UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

PRISCILA LIRA DE MEDEIROS

GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM LUVISSOLOS CRÔMICOS FORMADOS SOBRE ANFIBOLITOS EM CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

RECIFE 2023

Priscila Lira de Medeiros Engenheira Agrônoma

Geoquímica de elementos terras raras, urânio e tório em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

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

Orientador: Prof. Dr. Valdomiro Severino de Souza Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

Recife 2023

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

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Universidade Federal Rural de Pernambuco Sistema Integrado de Bibliotecas Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M488g de Medeiros, Priscila Lira

Geoquímica de elementos terras raras, urânio e tório em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro / Priscila Lira de Medeiros. - 2023. 122 f. : il.

Orientador: Valdomiro Severino de Souza Junior. Coorientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva. Inclui referências e apêndice(s).

Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2023.

1. lessivagem. 2. traçadores de processos pedogenéticos. 3. fatores de formação. I. Junior, Valdomiro Severino de Souza, orient. II. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. III. Título

CDD 631.4

PRISCILA LIRA DE MEDEIROS

Geoquímica de elementos terras raras, urânio e tório em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

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

Aprovada em 27 de Junho de 2023

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tiago Osório Ferreira Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Dra. Marilya Gabryella Fernanda de Sousa Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dra. Paula Renata Muniz Araújo Universidade Federal Rural de Pernambuco

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

Dedico à Hannah (*bebezinha*) Kaira, minha filhinha linda <3

AGRADECIMENTOS

Devido à inspiração construída em mim pelos professores das disciplinas de Solos do curso de Agronomia da UFRN, Gualter e Ermelinda, principalmente depois que entrei para o grupo de Estudos em Solos (GESOLO), por sentir que seria bem acolhida e aprenderia bastantes coisas novas, eu decidi que seria uma boa opção continuar na área de solos e tentar um doutorado. E, olha, a cada dia que passa, eu chego à conclusão de que, mesmo finalizando o doutorado, ainda tenho tanto a aprender sobre os solos... *Obrigada, Gualter Guenther Costa da Silva e Ermelinda Maria Mota Oliveira*, por encantarem pessoas como eu com o vasto mundo dos solos. Vocês são muito importantes no papel que prestam! Agradeço também aos colegas do grupo (*Ciro, Ellen, Jucier, Daniel, Leo, Gleyse, Martiliana, Eric, Rafael, Yanka, Caliane, Cirlei, José Eldo, Gustavo, Jorge Gabriel, Ilgner, Alysson, Ivan Faustino...), pelos momentos e conhecimentos compartilhados, e por toda a ajuda e companheirismo.*

O caminho na construção do título de doutora foi bastante árduo. No dia de ir fazer a prova do processo seletivo aconteceu uma grande confusão na minha família, e eu já estava atrasada. Só sei que fugi de cena e acelerei em direção ao meu destino (EAJ-UFRN). Ainda bem que depois disso, tudo correu bem na prova, foi cansativa, mas até aí tudo bem. Quando o resultado saiu, mais uma prova de seleção de doutorado que eu não passei dentro das vagas (já tinha tentado as da UFERSA e da UFV). Mas, por loucura do destino, ligaram para a minha mãe dizendo que surgiram mais vagas e que eu estava sendo convocada para o doutorado. Nem acreditei, fiquei feliz demais! Fechei minha matrícula no curso de direito na UFRN, que eu estava fazendo como segunda graduação, e fui-me embora pra Recife.

Em Recife fui muito bem acolhida por minha colega de turma da Agronomia, *Martiliana Freire*, que me deu o quarto para dormir, me apresentou a universidade e me ensinou a andar em Recife de ônibus. Durante a graduação nunca nos aproximamos, mas precisando dela, percebi que tinha uma amiga e nem havia me dado conta. *Obrigada Martili!* Aproveitando o gancho, quando, durante as disciplinas do doutorado, desconfiei da gravidez, foi ela quem me orientou a usar os serviços médicos gratuitos disponibilizados pela universidade. Inclusive, que universidade, viu? A experiência na UFRPE foi excelente. E, sou simplesmente apaixonada pelo RU: comida boa e barata, ambiente limpo e funcionários atenciosos. Era ótimo poder entrar com prioridade durante a gravidez e todo mundo respeitar isso. *Obrigada UFRPE! E obrigada à CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado*, que me permitiu ir fazer doutorado em outro estado numa instituição de excelência.

Quando cheguei ao PGS, a primeira pessoa que eu conheci foi a dona Socorro. Que amor de pessoa, sempre muito sorridente e disposta a ajudar. *Obrigada por todos os abraços, Socorrinha!* O coordenador do curso, na época o professor *Edivan Rodrigues de Souza*, que eu já sabia que era amigo da minha antiga e querida professora de Agronomia, *Damiana Cleuma (Obrigada, professora, por ser sempre tão doce)*, também me acolheu super bem. Quando descobriu que eu estava grávida, me deu um carrinho de bebê e um bebê conforto que foram da sua filhinha. Foram muito úteis, professor, sou agradecida demais! *Obrigada, professor Edivan!* Ele me apresentou a proposta de trabalhar com o professor Valdomiro na área de gênese e mineralogia do solo e confesso que me deu um pouco de medo, pois era algo muito novo pra mim, mas ao mesmo tempo fiquei empolgada em aprender coisas novas. Ao conhecer o

professor *Valdomiro Severino de Souza Júnior*, ele se mostrou bem receptivo e bastante empolgado, cheio de planos e ideias, e ao mesmo tempo, um pouco rígido. Felizmente com o passar do tempo, o descobri como um professor muito atencioso e preocupado com o meu futuro. Inclusive, me fortaleceu demais quando eu mais precisei, quando eu descobri que estava grávida. Me orientou impecavelmente durante todo o doutorado e só tenho a agradecer. *Obrigada por tudo, professor Valdomiro!* Você é excelente no que faz, e um grande amigo.

O professor Valdomiro e a turma do laboratório me receberam de braços abertos com uma pequena confraternização, onde senti que era bem vinda e agradeço demais por isso. *Marylia Gabriella* me ajudou com várias questões de documentos durante o doutorado; *Juliet Emilia* me ajudou com algumas coisas relativas a disciplina de química do solo; *Artur Henrique* me ajudou com algumas informações importantes para a tese; *Janny Kelly* me ensinou um pouco sobre carbono orgânico e estoque de carbono. *Rayanna Jacques, Isamor, Laércio, Nara, Marlon, obrigada a todos do grupo de Gênese e Mineralogia do Solo!* Aproveitando que falei do grupo de gênese, quero fazer um agradecimento em especial ao professor *Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva*, por ser essa pessoa de coração tão bom, sempre me trazendo boas energias desde que me foi apresentado como coorientador da tese de doutorado. *Obrigada, professor*, pela paciência e pelos ensinamentos em um assunto completamente novo para mim e por sempre me colocar para cima. Você é uma pessoa iluminada.

Alguns colegas da minha turma de doutorado merecem ser citados: *Cinthia Atanasio*, que já era mãe e me falava coisas lindas durante a gravidez; ela e *Cintia Caroline* me levantaram quando eu reprovei na qualificação, me ajudando com uns materiais compilados prontos, contendo questões que poderiam cair na qualificação; Eu e *Katerin Encina* nos apoiamos e nos confortamos nessa jornada de segunda tentativa de qualificação e ambas fomos aprovadas; Obrigada, meninas, vocês são mulheres muito fortes e foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Meu muito obrigada também vai para Luiz Henrique, que fez algumas figuras presentes nesta tese. Quero agradecer a outros colegas pela interação em sala de aula, nos corredores, no zap ou na fila do RU: *Sueide Karina, Angelo Jamil, Danilo Dutra, Elisiane Martins, Franklone Lima, Jaciane Rosa, Patrick Ramon, Suellen Roberta, Talmo Henrique, Aline* etc.

Meu muito obrigada aos professores *Giselle Gomes*, com sua personalidade incomparável e excelente didática em biologia do solo; *Mateus Rosas Ribeiro*, por ter me feito gostar de classificação do solo; *Maria Betânia*, pelos ensinamentos em química do solo; *Jean Cheyson*, por ter mostrado um modo diferente de ensinar; *Clístenes, Brivaldo, Felipe Fracetto* e *Ademir*, e a todos os citados, por serem tão inteligentes e excelentes professores. E não poderia esquecer de *José Coelho Filho*, foi um prazer conhecê-los e aprender com vocês. *Obrigada!* Agradeço também aos componentes da banca (*Ygor, Mary, Tiago Osório e Paula Renata*), pela participação, e por todas as palavras e contribuições. E *obrigada a Mary*, por enaltecer o nosso papel como mulher na ciência, você foi cirúrgica nas palavras. Obrigada também aos colegas que ajudaram na organização da sala e assistiram a defesa da tese. E um obrigada em especial novamente para *meu orientador*, que organizou um confraternização com direito a bolo, doces e salgados ao final da defesa de tese, e ainda me deu carona para a pousada onde eu estava. Obrigada por tudo e por torcer por mim.

Terminando de cursar as disciplinas obrigatórias do doutorado, descobri estar grávida. Foi bem difícil para mim, porque eu não estava esperando. Mas a minha filha foi o melhor presente que eu poderia ganhar na minha vida: linda, carinhosa, brincalhona e braba. Meu amor por você é o maior de todos, filha. *Obrigada por ter surgido na minha vida, Hannah Kaira*. Eu amo você! *Evanuel Dutra*, pai de Hannah, meu marido e fonte de tanta inspiração e forças para lutar: "minha família ta crescendo bem, cheia de saúde, se temos uma condição é porque temos atitude". Te amo, meu amor. *Obrigada por dar tanto amor a nossa família e não desanimar com as dificuldades do dia a dia*. Os seus sonhos também são meus e nós ainda vamos conseguir realizá-los. "Quem sonha junto, sobe junto"!

Agradeço à minha mãe, *Patricia Lira* e ao meu pai *Tony Mainar*, por terem me concedido a vida. Minha mãe é a minha rainha, a mulher mais guerreira que eu conheço, que nunca deixou faltar nada e me inspira todos os dias a ser forte como ela. É a principal pessoa que me ajuda sempre que preciso. Obrigada mãe, eu te amo demais! O meu pai eu agradeço por sempre me incentivar nos estudos e concursos. Te amo, obrigada, pai! Esse ano meu irmão mais novo, que sempre pegamos no pé para estudar, conseguiu realizar um grande sonho dele e da nossa família: passou em medicina. Parabéns, *Thommas Handerson*! Obrigada pelo companheirismo, pelas conversas, jogatinas e ensinamentos. Te amo, maninho!

Obrigada pela doce amizade, meu amigo *Natã Carlos (in memoriam)*, que perdi durante a pandemia. Te amo, meu gordinho. Obrigada à minha amiga *Andressa Andrade*, por continuar do meu lado, me animando desde o ensino fundamental (twin twin to fly). Te amo, amiga. E obrigada a *Felipe Stallone, Deyvid Michel, Yasmin Wozon, Michelly Wesky, Felipe Aguiar*, pela amizade. *Obrigada também aos meus primos Itagiba*, amigo de infância muito especial, que conseguiu se livrar de um câncer, *e Miguel Felix*, amigo querido que sempre mantém contato, me alegra e me incentiva a fazer os concursos <3. Obrigada também à minha vó Francista e meu vô Anastácio, tia Mariana, tio Pedro, dona Hildenê, minha cunhada Ana Luiza e meus avós Geraldo Mainar e Maria dos Anjos, obrigada pelo carinho. Amo todos vocês. Por fim, *obrigada a mim*, por nunca desistir.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

"...do big bang ao smartphone."
Elementos terras raras,
Nem tão raros assim
Utilizados em coisas caras
Para os mais diversos fins
Das estrelas para o solo
Do solo para mim.

