

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

**TEOR NATURAL E VARIABILIDADE ESPACIAL DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE**

CINTHIA MARIA CORDEIRO ATANÁZIO CRUZ SILVA

BOM JESUS - PI
2017

CINTHIA MARIA CORDEIRO ATANÁZIO CRUZ SILVA

**TEOR NATURAL E VARIABILIDADE ESPACIAL DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE**

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. Dr. Ronny Sobreira Barbosa

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

BOM JESUS - PI
2017

Ficha Catalográfica

S586t Silva, Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz.
Teor natural e variabilidade espacial de elementos terras
raras em solos do Rio Grande do Norte. / Cinthia Maria
Cordeiro Atanázio Cruz Silva. – 2017.
55 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-
graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Bom Jesus-PI,
2017.

Orientação: “Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa”.

1. Teores naturais. 2. Lantanídeos. 3. Geoestatística.
4. Análise fatorial. 5. Qualidade do solo. I. Título.

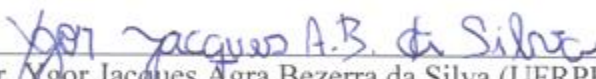
CDD 631.498 132


CINTHIA MARIA CORDEIRO ATANÁZIO CRUZ SILVA

**TEOR NATURAL E VARIABILIDADE ESPACIAL DE ELEMENTOS TERRAS
RARAS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE**


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 27 de julho de 2017


Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva (UFRPE)


Prof^o. Dr. Sammy Sidney Rocha Matias (UESPI)


Prof^o Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (CPCE/UFPI)


Prof^o. Dr. Ronny Sobreira Barbosa (CPCE/UFPI)
(Orientador)

“Bote fé e a vida terá um sabor novo, terá uma bússola que indica a direção; bote esperança e todos os seus serão iluminados e seu horizonte já não será escuro, mas luminoso; bote amor e a sua existência será como uma casa construída sobre a rocha, o seu caminho será alegre, porque encontrará muitos amigos que caminham com você”.

Papa Francisco

OFEREÇO

A Deus pelo dom da vida; aos meus
pais: Mario Atanázio e Onilde
Cordeiro; meus irmãos Ygor e M^a
Letícia; sobrinha e afilhada M^a
Larissa.

Com muita admiração, respeito e
amor, ao meu amigo de todas as
horas, meu maior professor e
exemplo, meu esposo Yuri Jacques.
Ao meu pequenino e grande
guerreiro, meu filho Pedro Jacques,
sua existência é meu maior incentivo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder o dom da vida e iluminar meus caminhos.

Aos meus amados pais, Onilde Cordeiro e Mário Atanázio que me ensinaram os princípios básicos da vida, o amor e o respeito. Obrigada pelo amor incondicional, apoio, incentivo e compreensão.

Aos meus irmãos Ygor Cordeiro e Maria Letícia Cordeiro pelo amor concedido, pelos abraços sinceros, sorrisos e palavras de incentivo que sempre me encorajaram.

Ao meu coorientador e esposo Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva por ser meu maior exemplo profissional e pessoal, por todas as dúvidas sanadas a qualquer hora, pelos esforços unidos aos meus, pelas inúmeras e valiosíssimas contribuições científicas, pela dedicação, confiança e por permanecer sempre ao meu lado.

Ao professor Ronny Sobreira Barbosa pela orientação, paciência e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento pela confiança em disponibilizar o banco de solos do estado do Rio Grande do Norte, por todo suporte concedido pelo Laboratório de Química Ambiental de Solos da UFRPE nas análises laboratoriais.

A Ygor Jacques pelas contribuições intelectuais, dúvidas tiradas e pelo tempo compartilhando seus conhecimentos. A Rayanna Jacques e M^a Letícia pela ajuda imprescindível nas análises químicas.

Ao Dr. Marco Aurélio e ao técnico Márcio Ponciano da Embrapa Caprinos e Ovinos (Sobral - CE) pela oportunidade em aprender novas técnicas, por conceder o laboratório e por dividir suas informações.

A Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas pela formação e pela oportunidade de crescimento profissional.

Aos colegas de pós-graduação pela troca de experiências e convívio.

Aos demais docentes que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para este trabalho.

A CAPES pela concessão da bolsa para o cumprimento dessa etapa da minha vida profissional.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	iii
LISTA DE TABELAS (Capítulo 2)	v
LISTA DE FIGURAS (Capítulo 2)	vi
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1. Estado do Rio Grande do Norte.....	2
2.2. Influência das propriedades do solo na distribuição de ETRs.....	3
2.3. Normalização e cálculo de anomalias de ETRs em solos	4
2.4. Geoestatística em estudo de ETRs em solos	5
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	7
CAPÍTULO 2	10
RESUMO	10
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	14
2. MATERIAL E MÉTODOS	15
2.1. Local de estudo e preparo das amostras.....	15
2.2. Caracterização física e química do solo.....	17
2.3. Determinação dos elementos terras raras e controle de qualidade	17
2.4. Determinação dos elementos maiores e cálculo do CIA	18
2.5. Distribuição espacial dos ETRs.....	19
2.6. Análise Estatística	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1. Teor natural e valores de referência de ETRs em solos do RN.....	20
3.2. Influência dos elementos maiores e das características físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs em solos	22
3.3. Distribuição de elementos terras raras em solos	27
4. CONCLUSÃO	32
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32
CONSIDERAÇÕES FINAIS	37
ANEXOS	38

RESUMO GERAL

SILVA, Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz. **TEOR NATURAL E VARIABILIDADE ESPACIAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO RIO GRANDE DO NORTE**. 2017, Cap. 1, p. 1-9. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí – PI¹.

O crescimento dos setores agrícola e industrial tem aumentado a demanda dos elementos terras raras (ETRs) para a produção de dispositivos tecnológicos e de fertilizantes, portanto, o acúmulo desses elementos no solo pode se tornar uma preocupação ambiental. Nesse contexto, os objetivos do trabalho são: determinar os teores naturais (background) para ETRs em solos originados de materiais de origem diversos, e em condições climáticas variando de úmida à semiárida, além de avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades do solo na geoquímica e variabilidade espacial dos ETRs. As concentrações de ETRs foram determinadas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Os elementos maiores foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X. A concentração média de ETRs em solos do RN seguiu a ordem (mg kg^{-1}): Ce (40,4) > La (18,9) > Nd (15,8) > Pr (7,3) > Sm (3,0) > Gd (2,6) > Dy (1,0) > Er (0,7) > Yb (0,6) > Eu (0,5) = Tb (0,5) > Ho (0,3) > Lu (0,2). O material de origem foi 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. Já as rochas sedimentares, com exceção da região formada por calcários, formaram solos com as menores concentrações de ETRs do estado. Dentre os elementos maiores, os teores de Fe e de Si tiveram maior influência na geoquímica de ETRs em solos. A ausência de correlação significativa do CIA com o Fe, Si, Argila, CTC e ETRs confirma a baixa influência do clima na geoquímica dos ETRs em solos. A argila e CTC influenciaram principalmente na dinâmica dos ETRs pesados. Isto aponta para a importância de considerar não apenas a proporção, mas também o tipo de argila em estudos de ETRs. Entre os minerais da fração argila, a elevada correlação entre o Fe_2O_3 e os ETRs sugere que os óxidos de ferro tem grande importância na distribuição dos ETRs nos solos do RN. Os ETRs Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb e Er apresentaram forte dependência espacial, enquanto esta dependência foi moderada para Pr, La, Ce, Eu, Gd e Lu. Esse fato ressalta as propriedades conservativas desses elementos e, por conseguinte, a importância destes para diversos estudos ambientais. Esses resultados representam o estudo mais detalhado

de geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros, além de ser o primeiro estado do Brasil a estabelecer VRQs para ETRs em solos, que servirão de base para futuros monitoramentos da qualidade do solo e do ambiente dessa região.

Palavras-chave: teores naturais; lantanídeos; geoestatística; análise fatorial; qualidade do solo.

¹Orientador: Ronny Sobreira Barbosa – UFPI/Bom Jesus

GENERAL ABSTRACT

SILVA, Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz. **NATURAL CONTENT AND SPATIAL VARIABILITY OF RARE ERATH ELEMENTS IN SOILS OF RIO GRANDE DO NORTE**. 2017, Chap. 1, p. 16-23. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹.

The growth of the agricultural and industrial sectors has increased the rare earth elements (REEs) demand for the production of technological devices and fertilizers. Therefore, the accumulation of these elements in soils has become an environmental concern. Based on the foregoing, the objectives of this study were to determine the background level of REEs in soils derived from different parent materials and under climate patterns, evaluating the influence of the major elements and soils properties on the geochemistry and spatial distribution of REEs. The concentrations of REEs were determined by ICP-OES using a cyclonic spray chamber/nebulizer system. The major elements were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The mean REE concentration in soils was in the order (mg kg^{-1}): Ce (40.4) > La (18.9) > Nd (15.8) > Pr (7.3 (0.7) > Yb (0.6) > I (0.5) = Tb (0.5) > Ho (0.3) > Lu (0.2). The type of parent material mainly governed REE concentration. The highest REE values were derived from igneous and metamorphic rocks. The soils derived from sedimentary rocks showed the lowest REE concentrations, except for soils derived from calcareous. Among the larger elements, the Fe and Si contents had greater influence on the soil REE geochemistry. The more iron and less silicates in the soil, the higher is the REE concentrations. Furthermore, the lack of significant correlation of CIA with Fe, Si, Clay, CEC and REEs confirms the low influence of climate patterns in REE geochemistry. Clay and CTC mainly influenced the dynamics of HREEs. This behavior draws attention to the importance of considering the clay type in REE studies. Soil pH and organic carbon did not influence the concentration of REEs in topsoil. This suggests that the chemical composition of the organic matter and the interaction of the chemical compartments with the REEs is more important than the total concentration. Among the clay fraction minerals, the high correlation between Fe_2O_3 and the REEs suggests that the iron oxides had great importance in the REE distribution on soil. Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb, Er showed strong spatial dependence while Pr, La, Ce, Eu, Gd and Lu presented moderate spatial dependence, This fact highlights the conservative properties of these elements and, consequently, their importance for several environmental studies.

These results represent a more detailed study regarding REE geochemistry in Brazilian topsoils and it will serve as a basis for soil screening levels used for risk assessment and environmental policies regarding human health and environment protection.

Keywords: background concentration; lanthanides; geostatistics; factor analysis; soil quality.

¹Adviser: Ronny Sobreira Barbosa – UFPI/Bom Jesus

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

- Tabela 1. Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos terras raras (ETRs) nos solos do Rio Grande do Norte em comparação com os dados do Brasil, outros países e da crosta terrestre27
- Tabela 2. Concentrações mínimas e máximas, desvio padrão, elementos terras raras normalizados (ETRs(N)) e percentil 75 para os elementos terras raras.....28
- Tabela 3. Concentrações médias, mínimas, máximas (%) e desvio padrão para os elementos maiores em solos do RN.....29
- Tabela 4. Análise fatorial dos elementos terras raras, elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo.....32
- Tabela 5. Modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas dos elementos terras raras (ETRs), ferro (Fe_2O_3) e argila, CTC.....34

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 1. Mapa de clima do estado do Rio Grande do Norte.....	22
Figura 2: Mapa geológico simplificado do estado do Rio Grande do Norte.....	23
Figura 3. Distribuição espacial do CIA e elementos maiores no estado do Rio Grande do Norte.....	31
Figura 4. Relação entre as concentrações de elementos terras raras leves (ETRLs) (a) e elementos terras raras pesados (ETRPs) com o ferro, Fe ₂ O ₃ , respectivamente.....	33
Figura 5. Distribuição espacial dos elementos terras raras leves (mg kg ⁻¹) em solos do Rio Grande do Norte.....	36
Figura 6. Distribuição espacial dos elementos terras raras pesados (mg kg ⁻¹) em solos do estado do Rio Grande do Norte.....	37
Figura 7. Distribuição espacial da argila (%), Fe ₂ O ₃ (%), Lutécio, ETRs, ETRLs e ETRPs em mg kg ⁻¹	38

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento dos setores agrícola e industrial tem aumentado a demanda dos elementos terras raras (ETRs) para a produção de dispositivos tecnológicos e de fertilizantes, portanto, o acúmulo desses elementos no solo pode se tornar uma preocupação ambiental. São denominados ETRs um grupo de quinze elementos químicos da tabela periódica, constituído pela série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). A concentração de ETRs em solos é diretamente influenciada pelas propriedades físicas e químicas, sobretudo a quantidade e qualidade da matéria orgânica, pH, concentração de argila e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. Esse elementos são frequentemente encontrados em mais de 270 minerais, entre primários e secundários.

