



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS



**TEOR NATURAL E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO PIAUÍ**

JACQUELINE SOUSA PAES LANDIM

BOM JESUS - PI

2019

JACQUELINE SOUSA PAES LANDIM

**TEOR NATURAL E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO PIAUÍ**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” em Ciências Agrárias, na área de concentração em Ciências do Solo

Orientador: Profº Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

BOM JESUS - PI

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

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

L257t Landim, Jacqueline Sousa Paes.

Teor natural e valores de referência de qualidade de elementos terras raras em solos do Piauí. / Paes Jacqueline Sousa Landim. – 2019.

44 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciências do Solo, Bom Jesus-PI, 2019.

Orientação: “Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva”.

1. Solos. 2. Terras raras - Piauí. 3. ETRs em solos.
4. Solos do Piauí - Geomorfologia. I. Título.

CDD 631.433

**TEOR NATURAL E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO PIAUÍ**

JACQUELINE SOUSA PAES LANDIM

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” Ciências Agrárias, na área de concentração em Ciências do Solo.

Aprovada em: / /

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

UFPI-CPCE

Prof. Dr Cácio Luiz Boechat (Examinador interno)

UFPI-CPCE

Prof. Dr Ricardo Alves de Olinda (Examinador externo)

UEPB

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

OFEREÇO

A Deus pela dádiva da vida; aos meus amados pais: José Orlando e Joelma, a minha irmã Mysselhen Sousa.

Com muito amor, carinho e gratidão, a minha família, minha maior inspiração.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder a vida e por me fortalecer, proteger e iluminar meus passos.

Aos meus amados pais, José Orlando Baião Paes Landim e Joelma Sousa, por terem feito dos meus sonhos o sonho deles, pelo apoio, amor carinho, dedicação e principalmente pelos ensinamentos, princípios básicos da vida que me fizeram chegar até aqui com dignidade e respeito ao próximo. A minha amada irmã Mysselhen Sousa que sempre torce pelo meu sucesso, agradeço pela amizade, cuidado, pelo apoio, palavras de conforto e incentivo.

A Emanoell Oliveira (in memorian) pelo apoio, carinho, companheirismo e por sempre acreditar no meu potencial, pelas sábias palavras de incentivo, agradeço por todos os momentos em que sua principal missão foi me encorajar e me fazer sentir bem.

Ao meu orientador Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva pela orientação, pela forma humilde e educada de compartilhar conhecimentos de modo a tornar a relação orientador-orientado mais suave. Agradeço também a sua esposa Cinthia pelos conselhos, carinho e por todo apoio.

Ao Laboratório de Química Ambiental de Solos da UFRPE em nome do professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, Rayanna Jacques, Ygor Jacques, pela recepção e suporte prestado nas análises laboratoriais.

A Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-graduação em Ciências Agrárias pela oportunidade de crescimento profissional.

A todos os colegas e amigos que fiz na pós-graduação, pelo apoio, por todos os momentos de descontração, troca de experiências, contribuição neste trabalho e durante a minha formação.

A CAPES pela concessão da bolsa, que permitiu a concretização de mais essa etapa da minha vida profissional.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| LISTA DE TABELAS | i |
| LISTA DE FIGURAS | ii |
| RESUMO GERAL | iii |
| GENERAL ABSTRACT | iv |
| CAPÍTULO I | 1 |
| 1. INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO | 3 |
| 2.1. Origem e distribuição de ETRs em solos | 3 |
| 2.2. Potencial dos ETRs nos estudos de solos como traçadores de processos pedogenéticos..... | 4 |
| 2.3. Fracionamento, Anomalia, Normalização..... | 5 |
| 2.4. Geomorfologia e Solos do Piauí..... | 6 |
| 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 10 |
| CAPÍTULO | 15 |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS | 17 |
| 2.1. Local de estudo e preparo das amostras | 17 |
| 2.2. Caracterização física e química do solo..... | 19 |
| 2.3. Determinação dos elementos terras raras e controle de qualidade | 19 |
| 2.4. Distribuição espacial dos ETRs | 20 |
| 2.5. Análise estatística | 20 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 21 |
| 3.1. Teor natural e valores de referência de ETRs em solos do PI..... | 21 |
| 3.2. Coeficientes de correlação de Pearson e propriedades do solo..... | 23 |
| 3.3. Distribuição espacial de ETRs em solos do Piauí..... | 27 |
| 4. CONCLUSÃO | 29 |
| 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 30 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos terras raras (ETRs) nos solos do Piauí em comparação com os dados do Brasil, outros países e da crosta terrestre..... | 22 |
| Tabela 2. Concentrações mínimas e máximas, desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) e percentil 75 (P75) e percentil 90 (P90) para os elementos terras raras em solos do Piauí..... | 23 |
| Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETRs..... | 24 |
| Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETRs e as propriedades dos solos..... | 26 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos terras raras (ETRs) nos solos do Piauí em comparação com os dados do Brasil, outros países e da crosta terrestre..... | 22 |
| Tabela 2. Concentrações mínimas e máximas, desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) e percentil 75 (P75) e percentil 90 (P90) para os elementos terras raras em solos do Piauí..... | 23 |
| Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETRs..... | 24 |
| Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETRs e as propriedades dos solos..... | 26 |

LANDIM, JACQUELINE SOUSA PAES. **Teor natural e valores de referência de qualidade de elementos terras raras em solos do Piauí**. 2019. 44p. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias) - Universidade Federal do Piauí, PI¹.

RESUMO

Os elementos terras raras são representados por 15 elementos da família dos lantanídeos, que têm grande importância econômica na indústria de alta tecnologia, bem como na agricultura. Por causar impactos na saúde humana, o enriquecimento de ETRs no solo é uma preocupação ambiental. Nesse sentido, a determinação dos teores naturais e, posteriormente, os Valores de Referência de Qualidade de Solos, têm como principal função identificar e monitorar áreas possivelmente contaminadas, visando proteger a saúde humana e o meio ambiente. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo: i) Determinar os teores naturais de elementos terras raras em solos do Piauí; ii) Estabelecer os Valores de Referência de Qualidade desses elementos e iii) Caracterizar a distribuição espacial das concentrações de elementos terras raras em solos do Piauí. Foram escolhidos locais com mínima influência antrópica para coleta de solo. Foram coletadas 245 amostras compostas de solos que representam a diversidade pedológica e geológica da região. As concentrações de Elementos Terras Raras foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. A concentração média de Elementos Terras Raras seguiu a ordem: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Dy > Gd > Er > Yb > Eu > Tb > Lu. Os VRQs seguiram a ordem (mg kg⁻¹) e Ce (17,49) > La (7,58) > Nd (6,33) > Pr (2,36) > Sm (1,27) > Dy (0,66) > Gd (0,41) > Er (0,29) > Yb (0,24) > Eu (0,21) > Tb (0,15) > Lu (0,09) e Ce (30,31) > La (13,42) > Nd (11,40) > Pr (3,85) > Sm (2,21) > Dy (1,42) > Gd (0,88) > Er (0,54) > Yb (0,42) > Eu (0,38) > Tb (0,29) > Lu (0,15), percentil 75 e 90, respectivamente. Os ETRs obtiveram correlação significativa positiva com os atributos do solo: pH, soma de bases, CTC, V%, e fração silte. A concentração média de Elementos Terras Raras nos solos do Piauí, foi maior do que as encontradas em outros estados brasileiros, destacando a importância de se estabelecer os VRQs para cada estado do Brasil.

Palavras-Chave: Lantanídeos, qualidade do solo, geostatística.

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

ABSTRACT

The rare earth elements are represented by 15 elements of the lanthanide series, which have great economic importance in the high technology industry as well as agriculture. The increasing use of rare earth elements has been considered an environmental concern due to soil enrichment, subsequently causing impacts on human health. In this sense, the determination of the natural contents and Quality Reference Values (QRVs), has a major function of identify and assess contaminated sites, aiming to protect human health and environment. In this context, the present work has the following objectives: i) To determine the natural levels of rare earth elements in soils of the Piauí; ii) Establish QRVs for these elements and iii) Elaborate maps of the spatial distribution of rare earth elements concentrations in Piauí soils. Sites under minimal anthropogenic influence were chosen for soil collection. The 245 composite soil samples represent the pedological and geological setting of the region. Rare earth elements concentrations were determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The mean rare earth elements concentration in the soils of the Piauí state followed the order: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Dy > Gd > Er > Yb > Eu > Tb > Lu. The QRVs followed the order (mg kg⁻¹): Ce (17.49) > La (7.58) > Nd (6.33) > Pr (2.36) > Sm (1.27) > Dy (0.66) > Gd (0.41) > Er (0.29) > Yb (0.24) > Eu (0.21) > Tb (0.15) > Lu (0.09) and Ce (30.31) > Nd (11.40) > Pr (3.85) > Sm (2, (0.42) > Db (1.42) > Gd (0.88) > Er (0.54) > Yb (0.42), 75th and 90th percentile, respectively. The REEs showed significant positive correlation with the soil attributes: pH, sum of bases, CEC, V%, and silt fraction. The mean concentration of Rare Earth Elements in the soils of Piauí was higher than those found in other Brazilian states, highlighting the importance of establishing VRQs for each state of Brazil.

Keywords: Lanthanides, soil quality, geostatistics.

CAPITULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

O termo “elementos terras raras” (ETRs) refere-se a um grupo de 15 elementos da série dos lantanídeos, divididos em dois grupos de acordo com raio iônico, o grupo é subdividido em ETR leves (La a Eu) e ETRs pesados (Gd a Lu), com número atômico que varia de 57(La) a 71(Lu), Os ETRs são encontrados na natureza como um grupo relativamente abundante, com exceção do promécio (Pm) que ocorre em quantidades pequenas em condições naturais (Sousa Filho e Serra, 2014). A concentração de ETRs varia de 0,1 a 100 mg kg⁻¹ em rochas (Aide e Aide, 2012), sendo as rochas ígneas e metamórficas as que apresentam as maiores concentrações (Castor e Hedrick, 2006).

