). As formações florestais arbustivas e arbóreas são caracterizadas por troncos tortuosos, casca espessa, folhas coriáceas, dossel quase sempre assimétrico e estratos gramíneos (COMDEPI, 2002; França et al., 2016).

Os solos da área agrícola da bacia do Rio Uruçuí-Preto são utilizados para cultivos desde 1980. No entanto, o desenvolvimento da agricultura em larga escala foi a partir dos anos 90. Entre 20-50% das áreas nativas da bacia foram convertidas em áreas de pastagem com capim nativo, plantação de arroz, milho, milheto e soja. A maioria dos produtores da região plantam arroz nos primeiros anos de cultivo e, posteriormente, implantam culturas de milho, milheto e soja. O manejo da adubação nos solos agrícolas da bacia é feito, comumente, da seguinte forma: nos primeiros anos são aplicados de 3 a 12 Mg ha⁻¹ de calcário e 7 Mg ha⁻¹ de adubação fosfatada; e nos anos seguintes vem sendo aplicados: de 0,1 a 0,2 Mg ha⁻¹ de fósforo; 0,1 a 0,45 Mg ha⁻¹ de KCl; 0,25 a 0,36 Mg ha⁻¹ de NPK; 0,1 a 0,35 Mg ha⁻¹ de super simples; 0,25 a 0,35 Mg ha⁻¹ de ureia; e 2 toneladas de gesso.

Foram coletadas 56 amostras compostas na profundidade de 0-20 cm. Cada amostra composta foi formada por cinco amostras simples. Os locais da coleta foram caracterizados como: nenhuma ou mínima influência antrópica (i.e. 30 amostras compostas) e sob influência do cultivo agrícola (i.e. 26 amostras compostas). Os pontos escolhidos representam a diversidade pedológica e geológica da bacia, além de áreas representativa do cultivo agrícola. As amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira de material inoxidável de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT n° 50), a fim de obter-se terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, uma porção das amostras foi pulverizada em almofariz de ágata, homogeneizada e passada em peneira de aço inoxidável de 0,15 mm de abertura de malha (ABNT n° 50) (CONAMA, 2009).

2.2.Caracterização física e química do solo

A análise granulométrica foi realizada segundo Gee & Or (2002). Foi utilizado o método da pipeta onde, baseia-se na diferença da velocidade de sedimentação entre partículas de diferentes dimensões. Como dispersante químico foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) a 1 mol L⁻¹. As análises químicas foram realizadas de acordo com as metodologias de Donagema et al. (2011). A análise de pH do solo foi feita em água na relação 1:2,5 (solo: solução) e a determinação do carbono orgânico (CO) pelo método de Walkey-Black adaptado por Silva et al., (1999), onde o princípio do método baseia-se na oxidação do carbono orgânico do solo pelo dicromato de potássio em meio sulfúrico. O excesso de dicromato de potássio após a oxidação é titulado com sulfato ferroso.

2.3. Determinação dos ETRs em solos e controle de qualidade das amostras

Os ETRs foram extraídos por meio de digestão ácida de acordo com a metodologia EPA 3051A, preconizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). Essa metodologia determina os teores ambientalmente disponíveis dos elementos e tem sido preferida tendo em vista que a fração extraída reflete com maior aproximação a biodisponibilidade desses elementos presentes no solo. Além disso, o CONAMA, por meio da Resolução 420/2009 estabeleceu esse método e suas atualizações como um dos métodos padrões para avaliar áreas contaminadas e estabelecer os VRQs para solos brasileiros.

As amostras pulverizadas (1 grama) foram colocadas em tubo de teflon, onde foi adicionado 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl (ácidos de alta pureza - Merck PA). Em seguida, foram digeridas em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress). Os extratos foram filtrados através de papel filtro lento e transferidos para balões certificados de 25 mL (NBR ISO/IEC), sendo completados com água ultrapura (Millipore Direct-Q System). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

O controle de qualidade das análises foi realizado com amostra certificada de solo: SRM 2709 San Joaquin Soil (Baseline trace element concentrations), certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). As curvas de calibração foram elaboradas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck). As concentrações dos ETRs foram determinadas por meio da espectrometria de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos ETRs, uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES.

2.4. Normalização e fracionamento dos ETRs

Os teores de ETRs em solos foram normalizados com os valores da crosta continental superficial - CCS (mg kg⁻¹) (Taylor & McLennan, 1985): La (30); Ce (64); Pr (7,1); Nd (26); Sm (4,5); Eu (0,88); Gd (3,8); Tb (0,64); Dy (3,5); Ho (0,8); Er (2,3); Tm (0,33); Yb (2,2); Lu (0,32). Após a normalização dos ETRs com os valores da crosta continental superficial, foram calculados o fracionamento entre ETRLs e ETRPs, através das razões $(La/Yb)_N$ e $\sum ETRLs / \sum ETRPs$.

2.5. Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento (FE) foi utilizado para avaliar a possível influência antrópica nos teores de ETRs em solos agrícolas. Para o cálculo do FE foi utilizado os teores naturais da bacia, como amostra de referência. Elementos de caráter conservativo têm sido usados para a padronização geoquímica (Li, Al, Mn, Sc, Ti, etc) (Hernandez, et al., 2003; Conrad & Chisholm-Brause, 2004; Thuong et al., 2013; Dung et al., 2013). O elemento de caráter conservativo usado para padronização geoquímica escolhido foi o ferro, comumente utilizado em outros trabalhos para o cálculo do FE (Dragovic et al., 2008; Shah et al., 2012). A concentração de um determinado elemento químico é considerada de origem natural quando o FE é menor ou próximo de um. Valores superiores a um indicam uma possível contaminação e devem ser investigados. O FE dos ETRs foi calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$FE = \frac{\left(\frac{ETR}{Fe}\right) amostra}{\left(\frac{ETR}{Fe}\right) amostra de refer\^encia}$$

2.6. Análise de dados

2.6.1. Análise descritiva e multivariada

Os resultados foram avaliados através da estatística descritiva, correlação de Pearson e análise fatorial (AF). Os VRQs para ETRs foram calculados a partir do percentil 90 após retirada dos valores anômalos (CONAMA, 2009). A análise fatorial foi utilizada para avaliar a influência das características físicas e químicas na distribuição de ETRs em solos com mínima influência antrópica e em solos cultivados da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto. Para extrair os fatores mais relevantes e excluir variáveis com pouca ou nenhuma influência nas concentrações de ETRs nos solos, a rotação varimax foi utilizada (Kaiser, 1958). As variáveis foram padronizadas e apenas autovalores maiores do que um foram selecionados.

2.6.2. Análise espacial e interpolação

A análise de distribuição espacial dos ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Er e Yb) e das propriedades dos solos (pH, carbono orgânico, argila e areia) da bacia hidrográfica Uruçui-Preto foi realizada por meio da modelagem geoestatística: (1)

determinação dos padrões espaciais com auxílio do semivariograma, e seus parâmetros, bem como a krigagem ordinária para interpolação dos dados; (2) a krigagem indicatriz foi utilizada para modelar a probabilidade de solos de áreas não amostradas excederem os VRQs dos ETRs da bacia.

A geoestatística utiliza o semivariograma experimental para caracterizar a correlação entre as variáveis e o espaço/tempo, fundamentado na teoria das variáveis regionalizadas e hipóteses intrínsecas (Oliver & Webster, 2014; Liu et al., 2017), sendo expresso da seguinte forma:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

em que $\gamma(h)$ é o valor de semivariância, h é o intervalo espacial entre os pontos de amostragem, $N(h)$ é o número de pares de locais amostrais, e $Z(x_i)$ é a média da variável.

Antes dos procedimentos geoestatísticos, baseando-se na rejeição da hipótese nula para distribuição normal de todas as variáveis, os dados foram transformados em log-normal, com o intuito de minimizar os erros de distribuição e atender os requisitos da krigagem ordinária. Os recursos da extensão GeostatisticalAnalyst do ArcMap 10.5 (ESRI) foram utilizados para produzir os semivariogramas e seus parâmetros, bem como os mapas de distribuição espacial.

A variabilidade espacial foi determinada a partir de semivariogramas isotrópicos e anisotrópicos. Os cálculos anisotrópicos foram realizados em quatro direções (0, 45, 90 e 135°). Os modelos esféricos ou exponenciais foram ajustados aos semivariogramas experimentais. O modelo teórico gaussiano não foi considerado porque o mesmo está no limiar da aceitabilidade para processos aleatórios (Oliver & Webster, 2014). O modelo esférico e o exponencial podem ser expressos da seguinte forma, respectivamente:

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C_1 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{r} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{r} \right)^3 \right] \text{ para } 0 < h \leq r, \\ &= C_0 + C_1 \text{ para } h > r \end{aligned}$$

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - e^{-\left(\frac{h}{r}\right)} \right]$$

A seleção dos modelos teóricos dos semivariogramas experimentais foi feita baseada nos parâmetros da validação cruzada, isto é, nos menores valores dos erros. Na validação cruzada os valores medidos e estimados são comparados, indicados por diferentes parâmetros (Martín et al., 2016): erro quadrático médio da raiz (EQMR), erro padrão médio (EPM), erro padronizado médio (EPm), erro padronizado quadrático médio da raiz (ERQMR). Os modelos com maior eficiência apresentam os menores valores de EQMR, cujo indica quão próximos os valores observados e preditos estão. O EPm deve apresentar valores próximos a zero. Os indicadores de ERQMR determinam superestimação ou submestição das previsões (Johnston et al., 2001).

$$EQMR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [z^*(x) - z(x)]^2}{n}}$$

$$EPM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma^*(x)}{n}}$$

$$EPm = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{z^*(x) - z(x)}{\sigma^*(x)}}{n}$$

$$ERQMR = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{z^*(x) - z(x)}{\sigma^*(x)} \right]^2}{n}}$$

em que $z(x)$ é o valor medido, $z^*(x)$ é o valor predito e $\sigma^*(x)$ é a variância no valor predito.