- Priscila Lira

Geoquímica de elementos terras raras, urânio e tório em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

RESUMO GERAL

Elementos terras raras (ETR), Urânio (U) e Tório (Th) são elementos com propriedades químicas diferenciadas e que ocorrem naturalmente nos solos. Durante a pedogênese, esses elementos podem ser fracionados, mobilizados e redistribuídos no perfil de solo. A concentração e distribuição desses elementos em profundidade é dependente das propriedades do solo em cada horizonte do perfil, que podem ser bastante influenciadas pelo clima. O material de origem anfibolítico é rico em Fe, e os óxidos de Fe, por exemplo, também influem no comportamento de ETR, U e Th no solo. Através do comportamento geoquímico destes elementos pode ser possível avaliar o avanco do intemperismo e tracar processos pedogenéticos, como o processo de argiluviação, que é considerado de difícil determinação. No entanto, estudos desta natureza são bastante raros, sobretudo com o material de origem anfibolito e em ambiente semiárido. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a geoquímica de ETR, U e Th em Luvissolos originados de anfibolitos ao longo de uma climossequência (zonas mais seca, intermediária e menos seca) no semiárido brasileiro, e testar o uso desses elementos para traçar o processo de argiluviação em Luvissolos. Análises químicas, físicas e mineralógicas foram utilizadas para avaliar a geoquímica de ETR, U e Th. Estatística descritiva dos dados e correlação de Pearson foram realizadas com o objetivo de conhecer a relação entre ETR, U e Th e as propriedades físicas e químicas dos solos. As concentrações de ETR, U e Th, e os fracionamentos entre ETR leves (ETRL) e os ETR pesados (ETRP), e as anomalias de Ce e Eu, foram calculados para conhecer-se o efeito do intemperismo na mobilização e na assinatura de ETR. Para conhecer os efeitos do intemperismo na assinatura geoquímica dos radionuclídeos foram feitas as razões Th/U e La/Th. Para traçar o processo de argiluviação foi avaliada a distribuição vertical de ETRL, ETRM, ETRP, Th e U, além da anomalia de Eu. O pH e o teor de Fe foram determinantes na distribuição de ETR nos Luvissolos; os teores de Fe, Ti, CO, areia e silte e a CTCp se correlacionaram com a concentração de U, e somente a CTCp com a de Th. O aumento na pluviosidade (sentido da zona mais seca para a menos seca) resultou em: 1) aumento na concentração de ETR, U e Th; 2) leve enriquecimento em ETRP, sobretudo em profundidade; mas sem modificar a assinatura geoquímica dos Luvissolos anfibolíticos, caracterizada por baixo fracionamento de ETR, anomalia positiva de Ce e negativa de Eu; 3) enriquecimento de U em detrimento de Th (Th/U <1), modificando a assinatura geoquímica desses elementos (Th/U >1). O aumento da concentração de ETR, U e Th, e da razão La/Th, associado à diminuição da razão Th/U, se mostrou sensível indicador do aumento da taxa intempérica de Luvissolos no semiárido. Os possíveis fatores que contribuíram para o aumento na concentração de ETR, U e Th foram: a) aumento relativo na proporção de minerais pesados; b) maior cristalinidade dos óxidos de Fe; c) maior representatividade de caulinita em detrimento de esmectita, na faixa de pH avaliada. A avaliação do comportamento de ETR e Th nos perfis de solo indicou a provável ocorrência do processo de argiluviação no perfil da zona menos seca (maior pluviosidade). As propriedades dos Luvissolos que foram alteradas no sentido da zona mais seca para menos seca são dependentes da intensidade do intemperismo – que é controlada principalmente pelo índice pluviométrico (fator clima) - e afetam diretamente a geoquímica de ETR, U e Th nos Luvissolos do semiárido. Este estudo fornece insights sobre a influência do clima e do anfibolito na geoquímica de ETR, U e Th no semiárido e de como os padrões de intemperismo modificam a dinâmica e fracionamento desses elementos, enriquecendo também a compreensão de como os minerais do solo estão envolvidos nesses processos.

Palavras-chave: Lessivagem. Traçadores de processos pedogenéticos. Fatores de formação.

Geochemistry of rare earth elements, uranium and thorium in Chromic Luvisols formed on amphibolites in climosequence, brazilian semi-arid region

GENERAL ABSTRACT

Rare earth elements (REE), Uranium (U) and Thorium (Th) are elements with different chemical properties, which occur naturally in soils. During pedogenesis, these elements can be fractionated, mobilized and redistributed in the soil profile. The concentration and distribution of these elements in depth is dependent on the soil properties in each horizon of the profile. which can be greatly influenced by the climate. The amphibolitic parent material is rich in Fe, and Fe oxides, for example, also influence the behavior of REE, U and Th in soil. Through the geochemical behavior of these elements it may be possible to assess the rate of weathering and to trace pedogenetic processes, such as the argiluviation process, which is considered difficult to determine. However, studies of this nature are quite rare, especially with amphibolite and in a semi-arid environment. Thus, the objective of this work was to evaluate the geochemistry of REE, U and Th in Luvisols originating from amphibolites along a climosequence (drier, intermediate and less dry zones) in the Brazilian semi-arid region, and to test the use of these elements to trace the process argiluviation in Luvisols. Chemical, physical and mineralogical analyzes were used to evaluate the geochemistry of ETR, U and Th. Descriptive statistics of the data and Pearson's correlation were carried out with the objective of knowing the relationship between ETR, U and Th and the physical and chemical properties of the soils. The concentrations of ETR, U and Th, and the fractionations between light REE (LREE) and heavy REE (HREE), and the anomalies of Ce and Eu, were calculated to know the effect of weathering on the mobilization and signature of ETR. In order to know the effects of weathering on the geochemical signature of the radionuclides, the Th/U and La/Th ratios were calculated. To trace argilluviation, the vertical distribution of LREE, MREE, HREE, Th and U was evaluated, in addition to the Eu anomaly. The pH and Fe content were determinant in the distribution of ETR in Luvisols; Fe, Ti, CO, sand and silt and CEC contents correlated with U concentration, and only CEC with Th concentration. 1) increase in the concentration of ETR, U and Th; 2) slight enrichment in HREE, mainly in depth; but without modifying the geochemical signature of amphibolitic Luvisols, characterized by low REE fractionation, positive Ce anomaly and negative Eu anomaly; 3) enrichment of U to the detriment of Th (Th/U <1), modifying the geochemical signature of these elements (Th/U > 1). The increase in the concentration of REE, U and Th, and in the La/Th ratio, associated with the decrease in the Th/U ratio, proved to be a sensitive indicator of the increase in the weathering rate of Luvisols in the semi-arid region. The possible factors that contributed to the increase in the concentration of REE, U and Th were: a) relative increase in the proportion of heavy minerals; b) higher crystallinity of Fe oxides; c) greater representativeness of kaolinite in detriment of smectite, in the evaluated pH range. The evaluation of the behavior of ETR and Th in the soil profiles indicated the probable occurrence of the argilluviation process in the profile of the less dry zone (higher rainfall). The properties of the Luvisols that were changed from the driest to the least dry zone are dependent on the intensity of weathering – which is mainly controlled by the rainfall index (climate factor) - and directly affect the geochemistry of ETR, U and Th in the semi-arid Luvisols. This study provides insights into the influence of climate and amphibolite on the geochemistry of REE, U and Th in the semi-arid region and how weathering patterns modify the dynamics and fractionation of these elements, also enriching the understanding of how soil minerals are involved in these processes.

Keywords: Lessivage. Tracers of pedogenetic processes. Soil forming factors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização dos perfis de Luvissolos sobre anfibolitos ao longo de uma climossequência no semiárido brasileiro
Figura 2 – Concentração de ETR em perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência no semiárido brasileiro, normalizada com a concentração de ETR na Crosta Continental Superior (UCC)
Figura 3 – Localização dos perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos de climossequência do semiárido brasileiro
Figura 4 – Concentração de U em função da concentração de Fe em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência no semiárido brasileiro
Figura 5 – Concentração de Th em função da razão Feo/Fed em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Figura 6 – Descrição ilustrativa da climossequência95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos dos Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 2 – Concentração média de ETR em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitosem climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 3 – Valores médios das concentrações de ΣΕΤRL, ΣΕΤRP e ΣΕΤRL/ΣΕΤRP em perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 4 – Correlação de Pearson entre elementos terras raras (ETR) e argila, silte, areia, Ds,CTC, CO, Fe, Ti e CIA
Tabela 5 – Anomalias de Cério e Európio em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitosem climossequência, semiárido brasileiro
Tabela 6 – Identificação e descrição das características geográficas e climáticas dos Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos de climossequência do semiárido brasileiro70
Tabela 7 – Propriedades físicas e químicas de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitosem climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 8 – Concentração média de Urânio e Tório e razões Th/U e La/Th em LuvissolosCrômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 9 – Correlação de Pearson entre U, Th, razão Th/U e La/Th e as propriedades físicas e químicas de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 10 – Distribuição de ETRL, ETRM e ETRP em Luvissolos Crômicos formados sobreanfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro
Tabela 11 – Distribuição em profundidade, de Th e U em Luvissolos sobre anfibolitos em'climossequência' do semiárido brasileiro

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 Hipóteses	18
1.2 Objetivos	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Caracterização do semiárido brasileiro	19
2.2 Anfibolitos	20
2.3 Luvissolos	21
2.4 Elementos terras raras, Urânio e Tório	22
2.4.1 Definição, usos, distribuição e impactos dos ETR na natureza e na saúde hum	ana.22
2.4.2 Elementos terras raras em solos	23
2.4.3 Urânio e Tório em solos	25
Referências	26
CRÔMICOS FORMADOS SOBRE ANFIBOLITOS EM CLIMOSSEQUÊNCI SEMIÁRIDO BRASILEIRO	A DO
3.1 Introdução	35
3.2 Material e métodos	37
3.2.1 Area de estudo	37
3.2.2 Amostragem de solo e rocha	39
3.2.3 Métodos analíticos	
3.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia	
3.2.3.2 Análises de ETR, Fe e Ti	40
3.2.4 Análises estatísticas	41
3.3 Resultados	41
3.3.1 Petrografia do anfibolito	41
3.3.2 Análises fisicas e químicas dos solos	41
3.3.3. Geoquímica de terras raras nos perfis de solo	
3.3.3.1 Concentração e distribuição de ETR nos perfis de solo da climossequência.	45
3.3.3.2 Fracionamento de EIR nos perfis de solo da climossequencia	
3.3.3.3 Anomalias de Ce e Eu nos perfis de solo da climossequência	
3.4 Discussao	51
3.4.1 Concentração de ETR nos solos da climossequencia	52
3.4.2 Ejeuto dos atributos químicos e físicos na concentração de EIR	53
3.4.5 Fracionamento de terras raras durante o intemperismo	54
3.4.4 Anomalias de Ce e Eu durante o intemperismo	55
5.5 Conclusao	55
Kelerencias	50

FORMADOS SOBRE ANFIROLITOS EM CLIMOSSEOLIÊNCIA DO SEMIÁ	RIDO
PORMADOS SODRE ANTIDOLITOS EM CLIMOSSEQUENCIA DO SEMIA RDASH EIDA	KIDU 64
JRASILLIRU	04
4.1 Introdução	00 69
4.2 Material e metodos	00 06
4.2.1 Area de estudo	09 71
4.2.2 Amostragem al solo e rocha	/ 1 73
4.2.5 Melouos analuicos	12 72
4.2.5.1 Petrografia, analises físicas e químicas e mineralogia	12 74
4.2.5.2 Analises de U, In e La	74 74
4.2.4 Analises estatisticas	14 72
4.5 Resultados	13
4.3.1 Concentração e distribuição de 1n e U nos solos da climossequencia	74
4.3.2 Kazao Ih/U e La/Ih nos solos da climossequencia	76
4.4 Discussão	77
4.4.1 Concentração média de Th e U em Luvissolos do semiárido brasileiro	78
4.4.2 Relação entre as propriedades do solo e a concentração e distribuição de Th e	U nos
solos de uma climossequência no semiárido brasileiro	79
4.4.3 Efeitos das propriedades do solo nas razões Th/U e La/Th nos solos da	e uma
climossequência no semiárido brasileiro	81
4.5 Conclusão	82
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos	ES DE EM 90 92 93
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos 5.2.1 Área de estudo	ES DE EM 90 92 93 94
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos 5.2.1 Área de estudo 5.2.2 Amostragem de solo e rocha	ES DE EM 90 92 93 94 96
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos 5.2.1 Área de estudo 5.2.2 Amostragem de solo e rocha 5.2.3 Métodos analíticos.	ES DE EM 90 92 93 94 96 96
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADOR ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 93 94 96 96 95
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 95 97
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 95 97 97
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. 5.1 Introdução 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos. 5.2.1 Área de estudo. 5.2.2 Amostragem de solo e rocha. 5.2.3 Métodos analíticos. 5.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia. 5.2.3.2 Análises de ETR, U e Th. 5.2.3.3 Identificação do processo de argiluviação. 5.3 Resultados	ES DE EM 90 92 92 93 93 94 96 95 97 97 97
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. 5.1 Introdução 5.1 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos. 5.2.1 Área de estudo. 5.2.1 Área de estudo. 5.2.2 Amostragem de solo e rocha. 5.2.3 Métodos analíticos. 5.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia. 5.2.3.2 Análises de ETR, U e Th. 5.2.3.3 Identificação do processo de argiluviação. 5.3 Resultados 5.4 Discussão	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 95 97 97 97 99
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos. 5.2.1 Área de estudo. 5.2.2 Amostragem de solo e rocha. 5.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia. 5.2.3.2 Análises de ETR, U e Th. 5.2.3.3 Identificação do processo de argiluviação. 5.4 Discussão	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 96 97 97 97 97 97 97 97
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 92 93 93 94 96 97 97 97 97 97 97 97 97 91 91 91 91
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 96 97 97 97 97 97 97 97 91 100 101 101
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO. 5.1 Introdução 5.2 5.1 Introdução 5.2 Material e métodos. 5.2.1 Área de estudo. 5.2.3 5.2.2 Amostragem de solo e rocha. 5.2.3 5.2.3 Métodos analíticos. 5.2.3.1 5.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia. 5.2.3.2 5.2.3.2 Análises de ETR, U e Th. 5.2.3.3 5.3.3 Identificação do processo de argiluviação. 5.3 5.4 Discussão 5.4.1 Traçando o processo de argiluviação. 5.4.2 Efeito dos processos pedogenéticos na distribuição de ETR, U e Th. 5.5 Conclusão. 5.4 Discusão	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 96 97 97 97 97 97 97 97 97 97 97 97 91
5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRAÇADORI ARGILUVIAÇÃO EM LUVISSOLOS SOBRE ANFIBOLITOS CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO	ES DE EM 90 92 93 93 94 96 96 97 97 97 97 97 97 97 97 97 91

1 INTRODUÇÃO GERAL

Elementos terras raras (ETR) são elementos químicos com propriedades diferenciadas, que favorecem o seu uso em diversas aplicações importantes na atualidade, desde a produção de tecnologias como smartphones e notebooks, até equipamentos de raios-x e de energias renováveis. Apesar de serem considerados contaminantes emergentes, ocorrem naturalmente nos solos devido a sua onipresença nos diferentes materiais de origem, sendo especialmente concentrados nos chamados minerais pesados, como xenotima, bastnaesita e monazita, que possuem os radionuclídeos Urânio (U) e Th (Tório) em sua composição.