O Brasil possui a segunda maior reserva de ETRs, com aproximadamente 22 milhões de toneladas (USGS, 2015). Os ETRs têm ampla aplicação em diversos segmentos da indústria e tecnologia, e na agricultura, estão compostos nos fertilizantes fosfatados. O crescente uso de ETRs em processos industriais é uma preocupação ambiental, pois há relatos de riscos à saúde humana (Gwenzi et al., 2018). A exposição contínua a elevadas concentrações de ETRs pode causar danos ao sistema respiratório, imunológico, bem como diminuir o quociente de inteligência em crianças (Zhang et al., 2000; Fan et al., 2004; Long et al., 2010; Censi et al., 2011; Sadeghi et al., 2013; Guimarães et al., 2016; Ramos et al., 2016). Nesse sentido, a determinação dos teores naturais e, posteriormente, Valores de Referência de Qualidade (VRQs), têm como principal função identificar e monitorar áreas possivelmente contaminadas, visando proteger a saúde humana e o meio ambiente (Paye et al., 2010).

No Brasil, a preocupação com a manutenção da qualidade ambiental vem crescendo, e isso tem impulsionado estudos regionais sobre os VRQs de elementos traços em solos (Biondi et al., 2010; Caires, 2009). Entretanto, ainda são escassos os trabalhos sobre ETRs em solos brasileiros. Paye et al. (2016) determinaram os teores naturais de ETRs em solos brasileiros, porém, não existem estudos representativos na região do Piauí, assim como valores de referência de qualidade para esses elementos.

Diante do exposto, entende-se como essencial estabelecer o teor natural, os VRQs e a distribuição espacial dos ETRs em solos do estado do Piauí. A espacialização dos ETRs permitirá identificar as regiões com maiores valores destes elementos, auxiliando

na tomada de decisões quanto ao manejo, conservação e recuperação dos recursos ambientais (Lima et al., 2014). Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo: i) Determinar os teores naturais de ETRs em solos do Piauí; ii) Estabelecer os VRQs desses elementos e iii) Caracterizar a distribuição espacial das concentrações de ETRs em solos do Piauí. Os resultados irão contribuir para futuras resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que ainda não regulamentou os VRQs para ETRs em solos brasileiros, além de contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico da região.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO DE ETRS EM SOLOS

Os ETRs estão presentes em vários tipos de rochas. Cerca de 270 minerais contêm quantidades substanciais desses elementos (Chakhmouradian e Wall, 2012). Segundo a regra de Oddo – Harkins, os ETRs com número atômico par são mais abundantes quando comparados àqueles com número atômico ímpar (Ramos et al., 2016). Os ETRs estão em vários compartimentos ambientais, uma vez que são mobilizados e transportados por várias rotas de transferência. Além dos processos de transporte, as condições geoquímicas desempenham um importante papel na mobilidade e distribuição desses elementos (Migaszewski e Galuszka, 2015).

As composições química e mineralógica das rochas governam a distribuição de ETRs em solos (Cidu et al., 2013). Durante o intemperismo físico e químico das rochas, os ETRs são liberados no meio ambiente por meio da transformação dos minerais que atuam como principal fonte de ETRs em solos (Zdzislaw et al., 2014). Os ETRs ocorrem em estado trivalente na natureza com exceção do Ce (Ce^{3+} , Ce^{4+}) e Eu (Eu^{2+} , Eu^{3+}). Em virtude de suas características químicas, os ETRs podem substituir outros cátions de raio compatível, por haver a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. Elementos com raios iônicos maiores são geralmente mais incompatíveis, pois, não podem substituir facilmente os principais cátions em minerais formadores de rochas (Yosoff et al., 2013).

Em estudos desenvolvidos em solos da Alemanha, foi observado que o conteúdo de ETRs nos solos depende de material origem. Solos desenvolvidos de rochas ígneas apresentam maiores teores de ETRs (174 a 219 $mg\ kg^{-1}$) e solos desenvolvidos a partir de rochas sedimentares como calcário e arenito têm menores teores (137 a 174 $mg\ kg^{-1}$) (HU et al., 2006). Silva et al. (2018), estudando solos sob diferentes padrões geológicos e climáticos do Nordeste Brasileiro, observaram que solos derivados de rochas ígneas e metamórficas apresentaram maiores concentrações de ETRs. Mihajlovic et al. (2018) observaram que solos desenvolvidos de rochas vulcânicas exibiram maiores teores de ETRs.

Dentre os principais fatores que influenciam a mobilização e biodisponibilidade de ETRs em solos, destacam-se o pH, quantidade e tipo de minerais de argila, potencial redox, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e a concentração de óxidos de Fe, Mn e Al (Prudêncio et al., 2015). As condições redox exercem influência na liberação de ETRs por meio de mudanças de pH, uma vez que com o aumento sistemático do potencial redox, pode ocorrer a redução do pH, resultando na maior mobilização e liberação de ETRs sob condições ácidas (Mihajlovic et al., 2017). Os óxidos de ferro e Mn retêm ETRs no solo por meio de mecanismos de coprecipitação, adsorção, formação de complexos de superfície e troca de íons (Davranche et al., 2016). No entanto, a matéria orgânica do solo (MOS) é mais eficiente do que os óxidos de Fe na adsorção de ETRs em função da forte capacidade de complexação por meio dos diferentes grupos funcionais das moléculas orgânicas (Davranche et al., 2011). Neste sentido, a matéria orgânica do solo desempenha um papel importante na transferência e imobilização de ETRs, controlando a distribuição destes no solo (Aide & Aide, 2012, Wilke et al., 2017). Os elementos terras raras leves (ETRLs) são geralmente complexados por grupos carboxílicos, enquanto que os elementos terras raras pesados (ETRPs) são frequentemente complexados por grupos (carboxi-) fenólicos (Davranche et al., 2015).

2.2 POTENCIAL DOS ETRS NOS ESTUDOS DE SOLOS COMO TRAÇADORES DE PROCESSOS PEDOGENÉTICOS

Em virtude da estrutura química única, os ETRs são utilizados como traçadores de diversos processos geoquímicos (Dauphas et al., 2015). Dai et al. (2015) observaram que os ETRs têm sido amplamente utilizados como indicadores geoquímicos de ambiente sedimentar e no histórico pós-deposicional dos depósitos de carvão devido ao seu comportamento conservativo. Blake et al. (2017), trabalhando com assinaturas geoquímicas de ETRs para proveniência de sedimentos do período mesozóico na Bacia de Gettysburg (Pensilvânia), comprovaram que os terrenos atualmente expostos na região leste dos Estados Unidos são as fontes mais prováveis de sedimentos remanescentes na Bacia de Gettysburg.

A assinatura dos ETRs em processos pedogenéticos pode ser afetada por uma variedade de processos, tais como: dissolução, oxidação-redução, precipitação e complexação. Desse modo, esses processos induzem fracionamentos internos e/ou anomalias relacionadas à massa de ETRs ou diferentes estados de oxidação para Ce e Eu.

Conseqüentemente, as concentrações de ETRs normalizadas com material de referência e o padrão de fracionamento observado em um perfil de solo, fornecem uma ferramenta útil para estudar processos de formação do solo (Yusoff et al., 2013).

Vermeire et al. (2016) trabalharam com ETRs para avaliar sua capacidade para rastrear processos pedogenéticos em uma toposequência de Argissolo, e ainda analisaram o impacto dos diferentes processos pedogenéticos sobre o destino dos ETRs nos solos, desde a sua liberação na solução do solo por meio de dissolução de minerais primários (fosfatos, silicatos e carbonatos) durante o intemperismo ou fixação em minerais secundários (óxidos e carbonatos de Fe-Mn). Os autores concluíram que os ETRs podem traçar processos pedogenéticos em solos provenientes de diversos materiais de origem. Segundo Laveuf e Cornu (2009), elementos como Gd, La e Sm são bons traçadores de fontes antropogênicas, em função dos seus comportamentos.

Pelt et al. (2018) utilizaram os ETRs para rastrear a dispersão de sedimentos provocada pelo vento a partir de uma fonte pontual. Os autores concluíram que as soluções de ETRs aplicadas ao solo são ferramentas potencialmente úteis para rastrear o movimento de sedimentos a partir de áreas muito específicas de aplicação em várias escalas no espaço e no tempo.

A utilização dos elementos terras raras como traçadores de processos pedogenéticos se deve principalmente às suas características conservativas, devido à natureza quimicamente similar dos ETR, esses elementos podem substituir um ao outro em estruturas cristalinas, dessa forma os mesmos fornecem informações relevantes ao entendimento da formação das rochas e dos processos de formação dos solos.

2.3 FRACIONAMENTO, ANOMALIA, NORMALIZAÇÃO

As características físicas e químicas os ETRs são bastante semelhantes devido à sua carga trivalente constante, com exceções do Ce, que também podem existir como 4+ em condições de oxidação e Eu que pode existir como 2+ em condições redutoras. Então, eles mantêm a mesma configuração externa de valência enquanto o raio iônico diminui de 1,03 Å (La³⁺) para 0,86 Å (Lu³⁺). Assim, a contração lantanídica afeta sua química, levando ao seu fracionamento no meio ambiente (Yusoff et al., 2013). Tyler (2004) afirma que o fracionamento de ETRs é realizado durante o intemperismo, influenciando a distribuição destes elementos no solo.

O intemperismo influencia na mobilização e fracionamento de ETRs (Yusoff et al., 2013). Silva et al. (2017), estudando a influência da mineralogia de granito metaluminoso na geoquímica dos ETRs em solos de uma topossequência no Brasil, observaram que as razões La/Yb_N e $ETRLs/ETRPs$ mostraram que os processos de intemperismo tiveram grande importância no fracionamento de ETRs nos perfis de solo. O fracionamento entre ETRLs e ETRPs é frequentemente calculado pelas relações normalizadas $(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$, $(Gd/Yb)_N$, $(La/Lu)_N$ e $(Gd/Lu)_N$.

Elementos como Ce e Eu exibem mais de um estado de oxidação e estão mais sujeitos às anomalias, sendo necessário calcular o fracionamento desses elementos segundo Compton et al. (2003). A anomalia pode ser classificada como positiva ou negativa, a partir de valores maiores ou menores do que 1, respectivamente.

Alguns pesquisadores estudaram a distribuição dos elementos químicos na crosta terrestre, Willian Draper Harkins confirmou a hipótese de que os elementos com número atômico par são mais abundantes que seus vizinhos ímpares em relação aos meteoritos. Tal descoberta ficou conhecida como regra de “Oddo-Harkins” (Nikanorov, 2009). O efeito de Oddo-Harkins pode ser eliminado pela normalização com a condrita. A normalização de ETRs permite verificar se está ocorrendo depleção ou enriquecimento em relação ao material escolhido como referência. Os meteoritos condritos são frequentemente escolhidos para normalização, pois trata-se da mesma composição do material solar inalterado (Pourmanda et al, 2012).