A partir da classificação de Cambardella et al. (1994), o grau de dependência espacial (GDE) foi calculado pela razão entre o efeito pepita (C_0) e o patamar ($C_0 + C_1$): $((C_0/(C_0+C_1)) \times 100)$, onde, o efeito pepita representando $<25\%$ do patamar indica forte dependência espacial, entre 25 e 75% dependência espacial moderada, e $>75\%$ indica dependência espacial fraca. As variáveis que apresentaram grau de dependência espacial maior que 75% foram desconsideradas.

A krigagem indicatriz não utiliza suposições de distribuição normal, entretanto, considera as transformações de indicadores dos dados em funções de distribuição cumulativa, usando valores limiares (Richer-de-Forges et al., 2017; Chakraborty et al., 2017). As probabilidades estimadas pelos mapas da krigagem indicatriz foram

classificadas como: muito baixa (0-20%), baixa (20-40%), média (40-60%), alta (60-80%) e muito alta (80-100%).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teor natural de ETRs em solos da bacia sedimentar no Cerrado brasileiro

As concentrações médias dos ETRs em solos das áreas com mínima influência antrópica da bacia do Rio Uruçuí-Preto seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,85) > Nd (2,37) > La (2,13) > Pr (0,85) > Sm (0,54) > Yb (0,22) > Er (0,18) > Eu (0,14) > Dy (0,13). Os teores naturais de ETRs nos solos da bacia são baixos quando comparados aos teores encontrados em solos do estado de Pernambuco (Silva et al., 2016), Rio Grande do Norte (Silva et al., 2018) e de outras regiões do Brasil (Paye et al., 2016). Os teores de ETRs em solos da bacia também são inferiores aos solos de países com bacias sedimentares, como a Dinamarca e Alemanha, bem como aos teores médios de ETRs na Crosta Terrestre (Markert & Zhang, 1991; Tyler & Olsson, 2002; Salminen et al., 2005) (Tabela 2).

A grande diferenciação de concentrações médias naturais de ETRs em várias regiões do mundo está relacionada ao material de origem e processos pedogenéticos. Silva et al. (2016) estudaram concentrações de ETRs em solos representativos do estado de Pernambuco e constataram que a concentração de ETRs foi governada, sobretudo, pelo material de origem. Os autores observaram que solos derivados de sedimentos arenosos apresentaram menores concentrações de ETRs.

Tabela 2. Concentrações médias naturais (mg kg^{-1}) de ETRs em solos da bacia do Rio Uruçuí-Preto em comparação com os dados regionais e nacionais, Europa e da crosta terrestre

Elemento	Uruçuí-Preto	PE ⁽¹⁾	RN ⁽²⁾	Dinamarca ⁽³⁾	Alemanha ⁽⁴⁾	Brasil ⁽⁵⁾	Crosta Terrestre ⁽⁶⁾
La	2,13	20,79	18,90	6,60	3,10	22,99	35,00
Ce	5,85	43,48	40,40	13,0	6,04	69,74	66,00
Pr	0,85	9,61	7,30	1,50	0,68	6,44	9,10
Nd	2,37	17,7	15,80	5,50	2,58	22,99	40,00
Sm	0,54	3,37	3,00	1,00	0,47	4,47	7,00
Eu	0,14	0,60	0,50	0,20	0,24	0,63	2,10

Dy	0,13	0,93	1,00	1,10	0,45	2,75	4,50
Er	0,18	0,59	0,70	0,70	0,30	1,51	3,50
Yb	0,22	0,67	0,60	0,90	0,30	1,49	3,10
Σ ETR	12,32	100,78	91,90	32,20	15,09	134,09	180,03

Σ ETR= somatório de ETRs; ⁽¹⁾Silva et al. (2016); ⁽²⁾Silva et al. (2018); ⁽³⁾Salminen et al., (2005); ⁽⁴⁾Markert & Zhang (1991); ⁽⁵⁾Paye et al. (2016); ⁽⁶⁾Tyler & Olsson (2002).

Os baixos teores naturais de ETRs em solos estão relacionados à origem da bacia do Rio Uruçuí-Preto, que é sedimentar, com predomínio de solos originados de arenitos (Figura 1). Sadeghi et al. (2013), estudando os padrões de distribuição dos ETRs em solos da Suécia, observaram baixas concentrações desses elementos em arenitos. De acordo com Hu et al. (2006), os teores naturais de ETRs diminuem de acordo com a seguinte ordem: granito > basalto > arenito. O comportamento de ETRs em materiais sedimentares, principalmente arenosos, constituem características marcantes como a uniformidade dos padrões desses elementos (McLennan, 1989). Além disso, o quartzo pode influenciar nas concentrações de ETRs, pois é resistente ao intemperismo e pode atuar como diluente desses elementos no solo (Hardy & Cornu, 2006; Loell et al., 2011).

A soma do valor médio de ETRs na área preservada ($12,32 \text{ mg kg}^{-1}$) é inferior às concentrações naturais encontradas em solos da Dinamarca (32 mg kg^{-1}) (Salminen et al., 2005), que apresentou uma das menores concentrações do continente europeu (Ramos et al, 2016). No entanto, as concentrações naturais em solos da Alemanha ($15,09 \text{ mg kg}^{-1}$) (Markert & Zhang, 1991) são tão baixas quanto as observadas nas bacia do Rio Uruçuí-Preto. Essas baixas concentrações de ETRs nos solos da Alemanha foram associadas aos horizontes A espessos e arenosos.

A concentração média dos ETRLs e dos ETRPs foi $11,83 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,49 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 3). Os ETRLs correspondem a 96% do total de ETRs em solos da bacia, sendo o Ce o elemento mais abundante com 47,5% do total; já os ETRPs correspondem a cerca de 3,98% do total. Essa diferenciação entre ETRLs e ETRPs está relacionada principalmente às diferenças do material de origem, número atômico, raios iônicos, números de coordenação e eletronegatividade (Laveuf & Cornu, 2009).

Tabela 3. Concentração média (mg kg^{-1}), máximo, mínimo, e desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) somatório dos ETRLs, ETRPs, ETR total, razão entre ETRLs/ETRPs das áreas com mínima influência antrópica.

ETRs	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão	ETRs(N)
La	2,13	0,7	4,98	1,11	0,07
Ce	5,85	2,48	12,93	2,85	0,09
Pr	0,85	0,23	1,8	0,52	0,12
Nd	2,37	0,93	5,68	1,21	0,09
Sm	0,54	0,2	1,53	0,33	0,12
Eu	0,14	0,05	0,45	0,09	0,15
Dy	0,13	0,05	0,3	0,07	0,02
Er	0,18	nd	0,8	0,16	0,08
Yb	0,22	0,05	0,9	0,2	0,1
La _N /Yb _N	1,28	0,21	4,62	1,07	
Σ ETRL	11,83	5,24	24,78	5,84	
Σ ETRP	0,49	0,15	1,7	0,32	
Σ ETR	12,32	5,39	26,48	6,09	
Σ ETRLs/ETRPs	24,36	0,15	53,88	9,77	

Os fracionamentos entre ETRs leves e pesados, evidenciados pelas razões La_N/Yb_N, foram baixos e podem ser explicados pelos baixos teores naturais de ETRs em solos da bacia sedimentar. Além disso, processos pedogenéticos podem fracionar e redistribuir esses elementos no perfil do solo com ação do intemperismo, de acordo com as características físico-químicas e biológicas, resultando em depleção na superfície do solo (Laveuf & Cornu, 2009).

Com base nos teores naturais de ETRs em solos da bacia foram estabelecidos seus respectivos valores de referência de qualidade (VRQs). De acordo com o Percentil 90 (P90), os VRQs para ETRs apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,20) > La (1,76) > Nd (1,35) > Pr (0,74) > Sm (0,38) > Dy (0,15) > Yb (0,14) > Er (0,12) > Eu (0,06). O cálculo de VRQs é fundamental para a identificação e o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas (Ramos et al., 2016). Os baixos valores da bacia do Rio Uruçuí-Preto reforçam a necessidade do cálculo de VRQs para cada região. A utilização de VRQs de outras regiões do Brasil poderia proporcionar sérios prejuízos econômicos em função da recomendação de técnicas de remediação inapropriadas para essa bacia.

3.2. Teores de ETRs em solos agrícolas

Com base nos teores naturais e VRQs foi avaliada a influência do cultivo agrícola na adição de ETRs em solos da bacia. Dessa forma, as concentrações médias da área de cultivo agrícola seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (5,50) > La (1,78) > Pr (1,24) > Nd (0,75) > Sm (0,32) > Dy (0,25) > Er (0,10) = Yb (0,10) > Eu (0,04) (Tabela 4) e apresentaram $\sum\text{ETRLs}$ de $9,62 \text{ mg kg}^{-1}$, que correspondem a cerca de 95,6% do total. Os ETRPs apresentaram um somatório de $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$, 4,4% da concentração de ETRs no solo. Assim como nas amostras sob condição preservada, o Ce foi o elemento mais abundante com 54,6% das concentrações de ETRs. Os baixos fracionamentos entre ETRs leves e pesados, evidenciados pelas razões La_N/Yb_N , também foram observados nas amostras de solos da área agrícola.

Tabela 4. Concentração média (mg kg^{-1}), mínima, máxima e desvio padrão das concentrações de ETRs em solos agrícolas

ETRs	Média	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
La	1,78	1,00	3,43	0,6
Ce	5,50	3,03	10,05	1,58
Pr	1,24	0,08	5,20	1,90
Nd	0,75	0,28	1,60	0,36
Sm	0,32	0,15	1,08	0,19
Eu	0,04	nd	0,05	nd
Dy	0,25	0,15	0,50	0,07
Er	0,10	0,05	0,20	0,05
Yb	0,10	nd	0,40	0,15
La_N/Yb_N	1,20	0,28	5,06	1,80
$\sum\text{ETRL}$	9,62	4,73	17,95	3,32
$\sum\text{ETRP}$	0,44	0,2	1,05	0,22
$\sum\text{ETR}$	10,06	4,98	19,00	3,50
$\sum\text{ETRLs/ETRPs}$	23,85	14,50	39,50	6,59

As concentrações médias dos ETRs em solos agrícolas foram praticamente similares às encontradas em solos de área preservada da bacia. Dessa forma, mesmo com um período de 20 anos de aplicação de fertilizantes fosfatados e outros insumos agrícolas, não houve enriquecimento de ETRs em solos cultivados. Ramos et al. (2016), estudando as concentrações médias de ETRs da adição de fertilizantes fosfatados sobre as concentrações em solos europeus, observaram que embora os fertilizantes fosfatados

sejam considerados a principal fonte não pontual de ETRs para o ambiente, a sua intensa e contínua aplicação não proporcionou o enriquecimento desses elementos em solos europeus. Além disso, Hu et al. (2006) também observaram que solos cultivados com cana-de-açúcar e milho tiveram concentrações tão baixas quanto as observadas em áreas de florestas.