Assim, a "raridade" dos ETR está mais relacionada ao difícil processo de separação entre os ETR e os radionuclídeos, e entre os próprios ETR – uma vez que possuem propriedades muito semelhantes, intrincando o processo – do que, de fato, à abundância desses elementos. Alguns ETR, inclusive, são mais abundantes do que micronutrientes como o molibdênio, por exemplo.

A concentração e distribuição de ETR, U e Th no solo é dependente das propriedades do solo, como a presença de minerais pesados, o teor e cristalinidade dos óxidos de Fe e o tipo de argila predominante. Propriedades como estas são fortemente moduladas pelos fatores de formação do solo. O material de origem anfibolítico, por exemplo, é rico em Fe e os óxidos de Fe contribuem para a retenção de ETR, U e Th no solo. O clima semiárido também contribui para a manutenção destes elementos no perfil de solo, uma vez que a baixa pluviosidade não é suficiente para lixiviá-los.

Assim, considerando as condições semiáridas, espera-se que ETR, U e Th sejam pouco mobilizados ou fracionados, favorecendo a manutenção das características provenientes do anfibolito, como a riqueza em elementos terras raras pesados, que é parte inerente da sua assinatura geoquímica. No Brasil, o semiárido ocupa 12% do território nacional e no mundo ocorre em diversas zonas na América, Ásia, África e Oceania. No entanto, o avanço científico ainda é bastante limitado em clima árido e semiárido, o que aumenta ainda mais a importância de pesquisas como esta.

Mesmo em condições semiáridas, existem zonas mais chuvosas que outras, onde a maior pluviosidade favorece a maior cristalinidade de óxidos de Fe, contribuindo para a maior retenção de ETR, U e Th. Além disso, com a maior pluviosidade os minerais mais facilmente intemperizáveis vão sendo quebrados e os elementos componentes vão sendo perdidos por lixiviação, enquanto os minerais mais resistentes, também chamados de minerais pesados, permanecem na matriz do solo – tendo sua concentração relativa aumentada – contribuindo para o aumento na concentração de ETR, U e Th no perfil.

Durante a pedogênese, os ETR são fracionados, mobilizados e redistribuídos no perfil de solo. Os ETR podem ser fracionados em leves e pesados ou em leves (ETRL), médios (ETRM) e pesados (ETRP). Os ETRP são menores e mais reativos, estando preferencialmente associados às partículas mais finas da fração argila, enquanto os ETRM permanecem na fração mais grosseira (minerais pesados). O elemento Th tem comportamento semelhante a ETRL e ETRM, enquanto U se comporta como os ETRP.

O fracionamento diferenciado entre os ETRM e ETRP possibilita traçar o processo de argiluviação, que é considerado de difícil determinação. No processo de argiluviação, ocorre a eluviação das argilas mais finas do horizonte superior para o horizonte subsuperficial, formando o horizonte subsuperficial rico em argila, conhecido como B textural (Bt). A maior concentração de ETRM (assim como de Th) no horizonte de perda, com depleção no horizonte de ganho de argila (Bt), pode ser utilizada como um indicativo da ocorrência de argiluviação no perfil de solo.

A maioria das pesquisas defende que o principal processo responsável pela formação do horizonte Bt em Luvissolos do semiárido brasileiro é a formação de argila in situ. No entanto, apesar de não ter sido observado aumento na intensidade intempérica segundo o índice de alteração química (CIA), foram observadas diferentes propriedades em Luvissolos localizados em zonas mais secas em comparação à uma zona menos seca, o que possibilitou levantar-se a hipótese de que o processo pedogenético predominante poderia estar sendo alterado pelo aumento da pluviosidade, sendo possível que haja, inclusive, uma alteração na assinatura geoquímica de ETR, U e Th dos Luvissolos anfibolíticos do semiárido.

Urânio e Tório são elementos radiativos com elevado potencial de causar danos ambientais e à saúde humana, caso ocorram em formas disponíveis e quantidades acima do limite permitido. Avaliar o comportamento desses elementos no ambiente solo é de grande importância para verificar-se a necessidade de monitoramento de áreas com risco de contaminação. Geralmente esse risco é avaliado pela relação Th/U, onde o enriquecimento de U em detrimento de Th indica necessidade de monitoramento ambiental das águas próximas e análises complementares que subsidiem tomada de decisão relativa à necessidade de utilização de técnicas de remediação.

Assim, o conhecimento da distribuição e do comportamento de ETR, U e Th nos Luvissolos anfibolíticos no semiárido pode fornecer informações valiosas sobre a formação e evolução destes solos e ainda pode ter aplicações para avaliação de riscos ambientais e exploração mineral. Esperase que esta pesquisa contribua para o campo da geoquímica fornecendo *insights* sobre a influência do clima e do anfibolito na geoquímica de ETR, U e Th no semiárido e de como os padrões de intemperismo interferem em sua dinâmica e fracionamento, enriquecendo também a compreensão do papel dos minerais pedogênicos nesses processos.

1.1 Hipóteses

- Diferentes índices pluviométricos do semiárido resultam em distintas assinaturas geoquímicas de ETR, U e Th em Luvissolos;
- O intemperismo de anfibolito no semiárido originam Luvissolos com baixo fracionamento de ETR e enriquecimento de ETRP em detrimento de ETRL;
- Os ETR, U e Th podem ser usados como traçadores do processo de argiluviação em Luvissolos no semiárido.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

 Avaliar a geoquímica de ETR, U e Th em Luvissolos originados de anfibolitos ao longo de uma climossequência (zonas mais seca, intermediária e menos seca) no semiárido brasileiro, e testar o uso desses elementos para traçar o processo de argiluviação em Luvissolos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Descrever a petrografia de anfibolito do semiárido brasileiro;
- Avaliar a influência do clima e do anfibolito na geoquímica de ETR, U e Th em ambiente semiárido;
- Estudar como os padrões de intemperismo influenciam no fracionamento de ETR e na dinâmica de U e Th em Luvissolos no semiárido;
- Compreender como as transformações dos minerais de argila em solos originados de anfibolitos ao longo de uma climossequência influenciam na geoquímica de ETR, U e Th em Luvissolos;
- Avaliar o uso de ETR, U e Th como traçadores do processo de argiluviação em Luvissolos no semiárido;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização do semiárido brasileiro

O adjetivo "árido" se refere a um ambiente estéril por falta de umidade (DPLP, 2021). Um ambiente semiárido é aquele que não é totalmente árido (DICIO, 2021; MICHAELIS, 2021). Em escala mundial, é considerado semiárido o local que apresenta pluviosidade média anual variando de 80 a 250 mm, porém, o semiárido brasileiro tem precipitação média anual de 200 a 800 mm, que ocorre concentrada em poucos meses do ano e distribuída de maneira irregular no território (ASA, 2021).

Assim, os critérios adotados para delimitar o semiárido brasileiro são precipitação pluviométrica média anual menor ou igual a 800 mm, associada a índice de Aridez de Thornthwaite igual ou inferior a 0,50 e um percentual diário de déficit hídrico igual ou superior a 60%, considerando todos os dias do ano (IBGE, 2018; SILVA et al., 2010). A evapotranspiração é de 3.000 mm anuais, ou seja, ocorre um déficit hídrico elevadíssimo (ASA, 2021). A região nordeste do Brasil é predominantemente semiárida, onde o clima semiárido ocorre nos estados da Bahia, Paraíba, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Pernambuco e Maranhão, além de se estender por 18% do território do estado de Minas Gerais, na região sudeste (ASA, 2021).

No semiárido brasileiro ocorrem dois biomas: Caatinga e Cerrado, que juntos representam 1/3 do território nacional, mas destes dois, em Pernambuco somente ocorre o bioma Caatinga. O termo Caatinga (caa: mata, tinga: branca) é de origem tupi-guarani e significa mata branca, em alusão a cor esbranquiçada dos troncos das árvores nas épocas secas. Na estação seca a maioria das plantas perde as folhas, prevalecendo na paisagem as cores claras e esbranquiçadas, que no período chuvoso adquire vários tons de verde (AC, 2021).

A Caatinga é o único bioma exclusivamente brasileiro, fundamental para a biodiversidade do planeta, com 30 % de suas plantas e 15 % de seus animais sendo de ocorrência endêmica (ASA, 2021). A vegetação da Caatinga é predominantemente xerófila, lenhosa e decidual (em geral espinhosa e cactácea). Existem pelo menos 12 tipos de vegetação na Caatinga, porém, devido a interferência humana, predomina na paisagem a vegetação de sucessão secundária (ARAÚJO FILHO et al., 2000).

O relevo do semiárido pernambucano se enquadra na classe de ondulado, indo de suaveondulado a forte-ondulado, com altitudes variando de 250 a 800 m (JACOMINE et al., 1973). Aproximadamente 37 % da área consiste em encostas, com inclinação de 4 a 12%. Cerca de 20 % apresentam inclinação maior que 12 %, o que favorece processos erosivos, principalmente onde há ação antrópica (SILVA et al., 2010). Jacomine (1996) caracteriza o semiárido geologicamente como áreas de cristalino, com predomínio de gnaisses, granitos, migmatitos e xistos e áreas de cristalino recoberto por materiais arenosos ou argilosos; áreas sedimentares com sedimentos aluviais recentes, relacionados ao período Holoceno; sedimentos predominantemente arenosos e calcários relacionados ao período cretáceo ou mais recente; sedimentos arenosos e arenoargilosos e capeamentos de materiais da mesma natureza relacionados ao Terciário; arenitos e mistura destes com sedimentos mais argilosos relacionados ao Devoniano médio e inferior e ao Siluriano.

2.2 Anfibolitos

Anfibolitos são as rochas metamórficas formadas sob metamorfismo regional em elevada temperatura e pressão mais comuns da crosta terrestre (HALDAR, 2020). Essas rochas são originadas provavelmente de uma rocha basáltica ou dolerítica, ou sedimento tufáceo ou calcário (protólitos) (MINDAT, 2021). A composição mineral dos anfibolitos consiste 75% de hornblenda (anfibólio) e plagioclásio; sendo que mais de 30% é anfibólio verde, marrom ou preto, associado a plagioclásios (inclusive albita), além de quantidades variáveis de mica, antrofilita, granada, epídoto e quartzo (HALDAR, 2020; MINDAT, 2021).

Anfibolitos e granada anfibolitos caracterizam-se por textura granoblástica ou nematoblástica (desenvolvida pelos cristais de hornblenda) (VITORIO, 2017). Anfibolitos e anfibólio-xistos apresentam cores acinzentadas (talco), esbranquiçadas (tremolita) ou esverdeadas (actinolita), variando com o mineral dominante (GURGEL, 2019). As rochas anfibolíticas geralmente ocorrem associados a micaxisto e gnaisse, e são frequentemente listradas, devido ao tipo semiparalelo de faixas estreitas, que indicam a presença de hornblenda (escura) e plagioclásio (claro) (HALDAR, 2020). Comumente, são xistosas ou foliadas (BRITTANICA, 2019).

Anfibolitos contêm anfibólio do tipo hornblenda, um mineral de estrutura cristalina monoclínica, rico em Ca, de fórmula química (Ca,Na)₂(Mg,Fe,Al)₅(Al,Si)₈O₂₂(OH)₂ (BRITTANICA, 2019). Anfibólios ocorrem em uma grande quantidade de rochas, refletindo a versatilidade da sua estrutura, onde sete diferentes sítios catiônicos acomodam quase metade dos elementos de ocorrência natural da tabela periódica, com prevalência de Ca, Mg, Na, K, Mn, Fe, Al, Si, O e H (WELCH, 2020).

O segundo mineral mais abundante na anfibolita, além de bastante difundido e abundante em diversos tipos de rochas, é o plagioclásio, um feldspato triclínico, que forma os compostos isomórficos que tem como membros finais Albita (NaAlSi3O8) e Anortita (CaAl2Si2O8) (HALDAR, 2020). Hornblenda e plagioclásio são minerais de fácil intemperização, onde o intemperismo da hornblenda tende a resultar em carbonato, limonita e quartzo (UFRGS, 2020), nontronita (Fe-esmectita), clorita, vermiculita (derivada da clorita), talco, caulim, além de óxidos de Fe e Ti e

material amorfo (alofano), sendo clorita e talco detectáveis no material ainda não intemperizado; enquanto a alteração do plagioclásio forma esmectita, caulim e material amorfo (BANFIELD, 1985).