2.4 GEOMORFOLOGIA E SOLOS DO PIAUÍ

Informações sobre a geomorfologia do estado são de grande importância em estudos ambientais, uma vez que essas informações mostram a origem e características evolutivas dos conjuntos de formas que compõem cada compartimento estrutural-topográfico e ainda ajudam a entender sua distribuição espacial. Sobre a geomorfologia do estado do Piauí, existe uma grande limitação bibliográfica, e os estudos desenvolvidos até o momento levam a uma grande generalização das formas de relevo o mesmo, por serem mapas desenvolvidos em escalas muito reduzidas (Lima, 1987).

Segundo Almeida et al. (1977), o estado do Piauí encontra-se inserido nas províncias geotectônicas Borborema, Parnaíba e Costeira, de modo que, cerca de 85% do território do estado está inserido no domínio das rochas sedimentares fanerozoicas. Essas rochas constituem o embasamento cristalino da Bacia Sedimentar do Rio Parnaíba constituída de formações geológicas que datam do período Paleo-Mesozoico, sendo preenchida principalmente por arenitos. Situados no contato leste e sudeste da bacia encontram-se os escudos cristalinos, que correspondem a aproximadamente 15% do território, cujas idades de formação situam-se no Proterozóico e Arqueano.

Caxito et al (2014) afirmam que uma pequena parte da Província Borborema é constituída por rochas do embasamento cristalino, e são consideradas os terrenos mais antigos, englobando ainda domínios afetados pela Orogênese Brasileira. Os escudos cristalinos são constituídos de rochas ígneas (cristalinas), metamórficas e metassedimentares, que passaram por vários ciclos erosivos. Esses escudos são constituídos de formações geológicas que datam do Pré-cambriano e cambro-ordoviciano do maciço nordestino, sendo uma extensão do escudo nordestino, constituído de rochas cristalinas como granito, gnaiss e outros. (Figura 1).

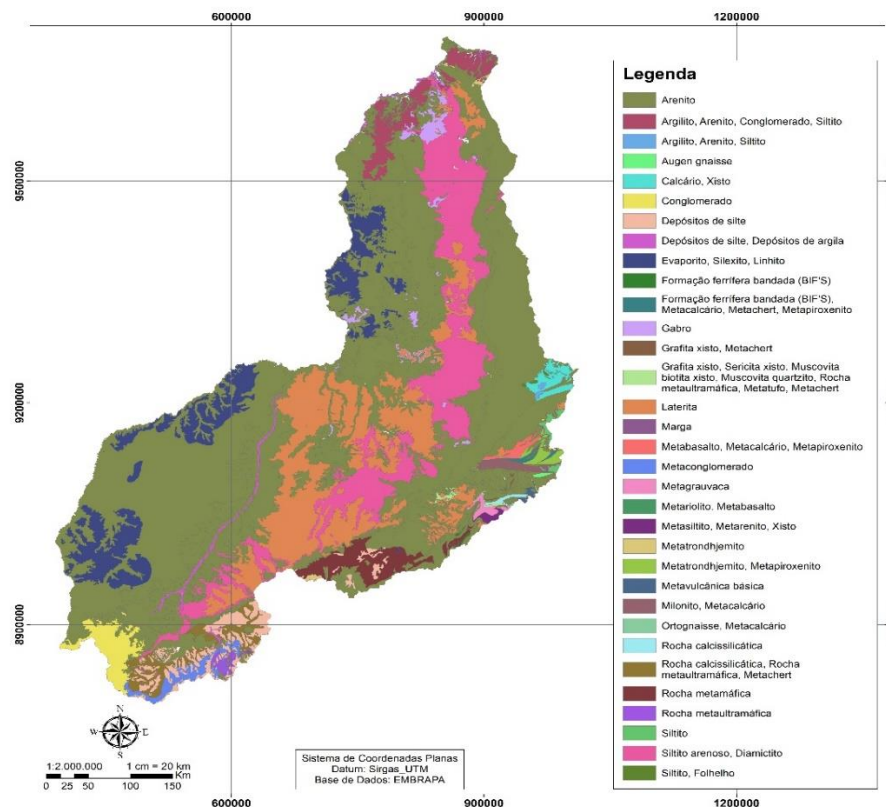


Figura 1. Mapa litológico do estado do Piauí

A maioria dos solos do Piauí apresentam avançado grau de intemperismo, são ácidos e com baixa disponibilidade de nutrientes, os Latossolos Amarelos representam aproximadamente 50% da área total.

As classes de solo predominante no estado do Piauí são: Latossolos, Planossolos, Neossolos Regolíticos, Neossolos Flúvicos, Neossolos Quartzarênicos, Gleissolos e Vertissolos (CODEVASF, 2005) (Figura 2).

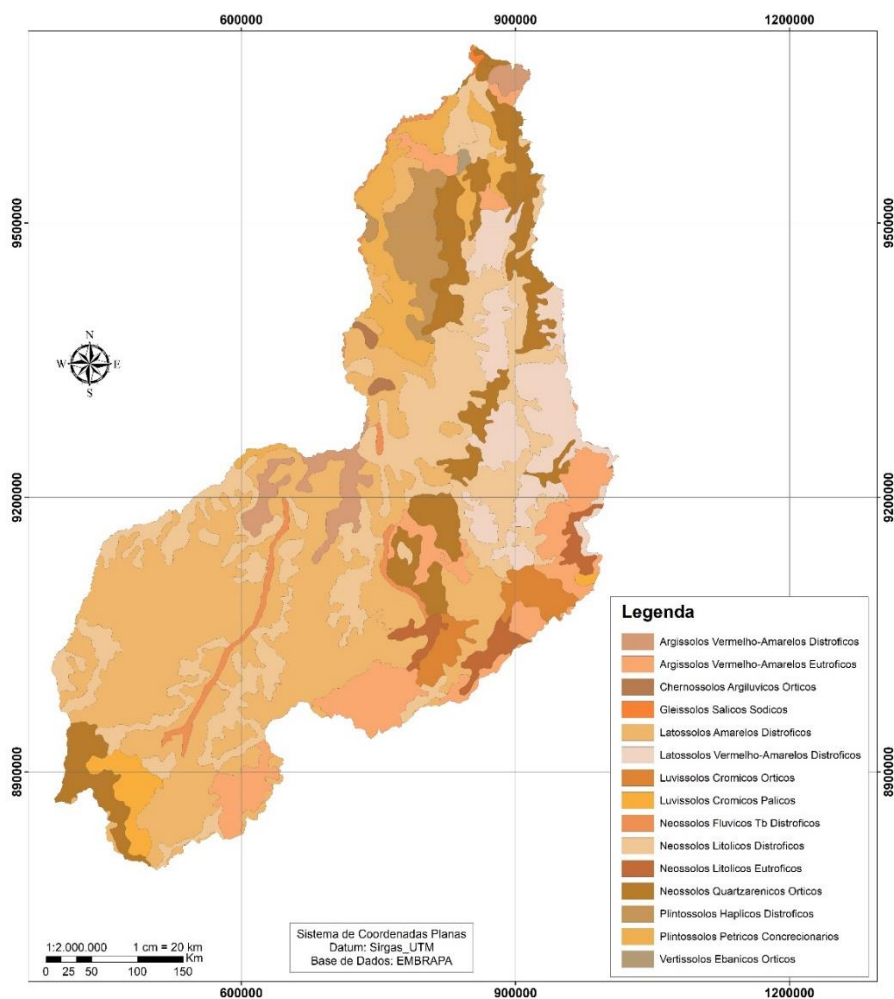


Figura 2. Mapa de solos do estado do Piauí

Na região Norte Piauiense os solos predominantes são os Latossolos Amarelos e os Neossolos Quartzarênicos. Ainda na região norte, ocorre Neossolos Flúvicos, com menor expressividade e, Gleissolos, em uma pequena porção da região litorânea do estado. Na região Centro Norte Piauiense os Latossolos Amarelos, Latossolos Vermelho-Amarelos, Neossolos Litólicos, Neossolos Quartzarênicos e Luvisolos tem maior ocorrência.

A região Sudeste Piauiense possui uma mancha de solos onde há predominância de Neossolos Litólicos Eutróficos, Neossolos Quartzarênicos, Argissolo Vermelho-Amarelo Eutróficos, Latossolos Vermelho-Amarelos Distróficos e Luvisolos Crômicos, a maior predominância de solos pouco intemperizados nessa região, deve-se principalmente ao clima semiárido quente, caracterizado pela baixa frequência de chuvas. A classe de solo de maior predominância na região Sudoeste Piauiense é a dos Latossolos Amarelos Distróficos. Existem também em menor proporção os Neossolos Flúvicos Quartzarênicos e Litólicos, assim como Luvisolos Crômicos.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIDE, M. T. & AIDE, C. 2012. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. **ISRN Soil Science** 2012; 1:11. doi:10.5402/2012/783876

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B; FUCK, H. **Províncias estruturais brasileiras**. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8., 1977, Campina Grande. Atas... Campina Grande: SBG, v.499, p.363-391, 1977

BLAKE J M., PETERS S C, JOHANNESSON, K H., APPLICATION OF REE geochemical signatures for Mesozoic sediment provenance to the Gettysburg Basin, Pennsylvania. **Sedimentary Geology** (2017), doi:10.1016/j.sedgeo.2016.12.009.

BIONDI, C.M. 2010. **Background concentrations of heavy metals in benchmark soils of Pernambuco State, Brazil**. 2010.Thesis, UFRP, Recife; 58p. (in Portuguese with English Abstract)

CAIRES, S. M. 2009. **Determination of natural heavy metals levels in soils of Minas Gerais State to help definition of background levels**. 2009. PhD thesis, UFV,Viçosa; 304p. (in Portuguese with English abstract).

CASTOR, B., HEDRICK, JAMES. B., 2006. Rare earth elements in industrial minerals and rocks. Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi and James M. Barker. Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 769–792. (REE Hand book, the ultimate guide to rare earth element, investor intel). <http://www.reehandbook.com/definition.html>) Hedrick, James B. "REE Handbook -The ultimate guide to Rare Earth Elements. Rare Metal Blog.Toronto, Canada.