O fator de enriquecimento (FE) médio das áreas sob influência da agricultura (Figura 2) seguiu a ordem decrescente: Dy (1,12) < Pr (0,62) < La (0,36) < Sm (0,26) < Er (0,23) = Tb (0,23) < Yb (0,20) < Nd (0,14) < Ce (0,13) = Eu (0,13). Os resultados indicam que apesar do tempo de cultivo e utilização de corretivos e fertilizantes fosfatados, a influência antrópica sobre os teores de ETRs é baixa ou inexistente. Todas as amostras apresentaram desvio padrão inferiores a 1. Apenas o Dy e o Pr apresentaram amostras com valores de FE levemente superiores a 1 (i.e. menos de 15% da amostras).

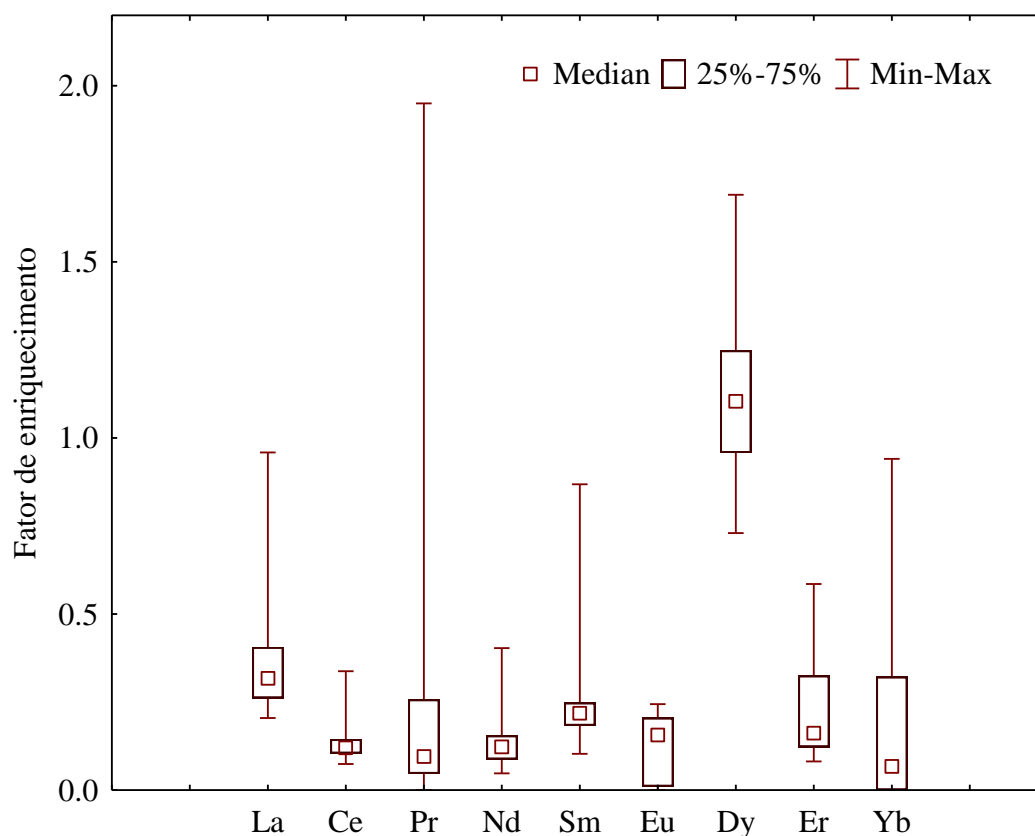


Figura 2. Fator de enriquecimento dos ETRs em solos cultivados.

Observa-se ausência de enriquecimento desses elementos no solo. Dessa forma, os valores encontrados na área agrícola, podem ser utilizados em conjunto com

os resultados de área preservada para visualizar a distribuição espacial desses elementos, além disso, podem ser utilizados para o cálculo de VRQs.

3.3. Análise multivariada dos ETRs e das propriedades físicas e químicas do solo

A análise fatorial permitiu avaliar a influência das propriedades físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs nos solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí- Preto (Tabela 5). Os dois fatores apresentaram autovalores > 1 (F1 = 7,4 e F2 = 1,67) e explicaram aproximadamente 72% da variação dos ETRs em solos. O F1 foi correlativamente relacionado com os ETRs: La (0,63), Ce (0,62), Pr (0,86), Nd (0,61), Sm (0,98), Eu (0,98), Tb (0,94), Dy (0,65), Er (0,97), Yb (0,98) e negativamente correlacionado com a areia (-0,60) e pH (-0,71). O F2 apresentou correlação positiva com a areia (0,68) e correlação negativa com a argila (-0,83).

Tabela 5. Análise fatorial dos elementos terras raras e das propriedades físicas e químicas do solo.

Variáveis	F1	F2
La	0,63	-0,12
Ce	0,62	0,21
Pr	0,86	0,09
Nd	0,61	0,37
Sm	0,98	0,08
Eu	0,98	0,05
Dy	0,65	0,50
Er	0,97	0,01
Yb	0,98	0,04
%Areia	-0,60	0,68
%Argila	0,18	-0,83
pH (H ₂ O)	-0,71	0,03
Autovalores	7,4	1,67
Explicação	58,97	12,88

Dessa forma, observa-se a forte correlação entre os ETRs, comportamento comum desses elementos, uma vez que possuem propriedades físicas e químicas semelhantes. Além disso, é um indicativo de baixa influência antrópica. O CO não apresentou influência nas concentrações de ETRs. Esse comportamento foi observado em solos do Rio Grande do Norte (Silva et al., 2018). Outros autores observaram o CO

como uma variável importante para as concentrações de ETRs (Paye et al., 2016; Silva et al., 2016).

3.4. Análise espacial e interpolação

Os modelos teóricos selecionados, os parâmetros do semivariograma (efeito pepita, contribuição, patamar e alcance), bem como os graus de dependência espacial da concentração de ETRs e das propriedades do solo da bacia hidrográfica do Uruçuí-preto constam na Tabela 6. A relação entre a semivariância e o espaço indicou que não houve diferença no padrão espacial baseada na direção, motivo pelo qual os semivariogramas isotrópicos foram escolhidos, para todas as variáveis. Em geral, o modelo esférico foi o modelo teórico que mais se adaptou às características espaciais das variáveis, sendo o mais representativo das concentrações dos ETRs no solo, com exceção para os elementos La, Ce, Sm e da relação $\sum ETRL/\sum ETRP$, os quais foram ajustados pelo modelo teórico exponencial.

Os ETRs Eu, Dy, Yb, bem como a argila apresentaram fraca ou ausência de dependência espacial, indicando efeito pepita puro. A dependência não espacial sugere que o espaço não caracterizou a variação dos valores e que uma amostragem adicional pode ser requerida para detectar a dependência espacial, entretanto, as características ambientais e a baixa concentração desses elementos no solo da bacia hidrográfica do Uruçuí-Preto podem limitar esse procedimento.

Os ETRs apresentaram grau de dependência espacial entre 5 e 62,2%, ao passo que as variáveis relacionadas às propriedades do solo apresentaram de 21 a 66,7%, sendo classificadas, conforme Cambardella et al. (1994), como forte e moderada dependência espacial, refletindo em baixa heterogeneidade espacial do componente estocástico (Li et al., 2013). Os elementos La, Ce, Er e o CO indicaram maior dependência espacial. Os ETRs que apresentaram moderada dependência espacial são os reflexos da microvariabilidade dos dados (Gao et al., 2016), produto da baixa concentração de elementos terras raras nos solos da bacia, bem como da ínfima heterogeneidade do material geológico, predominantemente arenito.

As distâncias que representam o limiar entre a autocorrelação espacial e a variação aleatória, indicadas pelo semivariograma experimental, variaram entre 7983 e 85912 m. O alcance da concentração dos elementos La, Ce e Sm no solo apontou que grande parte da característica espacial foi influenciada pela aleatoriedade, dado as

mínimas distâncias de autocorrelação espacial (Tesfahunegn et al., 2011; Li et al., 2013). As variáveis que apresentaram intervalos de alcance maiores estabelecem que os valores observados são influenciados por outros valores em distâncias maiores, como verificado em Pr, Er e $\sum ETRL/\sum ETRP$. Além disso, os alcances disponibilizam informações importantes para representatividade amostral mais significativa em áreas que possuem solos que foram formados a partir de rochas sedimentares, ou que apresentam características ambientais semelhantes, na tentativa de evitar a aleatoriedade espacial, recomendando-se que as variáveis analisadas sejam amostradas em distâncias menores que os alcances encontrados neste estudo (Tesfahunegn et al., 2011).

Tabela 6. Parâmetros do semivariograma experimental e os modelos teóricos selecionados referentes à concentração dos elementos terras raras no solo e às propriedades do solo da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto.

	Modelo	C_0	C_1	C_0+C_1	Al (m)	GDE(%)
La	Exponencial	0,01	0,19	0,20	7983	5,0
Ce	Exponencial	0,01	0,14	0,15	7983	6,7
Pr	Esférico	2,89	1,76	4,65	81000	62,2
Nd	Esférico	0,30	0,29	0,59	30846	50,8
Sm	Exponencial	0,11	0,20	0,31	7983	35,5
Er	Esférico	0,17	0,53	0,70	70284	24,3
$\sum ETRL$	Esférico	0,05	0,11	0,16	16722	31,3
$\sum ETRP$	Esférico	0,10	0,08	0,18	18217	55,6
$\sum ETR$	Esférico	0,05	0,11	0,16	17696	30,8
$\sum ETRL/\sum ETRP$	Exponencial	0,04	0,07	0,11	85912	36,4
Areia	Esférico	0,03	0,02	0,05	26042	60,0
pH	Exponencial	0,02	0,01	0,03	12098	66,7
CO	Exponencial	0,58	2,04	2,62	10633	22,1

(C_0) = efeito pepita; (C_1) = contribuição; (C_0+C_1) = Patamar; (AL) = Alcance; (GDE) = grau de dependência espacial.