Solos advindos da alteração intempérica de anfibolitos apresentam coloração avermelhada característica (devido aos minerais ferromagnesianos), critério prático e assertivo na sua identificação, inclusive por imagens aéreas (VITORIO, 2017). No semiárido brasileiro o intemperismo dos anfibolitos tende a resultar em Luvissolos Crômicos (CÂMARA et al., 2021).

2.3 Luvissolos

No semiárido brasileiro, os Luvissolos Crômicos estão entre as classes de solo de maior destaque, por sua ampla ocorrência (107.000 km² no nordeste do Brasil), elevado conteúdo de argila e propriedades físicas e químicas favoráveis à agricultura (JACOMINE, 1996; COELHO et al., 2002). Apresentam elevada saturação por bases e reserva de nutrientes devido a abundância de minerais primários facilmente intemperizáveis ricos em bases trocáveis (CÂMARA et al., 2021).

Luvissolos são geralmente identificados por suas cores vivas (no caso dos crômicos) e presença de horizonte B textural (Bt: acumulação de argila em subsuperfície decorrente de processos de iluviação ou formação in situ) conjugado com argila de atividade alta (SANTOS, 2018). O caráter crômico destes solos é dado pelos seguintes critérios, estabelecidos pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS): matiz 5YR ou mais vermelho, com valor >3 e croma ≥4; ou matiz 5YR até 10YR, com valor >4 e croma ≥4; ou matiz mais amarelo que 10YR, com valor ≥5 e croma>4 (SANTOS, 2018).

Nos Luvissolos do semiárido brasileiro ocorre predominância de quartzo, feldspatos e anfibólio na fração mais grossa (SARAIVA, 2020; SILVA, 2018; GONÇALVES et al., 2019), tendo como principal material de origem os anfibolitos (CÂMARA et al., 2021). Por ser um mineral de fácil intemperização, somente encontra-se anfibólio nos ambientes mais secos, provavelmente porque nos ambientes mais úmidos este mineral já foi intemperizado (SARAIVA, 2020). A presença dos minerais citados favorece o processo de bissiatilização, nas condições semiáridas, com formação de minerais como esmectita e vermiculita, mas também pode ocorrer um processo de dessilicação parcial, por mossialitização, dando origem a caulinita (CÂMARA et al., 2021).

O principal processo de formação dos Luvissolos do semiárido brasileiro é a argilação (OLIVEIRA et al., 2008; CÂMARA et al., 2021), que consiste na alteração de minerais primários e formação de argila in situ (BUOL; WEED, 1991), com pouca evidência da ocorrência de translocação de argila (argiluviação) (CÂMARA et al., 2020) na formação do horizonte de acúmulo de argila.

2.4 Elementos terras raras, Urânio e Tório

2.4.1 Definição, usos, distribuição e impactos dos ETR na natureza e na saúde humana

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a terminologia "elementos terras raras" (ETR) refere-se a um grupo especial de 17 elementos químicos com propriedades semelhantes, que compreende os 15 lantanídeos, além de Ytrio (Y³⁹) e Escandio (Sc²¹). Com base nas propriedades físicas, químicas e raio iônico, os lantanídeos podem ser divididos em elementos terras raras leves - ETRL (número atômico do 58 ao 62) e elementos terras raras pesados - ETRP (número atômico do 63 ao 71). Os ETRP são os mais utilizados, mas ocorrem em menor abundância na crosta terrestre, sendo que essa abundância se torna menor com o aumento do número atômico (XIAO et al., 2015).

Os ETR possuem importantes propriedades químicas, magnéticas e de luminescência, devido as suas estruturas atômicas diferenciadas (ZEPF,2013; DUSHYANTHA et al., 2020). Essas propriedades promovem vantagens tecnológicas, como estabilidade térmica, baixo consumo de energia, máxima eficiência, velocidade, durabilidade e miniaturização, o que favorece seu uso pelos setores high-tech, de tecnologias renováveis e da saúde, como, por exemplo, na manufatura de memórias de computador, luz LED, painéis solares, agente na ressonância magnética e equipamentos de raios-X, e até mesmo no tratamento de câncer (BALARAM, 2019); além de serem alvos de pesquisas nas áreas de toxicologia ambiental e nutrição de plantas (LIU et al., 2017).

Existem pelo menos 851 depósitos de ETR no mundo, concentrados principalmente na China, nos EUA, no Brasil, na Rússia e na Austrália (ZHOU, 2017a), além de Vietnã e Índia, somando uma reserva de 180 milhões de toneladas (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018). Em geral, os principais tipos de depósitos de ETR no mundo são carbonatitas, rochas ígneas alcalinas, pegmatitas, depósitos de óxidos de ferro-cobre-ouro, placers, lateritas e sítios de adsorção das argilas (BATAPOLA, 2020). Os ETR ocorrem em minerais como fosfatos, silicatos, carbonatos, fluoretos, entre outros (GOODENOUGH et al., 2016; LAVEUF; CORNU, 2009).

As maiores minas de ETR conhecidas são a Bayan Obo, na China e a Mountain Pass, nos EUA, que possuem abundância de bastnaesita, mineral que contêm 75 % de ETR, sendo considerado uma fonte primária de ETRL (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; VONCKEN, 2016). Outro mineral que é importante fonte de ETRL é a monazita, que apresenta ampla distribuição mundial e ocorre em diferentes ambientes geológicos, possuindo 70% de ETR (THOMPSON et al., 2012). No entanto, a riqueza da monazita em elementos radioativos como U e Th dificulta seu processo de extração (VONCKEN, 2016; XABA et al., 2018).

O processo de "extração" dos ETR contidos nos minerais tem grande potencial de contaminar o solo, ocasionando em possíveis impactos negativos para a natureza e a saúde humana. Todos os estágios do ciclo de vida dos ETR apresentam potencial de contaminação do solo, desde o processamento do mineral à fabricação dos produtos, distribuição e eliminação (LIMA; OTTOSEN, 2021). Pode ocorrer bioacumulação e efeitos negativos dos ETR no crescimento de plantas (CARPENTER et al., 2015), de algas (GOECKE et al., 2015) e outros microorganismos (WEN et al., 2011); existem registros de que os ETR podem se acumular nos ossos, no fígado e nos pulmões (HIRANO; SUZIKU, 1996); causar danos no coração, nos rins e no trato gastrointentinal (RIM et al., 2013). O uso de gadolínio como agente de contraste na ressonância magnética, por exemplo, pode ser responsável pela ocorrência de fibrose cutânea grave (RAMALHO et al., 2016).

2.4.2 Elementos terras raras em solos

Os ETR ocorrem naturalmente no solo, em quantidades variáveis com o material de origem, região de ocorrência e propriedades do solo, como o grau de intemperismo, mineralogia da argila, pH e matéria orgânica (MIHAJLOVIC et al., 2019). Com o intemperismo, os minerais primários são destruídos e os ETR vão sendo liberados para a solução do solo, sendo sua existência e redistribuição modulados pelas propriedades químicas do solo, como troca catiônica e sorção (LADONIN, 2019).

A migração e acúmulo de minerais de argila, Al, Fe e Mn controla a distribuição vertical de ETR através de processos de sorção, complexação e precipitação; onde altos teores de argila, óxidos de Fe, Al e Mn, além de S e matéria orgânica promovem importantes sítios de adsorção para os ETR (MIHAJLOVIC et al., 2019).

A concentração de ETR tende a aumentar com o aumento no conteúdo de matéria orgânica (ZHOU et al., 2020), porque alguns grupos funcionais da MOS possuem capacidade de complexar com íons ETR (WU et al., 2001). A complexação de ETRP pela MO pode contribuir para a lixiviação desses íons (CAO; WU; CAO, 2016); no entanto, elevados teores de MOS podem não conduzir a mobilidade desses íons no solo (ZHOU et al., 2020).

Solos com alta relação ETRL/ETRP podem ser resultado da absorção preferencial de ETRP pela matéria orgânica (ZHANG et al., 2021). A matéria orgânica natural influencia significativamente o destino dos ETR em óxidos de Fe, desempenhando papel crucial nos ciclos biogeoquímicos de ETR na natureza (LI et al., 2020). No entanto, apenas 4,5% do ETR no solo está complexado na matéria orgânica (HU et al., 2006).

O pH é um importante fator controlando a mobilidade dos ETR no solo (ZHOU et al., 2020). Em geral, solos alcalinos apresentam maiores concentrações de ETR (SADEGHI et al., 2013). Com o aumento do pH os ETR são mais adsorvidos, pois há mais íons OH- formando complexos com íons ETR (DAVRANCHE, 2008; ZENG et al., 2020; CAO et al., 2001; CHENG et al., 2012). Assim, pH ácido favorece a mobilidade de ETR no solo (ZHOU et al., 2020). Ferro e sulfatos podem formar minerais que precipitam ETR e outros metais pesados (MERTEN et al., 2005). Em solos com baixo pH e baixo conteúdo de óxidos de Fe, os ETR são retidos principalmente por óxidos de Mn (Hu et al., 2006).

A sorção dos ETR aumenta com o pH da solução (COPPIN et al., 2002), alguns ETR são facilmente liberados em condições de solo ácido e ambiente redutor. Quanto maior o número atômico – e menor tamanho – maior a força da ligação entre elementos (LADONIN, 2019), assim, lantanídeos pesados formam ligações mais fortes e complexos mais fortes com ligantes do que os lantanídeos leves (HENDERSON, 1984; CANTREL, 1987).

As propriedades físicas e químicas do solo, como conteúdo de matéria orgânica, pH e textura do solo, influenciam significativamente o comportamento de ETR (NESBITT, 1979; HU et al., 2006). Durante a formação do solo, os minerais primários são destruídos, liberando íons ETR na solução do solo; então a migração, formação e transformação de rochas e minerais-TR está intimamente relacionada as propriedades químicas do solo (LADONIN et al., 2019). Diferenças nas propriedades químicas podem resultar em diferentes capacidades de adsorção com relação a ETR (LADONIN et al., 2019).

A concentração de ETR nos solos parece fortemente atrelado as propriedades do solo, em especial, a distribuição do tamanho de partículas (MIHAJLOVIC et al., 2019). Conforme diminui o tamanho de partícula e aumenta a porcentagem da fração de tamanho argila, aumenta o conteúdo de ETR no solo (COMPTON et al., 2003). Isso ocorre porque minerais de argila tem capacidade de reter cátions como os ETR (LAVEUF; CORNU, 2009), consequentemente, solos argilosos costumam apresentar altos teores de ETR (TYLER; OLSSON, 2005; SÁ PAYE et al., 2016). Por exemplo, Cambissolos apresentam maiores conteúdos de ETR do que Neossolos Quartzarênicos (SÁ PAYE et al., 2016; MIHAJLOVIC et al., 2019).

Os ETR são móveis durante os processos de intemperismo e formação do solo, sendo fracionados durante o intemperismo, que caracteriza-se pela ocorrência de anomalias de Ce e Eu, além do fracionamento em ETRL e ETRP (PATINO et al., 2003; CHENG et al., 2012). Os processos pedogenéticos são responsáveis pela migração e redistribuição de elementos no perfil do solo (ROCA et al., 2008). Solos desenvolvidos de um mesmo material de origem podem ter conteúdo distinto de ETR se estiverem sujeitos a diferentes processos pedogenéticos (MIHAJLOVIC et al., 2019).

2.4.3 Urânio e Tório em solos

Os elementos terras raras ocorrem em minerais que contêm naturalmente materiais radioativos como Urânio (U) e Tório (Th); isso ocorre porque U e Th possuem raio iônico semelhante ao dos lantanídeos, podendo substituí-los na estrutura dos minerais (KANAZAWA, AMITANI, 2016). Xenotima e monazita são exemplos de minerais ricos em terras raras que ocorrem combinados com Th, o que gera na indústria um subproduto radioativo (IAEA, 2011). Monazita é um fosfato de Cério, Ytrio, Lantanio e Tório, que contêm de 2 a 14% de Th e de 0,05% a 0,3% de U. Xenotima é outro mineral terras raras, um fosfato de Ytrio, que contém até 2,5% de Th e até 4% de U (AZLINA et al., 2003; WAGIRAN et al., 2005; LEE, 2007).

O Urânio recuperado como subproduto da extração de ETR pode ser utilizado como combustível nuclear. O Tório, por sua vez, é um nuclídeo gerado do decaimento do U, que futuramente também pode ser utilizado pela indústria, mas atualmente o interesse do mercado é mínimo. Na produção de terras raras o Th se destaca por ser um sério problema radioativo (ZHU et al., 2015). Com isso, o processo de extração dos ETRs gera riscos radiológicos para a saúde e o meio ambiente (AL-AREQI et al., 2015). Assim, é importante utilizar uma metodologia adequada de fracionamento dos ETRs, a fim de evitar poluição ambiental e contaminação dos produtos terras raras (SOLDENHOFF, 2013; GARCIA et al., 2020).