CAXITO, F.A; UHLEIN, A.; STEVENSON, R.; UHLEIN, G.J. Neoproterozoic oceanic crust remnant in northeast Brazil. **Geology** (Boulder, Colo.) v.42, p.387-390,2014.

CHAKHMOURADIAN, A.R., WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets and more. **Elements** v.85, p.333–340, 2012 <https://doi.org/10.2113/gselements.8.5.333>.

CENSI, P., TAMBURRO, E., SPEZIALE, S., ZUDDAS, P., RANDAZZO, L. A., PUNTURO, R., CUTTITTA, A. & ARICÒ, P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. **J. Hazard. Mater**, v.186, p.1103-1110, 2011

CIDU, R.; ANTISARI, L. V.; BUSCAROLI, A.; CARBONE, S.; DA PELO, S.; DINELLI, E.; VIANELLO, G. Dynamics of rare earth elements in water-soil systems:

the case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). **Geoderma**, v. 193-194, p. 52–67, 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 21 de dezembro de 2018.

COMPTON J S, WHITE R A, SMITH M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, v.201, p.239-255, 2003 doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0)

DAI S, LIU J, WARD C R, HOWER J C, XIE P, JIANG Y, HOOD M M, O'KEEFEE J M K, Song H. Petrological, geochemical, and mineralogical compositions of the low-Ge coals from the Shengli Coalfield, China: A comparative study with Ge-rich coals and a formation model for coal-hosted Ge ore deposit. **Ore Geology Reviews**, v.71, p.318–349, 2015 doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.06.013>

DAVRANCHE, M., GRUAU, G., DIA, A., LE COZ-BOUHNİK, M., MARSAC, R., PÉDROT, M., POURRET, O. Chapter 7. **Rare earth elements in wetlands**. In: Rinklebe, J., Knox, A.S., Paller, M. (Eds.), **Trace Elements in Waterlogged Soils and Sediments**. Taylor and Francis Group/CRC Press, p 135–162, 2016

DAVRANCHE M, GRYBOS M, GRUAU G, PÉDROT M, DIA A. MARSAC R. Rare earth element patterns: A tool for identifying trace metal sources during wetland soil reduction. **Chemical Geology**, v.284, p.127-137, 2011 doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.014>

DAVRANCHE, M., GRUAU, G., DIA, A., MARSAC, R., PEDROT, M., POURRET, O. Biogeo- chemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. **Aquat. Geochem**, v.21 (2e4), p.197e215, 2015

DAUPHAS N, POURMAND A. Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. **Geochimica et Cosmochimica Acta** (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.03.037>

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. **Wei Sheng Yan Jiu**, v.33, p.23-28,2004.

GUIMARÃES, D., PRAAMSMA, M.L., PARSONS, P.J. Evaluation of a new optic-enabled portable X-ray fluorescence spectrometry instrument for measuring toxic metals/metalloids in consumer goods and cultural products. **Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.** v.122, p.192–202, 2016

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of hightechnology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 299-313, 2018.

HU, Z., HANEKLAUS, S., SPAROVEK, G., SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.** V.37 (9–10), p.1381–1420, 2006

LAVEUF, C., CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v.154, p.1–12, 2009

LIMA, R.P.; SILVA, A.R.; RAMINELLI, J.A. Variabilidade espacial de atributos físicos do solo por análise de agrupamento de pontos amostrais. **Revista Agrarian**, v. 7, n. 23, p. 82-88, 2014.

LIMA I.M.M.F. Relevo Piauiense: Uma Proposta de Classificação. Carta Cepro, Teresina-PI, v.12, p.55-84,1987.

LONG, K. R.; GOSEN, 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.

MIGASZEWSKI, Z.M., GALUSZKA, A. The use of gadolinium and europium concentrations as contaminant tracers in the Nida River watershed in south-Central Poland. **Geol. Quart**, v.601, p.67–76, 2015

MIHAJLOVIC, J., STARK, H.-J., RINKLEBE, J. Rare earth elements and their release ϵ dynamics under pre-definite redox conditions in a floodplain soil. **Chemosphere**, v.181, p.313e319, 2017

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

NIKANOROV A M. The Oddo-Harkins rule and distribution of chemical elements in freshwater ecosystems. **Doklady Earth Sciences**, p.426:604, 2009. doi: 10.1134/S1028334X09040205

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E.I.F.; 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**, v.34, p.2041-2051, 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**, v. 161, p. 27–41, 2016

PELT, R.S.V.; BARNES, M. C.W.; STRACK, J.E. Using rare earth elements to trace wind-driven dispersion of sediments from a point source. **Aeolian Research**, v. 32, p.35-41, 2018 doi:<https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2018.01.004>

PRUDÊNCIO, M. I; VALENTE, T.; MARQUES, R.; BRAGA, M. A. S.; PAMPLONA, J. Geochemistry of rare earth elements in a passive treatment system built for acid mine drainage remediation. **Chemosphere**. v.138, 2015, p. 691-700, 2015

POURMANDA A, DAUPHASA N, IRELANDA T J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. **Chemical Geology**, v.291, p.38-54, 2012 doi:<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.08.011>

RAOS, 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. Pollut. Rep.** V.21, p.28–50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

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. **J. Geochem. Explor**, v133, p.160–175, 2013

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

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. **Rev Bras Cienc Solo**. 2018;42:e0170342. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20170342>

SOUSA FILHO, P. C. E SERRA O. A. Terras Raras no Brasil histórico, produção e perspectivas **Quim. Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/01004042.20140121>.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - a review. **Plant Soil**, v.267 (1e2), p.191e206, 2004

USGS. U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries. U.S. Geological Survey. Reston. 2015.

VERMEIRE M L, CORNU S, FEKIACOVA Z, DETIENNE M, DELVAUX B, CORNÉLIS JT. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils, **Chemical Geology**. 2016. Doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.008

WILKE, C., BARKLEIT, A., STUMPF, T., IKEDA-OHNO, A. Speciation of the trivalent elements Eu (III) and Cm (III) in digestive media. **J. Inorg. Biochem.** V.175, p.248–258, 2017

YUSOFF, Z M, NGWENYA, B T, PARSONS I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. **Chemical Geology**, v.349-350, p.71-86, 2013 doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.016>

ZHANG, H., FENG, J., ZHU, W., LIU, C., XU, S., SHAO, P., WU, D., YANG, W. & GU, J.2000. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. **Biol. Trace Elem. Res**, v.73, p.1-17, 2000.

ZDZISLAW, M. M. & GAŁUSZKA, A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.45, p. 429-471, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>

ARTIGO

INTRODUÇÃO

Os lantanídeos, representados pelos 15 elementos conhecidos como Elementos Terras Raras (ETRs), ocorrem na natureza predominantemente como cátions trivalentes com exceção do Ce e Eu. Os ETRs estão presentes em mais de 250 tipos de minerais, tais como fosfatos, carbonatos, fluoretos, silicatos e óxidos de ferro e manganês (Massari e Ruberti, 2013). Os ETRs são divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRLs) e pesados (ETRPs). A divisão desses elementos é baseada no raio iônico dos mesmos. São considerados ETRLs: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu); já os ETRPS são: Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Hm), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itébio (Yb) e Lutécio (Lu) (Smuc et al., 2012).

Os ETRs têm grande importância econômica e estratégica, uma vez que são empregados na produção de alta tecnologia, na agricultura e ainda como componente estratégico no estudo de processos pedogenéticos (Guimarães et al., 2016). Devido a vasta aplicação nas indústrias e agricultura, os ETRs são liberados para o meio ambiente e os seres humanos são expostos aos efeitos desses elementos (Sadegui et al., 2013; Ramos et al., 2016). Atividades antrópicas influenciam na dinâmica dos ETRs no ambiente, por meio de atividades como: mineração, agricultura e atividades industriais (Hissler et al., 2016). Diante disso, é fundamental e importante estabelecer o teor natural e determinar os VRQs de ETRs em solos do Piauí.

No Brasil, é crescente a preocupação com a manutenção da qualidade ambiental e por isso são desenvolvidos estudos regionais sobre VRQs de elementos traços em solos (Biondi et al., 2010; Caires, 2009). Entretanto, ainda são escassos os trabalhos sobre ETRs em solos do Brasil. Paye et al. (2016) determinaram os teores naturais de ETRs em solos brasileiros. Porém, não existem estudos que definem os VRQs para o estado do Piauí. Esses valores serão utilizados para tomada de decisões na remediação, reciclagem e eliminação de resíduos nos solos (Paye et al., 2014).

Dessa forma, objetivou-se com o presente trabalho: i) Determinar os teores naturais de ETRs em solos do Piauí; ii) Estabelecer os VRQs desses elementos e iii) Caracterizar a distribuição espacial das concentrações de ETRs em solos do Piauí.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. LOCAL DE ESTUDO E PREPARO DAS AMOSTRAS

A área de estudo compreende o estado do Piauí, situado na região nordeste do Brasil, cuja área total de extensão territorial é de 251.529,186 km². O estado do Piauí encontra-se inserido nas províncias geotectônicas Borborema, Parnaíba e Costeira (Almeida et al., 1977). Com base na análise dos produtos de sensoriamento remoto disponíveis, perfis de campo e estudos geomorfológicos regionais (IBGE, 1995; Ross, 1985,1997), o estado do Piauí foi compartimentado em nove domínios geomorfológicos sendo eles: Planície Costeira do Piauí, Tabuleiros Costeiros, Superfícies Aplanadas da Bacia do rio Parnaíba, Vale do Rio Gurguéia, Chapadas do alto Parnaíba, Chapada da Ibiapaba, Chapada do Araripe, Chapada das Mangabeiras, Depressão Sertaneja, Alinhamentos Serranos da Depressão Sertaneja.

O clima no Piauí é predominantemente tropical, sendo que no sudeste do estado, o clima é semiárido quente. O Estado do Piauí encontra-se em uma área de transição dentre três tipos de biomas: o Cerrado, a Amazônia e a Caatinga. Desta forma, não só estes três tipos de vegetação (e suas variações) podem ser encontradas no Estado, como também áreas de contato entre estes biomas, formando áreas com vegetação ecótona. As principais formações vegetais do Piauí são: Cerrados, Caatinga, Transição Cerrados/Caatinga, Floresta Semidecídua, Transição Floresta Semidecídua/Cerrados, Vegetação Litorânea.