A validação cruzada foi utilizada com a finalidade de selecionar os modelos teóricos, a partir dos erros entre os valores medidos e os valores estimados. Os erros da

validação cruzada indicam que quanto mais próximo de zero mais precisas são as estimativas, com exceção para o ERQMR, em que os valores próximos a 1 apontam previsões mais precisas. O EQMR (tabela 7) indicou quão próximos os valores preditos estão dos valores mensurados, quanto menores, melhores são as previsões nas áreas não amostradas. Os EPms, em geral, estiveram próximos a zero, indicando boas estimativas. Os valores de ERQMR apontam se as previsões subestimaram (>1) ou superestimaram (<1) os valores mensurados. Portanto, os ERQMR indicaram, em maioria, superestimação das previsões, exceção para as variáveis Er, Σ ETRL, Σ ETRP, Σ ETR e pH, as quais apresentaram valores maiores do que 1.

Tabela 7. Parâmetros da validação cruzada dos modelos teóricos dos semivariogramas experimentais e da krigagem ordinária dos ETRs e das propriedades do solo da bacia do Rio Uruçuí-Preto.

	EQMR	EPM	EPm	ERQMR
La	0,88	0,97	-0,03	0,96
Ce	2,25	2,41	-0,03	0,96
Pr	2,53	2,35	0,07	0,12
Nd	1,06	1,6	-0,02	0,83
Sm	0,26	0,28	-0,02	0,94
Er	0,1	0,1	-0,08	1,35
Σ ETRL	4,72	4,67	0	1,02
Σ ETRP	0,26	0,2	-0,007	1,07
Σ ETR	4,88	4,9	-0,06	1,02
Σ ETRL/ Σ ETRP	7,3	7,47	-0,002	0,98
Areia	13,02	15,36	0	0,83
pH	0,9	1,01	0	1,01
CO	0,31	0,42	0,09	0,39

EQMR = erro quadrático médio da raiz; EPM = erro padrão médio; EPm = erro padronizado médio; ERQMR = erro padronizado quadrático médio da raiz.

Os resultados da interpolação por meio da krigagem ordinária dos ETRs e das propriedades do solo da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto constam nas figuras 3, 4 e 5. Os mapas exprimem algumas tendências geográficas dos ETRs dos solos da bacia: o centro-norte da área de captação apresenta as maiores concentrações de ETRs, tanto

os leves quanto os pesados; a porção sul da bacia apresenta as menores faixas de concentração. Apenas o elemento Pr apresentou as maiores concentrações na parte central do mapa. Apesar da porção sul da bacia indicar as menores concentrações de ETRs, a relação $\sum\text{ETRL}/\sum\text{ETRP}$ mostrou maior diferença, indicando que as concentrações de elementos terras raras pesados foram ínfimas. As baixas concentrações dos elementos terras raras (representadas pelas cores azul e verde nos mapas) podem ser atribuídas ao material geológico da bacia, em que as rochas sedimentares predominam.

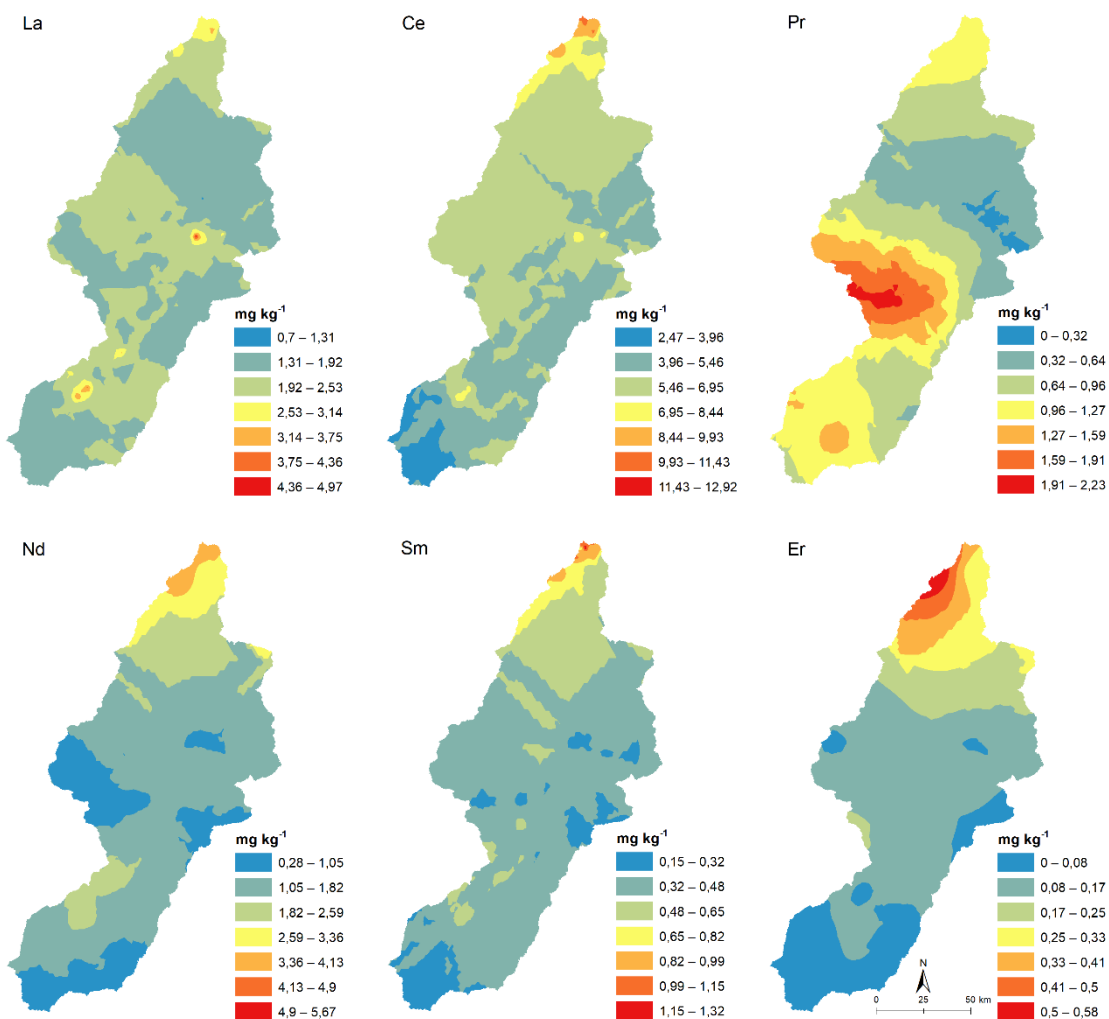


Figura 3. Mapas de predição espacial da concentração dos elementos terras raras La, Ce, Pr, Nd, Sm e Er dos solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto.

Especialmente, as propriedades do solo da bacia não apresentaram influência sobre as concentrações dos ETRs. A distribuição espacial do pH (figura 5) apresentou valores uniformes ao longo da bacia, com valores baixos, caracterizando solos ácidos. No entanto, houve pequeno aumento do pH em pontos da área agrícola, devido ao uso de insumos para a correção da acidez no solo. A distribuição do CO indicou baixos teores, no entanto, em pontos de solos da área nativa na região sul da bacia os teores de CO foram maiores.

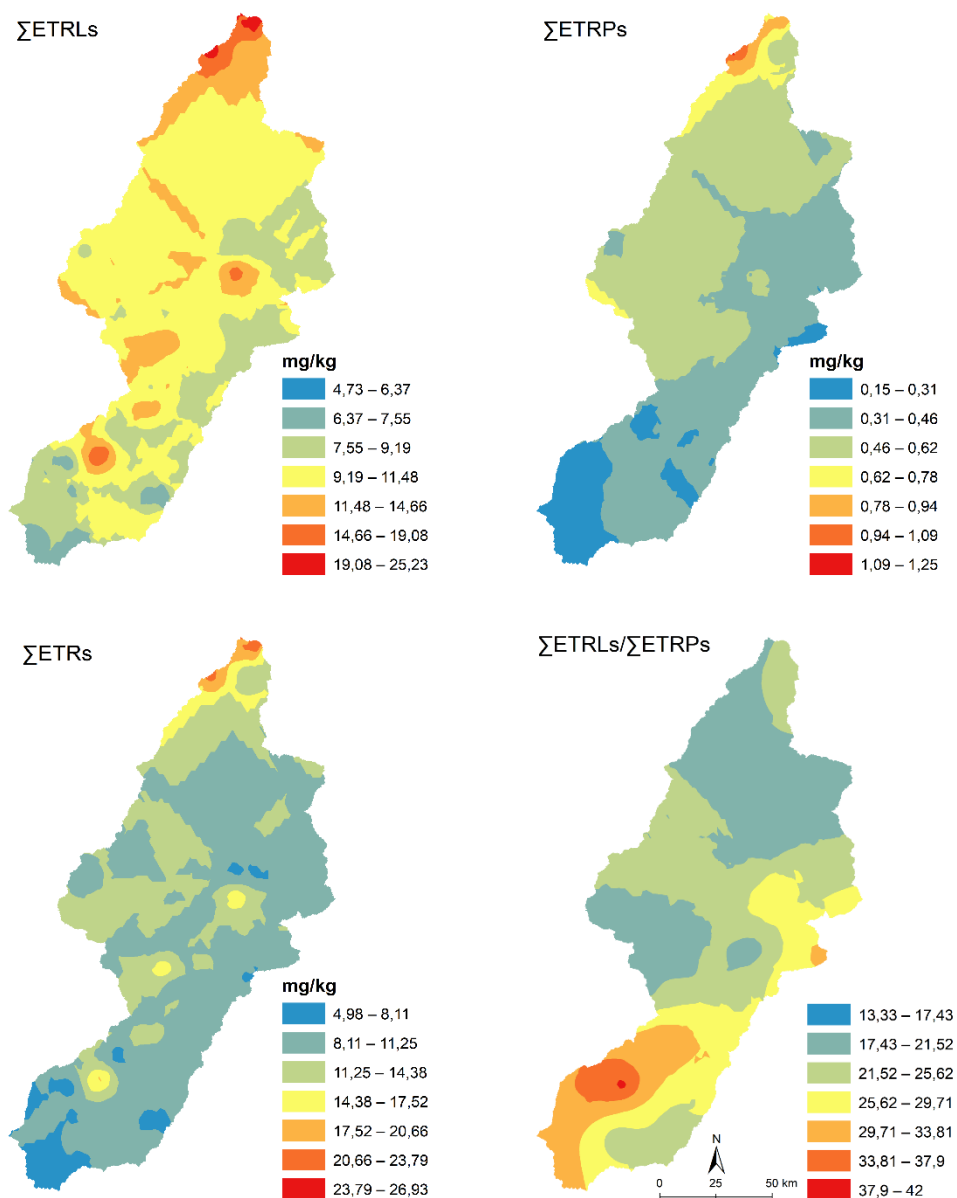


Figura 4. Mapas de interpolação do somatório de ETRLs e ETRPs, do total e da relação ETRLs/ETRLPs nos solos da bacia hidrográfica do rio Uruçuí- Preto.