O conhecimento da distribuição dos teores naturais de ETRs em solos é o primeiro passo para o monitoramento e intervenção de áreas potencialmente contaminadas, evitando prejuízos financeiros. Ademais, a determinação desses valores merece destaque especial pela ampla utilidade desses elementos para estudos ambientais. Associações geoquímicas entre os elementos maiores e ETRs em diferentes condições climáticas são importantes para entender o comportamento e quantificar esses elementos nos solos.

O estado do Rio Grande do Norte (RN) é referência no setor de mineração do Brasil e possui um dos polos agroindustriais mais importantes da região Nordeste. Nos últimos anos, o crescimento da atividade petrolífera e a expansão de áreas agrícolas tem promovido o crescimento populacional e a reestruturação de suas cadeias de produção. Neste contexto, existe a necessidade de pesquisas que assegurem a qualidade do solo e o conhecimento da variabilidade espacial de ETRs em solos. Nesse contexto, os objetivos do trabalho são: i) determinar os teores naturais e estabelecer valores de referência de ETRs em solos do RN; ii) avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades do solo na geoquímica e variabilidade espacial dos ETRs; iii) elaborar mapas de distribuição espacial dos ETRs em solos do RN. Esses resultados representam o estudo mais detalhado de geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros e servirão de base para futuros monitoramentos da qualidade do solo e do ambiente dessa região.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Estado do Rio Grande do Norte

O estado do Rio Grande do Norte (RN) está localizado geotectonicamente na Província Borborema. Seu substrato é constituído por rochas pré-cambrianas que ocupam mais da metade de sua área territorial e por rochas sedimentares mesocenozóicas que recobrem a porção restante. O estado é um dos principais produtores de petróleo, gás e minerais do país, no qual, tratando de sua regionalidade, é o maior produtor de minério de ferro do Nordeste e grande produtor de minerais e rochas industriais. O potencial petrolífero do estado do Rio Grande do Norte, que está relacionado à existência, extensão e espessura de seu pacote sedimentar, corresponde a duas bacias sedimentares, a mais importante diz respeito a uma grande parte da porção terrestre e marítima da Bacia Potiguar que, atualmente possui uma ampla cobertura sísmica. Devido a atual fase de exploração e aos resultados obtidos, essa bacia é considerada madura, existindo, porém, muitas oportunidades para descoberta. Mas também corresponde à porção norte da Bacia Pernambuco-Paraíba, na qual se encontra em uma fase inicial de pesquisa, estando configurada como um segmento da margem brasileira menos exposta e investigada pela indústria de petróleo. Uma reestruturação, no entanto, está sendo feita no estado em relação às cadeias de produção. O estímulo do crescimento industrial, bem como da atividade petroleira e da exploração de minas, fazem parte da tal reestruturação.

O RN apresenta uma vasta variedade de formas de relevo, formadas em sedimentos da Bacia Potiguar e terrenos mais antigos do embasamento cristalino. O clima predominante em todo território do Nordeste brasileiro resulta, principalmente, do comportamento da variável precipitação pluvial. A grande mudança temporal e espacial das chuvas que fazem participação em poucos meses, juntamente com a alta temperatura média anual, constitui toda essa região como um tipo climático predominantemente semiárido. As condições oceânicas e atmosféricas dos oceanos Pacífico e Atlântico, estão ligadas diretamente quando se trata do regime pluviométrico do Nordeste brasileiro (NEB), no qual está inserido o estado do Rio Grande do Norte.

O estado tem grande variedade de solos, dentre eles, os principais são Luvissolos, Latossolos, Chernossolos, Planossolos, Gleissolos, Neossolos, Plintossolos e Espodossolos. Tal diversidade pode estar vinculada aos inúmeros materiais de origens

dos solos, tais como sedimentares aluviais e coluviais, dunas, mangues, calcário, arenito, micaxistos, quartzitos, basaltos, granitos e gnaisses. Origem e teores de elementos terras raras em solos

Dentre os minerais primários e secundários, os elementos terras raras (ETRs) podem estar presentes em mais de 200 minerais (Henderson, 1984; Kanazawa & Kamitani, 2006). Além disso, os ETRs são tão abundantes quanto outros elementos, por exemplo o Cério (Ce) é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre (Migaszewski & Gałuszka, 2015). O cádmio (Cd) e o selênio (Se) apresentam-se em concentrações inferiores quando comparados ao lutécio (Lu) e o túlio (Tm) (Tyler, 2004). As reservas dos ETRs são amplamente distribuídas em todo mundo e dentre os países que apresentam estoques dos ETRs, o Brasil possui a segunda maior reserva, com aproximadamente 22 milhões de toneladas, ficando atrás apenas da China que ocupa a primeira posição com 55 milhões de toneladas (USGS, 2015).

Diferentes tipos de solos e material de origem são responsáveis pela variação das concentrações de ETRs em solos (Liu, 1988; Hu et al., 2006a). No entanto, a composição mineralógica dos materiais de origem governa o conteúdo desses elementos (Yamasaki et al., 2001). De acordo com Hu et al., 2006b, os dois principais tipos de rochas que apresentam maiores teores de ETRs são rochas ígneas ácidas ou básicas e rochas sedimentares, a exemplo das rochas calcárias.

Além de origens naturais, atividades antrópicas e a utilização da fertilização fosfatada também são responsáveis pelo aporte dos ETRs nos solos (Aubert et al., 2002). Em contrapartida, resíduos como lodos de esgotos e resíduos de indústrias alimentares não são responsáveis pelo acúmulo significativo dos ETR, com exceção do európio (Eu) e samário (Sm) (Zhang et al., 2001).

2.2. Influência das propriedades do solo na distribuição de ETRs

A concentração de ETRs em solos é influenciada, sobretudo, pela quantidade e qualidade da matéria orgânica, pH, concentração de argila e óxi-hidróxidos de ferro e alumínio. A quantidade e qualidade da fração argila alteram a quantidade de ETRs em solos, principalmente, os silicatos e óxidos de Fe e Mn. O pH, a capacidade de troca de cátions, e a composição da fase líquida governam a mobilização de ETRs em solos. Tanto o pH quanto a força iônica controlam a natureza da adsorção dos ETRs nos

minerais de argila. De forma geral, a adsorção aumenta com o aumento do pH. Sob baixo e elevado pH os ETRs são adsorvidos em complexo de esfera externa e interna, respectivamente. Portanto, os fenômenos de adsorção/dessorção são dependentes do pH (Wen et al., 2002). Os elementos terras raras pesados (ETRPs) são mais facilmente lixiviados em função do número atômico; já os elementos terras raras leves (ETRLs) ocorrem mais frequentemente como espécies livres, resultando em maior lixiviação de ETRPs durante o intemperismo (Ma et al., 2002).

Associações geoquímicas entre os elementos maiores e ETRs em diferentes condições climáticas são importantes para entender o comportamento e quantificar esses elementos nos solos (Laveuf et al., 2012). Diversos autores tem observado elevada correlação entre os ETRs e o ferro em solos localizados em regiões tropicais (Silva et al., 2016, Silva et al., 2017) uma vez que, no processo de intemperismo e cristalização os óxidos de ferro tem forte tendência em liberar os ETRs.

Silva et al. (2017), estudando a influência da mineralogia de granitos tipo I e S na geoquímica de elementos terras raras em rochas e solos ao longo de uma climosequência no Brasil, não observaram relação entre a concentração de carbono orgânico e elementos terras raras em solos. Entretanto, alguns trabalhos tem demonstrado que o carbono orgânico pode influenciar o fracionamento de ETRs no solo (Tyler, 2004; Silva et al. 2016). Isso sugere que a composição química da matéria orgânica e a interação dos compartimentos químicos desta com os ETRs pode modificar a concentração desses elementos no solo. Em solos sob condições tropicais e subtropicais é comum a depleção dos ETRPs com o aumento da intensidade de intemperismo (Laveuf & Cornu, 2009; Cao et al., 2016).

Óxidos de Fe e Mn podem influenciar na dinâmica de ETRs em solos pelos mecanismos de co-precipitação, adsorção, troca iônica e penetração na estrutura dos silicatos. Silva et al. (2016) observaram que a concentração de Fe pode prever a concentração de ETRPs em solos de referência do Brasil; entretanto, o Fe não foi capaz de prever as concentrações de ETRLs.

2.3. Normalização e cálculo de anomalias de ETRs em solos

A normalização consiste no primeiro passo para observar se está ocorrendo depleção ou enriquecimento de um determinado elemento em relação à um material de

referência além de tornar comparável os resultados da concentração de ETRs em solos de diversas localizações geográficas. Dentre os materiais normalmente usados na literatura, destacam-se a crosta continental superficial (CCS), Condrita, média mundial dos xistos (WSA), amostras compostas do xisto norte-americano, (NASC) e o Xisto Australiano (PAAS).

A principal razão para a normalização é a diferença de abundância dos ETRs no sistema solar baseado na regra de Oddo-Harkins. Isso significa que ETRs com número par são mais abundantes que aqueles com número ímpar. A escolha do material a ser utilizado para normalização depende da natureza da matriz que será utilizada, sendo fundamental para a posterior interpretação do fracionamento e das anomalias. Por exemplo, a normalização com o PAAS ou condrita vai mostrar as anomalias de formas diferente em termo da magnitude dos valores, mas a essência é a mesma. Entretanto, para entender melhor a origem, seria interessante usar um material da própria região (rocha). De forma geral, a condrita e a CCS são os materiais frequentemente utilizados. Com isso, assume-se que a condrita representa o material solar inalterado (forma primitiva do material solar). Portanto, a normalização com a condrita remove o efeito inicial de diferença na abundância.

O fracionamento entre leves e pesados é frequentemente calculado pelas relações $(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$, $(Gd/Yb)_N$, $(La/Lu)_N$ e $(Gd/Lu)_N$ assim como pela divisão do somatório dos ETRLs pelos ETRPs. Em todos os casos supracitados, o fracionamento é calculado com valores normalizados. Especificamente, as anomalias Ce $[(Ce_N / (La_N * Pr_N) 0,5]$ e Eu $[(Eu_N / (Sm_N * Gd_N) 0,5]$ são calculadas de acordo com Compton et al. (2003), onde N são valores normalizados. Valor abaixo de 1 indica depleção, enquanto valor acima de 1 indica enriquecimento em relação à CCS. Diferentes formas para calcular as anomalias foram descritas com detalhes por Bonnot-Courtois (1981).

2.4. Geoestatística em estudo de ETRs em solos

A geoestatística tem por objetivo a caracterização da dispersão espacial de uma variável por meio do estudo de sua distribuição e variabilidade espaciais, com determinação das incertezas associadas (Yamamoto & Landim, 2013). A geoestatística surgiu na década de 60 na escola francesa “Centre de Geoestatistique de Fontainebleau da École des Mines” criada por G. Matheron (Matheron, 1965). Além dos modelos para

abordar a exploração de recursos geológicos, a geoestatística pode ser amplamente aplicada a diversos estudos, tais como hidrológicos, ecológicos e florestais.

Dentre as principais etapas do seu corpo metodológico destacam-se os métodos de amostragem (simples, aleatória estratificada e sistemática) e a quantificação da dependência espacial. A amostragem sistemática geralmente oferece o melhor resultado, mas nem sempre pode ser aplicada em estudos ambientais, pois depende de uma série de fatores, tais como: acesso, acidentes geográficos (rios, lagos, vegetação, entre outros). A determinação da dependência espacial das variáveis, juntamente com sua espacialização ocorre por modelagem geoestatística (Vieira, 2000), considerando os pressupostos de estacionaridade da hipótese intrínseca. Os ajustes são frequentemente realizados por semivariogramas experimentais simples, selecionando-se os modelos esférico, exponencial ou gaussiano e determinando-se o efeito pepita (C_0), patamar (C_0+C_1), variância estrutural (C_1) e alcance. A seleção dos modelos pode ser realizada baseada no menor valor da soma dos quadrados dos resíduos (SQR), seguido do maior valor do coeficiente de determinação (R^2) e, por último, do maior valor do grau de dependência espacial (GDE). O GDE foi calculado segundo a proposição de Cambardella et al. (1994), em que valores de dependência $[(C_0/(C_0 + C_1)) \times 100]$ com efeito pepita menor ou igual a 25% do patamar são considerados forte, moderada quando está entre 25 e 75% e fraca quando for maior que 75%. Apresentar dependência espacial foi o critério levado em consideração para que o atributo fosse espacializado. Neste contexto, existe a necessidade de pesquisas que assegurem a qualidade do solo e o conhecimento da variabilidade espacial de elementos terras raras (ETRs) em solos. A visualização da distribuição espacial é relevante para identificar áreas com teores mais elevados de ETRs assim como facilitar a discriminação de suas fontes. Wang & Liang (2016), estudando a abundância e padrões de distribuição de ETRs em solos de área de mineração da China, observaram por meio da distribuição espacial que as maiores concentrações de ETRs foram obtidas próximo de áreas de mineração. Por conseguinte, informações mais precisas podem ser otimizadas com a utilização da geoestatística, que é uma ferramenta que permite a caracterização do grau de variabilidade, estimativa de atributos em locais não amostrados, e a espacialização destes em mapas, permitindo uma analogia gráfica e espacial dos ambientes (Gromet et al., 1984; Wang et al., 2011).