Foram escolhidos locais com mínima influência antrópica para coleta de solo. As amostras coletadas representam toda a diversidade pedológica e geológica da região. (CONAMA, 2009) (Figura 3). Foram coletadas 263 amostras compostas de solo na profundidade de 0-20 cm. Cada amostra composta foi formada a partir de 5 sub-amostras. A coleta foi realizada com o auxílio de trado holandês e pás fabricadas em aço inoxidável. As amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira de material inoxidável de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), afim de obter-se terra fina seca ao ar (TFSA), em seguida foram maceradas em almofariz de ágata 5 cm³ de cada amostra homogeneizadas e passadas em peneira de aço inoxidável de 0,3 mm de abertura de malha (ABNT n° 50).

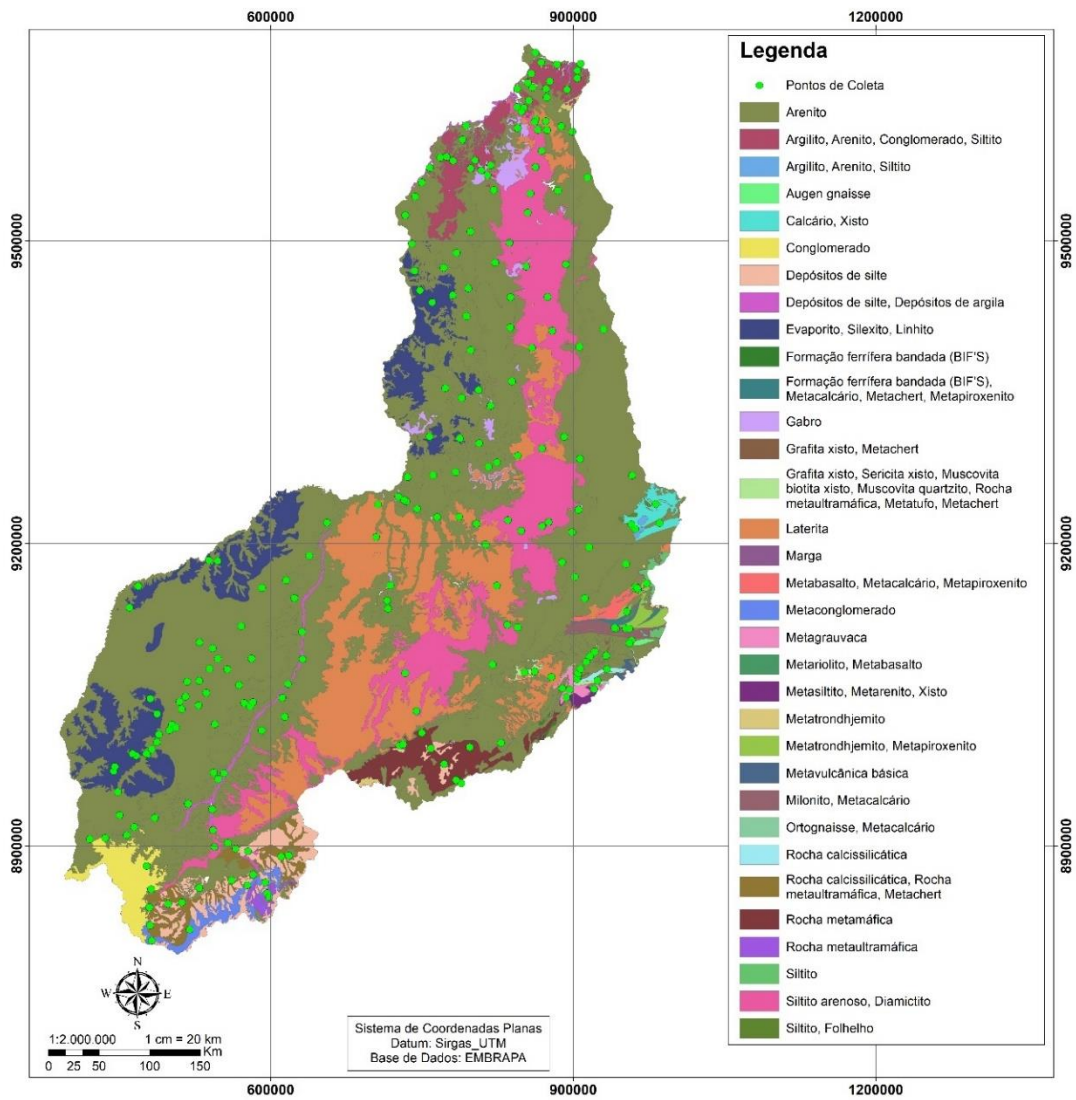


Figura 3. Mapa de litológico do estado do Piauí com pontos de coletados.

2.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO SOLO

As análises químicas foram realizadas segundo Donagema et al. (2011): pH foi determinado em água (1:2,5); os cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} foram extraídos utilizando a solução KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e dosados por titulometria. Para a extração do K^{+} e Na^{+} foi utilizada a solução Mehlich-1. Posteriormente, ambos foram dosados por fotometria de chama. A acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e dosada por titulometria. O carbono orgânico (CO) foi obtido pelo método Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999). A partir dos resultados obtidos, foram calculados a soma de bases (SB) e a capacidade de troca de cátions total (T). Os solos exibiram ampla variabilidade quanto às propriedades físicas e químicas. De forma geral, são levemente ácidos, com baixo teor de carbono orgânico (<1%) e, por conseguinte, apresentam baixa capacidade de troca de cátions (CTC). A concentração de areia e argila variou de 18 a 99 e 0.03 a 60 g kg^{-1} , respectivamente. A granulometria foi determinada segundo Gee e Or (2002).

2.3. DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS E CONTROLE DE QUALIDADE

Os extratos foram obtidos por meio de digestão ácida de acordo com a metodologia EPA 3051A, preconizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA,1998). A metodologia consiste na pesagem de 0,5 a 1 g das amostras pulverizadas, colocada em tubo de teflon, adicionando 9 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl). Em seguida, procede-se a digestão em sistema fechado, em forno de microondas (Mars Xpress). Após digeridos, os extratos foram transferidos para balões certificados de 25 mL (NBR ISO/IEC), filtrados através de papel filtro sendo o volume dos balões completado com água ultrapura (Millipore Direct-Q System). As análises foram realizadas em duplicata. Os ETRs foram quantificados por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Para cada bateria de digestão foram adicionadas amostras em branco e amostras de certificação internacional SRM 2709 San Joaquin Soil (NIST, 2002), para obter o controle da qualidade dos procedimentos analíticos.

2.4. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ETRS

Foi utilizada técnicas de estatística espacial para elaboração dos mapas das concentrações de ETRs. Os modelos de ajuste dos semivariogramas foram selecionados levando em consideração o critério de Informação de Akaike (Akaike's. Information Criterion – AIC) e o Erro Quadrático Médio (EQM), o método de AIC seleciona como melhor modelo o que apresentar menor valor para a estatística de AIC. A classificação quanto ao grau de dependência da variável, foi calculado segundo a proposição de Cambardella et al. (1994): $IDE < 25\%$ forte dependência espacial; $25\% < IDE < 75\%$ dependência moderada; $IDE > 75\%$ dependência fraca; $IDE = 100\%$ independência entre as amostras.

Por meio dos modelos de ajuste dos semivariogramas foi realizada a predição de zonas não amostradas mediante interpolação (krigagem), representados em mapas de contorno, utilizando o programa R (R CORE TEAM, 2019). A técnica da krigagem da variável indicadora foi utilizada para obtenção de mapas de probabilidade, permitindo desta forma a interpretação dos teores de ETRs no solo e o grau de contaminação dos mesmos. Os mapas de probabilidade foram calculados com base na krigagem da indicatriz da mediana, bem como diretamente dos pesos da krigagem ordinária. Os mapas de probabilidade foram calculados somente dentro do domínio da fronteira convexa dos pontos amostrais.

2.5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram avaliados utilizando a estatística descritiva (média, máxima, mínima, desvio padrão), coeficiente de correlação de Pearson (r) e análise de componentes principais (ACP). Por meio de ACP é possível transformar um conjunto de variáveis originais intercorrelacionadas em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas (componentes principais). A correlação de Pearson foi aplicada para identificar a relação entre os ETRs e as principais propriedades do solo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. TEOR NATURAL E VALORES DE REFERÊNCIA DE ETRS EM SOLOS DO PI

A concentração média de ETRs nos solos do Piauí seguiu a ordem: Ce>La>Nd>Pr>Sm>Dy>Gd>Er>Yb>Eu>Tb>Lu (Tabela 1), acompanhando a tendência em diminuir as concentrações dos elementos com o aumento do número atômico (Laveuf & Cornu, 2009). Todos os ETRs apresentaram concentrações inferiores às encontradas na crosta terrestre (Tyler e Olsson, 2002) (Tabela 1), no entanto as concentrações médias dos ETRs: La, Ce, Nd, Sm, Yb, Dy e Er em solos piauienses foram maiores do que as encontradas em solos do Rio Grande do Norte (Silva et al. 2018) e Pernambuco (Silva et al. 2016). O Gd e Tb apresentaram concentrações inferiores quando comparados com esses mesmos estados. As concentrações médias de ETRs nos solos do Piauí foram menores do que os valores relatados para solos da China (Wei et al., 1991) e Europa (Sadeghi et al., 2013) e maiores do que os encontrados em solos de Cuba (Alfaro et al., 2018) e Suécia (Sadeghi et al., 2013).

O Σ ETRLs representam 93% do total de ETRs. O Ce, La e Nd são os elementos mais abundantes, representando respectivamente 44, 21 e 17% da concentração total, respectivamente. Silva et al., (2018) estudaram solos do Rio Grande do Norte e observaram que o Σ ETRLs representaram 93% da concentração total de ETRs em solos do estado e ainda encontraram a mesma ordem de abundância dos elementos encontrados no presente estudo: Ce, La e Nd. As altas concentrações de Ce podem ser resultado do seu estado de valência Ce^{4+} , uma vez que esse pode substituir o Fe^{2+} em tais posições, em virtude de a diferença dos seus raios iônicos não serem tão grande (1,01 Å e 0,78 Å, respectivamente) (Yusoff et al., 2013).