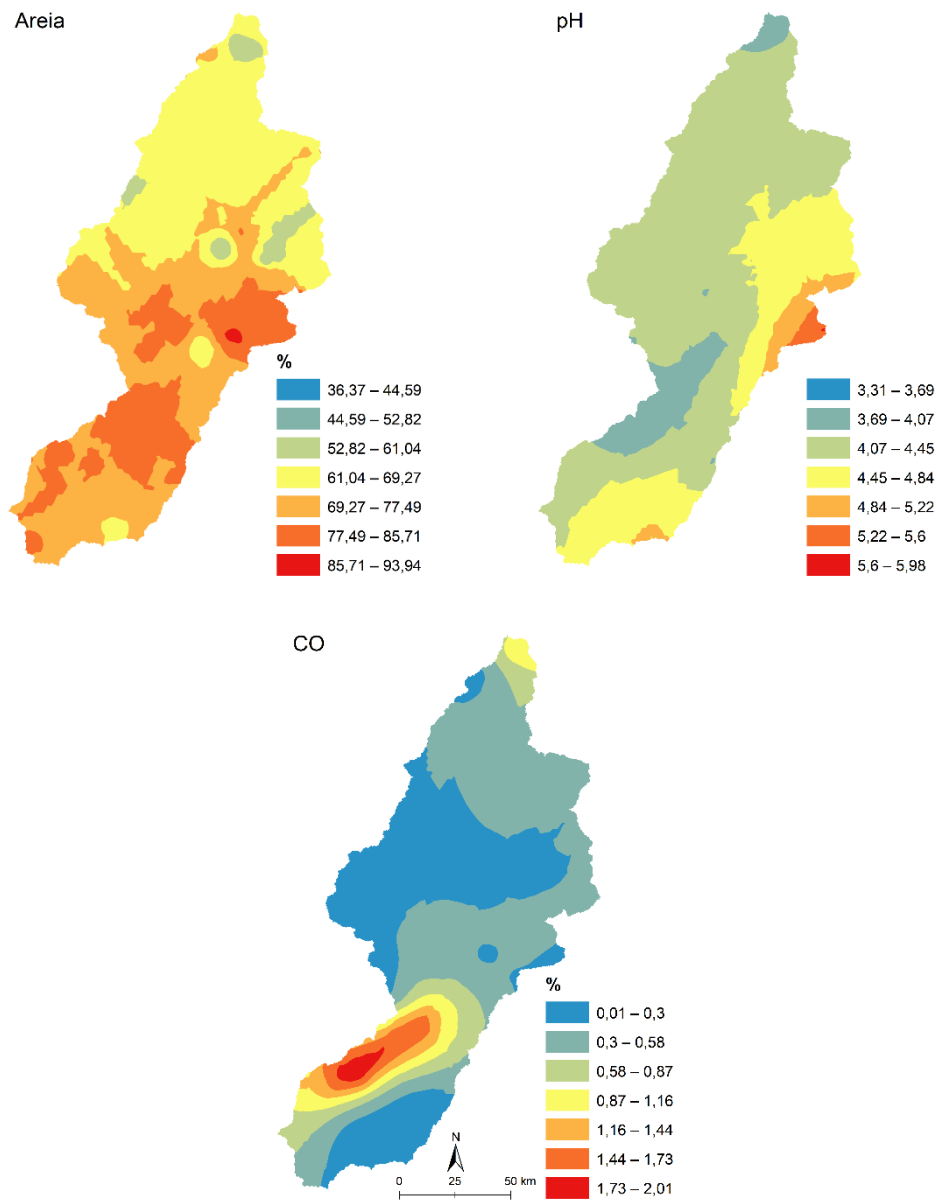


Figura 5. Mapas de interpolação das propriedades dos solos, areia, pH e carbono orgânico (CO) na bacia hidrográfica do Rio Uruçuí- Preto.

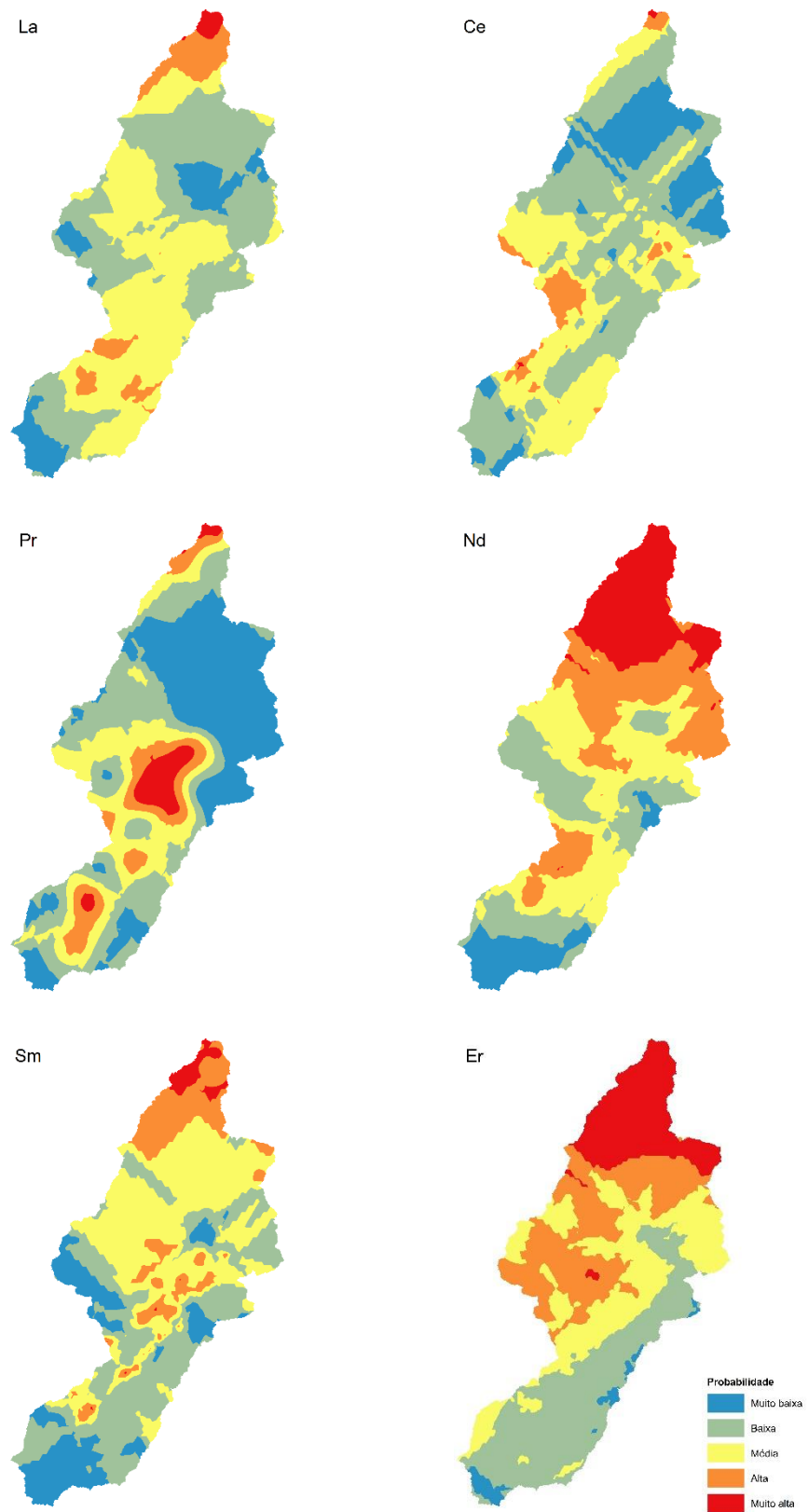


Figura 6. Mapas de predição da probabilidade da concentração de ETRL (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Er) nos solos da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí- Preto.

A bacia do Rio Uruçuí-Preto apresenta, predominantemente, áreas com baixa e muito baixa probabilidade da concentração dos ETRs nos solos superarem os VRQs, principalmente na parte sul da bacia (Figura 6). Contudo, a krigagem indicatriz indicou alta e muito alta probabilidade na porção norte da bacia, sobretudo La, Nd, Sm e Er, com exceção ao elemento Pr, cujo a distribuição da probabilidade apontou alta chance para as áreas mais ao centro da bacia. As elevadas probabilidades serem verificadas na parte norte da bacia podem ser explicadas pela diferença do material de origem do solo com o restante da bacia, nesse caso os tipos de minerais que compõem os folhelhos e os argilitos podem apresentar especificidade.