Urânio e Th estão presentes na pedosfera como resultado de três vias principais: como parte da camada da Terra (radionuclídeos primordiais), originados das interações dos raios cósmicos, e como consequência de fontes antropogênicas (KRITSANANUWAT et al., 2015; DANYŁEC et al., 2018). As concentrações desses radionuclídeos em solos não são influenciadas apenas por seus materiais origem, mas também por processos abióticos e biológicos (RIBEIRO et al., 2018).

Consequentemente, a geoquímica de U e Th nos solos e as exposições externas humanas à radiação não é homogênea, variando de acordo com o contexto geológico, as condições climáticas e outras características ambientais (UNSCEAR, 2000; GALHARDI et al., 2020; CINELLI et al., 2018; NÉGREL et al., 2018). As principais fontes antropogênicas de U nos solos são a fabricação de combustível, reprocessamento de combustível, mineração e moagem de U, fosfato, mineração de carvão e metal e descarte inadequado de resíduos (GAVRILESCU; PAVEL; CRETESCU, 2009).

Vários fatores influenciam na solubilidade de U e Th em solos, como pH, potencial de oxidaçãoredução, concentração de ânions complexantes, porosidade do solo, distribuição de tamanho de partícula, concentração de matéria orgânica, entre outros. A retenção de U e Th no solo pode ocorrer por adsorção, quimissorção, troca iônica ou uma combinação de vários mecanismos (BRAUN et al., 2018; DRAGOVIĆ et al., 2014; VANDENHOVE et al., 2007).

Referências

AL-AREQI, W. M.; MAJID, A.B.; SARMANI, S. Thorium, uranium and rare earth elements content in lanthanide concentrate (LC) and water leach purification (WLP) residue of Lynas advanced materials plant (LAMP). **Aip Conference Proceedings**, [S.L.], v. 93, n. 1584, p. 1-5, 17 fev. 2015. AIP Publishing LLC. <u>http://dx.doi.org/10.1063/1.4866110</u>.

ARAUJO FILHO, J. C. de; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B. da; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R. de; PARAHYBA, R. da B. V.; CAVALCANTI, A. C.; OLIVEIRA NETO, M. B. de; SILVA, F. B. R. e; LEITE, A. P.; SANTOS, J. C. P. dos; SOUSA NETO, N. C. de; SILVA, A. B. da; LUZ, L. R. Q. P. da; LIMA, P. C. de; REIS, R. M. G.; BARROS, A. H. C. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do estado de Pernambuco. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 252 p., 2000.

ARTICULAÇÃO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO (ASA). **Semiárido**. Disponível em: https://www.asabrasil.org.br/semiarido. Acesso em 16 jun. 2021.

ASSOCIAÇÃO CAATINGA (AC). **Sobre a Caatinga.** Disponível em <u>https://www.acaatinga.org.br/sobre-a-caatinga/</u>. Acesso em 16 jun. 2021.

AZLINA, J. M; ISMAIL, B; SAMUDI, Y. M.; SAKUMA, S.; KHARIDDIN, K. M. Applied Radiation and Isotopes, v. 58, p. 413-419, 2003.

BALARAM, V. Geoscience Frontiers Rare earth elements a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geosciences**, 2019. Front. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005

BANFIELD, J. F. The mineralogy and chemistry of granite weathering. 1 jan. 1985.

BATAPOLA, N. M.; N.P. DUSHYANTHA, H.M.R. PREMASIRI, A.M.K.B. ABEYSINGHE, L.P.S. ROHITHA, N.P. RATNAYAKE, D.M.D.O.K. DISSANAYAKE, I.M.S.K. ILANKOON, P.G.R. DHARMARATNE, A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka. Journal Of Asian Earth Sciences, [S.L.], v. 200, p. 104-475, set. 2020. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jseaes.2020.104475</u>.

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

BRITTANICA, The Editors of Encyclopaedia. "Amphibolite facies". **Encyclopedia Britannica**, 8 Jan. 2019, https://www.britannica.com/science/hornblende. Accessed 17 June 2021.

BUOL, S.W., WEED, S.B., 1991. Saprolite-soil transformations in the Piedmont and mountains of North Carolina. **Geoderma,** 51, 15–28. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90064-Z</u>.

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

CAO, X.D.; CHEN, Y.; WANG, X.R.; DENG, X.H. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, v. 44, pp 655–661, 2001.

CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. Acta Geochimica, [S.L.], v. 35, n. 4, p. 445-462, 18 jul. 2016. Springer Science and Business Media LLC. http://dx.doi.org/10.1007/s11631-016-0116-4.

CARPENTER D.; BOUTIN, C.; ALISSON, J. E.; PARSONS, J. L.; ELLIS, D. M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated soils. **PLoS One**, v. 10, n. 6, 2015.

CHENG, H.; HAO, F., OUYANG, W.; LIU, S.; LIN, C.; YANG, W. Vertical distribution of rare earth elements in a wetland soil core from the Sanjiang Plain in China. **Journal Rare Earths**, v. 30, p. 731–738, 2012.

CINELLI, G; TONDEUR, F; DEHANDSCHUTTER, B. Mapping potassium and thorium concentrations in Belgian soils. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 184, p. 127–139, 2018.

COELHO, M. R.; SANTOS, H. G.; SILVA, E. F.; AGLIO, M. L. D. O Recurso Natural Solo. In: MANZATTO, C. V.; FREITAS JR, E.; PERES, J. R. R. **Uso Agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, v. 20, p. 1-11 2002.

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, 2003. p. 239–255.

COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A.; CASTET, S. LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**, v. 182, p. 57–68, 2002.

DANYLEC, K. MAZUR, J., KOZAK, K. GRZADZIEL. Determination of the thoron emanation coefficient using a powder sandwich technique. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 195, p. 109–113, dez. 2018.

DAVRANCHE, M.; POURRET, O.; GRUAU, G.; DIA, A.; JIN, D.; GAERTNER, D. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. **Chemical Geology**, v. 247, pp. 154–170, 2008.

DICIONÁRIO MICHAELIS ONLINE (MICHAELIS). **Semiárido**. Disponível em https://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/semiarido. Acesso em 16 jun. 2021.

DICIONÁRIO ONLINE DE PORTUGUÊS (DICIO). **Semiárido**. Disponível em: https://www.dicio.com.br/semiarido/. Acesso em: 16 jun. 2021.

DICIONÁRIO PRIBERAM DA LINGUA PORTUGUESA (DPLP). **Semiárido**. Disponível em: https://dicionario.priberam.org/%C3%A1rido. Acesso em 16 jun. 2021.

DRAGOVIC, S.; JANKOVIC-MANDIC, L.; DRAGOVIC, R.; DORDEVIC, M.; DOKIC, M.; KOVACEVIC. Lithogenic radionuclides in surface soils of Serbia: spatial distribution and relation to geological formations. Journal Geochemical Exploration, v. 142, n. 4–10, 2014.

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I.M.S.K.; ROHITHA, S.; PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, [S.L.], v. 122, p. 103521, jul. 2020. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521.

GALHARDI, J.; BONOTTO, D. M.; EISMANN, C. E.; SILVA, Y. J. A. B.; GUPTA, D. K.; WALTHER, C. Biogeochemistry of Uranium in Tropical Environments. In: **Radionuclides and heavy metals in environment**, p. 91–111, 26 abr. 2020.

GARCIA, A. C.;LAFITI, M.; AMINI, A.; CHAOUKI, J. Separation of Radioactive Elements from Rare Earth Element-Bearing Minerals. **Metals**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1524, 17 nov. 2020. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/met10111524

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. Journal of hazardous materials, v. 163, n. 2-3, 475-510p, 2009.

GOECKE, F.; ZACHLEDER, V.; VITOVA, M. Rare Earth Elements and Algae: Physiological Effects, Biorefinery and Recycling. In: PROKOP et al. **Algal Biorefineries.** Springer, 2015.

GONÇALVES, M. G. M.; KER, J. C.; OLIVEIRA, F. S.; RAMOS, L. O. S.; PACHECO, A. A.; CURI, NILTON. Lateral loss of clay in the genesis of Luvisols in the Semi –Arid Depression of the Jequitinhonha Valley, Minas Gerais - Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 43, 2019.

GOODENOUGH, K. M.; SCHILLING, J.; JONSSON, E.; KALVIG, P.; CHARLES, N.; TUDURI, J.; DEADY, E. A., SADEGUI, M.; SCHILLERUP, H.; MULLER, A.; BERTRAND, G.; ARVANITIDIS; ELIOPOULOS, D. G.; SHAW, R. A.; THRANE, K.; KEULEN, N. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. **Ore Geology Reviews**, v. 72, p. 838–856, 2016.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of the rare earths. CRC Press, Boca Raton, 484 pp, 2005.

GURGEL, F. S. As rochas (meta) máficas-ultramáficas Eo a Paleoarqueanas na porção central do Domínio Rio Grande do Norte: petrologia, geoquímica e geocronologia das rochas mais antigas na América do Sul. Universidade Federal de Pernambuco: Pós-graduação em Geociências, 2019. 82 f

HALDAR, S. K. Metamorphic rocks. Introduction to Mineralogy and Petrology, p. 269–289, 2020. doi:10.1016/b978-0-12-820585-3.00007-7

HENDERSON. Rare element geochemistry, In: **Developments in Geochemistry**. Elsevier, Amsterdam, v. 2, 1984.

HIRANO, S.; SUZUKI, K. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, n. suppl 1, p. 85–95, 1 mar. 1996.

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

IAEA. International Atomic Energy Agency: Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare Earths from Thorium Containing Minerals. **International Atomic Energy Agency**, Vienna, 2011.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018. Disponível em: http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/semiarido.shtm?c=4 Acesso em:16/06/2022.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2018. Disponível em:https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/Acesso em: 01 set. 2021.

JACOMINE, P. K. T.; CAVALCANTI, A. C.; BURGOS, N.; PESSOA, S. C. P.; SILVEIRA, C. O. da. Levantamento exploratório: reconhecimento de solos do estado de Pernambuco. Brasil. DNPEA. Divisão de Pesquisas Pedológicas. Boletim técnico, v. 26, 1973.

JACOMINE, P.T.K. Solos sob caatinga: características e uso agrícola. In: ALVAREZ V., V. H.; FONTES, L. E. F.; FONTES, M. P. F. **O solo nos grandes domínios morfoclimaticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Universidade Federal de Viçosa, p. 96-111, 1996.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. Journal of Alloys and Compounds, v. 408–412, p. 1339–1343, 2005.

KRITSANANUWAT, R; SAHOO, S. K.; FUKUSHI, M.; CHANYOTHA, S. 2015. Distribution of rare earth elements, thorium and uranium in Gulf of Thailand's sediments. **Environmental Earth Sciences**, 73(7):3361–3374 DOI 10.1007/s12665-014-3624-8.

LADONIN, D. V. Comparative Evaluation of Adsorption of Rare-Earth Elements in Some Soil Types. **Eurasian Soil Science**, [S.L.], v. 52, n. 10, p. 1175-1182, out. 2019. Pleiades Publishing Ltd. http://dx.doi.org/10.1134/s1064229319100065.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, [S.L.], v.154, n. 1-2, p. 1-12, dez. 2009. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002</u>.

LEE, S. K. Natural Background Radiation in Kinta District, Perak, Malaysia, M.Sc thesis, Universiti Teknologi Malaysia, Johor, Malaysia, 2007.

LI, M. Y. H.; ZHOU, M.; WILLIAMS-JONES, A. E. Controls on the Dynamics of Rare Earth Elements During Subtropical Hillslope Processes and Formation of Regolith-Hosted Deposits. **Economic Geology**, [S.L.], v. 115, n. 5, p. 1097-1118, 1 ago. 2020. Society of Economic Geologists. <u>http://dx.doi.org/10.5382/econgeo.4727</u>.

LIMA, A. T.; OTTOSEN, L.. Recovering rare earth elements from contaminated soils: critical overview of current remediation technologies. **Chemosphere**, [S.L.], v. 265, p. 129-163, fev. 2021. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129163</u>.

LIU, C.; YUAN, M.; LIU, W. S.; GUO, M. N.; ZHENG, H. X.; HUOT, H.; JALLY, B.; TANG, Y. T.; LAUBIE, B.; SIMONNOT, M. O., MOREL, J. L.; QIU, R. L. Element Case Studies: rare earth elements. **Agromining: Farming for Metals**, [S.L.], p. 297-308, 31 out. 2017. Springer International Publishing. <u>http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-61899-9_19</u>

MERTEN, D., GELETNEKY, J., BERGMANN, H., HAFERBURG, G., KOTHE, E., BÜCHEL, G. Rare earth element patterns: a tool for understanding processes in remediation of acid mine drainage. **Chemie der Erde**, 65, 97e114, 2005. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.06.002</u>.

MIHAJLOVIC, J.; BAURIEGEL, A.; STARK, H. J.; ROBKOPF, N.; ZEITZ, J.; MILBERT, G.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 102, p. 197-217, mar. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002

MINDAT. **Hudson Institude of Mineralogy**. Disponível em: <mindat.org> Acesso em 18 de Agosto de 2023.