A concentração de ETRPs em solos piauienses variou de 2,35 (Lu) a 51,30 mg kg^{-1} (Dy), compreendendo 7% da soma total. O fracionamento $(La/Yb)_N$ e Σ ETRLs/ Σ ETRPs, 2,35 e 13,5, respectivamente, apontaram enriquecimento que pode estar relacionado ao material de origem (Laveuf & Cornu, 2009). Os valores de ETRs normalizados seguiram a sequência: Ce (0,72) > Pr (0,67) > La (0,66) > Er (0,64) > Sm (0,51) > Nd (0,47) > Lu (0,33) > Gd (0,29) > Yb (0,28) = Eu (0,28) > Tb (0,25) = Dy (0,25). As amostras apresentaram anomalia negativa de Ce (0,81) e Eu (0,26) indicando

a depleção desses elementos na superfície do solo. No geral, o fracionamento e anomalias dos ETRs estão fortemente relacionados aos materiais de origem e ao ambiente (Soyol-Erdene et al., 2018).

Tabela 1. Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos terras raras (ETRs) nos solos do Piauí em comparação com os dados do Brasil, outros países e da crosta terrestre.

| ETRs | PI | RN ¹ | PE ² | Cuba ³ | China ⁴ | Suécia ⁵ | Europa ⁶ | Crosta ⁷ |
|--------------------------------|-------|-----------------|-----------------|-------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| La | 23,1 | 18,9 | 20,8 | 15,2 | 37,4 | 17,4 | 25,9 | 35,0 |
| Ce | 47,8 | 40,4 | 43,5 | 24,2 | 64,7 | 37,7 | 52,2 | 66,0 |
| Pr | 6,1 | 7,3 | 9,6 | 5,03 | 6,7 | 4,1 | 6,0 | 9,1 |
| Nd | 19,0 | 15,8 | 17,7 | 17,1 | 25,1 | 15,1 | 22,4 | 40,0 |
| Sm | 3,6 | 3,0 | 3,4 | 4,7 | 4,9 | 3,0 | 4,3 | 7,0 |
| Eu | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,03 | 1,0 | 0,7 | 0,9 | 2,1 |
| Gd | 1,8 | 2,6 | 2,3 | 0,2 | 4,4 | 3,1 | 4,2 | 6,1 |
| Yb | 0,8 | 0,6 | 0,7 | 1,9 | 2,3 | 2,0 | 2,1 | 3,1 |
| Lu | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,8 |
| Dy | 2,9 | 1,0 | 0,9 | 1,3 | 3,9 | 3,0 | 3,6 | 4,5 |
| Er | 1,0 | 0,7 | 0,6 | 2,4 | 2,4 | 1,9 | 2,1 | 3,5 |
| Tb | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 1,2 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 1,2 |
| Σ ETRLs | 100,4 | 86,0 | 95,6 | 65,9 | 139,8 | 78,0 | 111,7 | 159,2 |
| Σ ETRPs | 7,4 | 5,9 | 5,2 | 8,2 | 14,8 | 11,3 | 13,6 | 20,5 |
| Σ ETRs | 107,8 | 91,9 | 100,8 | 74,2 | 154,6 | 89,3 | 125,3 | 179,7 |
| Σ ETRLs/ Σ ETRPs | 13,5 | 14,5 | 18,3 | 8,0 | 9,4 | 6,9 | 8,2 | 7,8 |

¹Silva et al. (2018); ² Silva et al. (2016); ³Alfaro et al. (2018); ⁴ Wei et al. (1991); ⁵ Sadeghi et al. (2013); ⁶Sadeghi et al. (2013); ⁷Tyler & Olsson (2002).

Os teores naturais de ETRs foram utilizados para calcular e estabelecer os valores de referência de ETRs no Estado do Piauí utilizando os percentis 75 e 90 (Tabela 2). Os VRQs seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (17,49) > La (7,58) > Nd (6,33) > Pr (2,36) > Sm (1,27) > Dy (0,66) > Gd (0,41) > Er (0,29) > Yb (0,24) > Eu (0,21) > Tb (0,15) > Lu (0,09) e Ce (30,31) > La (13,42) > Nd (11,40) > Pr (3,85) > Sm (2,21) > Dy (1,42) > Gd (0,88) > Er (0,54) > Yb (0,42) > Eu (0,38) > Tb (0,29) > Lu (0,15), percentil 75 e 90, respectivamente.

Tabela 2. Concentrações mínimas e máximas, desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) e percentil 75 (P75) e percentil 90 (P90) para os elementos terras raras em solos do Piauí

| ETRs | Min | Max | DP | ETRs(N) | P 75 | P 90 |
|-------------|------------|------------|-----------|----------------|-------------|-------------|
| La | 0,65 | 227,40 | 34,78 | 0,66 | 7,58 | 13,42 |
| Ce | 1,13 | 377,10 | 65,54 | 0,72 | 17,49 | 30,31 |
| Pr | 0,03 | 46,10 | 8,33 | 0,67 | 2,36 | 3,85 |
| Nd | 0,05 | 155,00 | 27,65 | 0,47 | 6,33 | 11,40 |
| Sm | 0,10 | 33,00 | 5,18 | 0,51 | 1,27 | 2,21 |
| Eu | 0,05 | 5,80 | 1,05 | 0,28 | 0,21 | 0,38 |
| Gd | 0,03 | 29,15 | 3,49 | 0,29 | 0,41 | 0,88 |
| Tb | 0,03 | 5,10 | 0,75 | 0,25 | 0,15 | 0,29 |
| Dy | 0,05 | 51,30 | 5,85 | 0,25 | 0,66 | 1,42 |
| Er | 0,05 | 14,35 | 1,95 | 0,64 | 0,29 | 0,54 |
| Yb | 0,05 | 11,00 | 1,61 | 0,28 | 0,24 | 0,42 |
| Lu | 0,05 | 2,35 | 0,38 | 0,33 | 0,09 | 0,15 |

DP= Desvio Padrão, Max= Máximo, Min= Mínimo

3.2. COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DE PEARSON E PROPRIEDADES DO SOLO

As correlações entre os ETRs foram fortemente positiva (Tabela 3), isso pode ser explicado pelas fontes semelhantes dos ETRs e suas características geoquímicas comuns (Huang et al.,2018). Os valores de pH correlacionaram-se significativamente e positivamente ($p < 0,05$) com todos os ETRs, indicando que a acidez do solo reduziu as concentrações desses elementos (Tabela 4). Todos os ETRs, com exceção do Lutécio (Lu) apresentaram uma correlação negativa com o Al e saturação por alumínio (m%), mostrando que a concentração dos ETRs diminui com o aumento dos teores de alumínio no solo, isso devido aos óxidos de alumínio serem capaz de reter os ETRs por mecanismos de adsorção, coprecipitação, formação de complexos de superfície e troca de íons.

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETR

| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Er | Yb | Lu |
|----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| La | 1 | 0.939* | 0.941* | 0.956* | 0.876* | 0.789* | 0.764* | 0.712* | 0.680* | 0.678* | 0.648* | 0.392* |
| Ce | | 1 | 0.925* | 0.939* | 0.880* | 0.828* | 0.721* | 0.739* | 0.744* | 0.698* | 0.675* | 0.448* |
| Pr | | | 1 | 0.964* | 0.930* | 0.843* | 0.793* | 0.822* | 0.714* | 0.745* | 0.712* | 0.528* |
| Nd | | | | 1 | 0.970* | 0.904* | 0.858* | 0.833* | 0.789* | 0.801* | 0.770* | 0.507* |
| Sm | | | | | 1 | 0.936* | 0.896* | 0.918* | 0.859* | 0.891* | 0.862* | 0.611* |
| Eu | | | | | | 1 | 0.772* | 0.885* | 0.878* | 0.886* | 0.871* | 0.665* |
| Gd | | | | | | | 1 | 0.782* | 0.730* | 0.793* | 0.762* | 0.428* |
| Tb | | | | | | | | 1 | 0.894* | 0.949* | 0.931* | 0.931* |
| Dy | | | | | | | | | 1 | 0.952* | 0.949* | 0.727* |
| Er | | | | | | | | | | 1 | 0.992* | 0.782* |
| Yb | | | | | | | | | | | 1 | 0.807* |
| Lu | | | | | | | | | | | | 1 |

*Significativo em 5% de probabilidade de erro, ^{ns} Não Significativo

Os ETRs exibiram correlação significativa positiva com os atributos químicos do solo: soma de base, saturação de bases, Ca, Mg, K e CTC. O pH exerceu influência sobre os demais atributos químicos do solo, de modo que a dinâmica dos mesmos governam a biodisponibilidade e mobilidade dos ETRs no solo. Todos os ETRs tiveram correlação significativa positiva com o fósforo. Vermiere et al, (2016) também observaram a mesma correlação em Espodossolo.

As partículas de argila apresentaram uma correlação significativa positiva com a maioria dos ETRs, com exceção do Ce, Nd, Gd e Lu (Tabela 4). Resultados semelhantes foram encontrados nos estudos de Mihajlovic et al (2018), onde as análises de regressão mostraram que o conteúdo de ETRs tende a aumentar com o aumento do teor de argila. Essa relação dos ETRs com a argila pode ser atribuída ao fato dessa ser a fração ativa do solo, que contém um maior número de sítios de adsorção, os minerais da argila podem conter ETRs, conseqüentemente, os solos argilosos geralmente têm um conteúdo de ETRs mais alto do que os solos arenosos. Paye et al. (2016) também verificaram que solos brasileiros desenvolvidos a partir de sedimentos argilosos exibiam maiores teores de ETRs do que solos derivados de sedimentos siltsosos / arenosos.

Os ETRs exibiram correlação significativa positiva com as partículas de silte. Marques et al (2012) verificaram que o Gd tende a aumentar seu conteúdo total com a diminuição do tamanho das partículas, esse comportamento pode explicar a correlação significativa positiva dos ETRs com as partículas de argila e silte e a correlação significativa negativa com as partículas de areia, demonstrando que o tamanho das partículas do solo influenciou as concentrações dos ETRs em solos piauienses, uma vez que parte dos solos do Piauí apresentam textura arenosa com predominância de minerais resistentes, como quartzo, em geral o quartzo não contém ETRs e conseqüentemente, os solos desenvolvidos de arenitos ricos em quartzo apresentam menores teores de ETRs.