4. CONCLUSÃO

As concentrações médias de ETRs em solos de mínima influência antrópica e em solos agrícolas da bacia hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto foram baixos, demonstrando uma forte influência do material de origem, caracterizados por solos sedimentares originados principalmente de arenito. O FE apresentou valores abaixo de 1, comprovando ausência de influência antrópica em solos agrícolas, que nesse sentido, podem ser utilizados como valores de referência de qualidade para a bacia do Rio Uruçuí-Preto. As variáveis argila e pH apresentaram uma correlação inversa nas concentrações dos ETRs, enquanto a porcentagem de areia influenciou na concentração dos mesmos. Os elementos La, Ce e Er apresentaram forte dependência espacial enquanto que Eu, Dy e Yb apresentaram fraca ou ausência total de dependência espacial. O modelo esférico foi o que melhor se adaptou às características espaciais dos ETRs. A bacia do Rio Uruçuí-Preto apresenta, predominantemente, áreas com baixa e muito baixa probabilidade da concentração dos ETRs nos solos superarem os VRQs. Os teores de ETRs encontrados na bacia e as características dos solos de origem sedimentar reforçam a importância da necessidade de estabelecimento de valores de referência de qualidade em diversas regiões do Brasil e do mundo, principalmente em escala de bacia hidrográfica, uma vez que são unidades de conservação importantes para a avaliação dos impactos antrópicos capazes de acarretar riscos à qualidade do solo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARES, C. A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; DE MORAES, G.; LEONARDO, J.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 2013.

CAMBARDELLA, C. A.; MOORMAN, T. B.; PARKIN, T. B.; KARLEN, D. L.; NOVAK, J. M.; TURCO, R. F.; KONOPKA, A. E. Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil science society of America journal**, 1994.

CHAKRABORTY, S., MAN, T., PAULETTE, L., DEB, S., LI, B., WEINDORF, D. C., & FRAZIER, M. Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging. **Geoderma**, 2017.

COMDEPI. Companhia de desenvolvimento do Piauí. Estudo de viabilidade para aproveitamento hidroagrícola do vale do rio Uruçuí Preto. Teresina, 2002.

CONRAD, C. F.; CHISHOLM-BRAUSE, C. J. Spatial survey of trace metal contaminants in the sediments of the Elizabeth River, Virginia. **Marine Pollution Bulletin**, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº420/2009**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 06 de abril de 2018.

CPRM, Serviço Geológico do Brasil. **Mapa Geológico do Estado do Piauí Geologia e recursos minerais do Estado do Piauí**, Teresina: Serviço Geológico do Brasil, 2010.

DRAGOVIC´, S.; MIHAILOVIC´, N.; GAJIC, B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. **Chemosphere**, 2008.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B.; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro: **Embrapa Solos**, 2011.

DUNG, T.; CAPPUYNS, V.; SWENNEN, R.; PHUNG, N. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. **Reviews in Environmental Science and BioTechnology**, 2013.

FRANÇA, L. C. J.; LISBOA, G. S.; SILVA, J. B. L.; RODOLFO JÚNIOR, F.; MORAIS JUNIOR, V. T. M.; CERQUEIRA, C. L. Suitability for agricultural and forestry mechanization of the Uruçuí-Preto River Hydrographic Basin, Piauí, Brazil. **Nativa Sinop**, v.4, n.4, p.238-243, 2016.

GAO, Z.; FU, W.; ZHANG, M.; ZHAO, K.; TUNNEY, H.; GUAN, Y. Potentially hazardous metals contamination in soil-rice system and it's spatial variation in Shengzhou City, China. **Journal of Geochemical Exploration**, 2016.

- GEE, G. W.; OR, D. Particle Size Analysis. In: DANE, J. H. & Topp, G. C. Methods of soil analysis. 4. Ed. Physical methods - Madison, WI: **Soil Science Society of America**, 2002.
- HARDY, M.; CORNU, S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. **Geoderma**, 2006.
- HERNANDEZ, L.; PROBST, A.; PROBST, J. L.; ULRICH, E. Heavy metal distribution in some French Forest soils: Evidence for atmospheric contamination. **The Science of the total Environment**, 2003.
- HEDRICK, J. B. **The global rare-earth cycle. Journal of Alloys and Compounds**, 1995.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 2006.
- JOHNSTON, K., VER HOEF, J. M., KRIVORUCHKO, K., & LUCAS, N. **Using ArcGIS geostatistical analyst** (Vol. 380). Redlands: Esri, 2001.
- KAISER, H. F. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, 1958.
- KOBAYASHI, Y.; IKKA, T.; KIMURA, K.; YASUDA, O.; KOYAMA H. Characterization of lanthanum toxicity for root growth of Arabidopsis thaliana from the aspect of natural genetic variation. **Functional Plant Biology**, 2007.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, 2009.
- LEONARDO, L.; DAMATTO, S. R.; GIOS, B. R.; MAZZILLI, B. P. Lichen specie Canoparmelia texana as bioindicator of environmental impact from the phosphate fertilizer industry of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2014.
- LI, X.Y.; LIU, L.J.; WANG, Y.G.; LUO, G.P.; CHEN, X.; YANG, X. L. Heavy metal contamination of urban soil in an old industrial city (Shengyang) in Northeast China. **Geoderma**, 2013.
- LIU, G.; NIU, J.; GUO, W.; ZHAO, L.; ZHANG, C.; WANG, M.; GUO, G. Assessment of terrain factors on the pattern and extent of soil contamination surrounding a chemical industry in Chongqing, Southwest China. **Catena**, 2017.
- LOELL, M.; ALBRECHT, C.; HENNINGSSEN, P. F. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and soil**, 2011.
- LONG, K.R. OSEN, B.S.V.; 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.

MARTÍN, J. R.; ÁLVARO-FUENTES, J.; GONZALO, J.; GIL, C.; RAMOS-MIRAS, J. J.; CORBÍ, J. G.; BOLUDA, R. Assessment of the soil organic carbon stock in Spain. **Geoderma**, 2016.

MARKERT, B.; ZHANG, D.L. Natural background concentration of rare earth elements in a forest ecosystem. **Science of the Total Environment**, 1991.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 1989.

MEDEIROS, R. M.; SILVA, V.P. R.; FILHO, M. F. G. Análise Hidroclimática da Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí Preto – Piauí. **Revista de Engenharia e Tecnologia**, 2013.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Standard Reference Materials -SRM 2709**, 2710 and 2711 Addendum Issue Date: 18 January 2002.

OLIVER, M.A., WEBSTER, R.A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging. *Catena*, 113, 56-69, 2014.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; MASCARENHAS, G.R.L.M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, 2016.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C; VAITSMAN, D.S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Embrapa Solos**, Rio de Janeiro, 1997.

RAMOS, S.J.; DINALI, G.S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G.C.; MOREIRA, C.G. SIQUEIRA, J.O.; GUILHERME, L.R.G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Curr. Pollution Rep**, 2016.

RICHER-DE-FORGES, A. C.; SABY, N. P.; MULDER, V. L.; LAROCHE, B.; ARROUAYS, D. Probability mapping of iron pan presence in sandy podzols in South-West France, using digital soil mapping. **Geoderma Regional**, 2017.

SALMINEN, R.B. BATISTA, M.J.; BIDOVEC, M.; DEMETRIADES, A.; DE VIVO, B.; DE VOS, W.; DURIS, M.; GILUCIS, A.; GREGORAUSKIENE, V.; HALAMIC, J.; HEITZMANN, P.; LIMA, A.; JORDAN, G.; KLAVER, G.; KLEIN, P.; LIS, J.; LOCUTURA, J.; MARSINA, K.; MAZREKU, A.; O'CONNOR, P.J.; OLSSON, S.A.; OTTESEN, R.T.; PETERSELL, V.; PLANT, J.A.; REEDER, S.; SALPETEUR, I.; SANDSTRÖM, H.; SIEWERS, U.; STEENFELT, A.; TARVAINEN, T.(eds). **FOREGS Geochemical Atlas of Europe, part 1: background information, methodology and maps**. Geol. Surv. Finland, Espoo. 2005.

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**, 2013.

SHAH, H.M.; IQBAL, W.; SHAHEEN, N.; KHAN, N.; CHOUDHARY, M.A.; AKHTER, G. Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. **Environmental Monitoring and Assessment**, 2012.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. DE S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, 1999.

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 Elements in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 2016.

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**. 2018.

SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O. A.; Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Química Nova**, Vol. 37, No. 4, 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.

TESFAHUNEGN, G. B.; TAMENE, L.; VLEK, P. L. Catchment-scale spatial variability of soil properties and implications on site-specific soil management in northern Ethiopia. **Soil and Tillage Research**, 2011.

TYLER G. Rare earth elements in soil and plant systems – A review. **Plant and Soil**, 2004.

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 2002.

THUONG, N. T.; YONEDA, M.; IKEGAMI, M.; TAKAKURA, M. Source discrimination of heavy metals in sediment and water of To Lich River in Hanoi City using multivariate statistical approaches. **Environ Monit Assess**, 2013.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils, 1998.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. V. H.; SCHAEFER, G. R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, 2016.

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**, 2017.

ZHANG, H.; FENG, J.; ZHU, W.; LIU, C.; XU, S.; SHAO, P.; WU, D.; YANG, W.; GU, Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. **Biological Trace Element Research**, 2000.

ZHUANG, M.; ZHAO, J.; LI S.; LIU, D.; WANG, K.; XIAO, P.; YU, L.; JIANG, Y.; SONG, J.; ZHOU, J.; WANG, L.; CHU, Z. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. **Chemosphere**, 2017.

ANEXOS

Histórico de uso e manejo dos solos agrícolas na Bacia Hidrográfica do Rio Uruçuí-Preto, Piauí.