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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**, v. 66, n. 19, p. 3339–3350, 2002.

BONNOT-COURTOIS, C. **Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles**. 1981. 217 f. Tese - University Paris Sud Orsay, Orsay.

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

CAMBARDELLA, C.; A.; MOORMAN, T.; B.; NOVAK, J.; M.; PARKIN, T.; B.; KARLEN, D.; L.; TURCO, R.; KONOPKA, A.; E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 5, p. 1501-11, 1994.

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

GROMET, L. P. **The “North American shale composite”—its compilation, major and trace element characteristics**, v. 48, p. 2482-2469, 1984.

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

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, p. 799–805, 2006a.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9–10, p. 1381–1420, 2006b.

IDEMA – Instituto de Desenvolvimento Sustentável e Meio Ambiente. Site: <http://www.idema.rn.gov.br/>. Acesso em 22 set. 2017.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, p. 1339–1343, 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.

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

LIU, Z. Rare earth elements in soil. In: GUO, B. S.; ZHU, W. M.; XIONG, B. K. JI, Y.; J.; LIU, Z.; WU, Z.; M. Rare Earth Elements in Agriculture (in Chinese). **China Agricultural Science and Technology Press**, Beijing, 1988. p. 22–44.

MA, Y. J.; HUO, R. K.; LIU, C. Q. Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies. **Proceedings of the Goldschmidt Conference**, Davos, Switzerland, 2002.

MATHERON, G. **Les Variables Regionalisées et Leur Estimation**. Paris: Masson & Cie, 1965.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GALUSZKA, 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. 429–71, 2015.

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

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

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 276, p. 191-206, 2004.

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

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. p.1-54.

WANG, L; LIANG, T; KLEINMAN, P. J. A.; CAO, H. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere**, v. 85, p. 1075–9, 2011.

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**, v. 23, p. 11330-11228, 2016.

WEN, B.; SHAN, X.-Q.; LIN, J.-M.; TANG, G.-G.; BAI, N.-B.; YUAN, D.-A. Desorption kinetics of Yttrium, Lanthanum, and Cerium from soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 4, p. 1198–1206, 2002.

YAMAMOTO , J. K.; LANDIM, P. M. B. **Geoestatística: conceitos + aplicações**. São Paulo: oficina de textos, 2013. ISBN 978-85-7975-077-9.

YAMASAKI, S.-I.; TAKEDA, A.; NANZYU, M.; TANIYAMA, I.; NAKAI, M. Background levels of trace and ultra-trace elements in soils of Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 47, n. 4, p. 755–765, 2001.

ZHANG, S. Z.; SHAN, X. Q. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. **Environmental Pollution**, v. 112, n. 3, p. 395–405, 2001.

CAPÍTULO 2

GEOQUÍMICA E VARIABILIDADE ESPACIAL DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS COM DIFERENTES CONTEXTOS GEOLÓGICOS E CLIMÁTICOS

RESUMO

SILVA, Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz. **Geoquímica e Variabilidade Espacial de Elementos Terras Raras em Solos com Diferentes Contextos Geológicos e Climáticos**. 2017, Cap. 2, p. 10-37. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí – PI¹.

Os objetivos do trabalho foram: i) i) determinar o teor natural de elementos terras raras (ETRs) em solos do Rio Grande do Norte (RN); ii) avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs em solos do RN; iii) elaborar os mapas de distribuição espacial de ETRs em solos do RN. As concentrações de ETRs foram determinadas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Os elementos maiores foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X. A concentração média de ETRs em solos do RN seguiu a ordem (mg kg^{-1}): Ce (40,4) > La (18,9) > Nd (15,8) > Pr (7,3) > Sm (3,0) > Gd (2,6) > Dy (1,0) > Er (0,7) > Yb (0,6) > Eu (0,5) = Tb (0,5) > Ho (0,3) > Lu (0,2). O material de origem foi 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. Já as rochas sedimentares, com exceção da região formada por calcários, formaram solos com as menores concentrações de ETRs do estado. Dentre os elementos maiores, os teores de Fe e de Si tiveram maior influência na geoquímica de ETRs em solos. A ausência de correlação significativa do CIA com o Fe, Si, Argila, CTC e ETRs confirma a baixa influência do clima na geoquímica dos ETRs em solos. A argila e CTC influenciaram principalmente na dinâmica dos ETRs pesados. Isto aponta para a importância de considerar não apenas a proporção, mas também o tipo de argila em estudos de ETRs. Entre os minerais da fração argila, a elevada correlação entre o Fe_2O_3 e os ETRs sugere que os óxidos de ferro tem grande importância na distribuição dos ETRs nos solos do RN. Os ETRs Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb e Er apresentaram forte dependência espacial, enquanto esta dependência foi moderada para Pr, La, Ce, Eu, Gd e Lu. Esse fato ressalta as propriedades conservativas desses elementos e, por

consequente, a importância destes para diversos estudos ambientais. Esses resultados representam o estudo mais detalhado de geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros, além de ser o primeiro estado do Brasil a estabelecer VRQs para ETRs em solos, que servirão de base para futuros monitoramentos da qualidade do solo e do ambiente dessa região.

Palavras-chave: teores naturais; lantanídeos; geoestatística; análise fatorial; qualidade do solo

¹Orientador: Ronny Sobreira Barbosa – UFPI/Bom Jesus

ABSTRACT

SILVA, Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz. **Geochemistry and Spatial Variability of Rare Earth Elements in Soils under Different Geological and Climatic Patterns.** 2017, Chap. 2, p. 24-50. Dissertation (Masters in Soil and Plant Nutrition) – Federal University of Piauí. PI¹.

The objectives of this study were the following: i) to determine the background concentration of REEs in soils of the Rio Grande do Norte (RN); ii) to evaluate the influence of the major elements and the physical/chemical properties of the soil in the distribution of the REEs; iii) to set the maps of the spatial distribution of REEs in soils of the RN. The concentrations of REEs were determined by ICP-OES using a cyclonic spray chamber/nebulizer system. The major elements were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The mean REE concentration in soils was in the order (mg kg^{-1}): Ce (40.4) > La (18.9) > Nd (15.8) > Pr (7.3 (0.7) > Yb (0.6) > I (0.5) = Tb (0.5) > Ho (0.3) > Lu (0.2). The type of parent material mainly governed REE concentration. The highest REE values were derived from igneous and metamorphic rocks. The soils derived from sedimentary rocks showed the lowest REE concentrations, except for soils derived from calcareous. Among the larger elements, the Fe and Si contents had greater influence on the soil REE geochemistry. The more iron and less silicates in the soil, the higher is the REE concentrations. Furthermore, the lack of significant correlation of CIA with Fe, Si, Clay, CEC and REEs confirms the low influence of climate patterns in REE geochemistry. Clay and CTC mainly influenced the dynamics of HREEs. This behavior draws attention to the importance of considering the clay type in REE studies. Soil pH and organic carbon did not influence the concentration of REEs in topsoil. This suggests that the chemical composition of the organic matter and the interaction of the chemical compartments with the REEs is more important than the total concentration. Among the clay fraction minerals, the high correlation between Fe_2O_3 and the REEs suggests that the iron oxides had great importance in the REE distribution on soil. Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb, Er showed strong spatial dependence while Pr, La, Ce, Eu, Gd and Lu presented moderate spatial dependence, This fact highlights the conservative properties of these elements and, consequently, their importance for several environmental studies. These results represent a more detailed study regarding REE geochemistry in Brazilian topsoils and it will serve as a basis for soil screening levels used for risk assessment and environmental policies regarding human health and environment protection.

Keywords: background concentration; lanthanides; geostatistics; factor analysis; soil quality.

¹Adviser: Ronny Sobreira Barbosa – UFPI/Bom Jesus

1. INTRODUÇÃO

São denominados elementos terras raras (ETRs) um grupo de quinze elementos químicos da tabela periódica, constituído pela série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). Baseado no número atômico, os ETRs são divididos em elementos terras raras leves (ETRLs), La a Eu, e pesados (ETRPs), Gd a Lu (Tyler, 2004; Hu et al., 2006; Sadeghi et al., 2013). Apesar da denominação, nem todos podem ser considerados raros em solos, uma vez que o cério é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, com concentrações semelhantes ao Cu e Zn (Tyler 2004). Os ETRs podem ser encontrados em mais de 270 minerais, entre primários e secundários (Chakhmouradian & Wall, 2012; Jordens et al., 2013), principalmente nos fosfatos, carbonatos, silicatos e óxidos de ferro e alumínio. O material de origem e o clima influenciam diretamente a geoquímica de ETRs no solo (Zhang et al., 2001; Cidu, et al., 2013; Silva et al., 2017). A intensidade do intemperismo controla a transformação dos minerais, que atuam como fonte de ETRs em solos e diversos outros compartimentos ambientais.

O crescimento dos setores agrícola e industrial tem aumentado a demanda dos ETRs para a produção de dispositivos tecnológicos (Long et al., 2010; Strauch et al., 2008). Devido à disposição final desses materiais, o acúmulo de ETRs no solo pode se tornar uma preocupação ambiental (Wang & Liang, 2016). O conhecimento dos teores naturais de ETRs em solos é o primeiro passo para o monitoramento de áreas potencialmente contaminadas. Ademais, a determinação desses valores merece destaque especial pela ampla utilidade desses elementos como traçadores de processos erosivos (Zhu et al., 2011; Wen et al., 2014), pedogenéticos (Berger et al., 2014; Silva et al., 2017) e estudos sobre ciclos geoquímicos (Viers et al., 2009).

Associações geoquímicas entre elementos maiores e ETRs em diferentes condições climáticas são importantes para entender o comportamento de terras raras nos solos (Laveuf et al., 2012). Alguns autores tem observado elevada correlação entre os ETRs e o ferro em solos localizados em regiões tropicais (Silva et al., 2016, Alfaro et al., 2017 “in press”) uma vez que, no processo de intemperismo e cristalização os óxidos de ferro tem forte tendência em liberar os ETRs (Courtois, 1974).

A geoestatística é uma ferramenta que permite a caracterização do grau de variabilidade espacial, estimativa de atributos em locais não amostrados e, por conseguinte, a espacialização destes em mapas (Gromet et al., 1984; Wang et al., 2011). Portanto, a visualização da distribuição espacial de ETRs no solo é relevante para

identificar áreas com teores mais elevados de ETRs assim como facilitar a discriminação de suas fontes (Wang & Liang, 2016).

Nesse contexto, os objetivos do trabalho são: determinar os teores naturais (background) para ETRs em solos originados de materiais de origem diversos, e em condições climáticas variando de úmida à semiárida, além de avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades do solo na geoquímica e variabilidade espacial dos ETRs. O estudo visa preencher uma lacuna para a escassez de dados sobre geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros e pode servir de referência para monitoramentos e estudos da qualidade do solo na região.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Local de estudo e preparo das amostras

A área de estudo abrange o estado do Rio Grande do Norte, Brasil, cuja área total é de 52.796,79 km². Os locais de amostragens foram selecionados com base no mapa exploratório de reconhecimento de solos (Brasil, 1968) e no arcabouço geológico do Estado adaptado de Medeiros et al. (2010). Também foram considerados para essa amostragem, o relevo e o clima, de forma que as amostras de solo abrangessem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos mais representativos do Estado.

O Rio Grande do Norte pode ser dividido em dois grandes ambientes climáticos (Figura 1). O semiárido abrange grande parte do território do estado, apresentando precipitação pluvial média anual entre 500 mm e 750 mm. A faixa úmida é o segundo ambiente mais dominante, localizada na porção leste do estado, resultando numa precipitação média anual variando entre 750 mm e 1500 mm. As regiões sub e semiúmida apresentam precipitação média anual variando de 800 a 1200 mm e 600 a 800 mm, respectivamente. As temperaturas médias anuais do ar ocorrem numa estreita faixa de 26 a 27 °C.