Os teores muito baixos de carbono orgânico encontrados nos solos do Piauí podem ser influenciados pelo clima da região (tropical semiárido quente), que promove a rápida mineralização dos compostos de carbono. Camargo et al (2018) apontaram as condições tropicais em sua região de estudo como fator influenciador ao baixo e amplamente variável conteúdo de MO dos solos estudados. O Carbono Orgânico correlacionou-se de forma negativa com todos os ETRs, com exceção do Lutécio (Lu).

| ETRs | Modelo | Alcance | Efeito Pepita | Valor da Contribuição | AIC | BIC | IDE(%) |
|-------------|---------------|----------------|----------------------|------------------------------|------------|------------|---------------|
| La | 0.642* | 0.284* | -0.204* | | | -0.433* | 0.032* |
| Ce | 0.646* | 0.317* | -0.201* | | | -0.488* | 0.542* |
| Pr | 0.626* | 0.399* | -0.209* | | | -0.508* | 0.520* |
| Nd | 0.637* | 0.333* | -0.209* | | | -0.486* | 0.524* |
| Sm | 0.613* | 0.367* | -0.203* | | | -0.508* | 0.512* |
| Eu | 0.608* | 0.328* | -0.209* | | | -0.574* | 0.553* |
| Gd | 0.469* | 0.331* | -0.150* | | | -0.314* | 0.320* |
| Tb | 0.524* | 0.411* | -0.197* | | | -0.569* | 0.512* |
| Dy | 0.568* | 0.305* | -0.180* | | | -0.501* | 0.478* |
| Er | 0.542* | 0.352* | -0.189* | | | -0.524* | 0.475* |
| Yb | 0.515* | 0.345* | -0.190* | | | -0.528* | 0.461* |
| Lu | 0.293* | 0.332* | -0.074 ^{ns} | | | -0.626* | 0.436* |

Tabela 4. Coeficientes de correlação de Pearson entre os ETRs e as propriedades dos solos.

| ETRs | pH | Ca | Mg | P | K | Al | H +Al | SB | V% | T | m% | CO | Areia | Silte | Argila |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------------------|---------------------|--------|---------------------|--------|----------------------|----------------------|---------|--------|---------------------|
| La | 0.642* | 0.446* | 0.536* | 0.530* | 0.284* | -0.204* | 0.065 ^{ns} | 0.523* | 0.220* | 0.526* | -0.282* | -0.036 ^{ns} | -0.433* | 0.032* | 0.510 ^{ns} |
| Ce | 0.646* | 0.470* | 0.561* | 0.538* | 0.317* | -0.201* | 0.080 ^{ns} | 0.532* | 0.223* | 0.535* | -0.290* | -0.031 ^{ns} | -0.488* | 0.542* | 0.080 ^{ns} |
| Pr | 0.626* | 0.504* | 0.561* | 0.517* | 0.399* | -0.209* | 0.070 ^{ns} | 0.596* | 0.239* | 0.599* | -0.295* | -0.011 ^{ns} | -0.508* | 0.520* | 0.142* |
| Nd | 0.637* | 0.507* | 0.579* | 0.547* | 0.333* | -0.209* | 0.079 ^{ns} | 0.556* | 0.243* | 0.559* | -0.307* | -0.017 ^{ns} | -0.486* | 0.524* | 0.101 ^{ns} |
| Sm | 0.613* | 0.550* | 0.613* | 0.557* | 0.367* | -0.203* | 0.105 ^{ns} | 0.590* | 0.240* | 0.594* | -0.307* | 0.005 ^{ns} | -0.508* | 0.512* | 0.153* |
| Eu | 0.608* | 0.606* | 0.653* | 0.553* | 0.328* | -0.209* | 0.087 ^{ns} | 0.500* | 0.220* | 0.504* | -0.283* | 0.041 ^{ns} | -0.574* | 0.553* | 0.207* |
| Gd | 0.469* | 0.447* | 0.469* | 0.451* | 0.331* | -0.150* | 0.050 ^{ns} | 0.510* | 0.238* | 0.512* | -0.268* | -0.010 ^{ns} | -0.314* | 0.320* | 0.089 ^{ns} |
| Tb | 0.524* | 0.607* | 0.647* | 0.518* | 0.411* | -0.197* | 0.087 ^{ns} | 0.585* | 0.229* | 0.589* | -0.271* | 0.097 ^{ns} | -0.569* | 0.512* | 0.253* |
| Dy | 0.568* | 0.564* | 0.639* | 0.541* | 0.305* | -0.180* | 0.092 ^{ns} | 0.476* | 0.187* | 0.480* | -0.245* | 0.039 ^{ns} | -0.501* | 0.478* | 0.187* |
| Er | 0.542* | 0.612* | 0.657* | 0.523* | 0.352* | -0.189* | 0.108 ^{ns} | 0.521* | 0.192* | 0.525* | -0.250* | 0.062 ^{ns} | -0.524* | 0.475* | 0.228* |
| Yb | 0.515* | 0.612* | 0.612* | 0.512* | 0.345* | -0.190* | 0.101 ^{ns} | 0.499* | 0.186* | 0.503* | -0.236* | 0.093 ^{ns} | -0.528* | 0.461* | 0.254* |
| Lu | 0.293* | 0.559* | 0.561* | 0.375* | 0.332* | -0.074 ^{ns} | 0.142* | 0.419* | 0.053 ^{ns} | 0.425* | -0.049 ^{ns} | 0.270* | -0.626* | 0.436* | 0.449 ^{ns} |

*Significativo em 5% de probabilidade de erro, ^{ns} Não Significativo

3.3. DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO PIAUÍ

Estatística Descritiva

| | Média | Mediana | S | CV(%) | Ck | Cs | Mínimo | Máximo |
|----|-------|---------|-------|---------|-------|------|--------|--------|
| La | 23.10 | 9.90 | 34.78 | 1209.79 | 8.71 | 2.74 | 0,65 | 227,40 |
| Ce | 47.87 | 24.38 | 65.55 | 4296.59 | 6.42 | 2.40 | 1,13 | 377,10 |
| Pr | 6.16 | 2.78 | 8.33 | 69.42 | 5.10 | 2.24 | 0,03 | 46,10 |
| Nd | 19.04 | 8.28 | 27.65 | 764.66 | 6.62 | 2.49 | 0,05 | 155,00 |
| Sm | 3.64 | 1.60 | 5.19 | 26.93 | 7.90 | 2.62 | 0,10 | 33,00 |
| Eu | 0.67 | 0.25 | 1.05 | 1.11 | 7.71 | 2.70 | 0,05 | 5,80 |
| Gd | 1.81 | 0.50 | 3.49 | 12.18 | 19.76 | 3.87 | 0,03 | 29,15 |
| Tb | 0.49 | 0.20 | 0.74 | 0.55 | 8.95 | 2.72 | 0,03 | 5,10 |
| Dy | 2.96 | 0.90 | 5.85 | 34.23 | 22.60 | 4.06 | 0,05 | 51,30 |
| Er | 1.07 | 0.35 | 1.95 | 3.81 | 14.20 | 3.49 | 0,05 | 14,35 |
| Yb | 0.86 | 0.30 | 1.62 | 2.61 | 14.33 | 3.58 | 0,05 | 11,00 |
| Lu | 0.26 | 0.10 | 0.38 | 0.15 | 7.33 | 2.54 | 0,05 | 2,35 |

Com os gráficos de distribuição espacial dos elementos terras raras no estado do Piauí (Figura 4 e 5), é possível observar que há uma maior concentração desses elementos na região sudeste do estado, em média 53% da concentração total de elementos encontra-se nessa região, esse fato está atrelado ao material de origem predominante na região, essa é a região do estado onde mais predominam rochas ígneas e metamórficas, de acordo com Castor e Hedrick (2006), as rochas ígneas e metamórficas possuem as maiores concentrações de ETRs. Resultados semelhante ao encontrado em estudos desenvolvidos por Silva et al (2018) em solos do Rio Grande do Norte, que apontaram o material de origem como o principal fator que governou a geoquímica dos ETRs nos solos, sendo os teores mais elevados observados em solos originados de rochas ígneas e metamórficas.

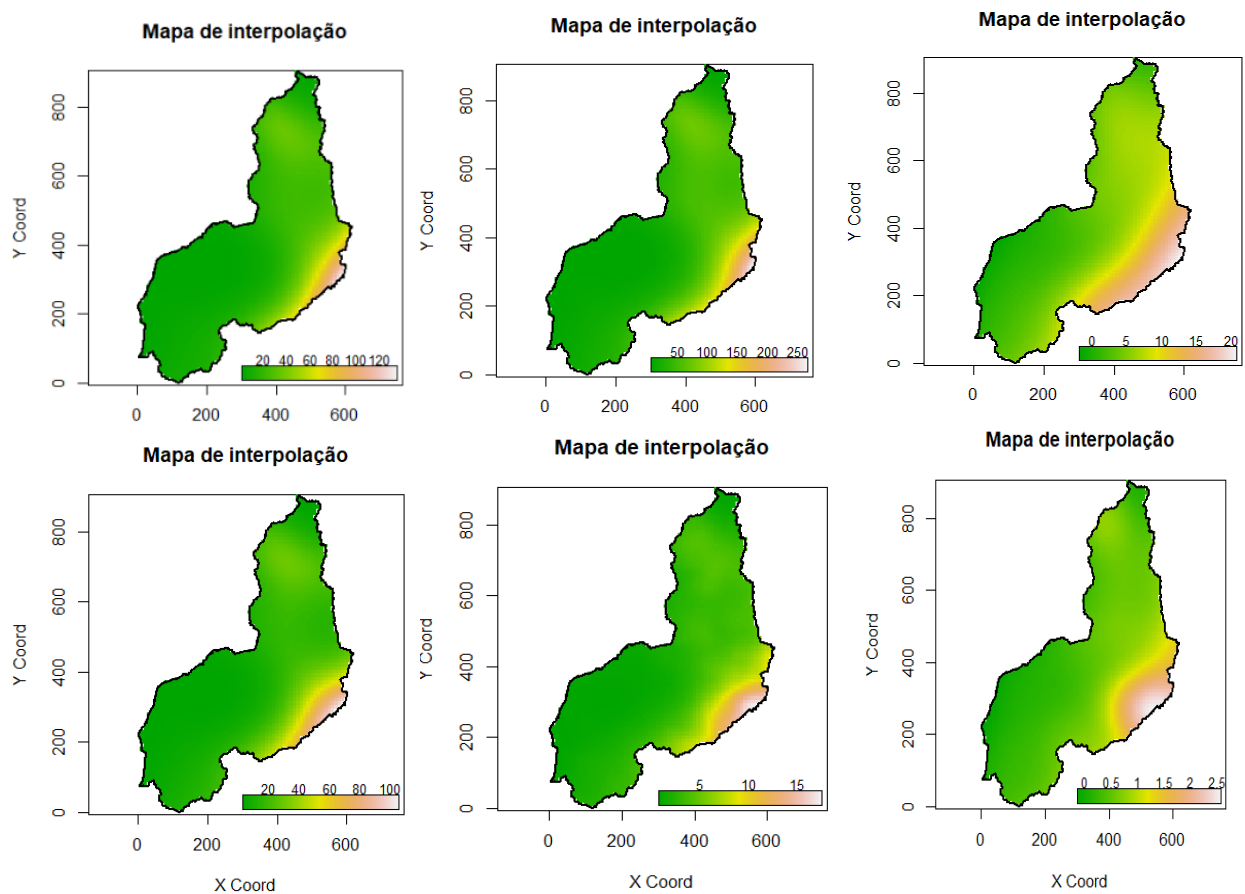


Figura 4. Gráficos de distribuição espacial de elementos terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu (mg kg^{-1})) respectivamente, em solos do Piauí.