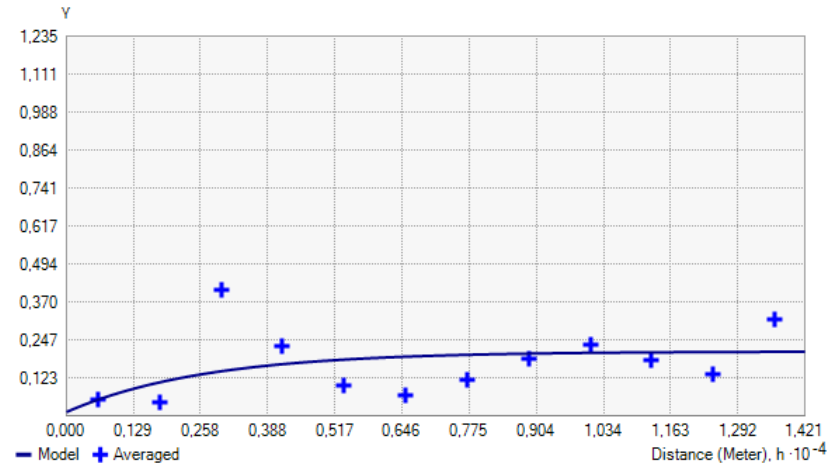
Pontos	Histórico de uso e manejo
1 a 8	Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte
9	Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg/ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, 3 Mg ha ⁻¹ gesso agrícola. Abertura com plantação de arroz por dois anos e depois soja. A partir de 2008 com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,1 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg ha ⁻¹ ; 0,31 Mg ha ⁻¹ de NPK.
10	Área desmatada a dezessete anos, adubação com calcário 10 Mg ha ⁻¹ , primeiro ano com plantação de arroz, a partir do quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano NPK, 0,45 Mg ha ⁻¹ KCl.
11	Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, 3 Mg ha ⁻¹ gesso agrícola. Abertura com plantação de arroz por dois anos e depois soja. A partir de 2008 com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,11 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg ha ⁻¹ Supersimples; 0,31 Mg ha ⁻¹ de NPK.
12	Abertura ano 2000 – incorporação de 3 Mg ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz com 0,3 Mg ha ⁻¹ de NPK; 0,13 Mg ha ⁻¹ NPK. Segundo e terceiro ano implantação de soja 3 Mg ha ⁻¹ de calcário; 0,4 Mg ha ⁻¹ NPK; 0,15 Mg ha ⁻¹ de KCl. A partir do quarto ano rotação de cultura milho e soja com aplicação por ano de 0,1 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg ha ⁻¹ Supersimples; 0,3 Mg ha ⁻¹ de NPK.
13	Área aberta a dezoito anos – corrigida com 4 Mg ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz. A partir do segundo ano foi implantado a cultura da soja com adubação de 0,25 Mg/ha-1 de NPK; 0,1 Mg ha ⁻¹ de KCl. A partir do quarto ano foi implantado rotação de cultura soja e milho com aplicação por ano de 0,2 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg ha ⁻¹ Supersimples ou Supertriplo; 0,25 Mg ha ⁻¹ de NPK.

14	Abertura ano 2001 – incorporação de 5 Mg ha ⁻¹ de calcário. Primeiro ano plantio de arroz com 0,3 Mg/ha-1 de NPK; 0,15 Mg ha ⁻¹ NPK. Terceiro ano implantação de soja com adubação 0,4 Mg ha ⁻¹ NPK; 0,13 Mg ha ⁻¹ de KCl. A partir do quarto rotação de cultura milho e soja com aplicação por ano de 0,15 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg ha ⁻¹ Supersimples; 0,3 Mg ha ⁻¹ de NPK.
15	Abertura da área a dezesseis anos – aplicado 12 Mg ha ⁻¹ de calcário. Primeiro plantio de arroz. A partir do terceiro ano cultivo de soja, com adubação 0,35 Mg ha ⁻¹ de NPK; 0,2 Mg ha ⁻¹ KCl; 0,2 Mg ha ⁻¹ Supersimples.
16	Abertura a dezoito anos – primeiro ano, 4 Mg ha ⁻¹ de calcário, plantio de arroz. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja, milho e milheto com adubação NPK 0,36 Mg ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg ha ⁻¹ ; ureia 0,35 Mg ha ⁻¹ ; 1 Mg ha ⁻¹ de calcário.
17	Abertura a dezenove anos – primeiro ano, 6 Mg ha ⁻¹ de calcário, plantio de arroz. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja e milho com adubação NPK 0,36 Mg ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg ha ⁻¹ ; ureia 0,35 Mg ha ⁻¹ .
18	Área desmatada a dezoito anos adubação com calcário 5 Mg ha ⁻¹ , primeiro e segundo ano com plantação de arroz, quarto ano cultivo de soja, a partir do quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano 0,3 Mg ha ⁻¹ de NPK, 0,45 Mg ha ⁻¹ KCl.
19	Área desmatada a dezoito anos com 7 Mg ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada, gesso agrícola 2 Mg ha ⁻¹ . Abertura dois anos com plantação de arroz. A partir de terceiro com implantação de rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,11 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,35 Mg ha ⁻¹ Supersimples; 0,31 Mg ha ⁻¹ de NPK.
20	Abertura da área a quinze anos com 7 Mg ha ⁻¹ de calcário, adubação fosfatada. Dois anos plantação de arroz. A partir de terceiro ano com rotação de culturas com milho e soja. Com aplicação por ano de 0,1 Mg ha ⁻¹ de fósforo e KCl; 0,3 Mg ha ⁻¹ Supersimples; 0,35 Mg ha ⁻¹ de NPK.
21	Abertura a oito anos – primeiro ano plantio de arroz com 6 Mg ha ⁻¹ de calcário. Cinco anos com a cultura soja e dois anos com cultivo de milho, com adubação ureia 0,25 Mg ha ⁻¹ ; 2 Mg

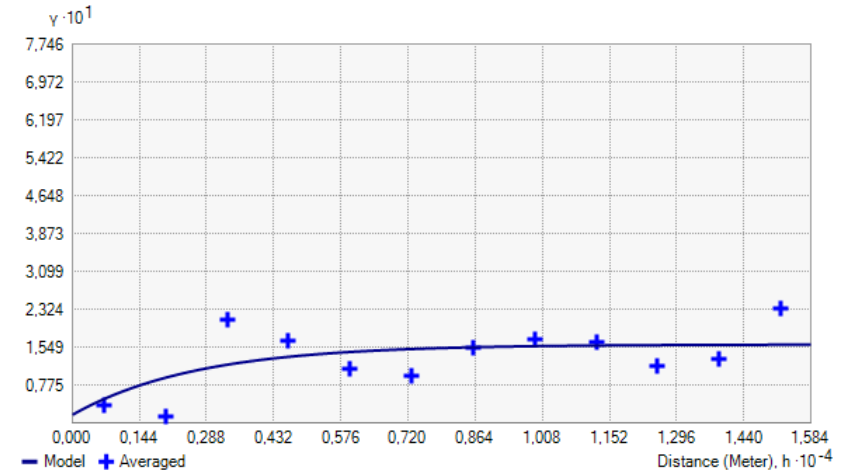
	ha ⁻¹ de gesso agrícola; NPK 0,36 Mg ha ⁻¹ ; KCl 0,4 Mg ha ⁻¹ ; 0,1 Mg ha ⁻¹ de fosforo e supersimples.
22	Primeiro ano plantio arroz com adubação – 4 Mg ha ⁻¹ de calcário; 0,35 Mg ha ⁻¹ NPK.
23	Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte
24	Abertura a dezoito anos – primeiro ano plantio de arroz com 6 Mg/ha-1 de calcário. A partir de terceiro ano rotação de cultura soja e milho, com adubação ureia 0,25 Mg ha ⁻¹ ; 2 toneladas de gesso agrícola; NPK 0,36 Mg ha ⁻¹ ; KCl 400 kg + 100 kg de fosforo e supersimples.
25	Área desmatada a dezoito anos adubação com calcário 5 Mg ha ⁻¹ , nos dois primeiros anos com plantação de arroz, a partir do terceiro ano cultivo de soja, quarto ano, rotação de cultura soja e milho, adubação por ano 0,3 Mg ha ⁻¹ de NPK, 0,45 Mg ha ⁻¹ KCl.
26	Área cultivada com pastagem; capim nativo para gado de leite e corte