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

OLIVEIRA, L.B., FONTES, M.P.F., RIBEIRO, M.R., KER, J.C., 2008. Micromorfologia e genese de Luvissolos e Planossolos desenvolvidos de rochas metamorficas no semiarido brasileiro. **Rev. Bras. Cienc Solo**, 32, 2407–2423. https://doi.org/10.1590/S0100-06832008000600019.

PATINO, L.C.; VELBEL, M.A.; PRICE, J.R.; WADE, J.A. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. **Chemical Geology**, v. 202, p. 343–364, 2003.

RAMALHO J, SEMELKA RC, RAMALHO M, NUNES RH, AL OBAIDY M, CASTILLO M. Gadolinium-based contrast agent accumulation and toxicity: An update. **Ambiental Journal of Neuroradiology**, v. 37, p. 1192–1198, 2016.

RIBEIRO, F. C. A.; LAURIA, D. C.; SILVA, J. I. R.; LIMA, E. S. A.; AMARAL, N. M. B.; PÉREZ, D. V. Baseline and Quality Reference Values for Natural Radionuclides in Soils of Rio de Janeiro State, Brazil. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 42, n. 0, 22 jan. 2018.

RIM, K. T.; KOO, K. H.; PARK, J. S. **Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers**: A Literature Review. Safety and Health at Work, v. 4, n. 1, p. 12–26, mar. 2013.

ROCA, N.; PAZOS, M. S.; BECH, J. The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). **Journal Of Geochemical Exploration**, [S.L.], v. 96, n. 2-3, p. 77-85, fev. 2008. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.004.

SADEGHI, M., PETROSINO, P., LADENBERGER, A., ALBANESE, S., ANDERSSON, M., MORRIS, G., LIMA, A., DE VIVO, B., 2013. Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133 2013. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.12.007.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 5a Edição, p. 96, 2018. SANTOS, R. D.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C.; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 6. ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 100p, 2015.

SARAIVA, S. M.; FRAGA, V. S.; FILHO, J. C. A.; SANTOS, R. F.; FELIZ, E. S. CARNEIRO, K. A. A. Mineralogia de luvissolos formados sob gradiente pluviométrico no semiárido Paraibano / Mineralogy of luvisols formed under rainfall gradient in the semi-arid region of Paraíba. **Brazilian** Journal Of Animal And Environmental Research, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 4416-4433, 2020. http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv3n4-142.

SILVA, P. C. G. da; MOURA, M. S. B. de; KIILL, L. H. P.; BRITO, L. T. de L.; PEREIRA, L. A.; SA, I. B.; CORREIA, R. C.; TEIXEIRA, A. H. de C.; CUNHA, T. J. F.; GUIMARÃES FILHO, C.Caracterização do Semiárido brasileiro: fatores naturais e humanos. In: SA, I.B.; SILVA, P. C. G. da. (Ed.). Semiárido brasileiro: pesquisa, desenvolvimento e inovação. Petrolina: Embrapa Semiárido, cap. 1, p. 18-48, 2010.

SILVA, V. R. F. **Gênese de Luvissolos ao longo de uma climossequência no semiárido de Pernambuco**. 2018. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Ciência do Solo, Departamento de Agronomia. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2018. Disponível em: <u>http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede2/handle/tede2/7648</u>

SOLDENOFF, K. Challenge in rare earth processing. In: ALTA 2013 - Uranium REE Conference. May 25–June 1, Perth, Western Australia, 2013.

THOMPSON, W.; LOMBARD, A.; SANTIAGO, E.; SINGH, A. Mineralogical studies in assisting beneficiation of rare earth element minerals from carbonatite deposits, in: **Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy** (ICAM). Springer, p. 665–672, 2012.

U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries, 2019.

UFRGS. **Hornblenda**. Disponível em <u>https://www.ufrgs.br/minmicro/Hornblenda%20Verde.pdf</u> Acesso em 17 jun.2021. http://dx.dOI.ORG/10.1016/B978-0-08-102908-4.00095-3.

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and effects of ionizing radiation report to the General Assembly**, UNSCEAR 2000 Report Vol. I, Annex B, 2000.

VANDENHOVE, H.; VAN HEES M.; WOUTERS, K.; WANNIJN, J. Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Part 1: Effect of soil parameters on soil solution uranium concentration. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 587-595, 2007.

VITORIO, J. A. Geoquímica e geocronologia dos orto-anfibolitos da borda leste do Arco Magmático Santa Quitéria, Província Borborema (NE Brasil) / Jeandro Augusto Vitorio. – Campinas, SP: [s.n.], 2017.

VONCKEN, J.H.L. The rare earth elements: an introduction. Springer, 2016.

WAGIRAN, H.; LIM, S. E.; KUAN, L. S.; SUDIN, M. Y. Concentration of uranium and thorium in the product and by-product of amang and ilmenite tailings process. **Sains Malays**, v. 34, p. 45-50, 2005.

WELCH, MARK D. Amphiboles. Encyclopedia Of Geology, [S.L.], p. 297-300, 2021. Elsevier.

WEN, K. et al. Combined effects of lanthanum ion and acid rain on growth, photosynthesis and chloroplast ultrastructure in soybean seedlings. **Chemosphere**, v. 84, p. 601–608, 201

WU, Z.H.; LUO, J.; GUO, H.Y.; WANG, X.R.; YANG, C.S. Adsorption isotherms of lanthanum to soil constituents and effects of pH, EDTA and fulvic acid on adsorption of lanthanum onto goethite and humic acid. **Chemical Speciation & Bioavailability**, 2001, 13, 75–81.

XABA, S.M., NETE, M., PURCELL, W. Concentration of rare earth elements from monazite by selective precipitation, in: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 12006, 2018.

XIAO, Y. F.; CHEN, Y. Y.; FENG, Z. Y.; HUANG, X. W.; HUANG, L.; LONG, Z. Q.; CUI, D. L. Leaching Characteristics of Ion-Adsorption Type Rare Earths Ore with Magnesium Sulfate. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 11, p. 3784–3790, 2015. doi:10.1016/S1003-6326(15)64022-5

ZENG, J.; HAN, G.; WU, Q.; TANG, Y. Effects of agricultural alkaline substances on reducing the rainwater acidification: Insight from chemical compositions and calcium isotopes in a karst forests area. **Agric. Ecosyst.Environ**, 2020.

ZEPF, V. **Rare earth elements: a new approach to the nexus of supply, demand and use**: exemplified along the use of neodymium in permanent magnets. Springer: Science & Business Media, 2013.

ZHANG, N.; YAN, H.; LI, L.; WU, R.; SONG, L.; ZHANG, G.; LIANG, W.; HE, H. Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review — Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 3, p. 233–242, mar. 2021.

ZHOU, B.; LI, Z.; CHEN, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. **Minerals**, [S.L.], v. 7, n. 11, p. 203, 25 out. 2017. MDPI AG. http://dx.doi.org/10.3390/min7110203.

ZHOU, W.; HAN, G.; LIU, M.; SONG, C; LI, X. Geochemical Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Different Soil Profiles in Mun River Basin, Northeast Thailand. **Sustainability**, [S.L.], v. 12, n. 2, p. 457, 7 jan. 2020. MDPI AG. <u>http://dx.doi.org/10.3390/su12020457</u>.

ZHU, Z.; PRANOLO, Y.; CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review. **Minerals Engineering**, v. 77, p. 185–196, jun. 2015.

33

3 GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS EM LUVISSOLOS CRÔMICOS FORMADOS SOBRE ANFIBOLITOS EM CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Resumo

A concentração e distribuição de elementos terras raras (ETR) nos solos é dependente das propriedades do solo, que são muito variáveis em função de fatores como clima e material de origem. O anfibolito é um material de origem rico em Fe e sabe-se que os óxidos de Fe influenciam consideravelmente o comportamento de ETR nos solos. No entanto, são bastante escassos estudos com geoquímica de ETR em diferentes solos e climas, sobretudo considerando o material de origem anfibolito e o clima semiárido. Assim, o objetivo desta pesquisa foi avaliar a geoquímica de ETR em Luvissolos originados de anfibolitos ao longo de uma "climossequência" (zonas mais seca, intermediária e menos seca) no semiárido brasileiro. Para analisar a geoquímica de ETR foram utilizadas a petrografia e as análises de solo (físicas e químicas). Foi realizada estatística descritiva dos dados e correlação de Pearson, com o objetivo de conhecer a relação entre os ETR e as propriedades físicas e químicas dos solos. Foram obtidos os fracionamentos entre ETRL e ETRP, entre os ETRL e entre os ETRP, e as anomalias de Ce e Eu para conhecer o efeito do intemperismo na mobilização de ETR. O pH e o teor de Fe foram determinantes na distribuição de ETR nos solos. Observou-se leve enriquecimento em ETRP no sentido da zona menos seca, sobretudo em profundidade. Em geral, todos os três perfis apresentaram como assinatura geoquímica: 1) baixo fracionamento de ETR; 2) anomalia positiva de Ce; 3) anomalia negativa de Eu. Apesar do baixo fracionamento de ETR, houve um aumento na concentração de ETR no sentido da zona menos seca. O aumento na concentração de ETR provavelmente deveu-se à maior proporção de minerais pesados (resistatos), de óxidos de Fe bem cristalizados e do teor de caulinita em pH > 7. A variação pluviométrica no semiárido resultou em baixo fracionamento de ETR e leve enriquecimento em ETRP, não sendo suciente para alterar a assinatura geoquímica de ETR em Luvissolos anfibolíticos. Ainda assim, influenciou na geoquímica de ETR, podendo o aumento na concentração de ETR ser utilizado, inclusive, como indicador do aumento na taxa intempérica de Luvissolos anfibolíticos em condição semiárida.

Palavras-chave: Minerais pesados. Óxidos de Fe. Fatores de formação do solo.

GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN CROMIC LUVISOLS FORMED ON AMPHIBOLITES IN CLIMOSESEQUENCE OF BRAZILIAN SEMIARID

Abstract

The concentration and distribution of rare earth elements (REE) in soils is dependent on soil properties, which are highly variable depending on factors such as climate and parent material. Amphibolite is a source material rich in Fe and it is known that Fe oxides considerably influence REE behavior in soils. However, there are very few studies with REE geochemistry in different soils and climates, especially considering the amphibolite source material and the semi-arid climate. Thus, the objective of this research was to evaluate the REE geochemistry in Luvisols originating from amphibolites along a "climosequence" (drier, intermediate and less dry zones) in the Brazilian semiarid region. To analyze the geochemistry of REE, petrography and soil analyzes (physical and chemical) were used. Descriptive statistics of the data and Pearson's correlation were performed, with the aim of knowing the relationship between the REE and the physical and chemical properties of the soils. Fractionations between ETRL and ETRP, between ETRL and between ETRP, and Ce and Eu anomalies were obtained to determine the effect of weathering on ETR mobilization. The pH and the Fe content were determinant in the distribution of REE in the soils. A slight enrichment in ETRP was observed towards the less dry zone, mainly in depth. In general, all three profiles presented as geochemical signature: 1) low REE fractionation; 2) positive Ce anomaly; 3) negative Eu anomaly. Despite the low REE fractionation, there was an increase in REE concentration towards the less dry zone. The increase in REE concentration was probably due to the higher proportion of heavy minerals (resistates), well-crystallized Fe oxides and kaolinite content at pH > 7. The rainfall variation in the semi-arid region resulted in low fractionation of REE and slight enrichment in ETRP, not being enough to alter the REE geochemical signature in amphibolitic Luvisols. Even so, it influences the geochemistry of REE, and the increase in REE concentration can even be used as an indicator of the increase in the weathering rate of amphibolitic Luvisols in semi-arid conditions.

Keywords: Heavy minerals. Fe oxides. Soil formation factors.

3.1 Introdução

A terminologia "elementos terras raras" (ETR) compreende 17 elementos do grupo 3B da tabela periódica (IUPAC 2018; RUMBLE, 2021), o que inclui os lantanídeos, além de Escândio (Sc) e Ítrio (Y), que possuem propriedades semelhantes (HENDERSON, 1984). Esses elementos são chamados de terras "raras" pois ocorrem agrupados, sendo de difícil separação (HAMPEL; KOLODNEY, 1961); mas, Ce, por exemplo, é o 25° elemento mais abundante da crosta terrestre (TYLER, 2004), ocorrendo em abundância maior que a de metais como cobre (Cu), chumbo (Pb), cobalto (Co) e estanho (Sn) (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; JLAB, 2016).

Os ETR apresentam propriedades diferenciadas que favorecem seu uso pelos setores high-tech, de tecnologias renováveis e da saúde (BALARAM, 2019). Em alguns casos, ETR nos solos podem ter origem antropogênica, mas, em geral, a concentração e distribuição de ETR nos solos, é dependente, principalmente, do material de origem (MIHAJLOVIC et al., 2019; BISPO et al., 2021; ZHANG et al., 2021; NOURI et al., 2020); das condições climáticas locais (EGER et al., 2021; ZHOU et al., 2020; CHAPELLA LARA; BUZZ; PET-RIDGE, 2018; SANTOS et al., 2019; ZENG et al., 2019) e do relevo (YUAN et al., 2021; LI; ZHOU; WILLIAMS-JONES, 2020; ROGOVA et al., 2020; FERREIRA et al., 2021; TEMGA et al., 2021).