A distribuição espacial dos ETRs ao decorrer do estado apresenta uma similaridade, as maiores concentrações de todos os elementos foram encontradas na região sudeste, seguida da região norte do estado, sendo que a região sudoeste apresenta as menores concentrações de ETRs do estado.

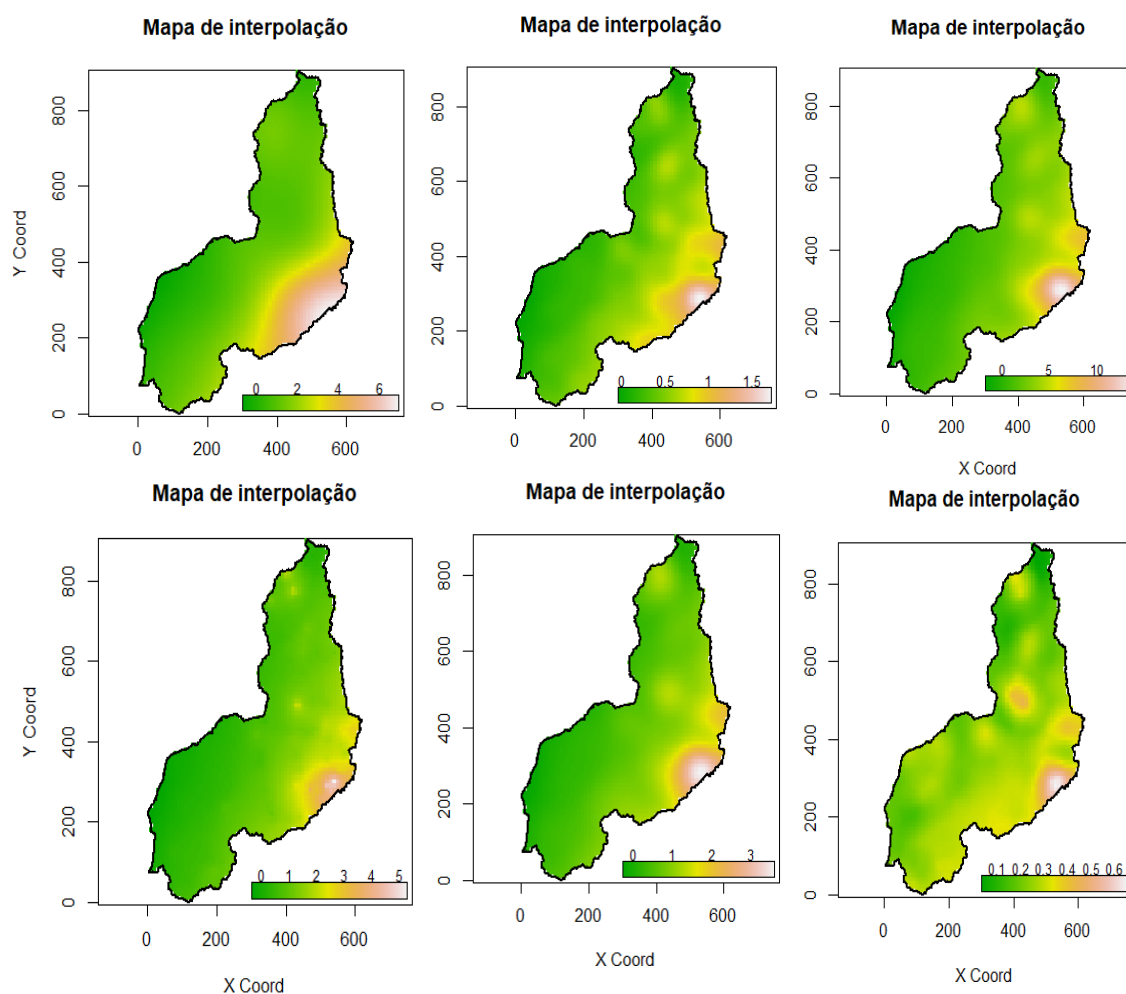


Figura 5. Gráficos de distribuição espacial de elementos terras raras pesados (Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu (mg kg⁻¹)) respectivamente, em solos do Piauí.

4. CONCLUSÕES

A concentração média de ETRs nos solos do Piauí seguiu a ordem (mg kg^{-1}): Ce (47,87) > La (23,10) > Nd (19,03) > Pr (6,15) > Sm (6,64) > Dy (2,96) > Gd (61,81) > Er (1,07) > Yb (0,86) > Eu (0,67) > Tb (0,49) > Lu (0,26), concentrações maiores do que as encontradas em outros estados brasileiros, destacando a importância de se estabelecer os VRQs para cada estado do Brasil. Os VRQs seguiram a ordem (mg kg^{-1}): Ce (17,49) > La (7,58) > Nd (6,33) > Pr (2,36) > Sm (1,27) > Dy (0,66) > Gd (0,41) > Er (0,29) > Yb (0,24) > Eu (0,21) > Tb (0,15) > Lu (0,09) percentil 75. Os mapas de distribuição espacial mostram que a região sudeste comporta em média 53% da concentração total de ETRs no estado do Piauí, tal comportamento está atrelado ao material de origem dessa região que é predominantemente composto por rochas ígneas e metamórficas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALFARO MR, NASCIMENTO CWA, BIONDI CM, SILVA YJAB, SILVA YJAB, ACCIOLY AMA, MONTERO A, UGARTE O.M, Estevez J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. *Catena*.v.162:317, p.24, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.031>.

ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; BRITO NEVES, B. B; FUCK, H. **Províncias estruturais brasileiras**. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO NORDESTE, 8., 1977, Campina Grande. Atas... Campina Grande: SBG, v.499, p.363-391, 1977

BIONDI, C.M. 2010. Background concentrations of heavy metals in benchmark soils of Pernambuco State, Brazil. 2010., UFRP, Recife; 58p.

CAMARGO, L.A; MARQUES JR. J. ; BARRÓN V.; FERRACCIÚ, L. R.; PEREIRA A.G. T. ; TEIXEIRA D. D. B. ; BAHIA A. S. R. S. Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra *CATENA*, v.165, p. 503-515, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.030>.

CAIRES, S. M. 2009. **Determination of natural heavy metals levels in soils of Minas Gerais State to help definition of background levels**. 2009. PhD thesis, UFV, Viçosa; 304p. (in Portuguese with English abstract).

CASTOR, B., HEDRICK, JAMES. B., 2006. Rare earth elements in industrial minerals and rocks. Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi and James M. Barker. Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 769–792. (REE Hand book, the ultimate guide to rare earth element, investor intel). <http://www.reehandbook.com/definition.html>) Hedrick, James B. "REE Handbook -The ultimate guide to Rare Earth Elements. Rare Metal Blog.Toronto, Canada.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 19 de novembro 2017.

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 Slos**, 2011.

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. p. 25-293.

GUIMARÃES, D., PRAAMSMA, M.L., PARSONS, P.J., 2016. Evaluation of a new optic-enabled portable X-ray fluorescence spectrometry instrument for measuring toxic metals/metalloids in consumer goods and cultural products. *Spectrochim. Acta B At. Spectrosc.* v.122, p.192–202.

HISSLER, C.; STILLE, P.; IFFLY, J.F.; GUIGNARD, C. Origin and Dynamics of Rare Earth Elements during Flood Events in Contaminated River Basins: Sr–Nd–Pb Isotopic Evidence. **Environmental Science & Technology**.v.50(9), p.70,2016. DOI: 10.1021/acs.est.5b03660.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**. 2009.

MARQUES, R.; PRUDÊNCIO, M. I; ROCHA F.; CABRAL, M. M.S; SILVA, M. M. V.G; SILVA, E. F. REE and other trace and major elements in the topsoil layer of Santiago island, Cape Verde. **Journal of African Earth Sciences** v.64, p.20-33, 2012.

MASSARI, S. AND RUBERTI, M. Rare Earth Elements as Critical Raw Materials: Focus on International Markets and Future Strategies. **Resources Policy**, v.38, p.36-43, 2013.

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

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**, v. 161, p. 27–41, 2016

PAYE, H. S, D. S., **Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2014**. Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traços em solos brasileiros.

RAMOS, S.J., DINALI, G.S., OLIVEIRA, C., MARTINS, G.C., MOREIRA, C.G., SIQUEIRA, J.O., GUILHERME, L.R.G., 2016. Rare earth elements in the soil environment. **Curr. Pollut. Rep.** 21: 28–50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

SMUC, N. R. .; DOLENEC, T. .; SERAFIMOVSKI, T.; DOLENEC, M.; VRHOVNIK P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**,v. 53, p 183–184:1–11 , 2012.

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133, p. 160-75, 2013.

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. **Rev Bras Cienc Solo**. 2018;42:e0170342. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20170342>

SOYOL-ERDENE T.O.; T. Valente, J.A. Grande, M.L.T. Mineralogical controls on mobility of rare earth elements in acid mine drainage environments **Chemosphere** (2018)

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.095>.

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

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. DE S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, v.5, p. 21-26, 1999.

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, p. 594-601, 2002.

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

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

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

YUSOFF, Z M, NGWENYA, B T, PARSONS I. Mobility and fractionation of REEs during deep weathering of geochemically contrasting granites in a tropical setting, Malaysia. **Chemical Geology**, 2013; 349-350: 71-86. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.04.016>