Semivariogramas

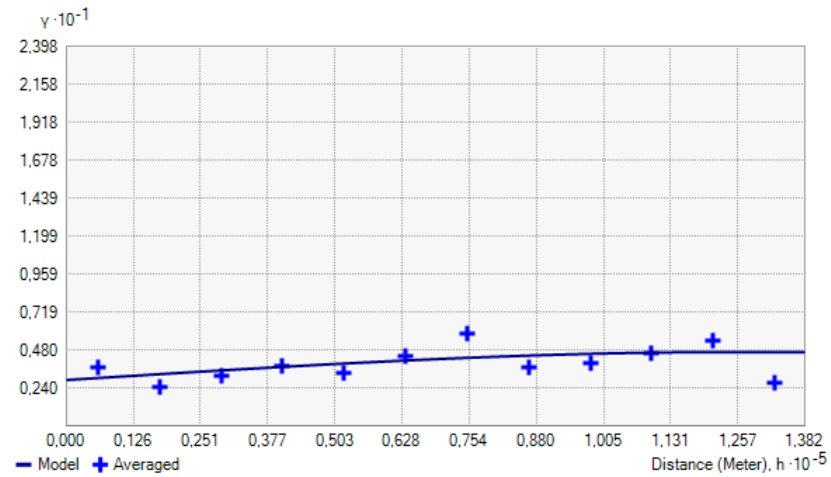
La



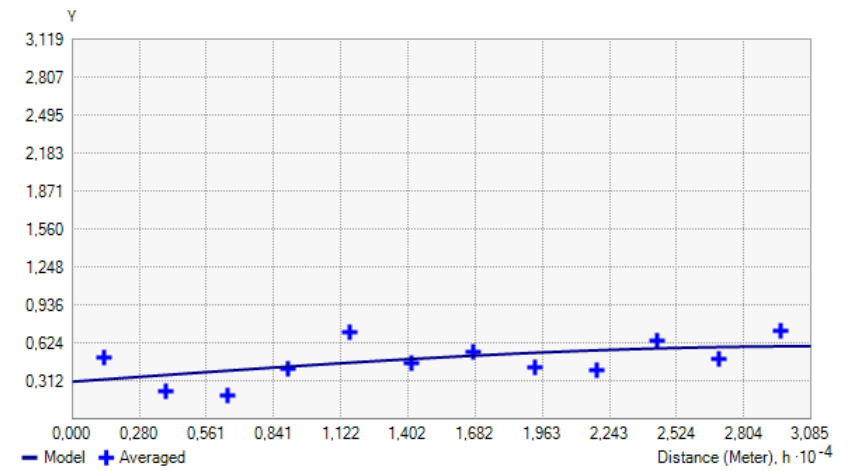
Ce



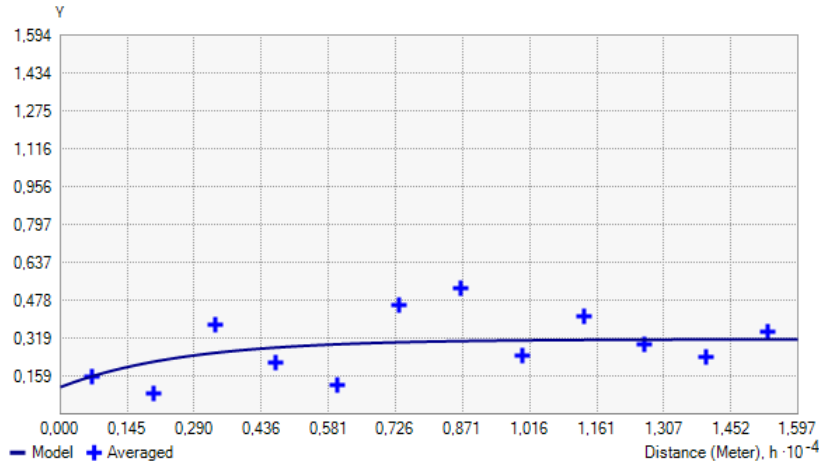
Pr



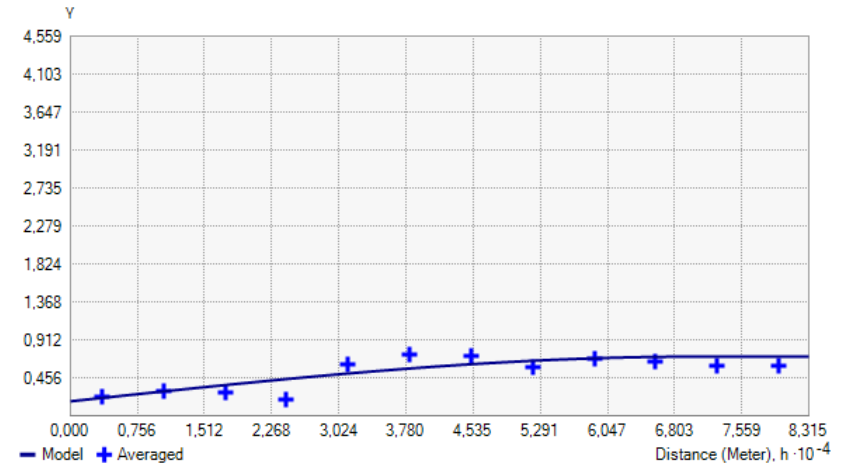
Nd



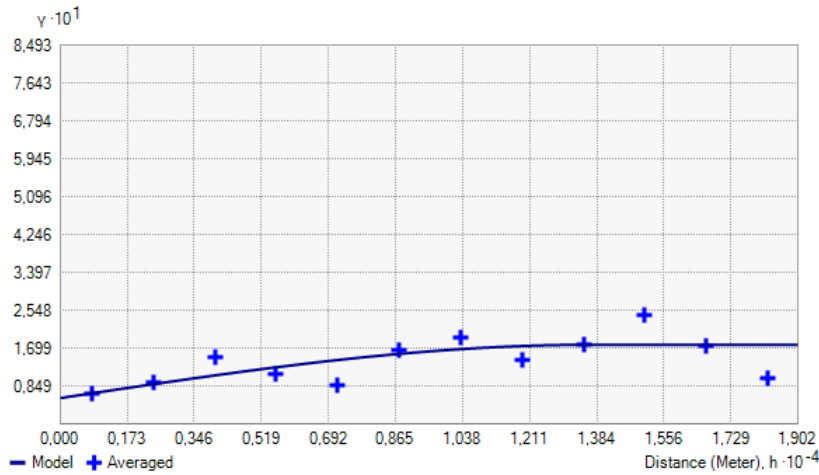
Sm



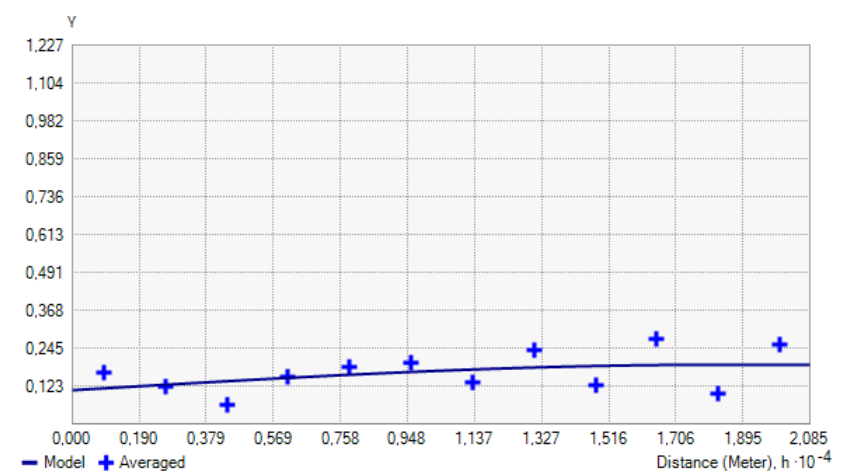
Er



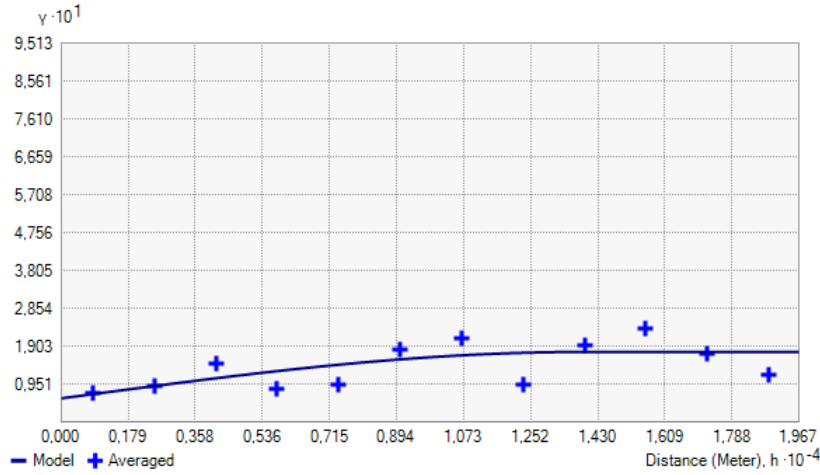
Σ ETRLs



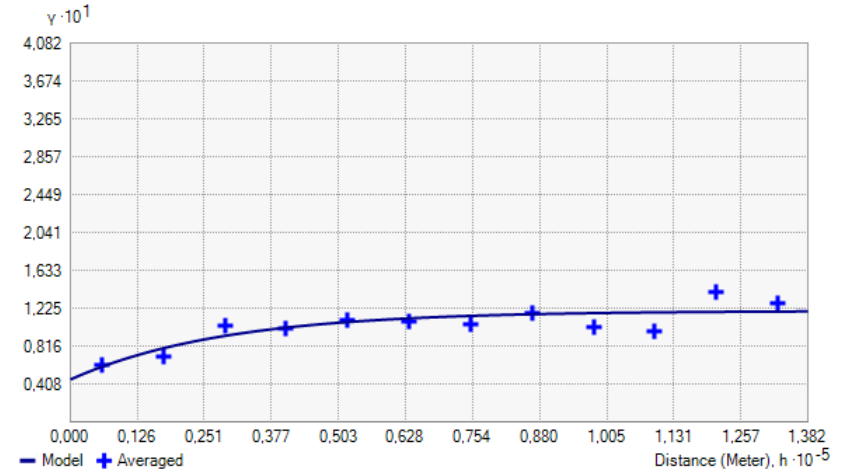
Σ ETRPs



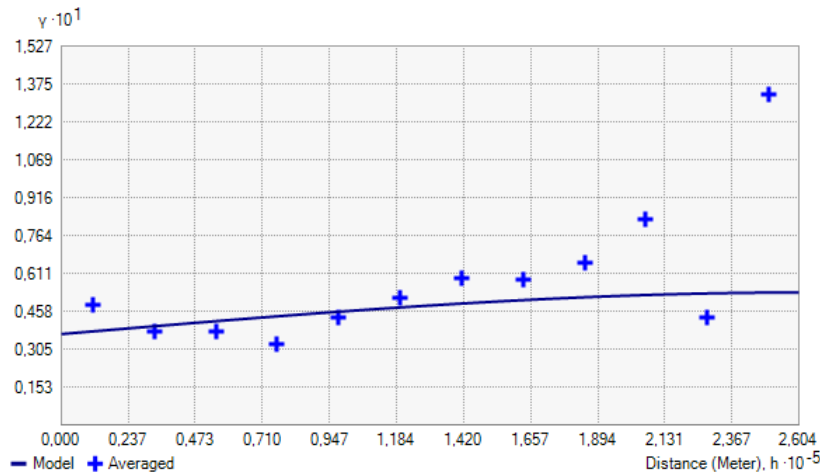
Σ ETRs



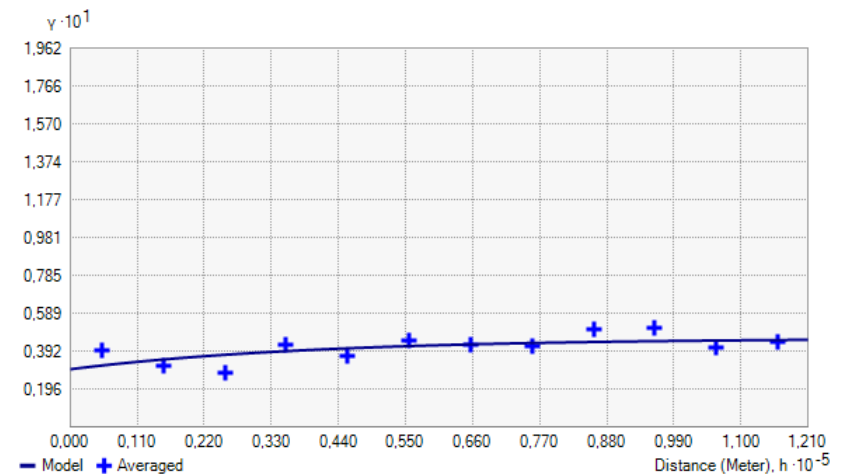
Σ ETRLs/ETRP_s



Area



pH



CO