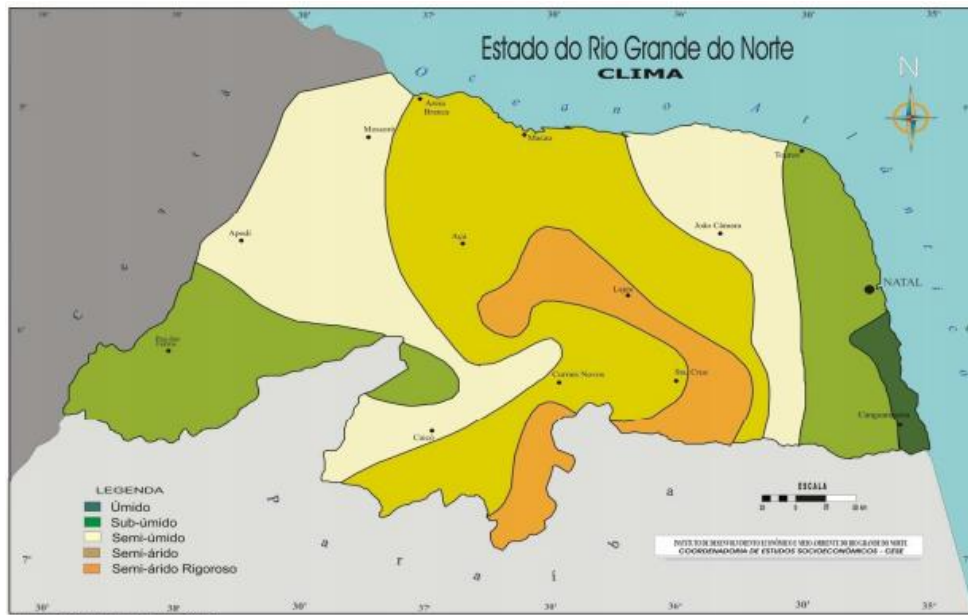


Figura 1. Mapa de clima do estado do Rio Grande do Norte. (Fonte: IDEMA)

A diversidade geológica e a variedade de formas de relevo podem ser representadas por unidades do Pré-cambriano (rochas do embasamento cristalino), em maior abrangência, unidades do Cretáceo e por coberturas sedimentares cenozoicas (sedimentos do grupo Barreiras) (Figura 2) (Pfaltzgraff & Torres, 2010).

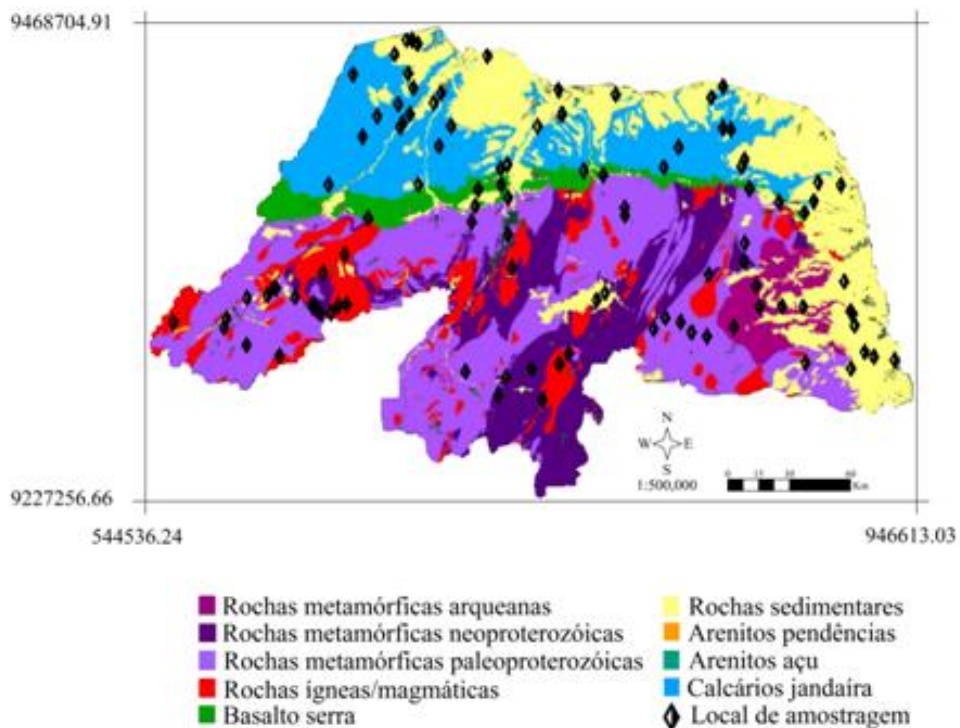


Figura 2. Mapa geológico simplificado do estado do Rio Grande do Norte.

Um total de 104 amostras compostas de solo (Figura 2) foram utilizadas visando representar as diferentes classes de solo e os diversos materiais de origem, sendo cada amostra formada a partir de cinco amostras simples. As amostras foram obtidas com trado de aço inoxidável, na profundidade de 0-0,20 m, em locais com mínima influência antrópica. As amostras de solo foram secadas ao ar, homogeneizadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha. Para cada amostra, também foram maceradas 5 cm³ de TFSA em almofariz de ágata e passadas em peneira de aço inoxidável, com abertura de malha de 0,15 mm (ABNT nº 100).

2.2. Caracterização física e química do solo

A granulometria foi determinada segundo Gee & Or (2002). A caracterização química foi realizada de acordo com metodologias sugeridas por Donagema et al. (2011): pH foi determinado em água (1:2,5); Os cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ foram extraídos com KCl 1,0 mol L⁻¹ e dosados por titulometria. Potássio e Na⁺ foram extraídos com Mehlich-1 e dosados por fotometria de chama. A acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio (0,5 mol L⁻¹) e dosada por titulometria. O carbono orgânico (CO) pelo método de Walkley-Black modificado (Silva et al., 1999). A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo foram calculados os valores de soma de bases (SB) e 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 CTC. A concentração de areia e argila variou de 8 a 97 e 2 a 64 g kg⁻¹, respectivamente.

2.3. Determinação dos elementos terras raras e controle de qualidade

A extração dos ETRs foi realizada de acordo com a método proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998), em sistema fechado (forno micro-ondas), sendo colocado em tubo de teflon 1 g de solo com 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl (ácidos de alta pureza - Merck PA). Os extratos foram vertidos em balões certificados de 25 mL (NBR ISO/IEC), com o volume dos balões completado com água ultra pura (Millipore Direct-Q System) e filtrados através de papel filtro lento (Macherey Nagel®). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Para o controle e qualidade dos dados foram adicionadas amostras em branco e amostra de certificação internacional SRM 2709 San Joaquin Soil (NIST, 2002) em cada bateria de digestão. As concentrações dos ETRs foram determinadas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer), utilizando um sistema de câmara ciclônica. A qualidade da análise foi garantida pelas taxas de recuperação dos ETRs obtidas a partir da amostra SRM 2709, as quais foram superiores a 80%.

2.4. Determinação dos elementos maiores e cálculo do CIA

Os elementos maiores (TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Cr_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , SrO , ZrO_2 , BaO e P_2O_5) foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão de energia por comprimento de onda (S8 TIGER ECO – WDXRF-1KW). O procedimento de preparo da amostra para determinação dos elementos foi por meio de pastilhas prensadas em prensa hidráulica, com pressão aplicada de 25 toneladas. A perda ao fogo foi determinada a 1.000 °C. A qualidade dos dados foi aferida pela análise da amostra certificada SRM 2709 (NIST, 2002). As taxas de recuperação dos elementos maiores (%) diminuíram na seguinte ordem: P (114) > Al (106) > Ca (105) > Ti (101) > Fe (100) > K (98) > Mg (96) > Si (89) > Mn (86) > Na (80). Baseado nos resultados dos elementos maiores foi determinado o índice de alteração química (CIA) seguindo a metodologia de Nesbitt and Young (1982):

$$\text{CIA} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O})] \times 100 \quad (1)$$

A concentração média de ETRs nos solos foi normalizada com a crosta terrestre (CCS - 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 mg kg^{-1}) (Taylor e McLennan, 1985) (Tabela 2). A normalização consiste no primeiro passo para observar se está ocorrendo depleção ou enriquecimento de um determinado elemento em relação à um material de referência, além de tornar comparável os resultados da concentração de ETRs em solos de diversas localizações geográficas. A normalização com a crosta continental superior tem sido amplamente usada (Paye et al. 2016; Censi et al. 2017; Silva et al. 2017). O fracionamento entre ETRLs $(\text{La}/\text{Sm})_N$, ETRPs $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ e entre os ETRLs e ETRPs $(\text{La}/\text{Yb})_N$ também foram quantificados. Especificamente, as anomalias Ce $[(\text{Ce}_N / (\text{La}_N * \text{Pr}_N) 0,5]$ e Eu $[(\text{Eu}_N / (\text{Sm}_N * \text{Gd}_N) 0,5]$ foram calculadas de acordo com Compton

et al. (2003), onde N são valores normalizados. Valor abaixo de 1 indica depleção, enquanto valor acima de 1 indica enriquecimento em relação à CCS.

2.5. Distribuição espacial dos ETRs

A determinação da dependência espacial das variáveis em estudo, juntamente com sua espacialização ocorreu por modelagem geoestatística (Vieira, 2000). Foram considerados os pressupostos de estacionaridade da hipótese intrínseca pelo Gamma Design Software versão 7.0 – GS⁺ (Robertson, 1998). Os ajustes ocorreram por semivariogramas experimentais simples, selecionando-se os modelos esférico, exponencial ou gaussiano e determinando-se o efeito pepita (C_0), patamar (C_0+C_1), variância estrutural (C_1) e alcance. Esta seleção foi baseada no menor valor da soma dos quadrados dos resíduos (SQR), seguido do maior valor do coeficiente de determinação (R^2) e, por último, do maior valor do grau de dependência espacial (GDE).

O GDE foi calculado segundo a proposição de Cambardella et al. (1994), em que valores de dependência [$(C_0/(C_0 + C_1)) \times 100$] com efeito pepita menor ou igual a 25% do patamar são considerados forte, moderada quando está entre 25 e 75% e fraca quando for maior que 75%. Apresentar dependência espacial foi o critério levado em consideração para que o atributo fosse espacializado. A krigagem ordinária foi utilizada para este fim, utilizando o programa Surfer versão 8.0 para a manipulação dos mapas.

2.6. Análise Estatística

Os resultados foram avaliados por meio de estatística descritiva, correlação de Pearson, análise de regressão e análise fatorial (AF). 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. A análise de regressão entre o Fe e os elementos terras raras leves e pesados foi testada para estimar a concentração de ETRs no solo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Teor natural e valores de referência de ETRs em solos do RN

A concentração média de ETRs nos solos seguiu a ordem: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu = Tb > Ho > Lu (Tabela 1). Esses resultados exibiram a mesma tendência de diminuir os teores de ETRs com o aumento do número atômico de acordo com a regra de Oddo-Harkins: (Laveuf & Cornu, 2009): Ce > Nd/La > Y > Sc/Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu. As concentrações de ETRs foram similares às concentrações para outros solos de Pernambuco (Silva et al. 2016) e semelhantes aos teores de ETRLs em solos do Japão (Yoshida et al., 1998) e Suécia (Sadeghi et al., 2013). Entretanto, os valores foram inferiores aos observados para os solos da China (Wei et al., 1991), Europa (Sadeghi et al., 2013) e também em relação à crosta terrestre (Tyler & Olsson, 2002). Ademais, Os teores de ETRPs foram metade quando comparado a esses países. Essas diferenças são governadas, sobretudo, pelo tipo de material de origem e condições climáticas, que influenciam nas propriedades do solo e, conseqüentemente, no comportamento geoquímico dos ETRs (Tyler, 2004). Os ETRLs compreendem 93% do total nos solos estudados, sendo e o Ce o elemento mais abundante.

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

ETRs	RN	PE ⁽¹⁾	Cuba ⁽²⁾	Japão ⁽³⁾	China ⁽⁴⁾	Suécia ⁽⁵⁾	Europa ⁽⁶⁾	Crosta ⁽⁷⁾
La	18,9	20,8	15,2	18,0	37,4	17,4	25,9	35,0
Ce	40,4	43,5	24,2	40,0	64,7	37,7	52,2	66,0
Pr	7,3	9,6	5,0	4,5	6,7	4,1	6,0	9,1
Nd	15,8	17,7	17,1	18,0	25,1	15,1	22,4	40,0
Sm	3,0	3,4	4,4	3,7	4,9	3,0	4,3	7,0
Eu	0,5	0,6	0,03	1,0	1,0	0,7	0,9	2,1
Gd	2,6	2,3	0,2	3,7	4,4	3,1	4,2	6,1
Yb	0,6	0,7	1,9	2,0	2,3	2,0	2,1	3,1
Lu	0,2	0,1	0,8	0,3	0,4	0,3	0,3	0,8
Dy	1,0	0,9	1,3	3,3	3,9	3,0	3,6	4,5
Er	0,7	0,6	2,4	2,0	2,4	1,9	2,1	3,5
Ho	0,3	0,2	0,6	0,7	0,8	0,6	0,7	1,3
Tb	0,5	0,5	1,2	1,2	0,6	0,5	0,6	1,2

\sum ETRLs	86,0	95,6	65,9	85,2	139,8	78,0	111,7	159,2
\sum ETRPs	5,9	5,2	8,2	13,2	14,8	11,3	13,6	20,5
\sum ETRs	91,9	100,8	74,2	98,4	154,6	89,3	125,3	179,7
\sum ETRLs/ETRPs	14,5	18,3	8,0	6,5	9,4	6,9	8,2	7,8

¹Silva et al. (2016); ²(Under review); ³Yoshida et al. (1998); ⁴Wei et al. (1991); ⁵Sadeghi et al. (2013); ⁶Sadeghi et al. (2013); ⁷Tyler & Olsson (2002).