O comportamento dos ETR no solo, é, em grande parte, controlado pelas propriedades físicas e químicas do solo, como pH (ZHOU et al., 2020), potencial redox (CAO et al., 2001), óxidos de Fe e Mn (FEDOTOV et al., 2019; WO et al., 2022) e pela quantidade de argila (ALSALAM; KADHEM, 2021) e da matéria orgânica (ZHANG, 2021). A concentração e distribuição de ETR no solo também depende da presença de minerais pesados, do teor e cristalinidade dos óxidos de Fe e do tipo de argila predominante. Propriedades como estas são fortemente moduladas pelos fatores de formação do solo.

O clima pode exercer forte influência sobre o comportamento dos elementos químicos no ambiente natural (ZHOU et al., 2020), pois durante os processos de intemperismo esses elementos são liberados devido à quebra de minerais, favorecendo o fracionamento, com acúmulo ou perda no solo (CHAPELLA LARA; BUZZ; PET-RIDGE, 2018; SANTOS et al., 2019; ZENG et al., 2019). O clima semiárido contribui para a manutenção destes elementos no perfil de solo, uma vez que a baixa pluviosidade não é suficiente para lixiviá-los. Assim, considerando as condições semiáridas, esperase que os ETR sejam pouco mobilizados ou fracionados, favorecendo a manutenção das características provenientes do material de origem, uma vez que no início da pedogênese a litologia é o fator dominante (JENNY, 1994).

No entanto, é importante ressaltar que, mesmo em condições semiáridas, existem zonas mais chuvosas que outras, onde a maior pluviosidade favorece a maior cristalinidade de óxidos de Fe,
contribuindo para a maior retenção de ETR. Além disso, com a maior pluviosidade os minerais mais facilmente intemperizáveis vão sendo quebrados e os elementos componentes vão sendo perdidos por lixiviação, enquanto os minerais mais resistentes, também chamados de minerais pesados, permanecem na matriz do solo – tendo sua concentração relativa aumentada – contribuindo também para o aumento na concentração de ETR.

Dados existentes sobre a geoquímica de ETR (ALFARO et al., 2018; CAO et al., 2022; MIHAJLOVIC et al., 2019) são limitados a alguns tipos de solos, com poucas informações sobre ETR em Luvissolos (MIHAJLOVIC et al., 2015), ordem de solos que ocupa mais de 500 milhões de hectares no mundo (FAO, 2014), em diversas condições pedogenéticas. Os Luvissolos são caracterizados por acúmulo subsuperficial de argila e elevada fertilidade natural (IUSS, 2022) e apresentam ocorrência muito expressiva no semiárido brasileiro (SARAIVA et al., 2020).

A coloração avermelhada de Luvissolos Crômicos, por vezes, deve-se a alteração intempérica de anfibolitos (minerais ferromagnesianos) (VITORIO, 2017), que são as rochas metamórficas mais comuns formadas por metamorfismo regional em alta pressão e temperatura (HALDAR, 2020). Não obstante, estudos com ETR em anfibolitos e solos anfibolíticos (BAYIGA et al., 2011; GHASERA; RASHID, 2022) são raros, sobretudo para condições semiáridas (SHARMA; RAJAMANI, 2000).

O material de origem anfibolítico é rico em Fe, e os óxidos de Fe contribuem para a retenção de ETR. Em decorrência de seu material de origem, os Luvissolos são mais sensíveis aos processos de intemperismo (SARAIVA et al., 2020), então espera-se que pequenas alterações nos índices pluviométricos sejam determinantes na sua formação e consequentemente no comportamento dos ETR nestes solos.

Considerando o grande protagonismo atual dos ETR na economia global e como contaminantes emergentes, associado ao caráter móvel desses elementos nos solos e à escassez de dados de geoquímica para diferentes tipos de solos e climas, foi realizado este trabalho, que objetiva avaliar a geoquímica de ETR em Luvissolos originados de anfibolitos ao longo de uma "climossequência" no semiárido brasileiro, a fim de testar se diferentes condições pluviométricas no semiárido resultam em distintas assinaturas geoquímicas de ETR em Luvissolos e se o intemperismo de anfibolito no semiárido origina Luvissolos com baixo fracionamento de ETR e enriquecimento dos ETRP em detrimento dos ETRL.

Espera-se que esta pesquisa contribua para o campo da geoquímica fornecendo insights sobre a influência do clima e do anfibolito na geoquímica de ETR no semiárido e de como os padrões de intemperismo interferem em sua dinâmica e fracionamento, enriquecendo também a compreensão do papel dos minerais pedogênicos nesses processos.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado nos municípios de Belém de São Francisco (P1), Serra Talhada (perfil 2) e Afogados da Ingazeira (perfil 3), no estado de Pernambuco (BR) (Figura 1). Os três municípios fazem parte da Província geológica da Borborema (SANTOS et al., 2021) e estão inseridos no domínio das Superfícies Aplainadas Degradadas da Depressão Sertaneja, que consiste em uma paisagem típica do semiárido nordestino, o domínio mais extenso do território de Pernambuco (FERREIRA et al., 2014), intensamente afetado por processos de pediplanação (erosão), com afloramentos de inselbergs de intrusões graníticas, num relevo suave-ondulado, cortado por vales estreitos com dissecação convexa e tabular (MOURA et al., 2022). A área da Depressão Sertaneja está inserida em terreno cristalino, composto por rochas ígneas e metamórficas (OLIVEIRA; CESTARO, 2016). Nela, ocorrem solos rasos e pouco profundos, pouco intemperizados, com boa fertilidade natural, sendo comum a presença de sais e de pedregosidade e rochosidade (FERREIRA et al., 2014).

Os perfis de solo foram selecionados com base nos dados de geodiversidade do Serviço Geológico do Brasil (CPRM, 2010). O perfil 1 está localizado no município de Belém de São Francisco, em relevo suave ondulado, inserido na unidade geoambiental dos granitóides indiscriminados, que apresenta em sua litologia, predominantemente, metagranitóides, ortognaisses e ortognaisses migmatíticos de composições monzogranítica, granodiorítica, quartzo-monzonítica e tonalítica. O perfil 2, localizado em Serra Talhada, em área de relevo aplainado, encontra-se na unidade geoambiental São Caetano, com litologia caracterizada por biotita ou muscovita-biotita gnaisses, além de muscovita xistos, quartzitos e calcários. O perfil 3, localizado em Afogados da Ingazeira, fica em relevo de planalto e baixos platôs, na unidade geoambiental do Planalto da Borborema, que tem litologia composta principalmente por muscovita-biotita, além de gnaisses ortoderivados com porções de anfibolitos. No entanto, todos os três perfis avaliados estão localizados em zona de embasamento rochoso metamórfico, sobre rochas anfibolíticas.



Figura 1. Localização dos perfis de Luvissolos sobre anfibolitos ao longo de uma climossequência no semiárido brasileiro

O clima nas três localidades é classificado por Koppen (KOPPEN; GEIGER, 1936; ALVARES et al., 2013) como semiárido quente (BSh), com escassez e distribuição irregular de chuvas, elevadas temperaturas (25-28°C), forte insolação, elevada evapotranspiração potencial (em média 1.480 mm) e baixa nebulosidade. As escassas chuvas (250-750 mm ano⁻¹) ocorrem concentradas entre os meses de novembro e abril, podendo ser torrenciais e causar enchentes (SANTOS et al., 2018). Apesar dos três municípios estarem classificados no mesmo tipo climático, eles apresentam diferenças locais de precipitação, temperatura e altitude. Assim, foi possível avaliar os solos considerando uma "climossequência" (gradiente pluviométrico) onde os municípios de Belém de São Francisco (P1), Serra Talhada (P2) e Afogados da Ingazeira (P3) representam as zonas mais seca, intermediária e, menos seca, respectivamente.

Os perfis P1, P2 e P3, apresentam-se, respectivamente, nas altitudes 390, 444 e 570 m; com temperatura de 25, 24 e 23 °C; precipitação de 334, 579, 721 mm ano⁻¹; evapotranspiração de 1448,

1335 e 1220 mm ano⁻¹; e déficit hídrico de 1113, 756 e 499 mm ano⁻¹ (SUDENE, 1990; ANA, 2017). Os perfis estão localizados nas coordenadas: P1 – 08° 44' 48,6" S / 38° 46' 27,0" W, P2 – 07° 54' 56,7" S / 38° 14' 10,5" W e P3 – 07° 44' 01,1" S / 37° 38' 12,9" W.

A vegetação predominante nas paisagens do estudo é do tipo Caatinga Hiperxerófila (ARAÚJO FILHO et al., 2017), cortada por Floresta Caducifólia (CPRM, 2005), com notória ocorrência de Catingueira (*Caesalpinia pyramidalis* Tul), Jurema-preta (*Mimosa hostilis*), Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium* Mart.), Marmeleiro (*Croton sondeanus*), Xique-xique (*Pilosocereus gounellei*), Mandacaru (*Cereus Jamacaru* DC) e Faveleira (*Cnidoscolus quercifolius*) (SILVA, 2018).

3.2.2 Amostragem de solo e rocha

Foram realizadas visitas de campo baseadas no mapa geológico do estado de Pernambuco (CPRM, 2010) com o objetivo de garantir representatividade na coleta das amostras de rochas (anfibolitos) e dos perfis de solo subjacentes, considerando a climossequência previamente descrita. As amostras do material de origem fresco (rocha não-intemperizada) foram coletadas na base dos perfis de solos, sendo representativas dos anfibolitos. Os critérios para seleção dos perfis de solo foram os seguintes: a) estar inserido no semiárido de Pernambuco; b) estar sob vegetação nativa ou secundária; c) não estar modificado por influência antrópica (ex. agricultura); e d) estar sob embasamento cristalino metamórfico máfico (especificamente anfibolitos). Foram retiradas amostras de solo deformadas e não-deformadas de todos os horizontes dos perfis de solo para análises laboratoriais.

Os solos foram coletados em função do horizonte diagnóstico e a descrição morfológica dos perfis foi realizada com base no manual de descrição da WRB (IUSS WORKING GROUP WRB, 2022). Os perfis de solos foram classificados como P1 (zona mais seca): Chromic Vertic Luvisol (hipereutric, protosalic), P2 (zona intermediária): Chromic Vertic Luvisol (hipereutric) e P3 (zona menos seca): Chromic Luvisol (hypereutric) (IUSS WORKING GROUP WRB, 2022).

3.2.3 Métodos analíticos

3.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia

Em cada amostra de anfibolito foi realizada a identificação mineralógica modal (petrografia) em lâminas preparadas seguindo o método de Murphy (1986) e utilizando microscópio petrográfico (Olympus BX 51, câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3, modelo infinity 1; programa image-Pro Express).

As análises físicas e químicas (granulometria, densidade do solo, pH, CTC e CO) (SILVA, 2018) e as determinações mineralógicas dos solos foram realizadas em trabalhos anteriores (SILVA, 2018; SILVA, 2022).

3.2.3.2 Análises de ETR, Fe, e Ti

A extração total dos ETR, Fe e Ti foi realizada por digestão ácida em chapa aquecedora, conforme descrito por Estévez Alvarez et al. (2001). Por meio de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado por indução (ICP-OES/ Optima DV7000, Perkin Elmer) com um sistema de câmara ciclônica acoplado para melhorar a precisão das medidas, foram determinadas as concentrações de ETR. Os teores de Fe e de Ti, foram quantificados, respectivamente por espectroscopia de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica (ICP-OES).

Para garantir o controle de qualidade das amostras, foram utilizados curvas de calibração e recalibração, ácidos de alta pureza, amostras-teste de reagentes e materiais de referência padrão (SRM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002). As taxas de recuperação variaram de 90% a 108%. Foram preparadas seis curvas de calibração usando uma solução padrão (Titrisol, Merck; 1.000 mg L⁻¹) e foram obtidos coeficientes de calibração >0,99 em todos os casos.

A fim de eliminar o efeito Oddo-Harkins e avaliar os padrões de enriquecimento e depleção de ETRs nos perfis de solo, os resultados foram normalizados com os valores da Crosta Continental Superior (CCS): La: 30,0; Ce: 64,0; Pr: 7,1; Nd: 26,0; Sm: 4.5; Eu: 0,88; Gd: 3,8; Yb: 2,2; Lu: 0,32; Dy: 3,5; Er: 2,3; Ho: 0,8; Tb: 0,64; Tm: 0,33; Y: 22; Sc: 11 (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). Os fracionamentos de ETRLs, ETRPs e entre ETRLs e entre ETRPs foram calculados de acordo com as razões: $(La/Sm)_N$, $(Gd/Yb)_N$ e $(La/Yb)_N$, respectivamente. Valor <1 indica depleção, enquanto valor >1 um indica enriquecimento em relação à CCS.