Os teores naturais médios de Ce e La foram superiores às concentrações de Cu e Pb relatados por Preston et al. (2014) para solos do estado do RN; Nd e Pr foram maiores àqueles observados para Cd e Ag. A determinação destes teores é fundamental para o cálculo dos valores de referência de ETRs da região. Baseado no percentil 75, os VRQs para ETRs apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (24,21) > La (10,94) > Nd (9,48) > Pr (4,32) > Sm (1,87) > Gd (1,52) > Dy (0,69) > Er (0,43) > Yb (0,33) > Tb (0,32) > Ho (0,21) > Lu (0,10) > Tm (0,09) (Tabela 2). O VRQ do Ce foi superior àqueles observados para Ag, Sb, Co, Cu, Ni, Pb e Cd (Preston et al., 2014), com destaque para os dois últimos que despontam como dois dos elementos mais perigosos segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana, 2º e 7º colocação, respectivamente (ATSDR, 2016), destacando a importância de determinar o VRQ de Ce (Preston et al., 2014) – elemento terra rara mais abundante na crosta terrestre. Vale ressaltar que o RN é o primeiro estado brasileiro a estabelecer os VRQs para ETRs em solos.

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

ETRs	Min	Max	DP	ETRs(N)	P75
La	0,40	114,11	18,46	0,63	10,94
Ce	0,80	194,98	36,16	0,63	24,21
Pr	0,04	38,41	6,76	0,83	4,32
Nd	0,39	62,66	13,91	0,61	9,48
Sm	0,08	10,14	2,50	0,54	1,87
Eu	0,03	2,06	0,49	0,61	0,31
Gd	0,04	8,43	2,33	0,69	1,52
Tb	0,01	2,10	0,44	0,68	0,32
Dy	0,01	4,19	0,89	0,28	0,69
Ho	0,03	0,96	0,19	0,26	0,21
Er	0,05	2,89	0,65	0,32	0,43
Tm	0,01	0,26	0,08	0,05	0,09
Yb	0,03	2,48	0,55	0,27	0,33
Lu	0,01	1,00	0,16	0,33	0,10

DP = desvio padrão; Min = mínimo; Max = máximo.

O maior enriquecimento de ETRLs demonstrado pelas relações $(La/Yb)_N$ e $\Sigma ETRLs/\Sigma ETRPs$, 2.36 e 14.5, respectivamente, está associada com a menor mobilidade destes no solo (Laveuf & Cornu, 2009), além da maior ocorrência no material de origem. Os ETRPs formam complexos mais estáveis com a matéria orgânica do solo, facilitando a mobilização deles no solo (Henderson, 1984; Sonke 2006), embora este efeito não tenha sido observado em nossos dados. Silva et al. (2017), estudando a influência da mineralogia de granitos tipo I e S na geoquímica de elementos terras raras em rochas e solos ao longo de uma climossequência no Brasil, também não observaram relação entre a concentração de carbono orgânico e ETRs em solos.

Em solos sob condições tropicais e subtropicais é comum a depleção dos ETRPs com o aumento da intensidade de intemperismo (Laveuf & Cornu, 2009; Cao et al., 2016; Silva et al., 2017). Aproximadamente 90% das amostras apresentaram anomalia negativa de Ce (0,64-0,98), indicando a depleção desse elemento na superfície do solo. De forma geral, o Eu também apresentou valor médio de anomalia negativa (0,99).

3.2. Influência dos elementos maiores e das características físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs em solos

A concentração média de elementos maiores nos solos seguiu a ordem (%): Si > Al > Fe > K > Ca > Na > Ti > Mg > Zr > P > Ba > S > Mn > Cr = Sr (Tabela 3). O CIA variando de 36,4 a 99,2%, com valor médio igual a 78,13%, confirma o baixo/intermediário/avançado intensidade de intemperismo dos solos. Essa ampla diferença na intensidade do intemperismo e de contextos geológicos (Figura 2) permite verificar se a dinâmica dos elementos do solo é mais influenciada pelo clima ou pelo material de origem. A ausência de correlação positiva entre o CIA e os elementos maiores (Resultados não tabulados), indicam que o material de origem é o principal controlador da geoquímica dos elementos maiores nos solos. A correlação negativa do CIA com os elementos maiores mais móveis CaO (-0,67), Na₂O (-0,65), K₂O (-0,75) e BaO (-0,66) demonstra a lixiviação desses elementos com o aumento da intensidade do intemperismo, principalmente na região costeira e subúmida (Figura 3).

Tabela 3. Concentrações médias, mínimas, máximas (%) e desvio padrão para os elementos maiores em solos do RN

Óxidos	Min	Max	Média	DP
SiO ₂	27,46	93,60	60,42	12,30
Al ₂ O ₃	3,09	33,30	17,99	5,07
Fe ₂ O ₃	0,44	18,50	4,89	3,14
MnO	0,01	0,30	0,07	0,06
CaO	0,06	7,57	1,47	1,52
MgO	0,08	4,34	1,02	0,94
Na ₂ O	0,08	13,50	1,35	1,75
K ₂ O	0,06	9,25	3,03	2,28
P ₂ O ₅	0,05	1,73	0,19	0,23
TiO ₂	0,15	10,80	1,21	1,11
ZrO ₂	0,03	2,86	0,25	0,29
Cr ₂ O ₃	0,01	0,09	0,04	0,02
SrO	0,01	0,17	0,04	0,03
BaO	0,04	0,40	0,17	0,08
SO ₃	0,03	1,78	0,15	0,22

Dentre os elementos maiores mais abundantes nos solos do RN, o Fe apresentou o menor desvio padrão e, por conseguinte maior uniformidade. Esse comportamento demonstra a utilidade da quantificação dos elementos maiores para o melhor entendimento da distribuição dos ETRs em solos, abrindo espaço para alguns questionamentos: A concentração de ETRs em solos do RN pode ser estimada a partir do Fe? Os elementos maiores, assim como as características físicas e químicas do solo, podem governar a distribuição de ETRs em solos do RN? Para esclarecer essas questões, foram utilizadas a análise de correlação de Pearson, técnicas estatísticas multivariadas (Análise fatorial), análise de regressão e geoestatística.

As correlações de moderada a alta permitem a realização da análise fatorial (Tabela 4) para verificar a influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs. Os ETRLs e ETRPs apresentaram alta correlação positiva entre eles (0,69-0,99, $p < 0.01$); para os ETRPs variou de 0,75 a 0,99 ($p < 0.01$). Alta correlação positiva também foi observada entre os ETRLs e ETRPs (0,71-0,98, $p < 0.01$). A fração areia e argila apresentaram-se inversamente e diretamente correlacionada com os ETRs, respectivamente. Carbono orgânico e pH não apresentaram correlação com os ETRs. Dentre os elementos maiores, o Fe e Si

apresentaram as maiores correlações positivas e negativas, com os ETRs, respectivamente. Os elementos mais móveis, a exemplo do Ca, Na, K e Ba, apresentaram correlação negativa com o índice de intemperismos CIA. Observa-se na Figura 3 a distribuição espacial do CIA e do $\text{Ca}+\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{BaO}$.

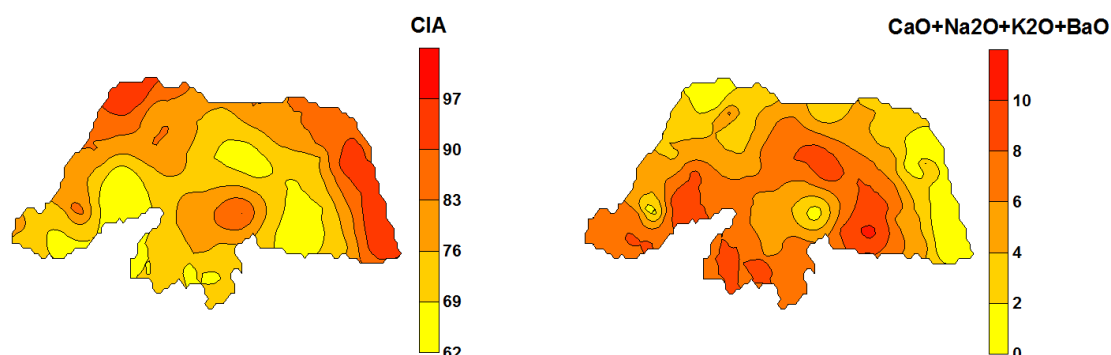


Figura 3. Distribuição espacial do índice de alteração químico (CIA) e elementos maiores nos solos do estado do Rio Grande do Norte.

A análise fatorial permitiu avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo na distribuição de elementos terras raras em solos do RN. Variáveis com pouca ou nenhuma contribuição (Al_2O_3 , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , SrO , SO_3 , CO e pH) foram desconsideradas (Tabela 4). Os dois fatores apresentaram autovalores > 1 ($F1 = 16,95$ e $F2 = 2,96$) e explicaram aproximadamente 74% da variação dos ETRs em solos. O $F1$ foi positivamente correlacionado com os elementos terras raras leves e pesados (0,84-0,98), somatório dos ETRLs (0,90), somatório dos ETRPs (0,97), somatório dos ETRs (0,91), Fe_2O_3 (0,74), MnO (0,60), argila (0,71) e CTC (0,62) e negativamente correlacionado com o SiO_2 (-0,72) e areia (-0,72). O $F2$ foi positivamente correlacionado com CaO (0,65), Na_2O (0,65), K_2O (0,73), BaO (0,77) e negativamente correlacionado com o índice de intemperismo CIA (-0,95), indicando que quanto maior o intemperismo, maior será a remoção de cátions mais móveis. O pH do solo e o CO não exerceram influência na concentração de ETRs em superfície. Contudo, outros trabalhos tem demonstrado a influência do CO e pH na concentração de ETRs (Silva et al., 2016; Vermeire et al., 2016). Isso sugere que a composição química da matéria orgânica e a interação dos compartimentos químicos desta com os ETRs devem ser considerados em estudos que envolvem a geoquímica

desses elementos em solos. Também ficou evidente que o efeito da concentração de argila se sobrepõe em relação ao efeito do carbono orgânico.

Tabela 4. Análise fatorial dos elementos terras raras, elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo

ETRs	F1	F2
La	0,84	0,18
Ce	0,88	0,19
Pr	0,89	0,17
Nd	0,94	0,14
Sm	0,97	0,12
Eu	0,95	0,05
LREE	0,90	0,18
Gd	0,92	0,17
Tb	0,98	0,09
Dy	0,91	0,10
Ho	0,94	0,05
Er	0,96	0,02
Yb	0,95	0,01
Lu	0,88	-0,03
HREE	0,97	0,10
REE	0,91	0,17
SiO ₂	-0,72	-0,21
Fe ₂ O ₃	0,74	0,10
MnO	0,60	0,16
CaO	0,28	0,65
Na ₂ O	0,11	0,65
K ₂ O	0,10	0,73
BaO	0,01	0,77
CIA	-0,14	-0,95
Areia	-0,72	0,07
Argila	0,71	-0,24
CTC	0,62	0,13
Autovalores	16,95	2,96
VT(%)	62,77	10,96

VT = variância total.

A elevada correlação entre o Fe₂O₃ e os ETRs indica que os óxidos de ferro governam a distribuição dos ETRs nos solos do RN. A associação geoquímica entre o Fe e o somatório dos ETRs leves, pesados e total foi confirmada pela análise de

regressão (Figura 4a e b). Tanto os ETRs leves e pesados apresentaram alta associação com o Fe ($r = 0,6$ e $r = 0,7$, $p < 0.00001$). Isso demonstra que a concentração total do Fe pode ser útil para estimar o somatório dos ETRs em solos do RN, auxiliando agências ambientais no monitoramento de ETRs em solos da região. Vale ressaltar que valores individuais não devem ser testados, uma vez que os modelos de regressão estabelecidos refletem uma ampla diversidade geológica e pedológica. Ademais, apenas valores médios de Fe_2O_3 entre 0,44 a 18,50 (%) devem ser adotados. Silva et al. (2016) também observaram que a concentração do Fe pode ser útil para estimar a concentração de ETRs em solos.

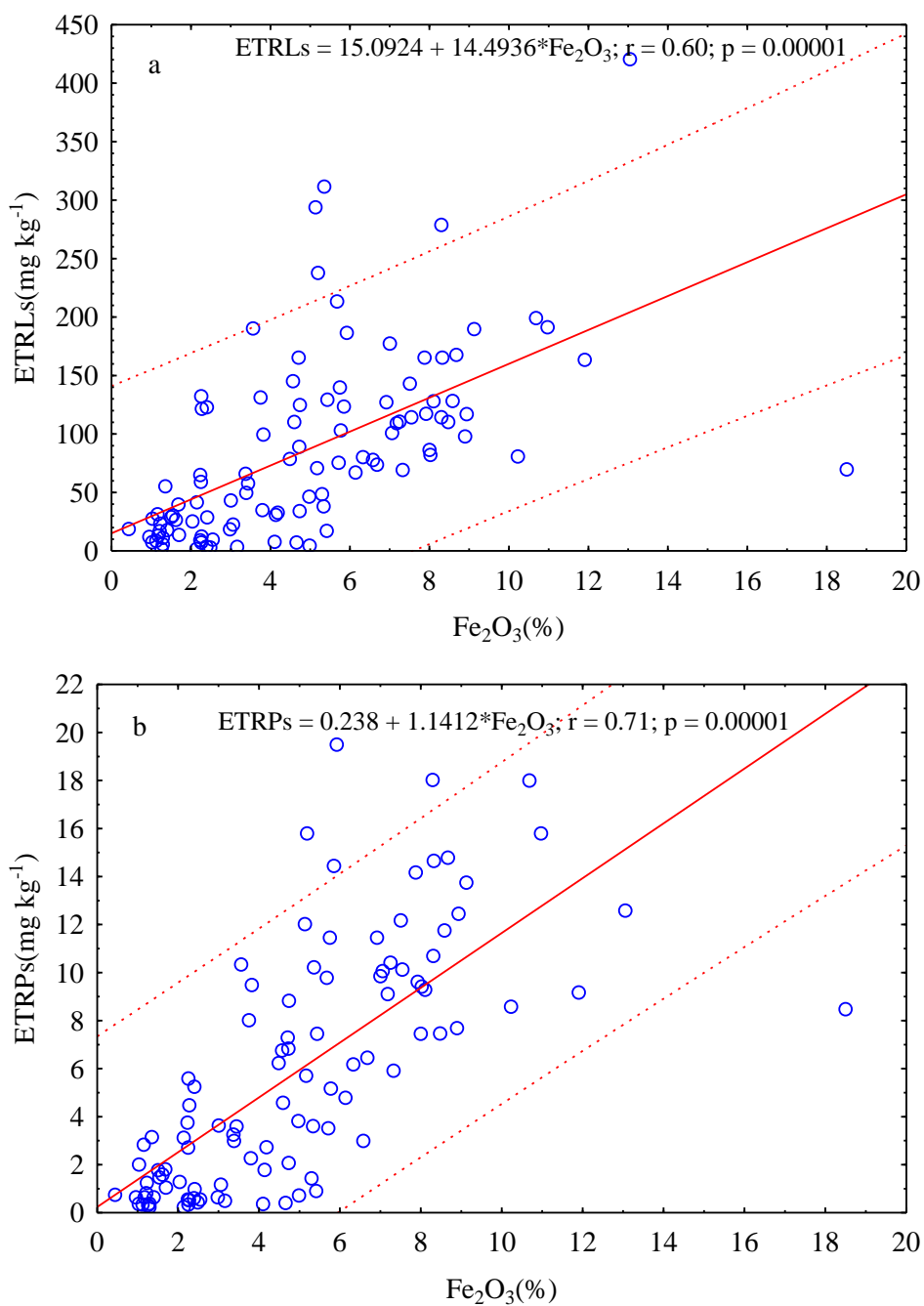


Figura 4. Relação entre as concentrações de elementos terras raras leves (ETRLs) (a) e elementos terras raras pesados (ETRPs) com o ferro, Fe_2O_3 (b), respectivamente.

3.3. Distribuição de elementos terras raras em solos

Os modelos de semivariograma esférico e exponencial foram os que melhor descreveram a distribuição espacial dos ETRs. O Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb, Er apresentaram forte dependência espacial; Pr, La, Ce, Eu, Gd e Lu apresentaram moderada dependência espacial (Tabela 5), indicando que a distância de amostragem foi

capaz de fornecer toda a variância dos dados (Carvalho et al., 2011). Ademais, os valores dos parâmetros “a” e “b” também demonstraram a precisão dos semivariogramas ajustados. O maior alcance (61200 m) do Fe₂O₃, além da elevada correlação com ETRs demonstram a uniformidade da concentração deste na superfície do solo e sua elevada associação geoquímica com os ETRs.

Tabela 5. Modelos e parâmetros estimados dos semivariogramas dos elementos terras raras (ETRs), ferro (Fe₂O₃) e argila, CTC

Variáveis.	Modelo	C ₀	C ₀ + C	GDE (%)	ADE	Alcance (m)	R ²	CRVC	
								a	b
La	Exponencial	1,28	2,62	49	M	41396	0,61	4,40	0,81
Ce	Esférico	1,84	5,83	32	M	42700	0,66	10,65	0,78
Pr	Esférico	0,39	1,16	34	M	41300	0,67	1,95	0,79
Nd	Exponencial	0,38	2,29	16	F	43800	0,58	2,98	0,88
Sm	Exponencial	0,04	0,56	7	F	26700	0,61	0,50	0,95
Eu	Esférico	0,03	0,09	35	M	48000	0,66	0,14	0,78
Gd	Esférico	0,22	0,60	36	M	46300	0,81	0,88	0,77
Tb	Exponencial	0,01	0,10	10	F	32400	0,73	0,12	0,87
Dy	Exponencial	0,01	0,20	5	F	33000	0,60	0,32	0,74
Ho	Gaussiano	0,01	0,06	11	F	17666	0,72	0,08	0,74
Er	Exponencial	0,01	0,12	12	F	35100	0,76	0,19	0,79
Yb	Exponencial	0,01	0,13	8	F	33300	0,77	0,10	0,96
Lu	Esférico	0,01	0,04	31	M	50400	0,84	0,05	0,79
ETRLs	Esférico	3,16	12,49	25	F	40900	0,72	21,60	0,79
ETRPs	Exponencial	3,02	25,38	12	F	32700	0,73	0,79	0,86
ETRs	Esférico	4,49	12,41	36	M	49200	0,61	21,00	0,80
Fe ₂ O ₃	Exponencial	2,39	6,52	37	M	61200	0,77	1,24	0,72
Argila	Esférico	0,98	2,77	35	M	47800	0,59	1,17	1

C₀ = efeito pepita; C₀ + C₁ = patamar; R² = coeficiente de determinação; GDE (C₀/C₀ + C)*100 = grau de dependência espacial; ADE = avaliação da dependência espacial; CRVC = coeficiente de regressão da validação cruzada; a = intercepto; b = coeficiente angular.

A distribuição dos ETRLs teve um comportamento similar para todos os elementos (Figura 5). No entanto, suas menores concentrações foram observadas em solos derivados de rochas sedimentares (Figura 2), com exceção da região formada por calcário. As maiores concentrações foram observadas em solos compostos por rochas

ígneas e metamórficas, uma vez que esse tipo de material de origem pode conter um maior estoque de ETRs (Hu et al., 2006). Apesar do clima (Figura 1) ser o mesmo nos extremos do estado do Rio Grande do Norte, os “hotspots” dos ETRLs apresentam comportamento distinto, o que nesse caso explica o material de origem como principal precursor de sua concentração.

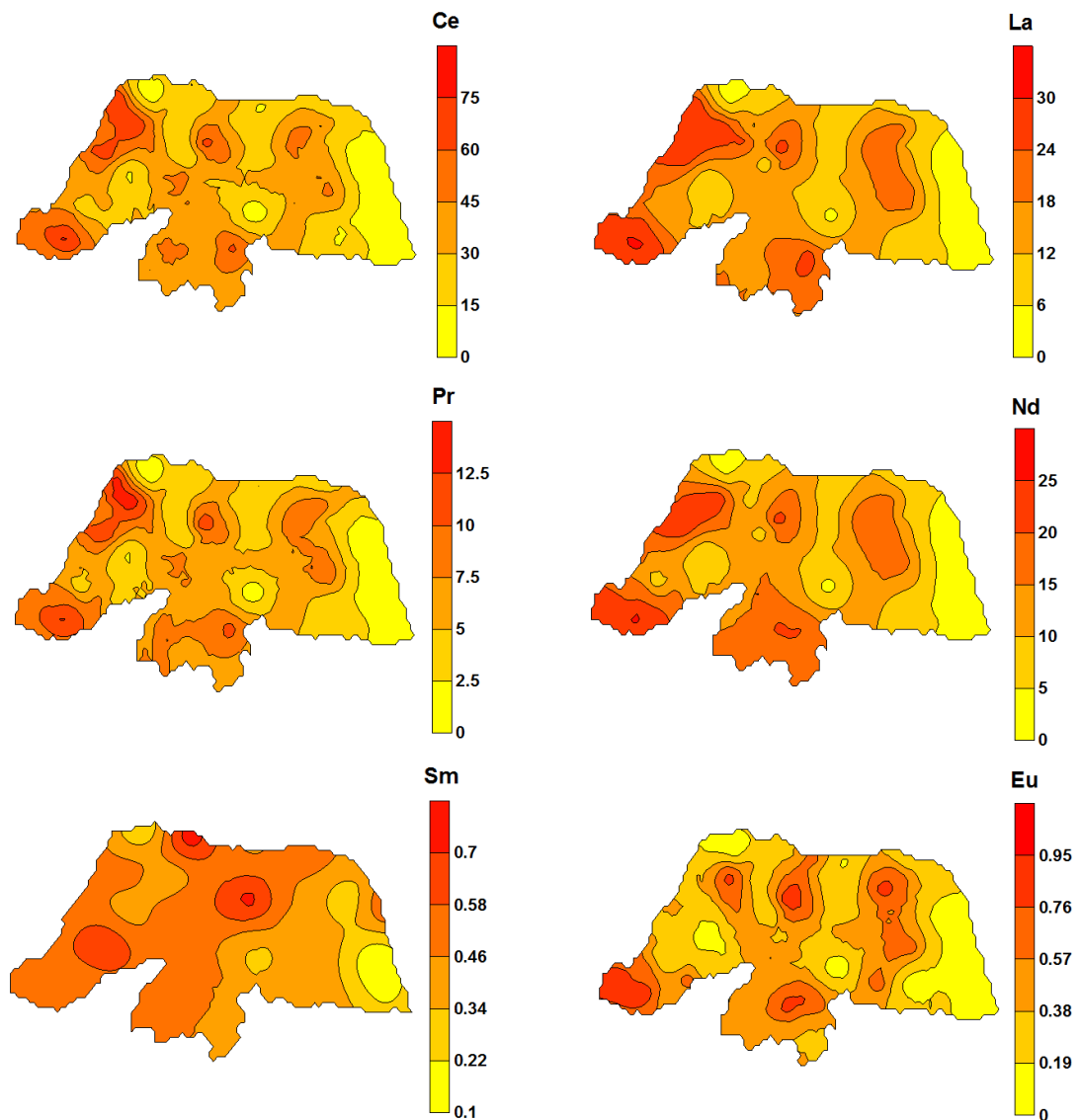


Figura 5. Distribuição espacial dos elementos terras raras leves (mg kg⁻¹) em solos do Rio Grande do Norte.

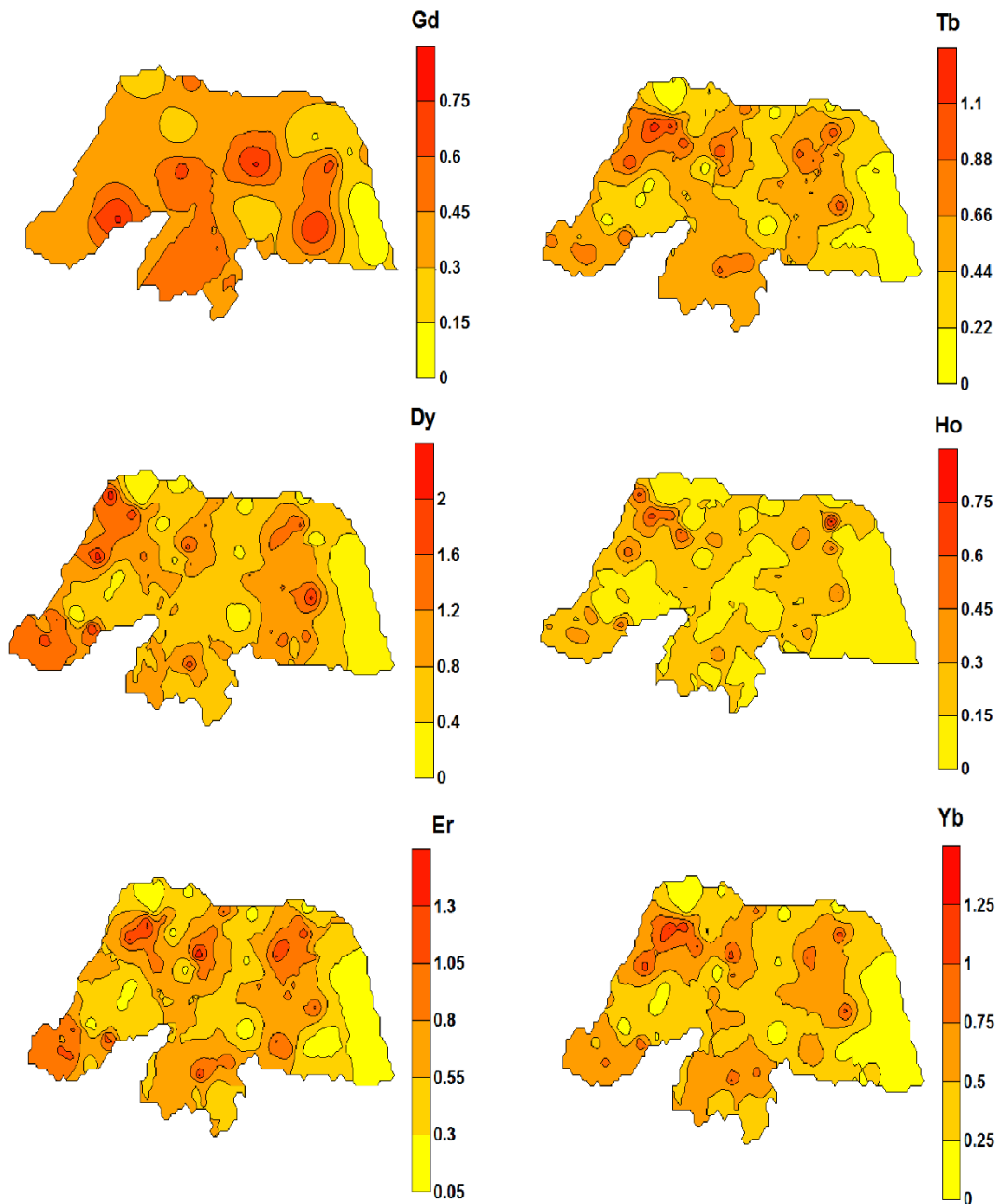


Figura 6. Distribuição espacial dos elementos terras raras pesados (mg kg^{-1}) em solos do estado do Rio Grande do Norte.

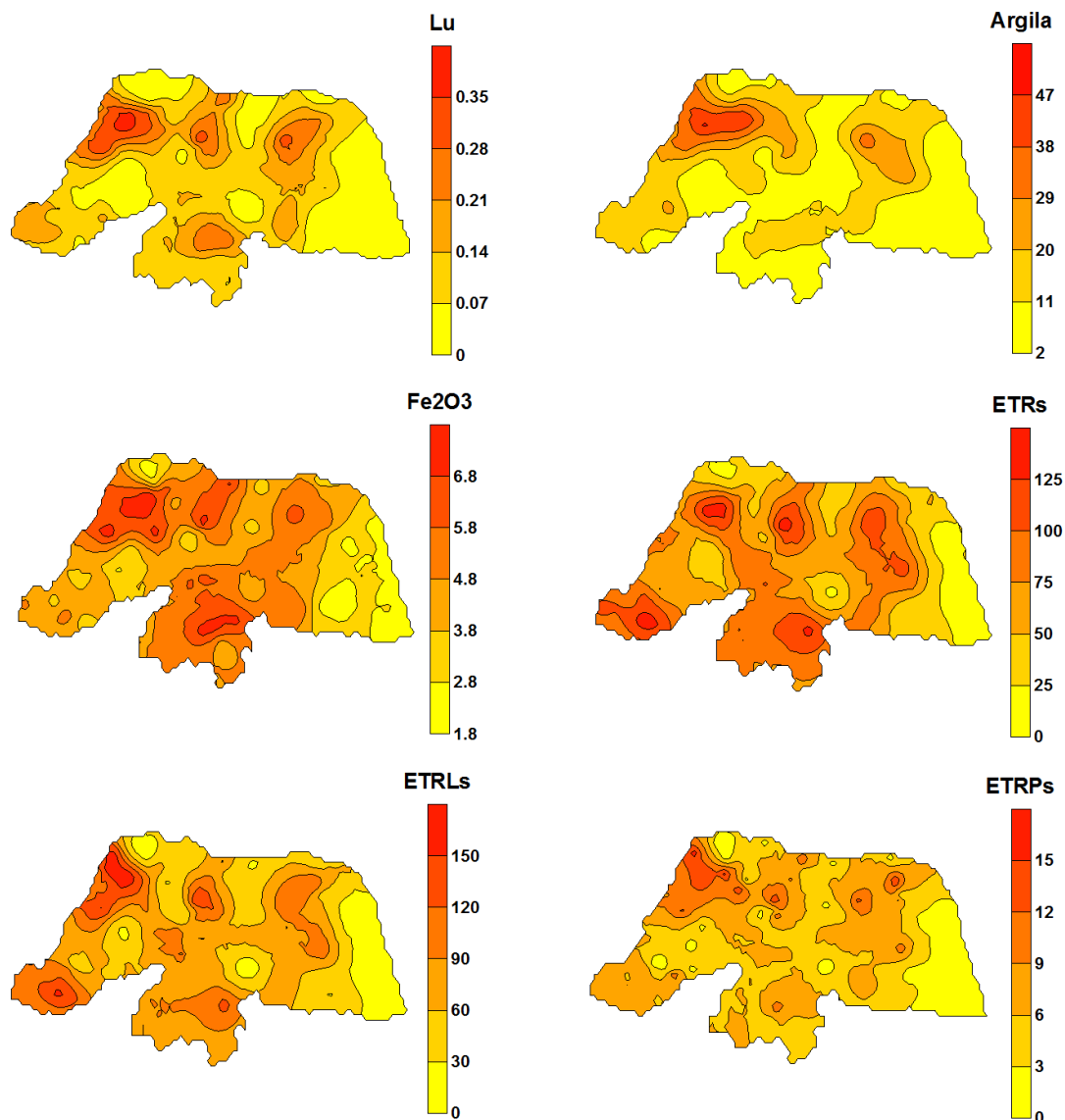


Figura 7. Distribuição espacial da argila (%), Fe_2O_3 (%), Lutécio, ETRs, ETRLs e ETRPs em mg kg^{-1} .

Com exceção do Gadolínio (Gd), os ETRPs apresentaram distribuição espacial semelhantes (Figura 6) . Os ETRPs apresentaram concentrações inferiores aos ETRLs (Figura 5), uma vez que os ETRLs ocorrem como espécies livres; contudo, os ETRPs são mais facilmente complexados, o que corrobora uma maior ocorrência dos leves (Cantrell & Byrne, 1987).

4. CONCLUSÃO

O material de origem foi 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. Dentre os elementos maiores, os teores de Fe e de Si tiveram maior influência na geoquímica de ETRs em solos. A ausência de correlação significativa do CIA com o Fe, Si, Argila, CTC e ETRs confirma a baixa influência do clima na geoquímica dos ETRs em solos. Os ETRs Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Yb e Er apresentaram forte dependência espacial, enquanto esta dependência foi moderada para Pr, La, Ce, Eu, Gd e Lu. Nossos resultados representam o estudo detalhado de geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros, sendo uma contribuição para os escassos dados desses elementos existentes em solos do país.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR – AGENCY LIST OF HAZARDOUS SUBSTANCES. <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: 12 jan. 2016.

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

BRASIL. Ministério da Agricultura. Mapa Exploratório - Reconhecimento de solos do Estado do Rio Grande do Norte, Recife, **Sudene**, 1968. (Mapa col. 94 x 84 cm - Esc. 1:500.000).

CAMBARDELLA, C.; A.; MOORMAN, T.; B.; NOVAK, J.; M.; PARKIN, T.; B.; KARLEN, D.; L.; TURCO, R.; KONOPKA, A.; E. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 5, p. 1501-11, 1994.

CANTRELL, K.; J.; BYRNE, R.; H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 51, n. 3, p. 597–605, 1987.

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

CARVALHO, L. A.; MEURER, I.; SILVA JUNIOR, C. A.; CAVALIERI, K. M. V.; SANTOS, C. F. B. Dependência espacial dos atributos físicos de três classes de solos cultivados com cana-de-açúcar sob colheita mecanizada. **Agriambi**, v. 15, p. 940-949, 2011.

CENSI, P.; CIBELLA, F., FALCONE, E. E., CUTTITTA, G., SAIANO, F.; INGUAGGIATO, C.; LATTEO, V. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust, **Chemosphere**, v. 169, p. 342-350, 2017.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333–40, 2012.

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.

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

COURTOIS, C. **Les terres rares dans quelques minerais de fer. Entraînement expérimental des lanthanides sur hydroxyde ferrique**. 1974. 141 f. Thesis of the University Paris Sud – Orsay.

DONAGEMA, 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.

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. 255-293.

GROMET, L. P. **The “North American shale composite”—its compilation, major and trace element characteristics**, v. 48, p. 2482-2469, 1984.

HENDERSON, P. Rare earth element geochemistry: **Developments in geochemistry**. Amsterdam: Elsevier; v.2, 1984.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37:1381–420, 2006.

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

KAISER, H. F. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, v. 23, p. 187–200, 1958.

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

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

LONG, K. R.; VAN, GOSEN, B. S.; FOLEY, N. K.; CORDIER, D. The principal rare earth elements deposits of the United States - a summary of domestic deposits and a global perspective. Virginia U.S. **Geological Survey**; p. 2010-5220, 2010.

MEDEIROS, V. C.; NESI, J. R.; NASCIMENTO, M. A. L. Recursos Minerais. In: Pfaltzgraff, P. A. S.; Torres, F. S. M. **Geodiversidade do Estado do Rio Grande do Norte**. 2010. p. 49-64.

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

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 299 (5885), p. 715–717, 1982.

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.

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**, v. 38, p. 1028-37, 2014.

ROBERTSON, G. P. **GS+ Geostatistics for the environmental sciences: GS+ user's guide**. Plainwell, Gamma Design Software, 1998. 152p,

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, 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.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; STRAATEN, P. V.; JÚNIOR, V. S. S.; SILVA, Y. J. A. B.; SANTOS, C. A.; ARAÚJO, J. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, 2017.

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.

SONKE, J. E. Lanthanide-humic substances complexation. II. Calibration of Humic Ion-Binding Model V. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 24, p. 7481–7487. 2006.

STRAUCH, G.; MODER, M.; WENNRICH, R.; OSENBRUCK, K.; GLASER, H. R.; SCHLADITZ, T.; MULLER, C.; SCHIRMER, K.; REINSTORF, F.; SCHIRMER, M. Indicators for assessing anthropogenic impact on urban surface and groundwater. **Journal of Soils and Sediments**, v. 8, p. 23-33, 2008.

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

TYLER, G.; 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.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 276, p. 191-206, 2004.

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.

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. p.1-54.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. **Science of the Total Environment** 407:853–868, 2009.

WANG, L.; LIANG, T.; KLEINMAN, P. J. A.; CAO, H. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere**, v. 85, p. 1075–9, 2011.

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**, v. 23, p. 11228-11330, 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.

WEN, X.Y.; HUANG, C. M.; TANG, Y.; GONG-BO, S. L.; HU, X. X.; WANG, Z. W. Rare earth elements: a potential proxy for identifying the lacustrine sediment source and soil erosion intensity in karst areas. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 1693–1702, 2014.

YOSHIDA, S.; MARAMUTSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, v. 24, p. 275-86, 1998.

ZHANG, F. S.; YAMASAKI, S.; KIMURA, K. Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. **Environment International**, v. 27, p. 393– 8, 2001.

ZHU, M., TAN, S., DANG, H., ZHANG, Q. Rare earth elements tracing the soil erosion processes on slope surface under natural rainfall. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 102, p. 1078-1084, 2011.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esses resultados representam o estudo mais detalhado de geoquímica superficial de ETRs em solos brasileiros e servirão de base para futuros monitoramentos da qualidade do solo e do ambiente dessa região. A quantificação do teor natural de ETRs em solos do RN será crucial para avaliação de risco humano e ecológico. Dentre os elementos maiores, os teores de Fe e de Si tiveram maior influência na geoquímica de ETRs em solos. Quanto mais ferro e menos silicato no solo, maiores foram os teores de ETRs, sendo estes claramente controlados pelo tipo de material de origem. A ausência de correlação significativa do CIA com o Fe, Si, Argila, CTC e ETRs confirma a baixa influência do clima na geoquímica dos ETRs em solos. Claramente o fator material de origem governou a geoquímica dos ETRs em solos. A Argila e CTC influenciaram principalmente na dinâmica dos ETRs pesados. Isto aponta para a importância de considerar o tipo de argila em estudos de ETRs. A partir dos resultados ficou claro que técnicas adicionais podem ajudar a melhorar ainda mais a compreensão sobre os teores naturais e dinâmica de ETRs em solos sob diversos contextos geológicos e climáticos a exemplo da microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS que permite quantificar a os ETRs nos minerais assim como a técnica de especiação baseada na extração sequencial que permite avaliar a quantidade dos ETRs na diferentes frações dos solos (ex. trocável, óxidos, matéria orgânica e residual).

ANEXOS

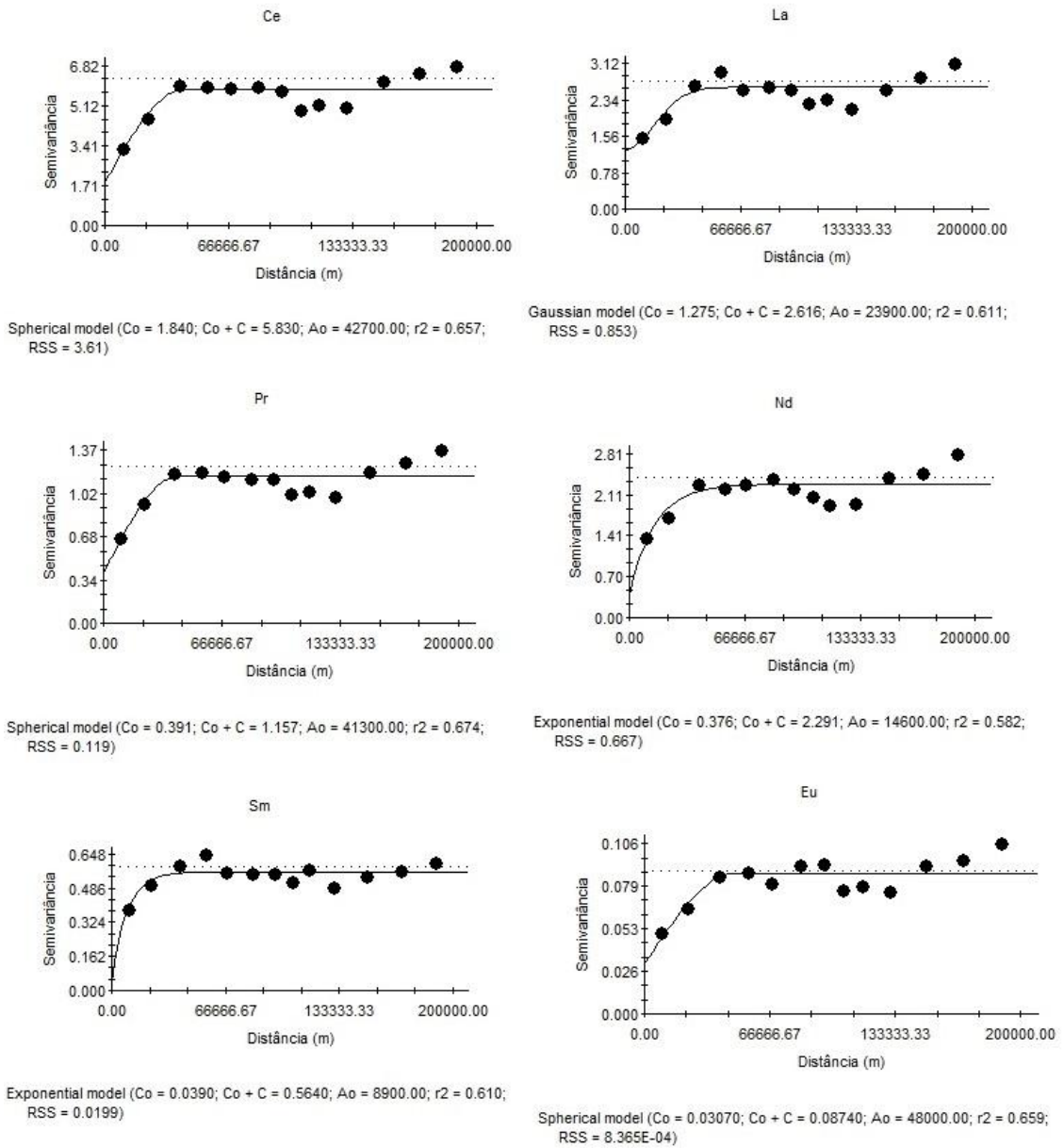


Figura 1. Semivariogramas dos elementos terras raras leves (ETRLs).

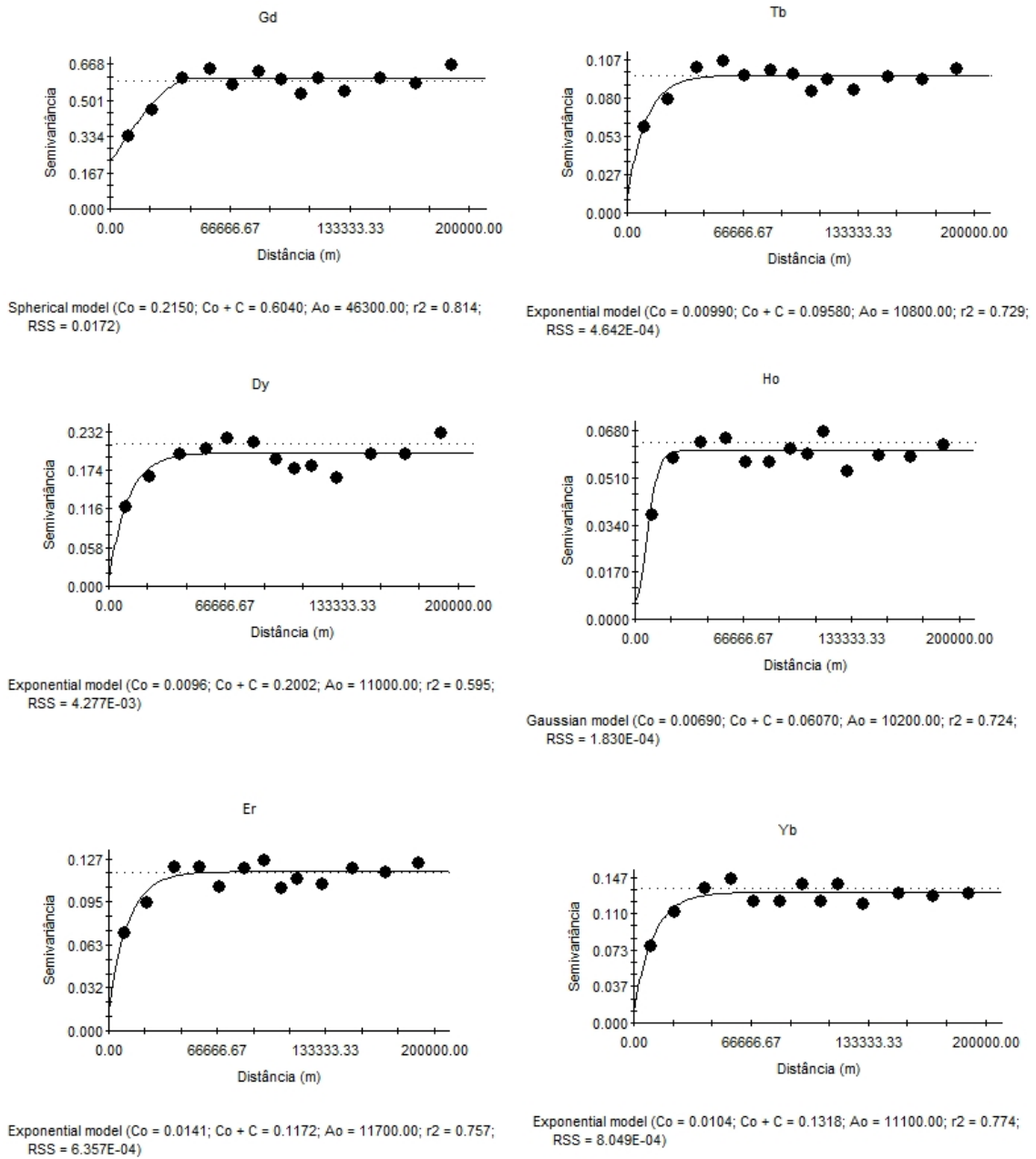


Figura 2. Semivariogramas dos elementos terras raras pesados (ETRPs).

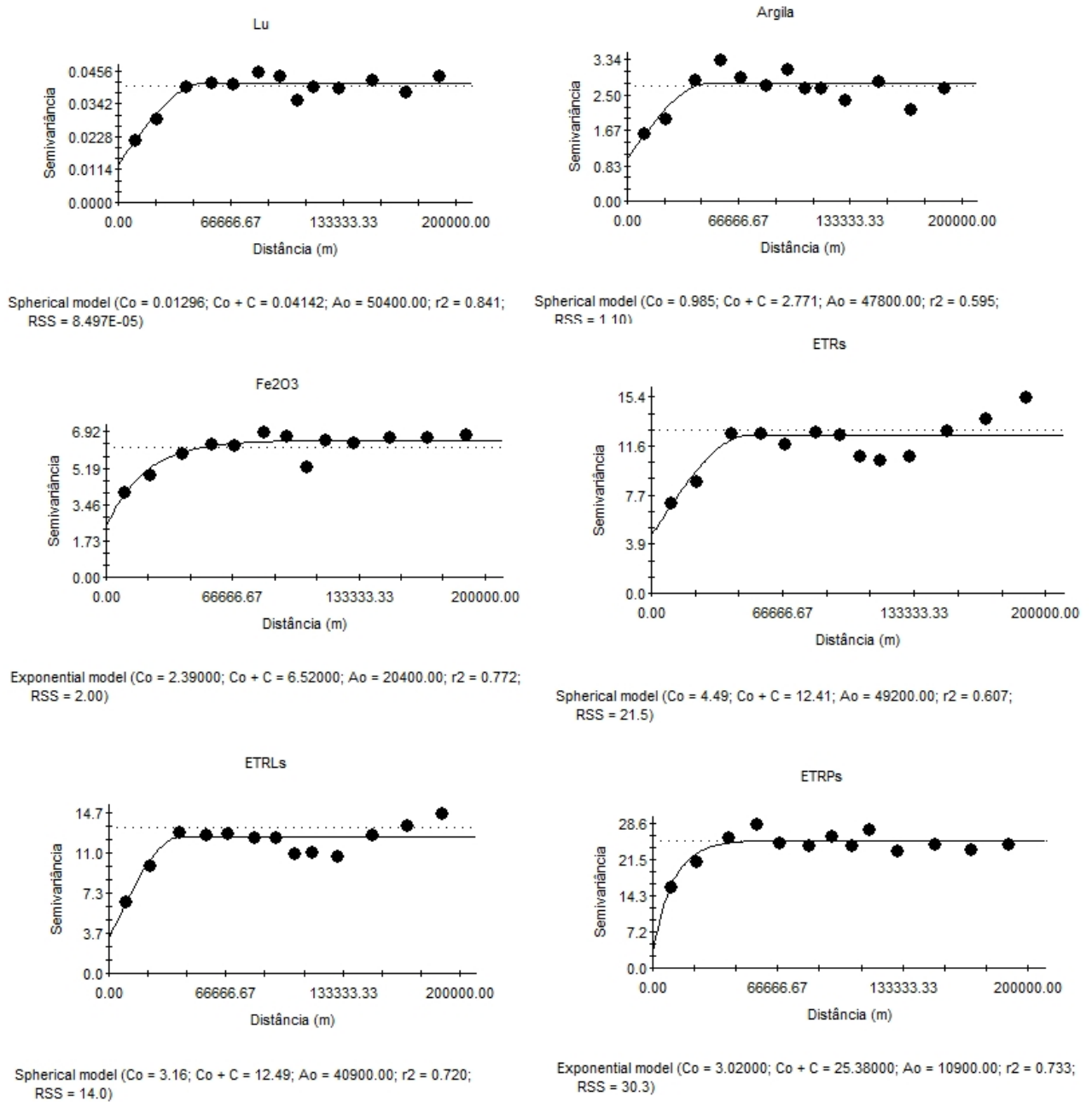


Figura 3. Semivariogramas do Lutécio (Lu), argila, Fe₂O₃, ETRs, ETRLs e ETRPs.