As anomalias de Ce [CeN/(LaN×PrN)0.5] e Eu [EuN/(SmN×GdN)0,5] foram calculadas segundo Compton et al. (2003). A depleção do elemento é indicada por anomalia negativa (valores <1) e o enriquecimento por anomalia positiva (valores >1), quando comparado a concentração do elemento no solo com a concentração da Crosta Continental Superior (CCS). Os valores da CCS são extensamente utilizados com esse intuito (CAO et al., 2022; XU et al., 2022; YANG; HOU; SAN, 2020).

3.2.4 Análises estatísticas

Foi realizada estatística descritiva dos dados e obtido o coeficiente de correlação de Pearson, com o objetivo de conhecer a relação entre os ETR e as propriedades físicas e químicas do solo. O software utilizado nas análises estatísticas foi o XLSTAT (YAM; TRIPATHI; DAS, 2019) versão 2014.5.03.

3.3 Resultados

3.3.1 Petrografia do anfibolito

Segundo os resultados das análises petrográficas de amostras do material de origem, a rocha da qual derivam os solos avaliados é uma rocha anfibolítica, metamórfica, formada por metassomatismo, de textura parcialmente fibrosa e granulação seriada (fina a média), constituída principalmente por anfibólio (23%) e alterações deste para biotita (42%), além de serpentina (17%) presumivelmente derivada de piroxênio. Foram constatadas nas amostras também numerosos cristais em granulação fina, de plagioclásio (12%) e quartzo (3%), dentre os finos de biotita. Foram encontrados também, traços de minerais opacos (3%) e epidoto (<1%). Observou-se, entre os cristais, uma percolação de fluidos ricos em Fe (cor avermelhada), que provavelmente ocorreu devido a uma queda de pressão que deu abertura para sua passagem, contribuindo para a alteração dos cristais de anfibólio e piroxênio, uma vez que mobiliza Fe de sua composição.

3.3.2 Análises físicas e químicas dos solos

A tabela 1 traz os resultados das análises físicas e químicas realizadas nas amostras dos perfis avaliados no estudo. Exceto pela concentração de Ti, todos as outras propriedades foram obtidas e discutidas em trabalho anterior (SILVA, 2018).

Horizontes	Profundidade	Argila	Silte	Areia	Ds	pН	СТСр	CO	Fe total	Ti	CIA
	(cm)		g.kg ⁻¹		(kg.dm ⁻³)	(H2O)	cmolc.kg ⁻¹		g.kg ⁻¹		%
P01 – mais seco (Luvissolo Crômico Órtico salino vertissólico sódico)											
Avz	0-9	313	159	529	1,3	6,9	16,6	15,5	47,4	1571,0	76
Btvz	9-40	534	129	337	1,9	7,2	26,6	5,5	70,5	2018,9	84
Cnvz	40-53	443	132	425	1,9	7,2	33,2	3,5	84,8	2046,0	82
Crnz1	53-66	-	-	-	-	-	-	-	81,9	1918,0	77
Crnz2	66-80	-	-	-	-	-	-	-	27,4	741,7	62
P02 – intermediário (Luvissolo Crômico Órtico vertissólico)											
А	0-12	283	147	570	1,3	6,2	19,0	12,0	73	4301,6	74
BA	12-25	518	68	415	1,5	6,3	23,9	5,1	97,2	3909,2	83
Btv	25-48	601	174	226	1,6	6,5	39,9	5,3	148,9	5552,9	87
BC	48-70	339	342	319	1,4	6,9	43,1	2,0	154,2	6340,4	81
Cr	70-120+	-	-	-	-	-	-	-	156,1	7621,7	72
P03 – menos	s seco (Luvissolo	o Crômic	o Órtico	o típico)							
А	0-10	326	195	479	1,5	6,9	19,2	27,5	101,9	2786,7	72
BA	12-23	479	159	362	1,2	7,4	20,7	10,5	128,7	3636,7	80
Bt	23-47	557	234	208	1,3	7,6	22,7	5,6	158,8	3292,9	87
Cr	47-73	339	290	371	1,3	7,9	33,7	2,2	145,8	2770,5	79
Cr/C	73-105+	-	-	-	-	-	-	-	126,6	3290,4	71

Tabela 1. Atributos físicos e químicos dos Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

Compilado de Silva (2018), exceto Ti (Titânio).

3.3.3 Geoquímica de terras raras nos perfis de solo

3.3.3.1 Concentração e distribuição de ETR nos perfis de solo da 'climossequência'

A concentração média de ETR nos horizontes dos solos derivados de anfibolitos, obedeceu a seguinte ordem de magnitude: Ce > La > Nd > Y > Sc > Gd > Sm > Dy > Pr > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu) (Tabela 2). Os perfis de solos derivados de anfibolitos, no semiárido, apresentaram conteúdo médio de Σ ETR de 130 mg kg⁻¹ (Tabela 3). O conteúdo médio de Σ ETR nos perfis de solos foi de 86,6, 107,7 e 197 mg kg⁻¹, respectivamente, para as zonas mais seca, intermediária e menos seca (Tabela 3). Foi observado aumento na concentração de ETR com o aumento da profundidade nos solos de todas as zonas avaliadas. Nos solos das zonas menos seca e intermediária os ETR desceram no perfil para camadas além do B textural (Bt), no entanto, no solo da zona menos seca o maior teor de ETR ocorreu no horizonte Bt.

Horiz.	Prof.	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Tb	Y	Sc
	(cm)							(mg.	kg ⁻¹)						
			P01 –	mais sec	o (Luvis	solo Cr	ômico (Órtico sal	ino verti	issólico	sódico)				
Avz	0-9	11,57	28,80	0,85	7,89	2,38	0,41	2,29	2,55	0,41	1,08	1,08	0,41	8,39	3,80
Btvz	9-40	14,32	32,98	1,13	10,15	2,91	0,54	4,90	2,88	0,54	1,38	1,36	0,64	10,93	7,11
Cnvz	40-53	18,53	38,81	1,73	12,99	3,70	0,64	5,90	4,23	0,64	1,78	1,65	0,71	13,73	7,31
Crnz1	53-66	22,50	42,51	2,15	15,43	4,34	0,75	6,68	5,00	0,69	1,99	1,78	0,81	15,68	5,45
Crnz2	66-80	4,73	9,79	0,18	3,44	1,05	0,15	3,11	0,99	0,15	1,41	0,44	0,11	3,02	1,00
P02 – intermediário (Luvissolo Crômico Órtico vertissólico)															
А	0-12	17,12	41,14	1,58	13,27	4,45	0,70	4,61	3,15	0,68	1,28	1,24	0,46	10,77	7,59
BA	12-25	9,73	28,71	0,48	8,75	3,23	0,54	3,51	2,45	0,60	1,16	1,21	0,45	8,17	7,84
Btv	25-48	7,02	32,23	0,03	9,37	3,94	0,76	5,18	3,78	0,89	1,91	2,06	0,71	10,74	11,28
BC	48-70	13,02	30,40	1,65	15,33	5,80	1,15	8,73	6,04	1,21	2,83	2,65	0,89	19,57	17,85
Cr	70-120+	14,66	29,73	0,95	15,80	6,54	1,23	9,10	6,76	1,41	3,25	2,89	1,11	24,44	18,83
				P03 -	menos s	eco (Lu	vissolo	Crômico	Órtico	típico)					
А	0-10	30,65	69,91	3,30	21,30	5,94	1,03	6,84	3,75	0,71	1,61	1,49	1,03	13,27	7,00
BA	12-23	36,91	110,36	2,48	27,15	7,81	1,38	8,06	4,70	0,86	2,10	1,95	1,40	16,07	10,95
Bt	23-47	35,21	65,31	5,39	32,39	8,59	1,83	11,29	5,39	0,99	2,53	2,33	1,73	17,38	17,38
Cr	47-73	31,91	49,11	4,16	24,85	6,34	1,43	14,50	4,65	0,88	2,13	1,86	1,35	17,27	17,14
Cr/C	73-105+	37,16	61,34	4,60	27,72	7,19	1,61	14,85	4,86	0,90	2,18	1,89	1,38	17,51	16,29

Tabela 2. Concentração média de ETR em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

OBS: Tm estava abaixo do nível de detecção

Hor.	Prof.	ΣETRL	ΣΕΤRΡ	ΣΕΤR	ΣETRL /
					ΣΕΤRΡ
P01 – n	nais seco				
Avz	0-9	54,19	17,72	71,90	3,06
Btvz	9-40	66,92	24,83	91,75	2,70
Cnvz	40-53	82,30	30,04	112,34	2,74
Crnz1	53-66	94,35	31,39	125,74	3,01
Crnz2	66-80	22,45	6,12	28,57	3,67
P02 – in	ntermediári	io			
А	0-12	82,86	25,16	108,02	3,29
BA	12-25	54,95	21,88	76,83	2,51
Btv	25-48	58,51	31,37	89,88	1,87
BC	48-70	76,075	51,04	127,12	1,49
Cr	70-120+	78,00	58,69	136,69	1,33
P03 – n	nenos seco				
А	0-10	138,96	28,86	167,82	4,82
BA	12-23	194,15	38,03	232,18	5,11
Bt	23-47	160,00	47,71	207,70	3,35
Cr	47-73	132,31	45,26	177,57	2,92
Cr/C	73-105+	154,46	44,99	199,45	3,43

Tabela 3. Valores médios das concentrações de Σ ETRL, Σ ETRP e Σ ETRL/ Σ ETRP (mg.kg⁻¹) em perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

P01 – mais seco (Luvissolo Crômico Órtico salino vertissólico sódico)

P02 - intermediário (Luvissolo Crômico Órtico vertissólico)

P03 – menos seco (Luvissolo Crômico Órtico típico)

Segundo os resultados da análise de correlação de Pearson (Tabela 4), os fatores que foram determinantes na distribuição da concentração de ETR nestes solos foram, principalmente, o pH (sobretudo para os ETRL, R = 0.5 a 0.6) e o teor de Fe. Os teores de ETRP e ETRL (exceto La e Ce), apresentaram, respectivamente, forte (R = 0.8 a 0.9, p < 0.01) e de média a baixa (R = 0.5 a 0.8) correlação positiva com os teores de Fe. A concentração de ETR também está correlacionada com os teores de Ti do solo, especialmente no caso dos ETRP (R = 0.6 a 0.8, p < 0.01; Tabela 4).

Apesar de ter sido observado aumento no acúmulo subsuperficial de argila no sentido da zona mais seca para a menos seca, não foi encontrado efeito significativo dos teores de argila (o que não exclui possível efeito da qualidade das argilas), nem do CIA, da CTC, do CO e da Ds na distribuição das concentrações de ETR nos perfis de solo (Tabela 4).

	Angilo	Silto	Aroio	Da	Dh	CTCn	<u> </u>	Fo	т	CIA	La	Ca	Dn	NJ	Sm	E.,	Cd	Dr	Цо	E.	Vh	ть	v	Sa	
Argilo	1,0	Sille	Aitia	105	111	СТСр	0	rc	11	CIA	La	Ct	11	INU	511	Lu	Gu	Dy	110	LI	10	10	1	50	
Al glia Silto	-0,3	1,0																							
Areia	-0,8**	-0,3	1,0																						
De	0,3	-0,4	-0,1	1,0																					
nH	0,1	0,5*	-0,4	-0,1	1,0																				
СТСр	0,2	0,5*	-0,6**	0,3	0,1	1,0																			
CO	-0,4	-0,2	0,6**	-0,2	-0,2	-0,7**	1,0																		
Fe	0,3	0,5*	-0,6**	-0,3	0,3	0,5*	-0,3	1,0																	
Ti	0,1	0,3	-0,2	-0,2	-0,3	0,4	-0,2	0,7**	1,0																
CIA	0,5*	0,0	-0,5*	0,1	0,1	0,3	-0,5*	0,5*	0,2	1,0															
La	-0,1	0,3	-0,1	-0,3	0,6**	-0,3	0,2	0,4	-0,1	0,1	1,0														
Ce	0,1	0,1	-0,1	-0,4	0,4	-0,3	0,3	0,4	0,0	0,2	0,9**	1,0													
Pr	-0,1	0,4	-0,2	-0,3	0,6**	-0,1	0,1	0,5*	-0,1	0,1	0,9**	0,6**	1,0												
Nd	0,0	0,4	-0,3	-0,4	0,6**	-0,1	0,0	0,6**	0,1	0,2	1,0**	0,8**	0,9**	1,0											
Sm	0,0	0,4	-0,3	-0,5*	0,5*	0,0	0,0	0,8**	0,4	0,2	0,8**	0,8**	0,8**	0,9**	1,0										
Eu	0,1	0,5*	-0,4	-0,4	0,5*	0,1	-0,1	0,8**	0,4	0,2	0,8**	0,7**	0,8**	0,9**	1,0**	1,0									
Gd	0,0	0,6**	-0,4	-0,3	0,6**	0,3	-0,2	0,7**	0,2	0,0	0,8**	0,5*	0,8**	0,8**	0,8**	0,9**	1,0								
Dy	0,0	0,5*	-0,4	-0,2	0,4	0,3	-0,2	0,8**	0,6**	0,3	0,5*	0,4	0,5	0,6**	0,8**	0,8**	0,7**	1,0							
Но	0,1	0,5*	-0,4	-0,2	0,2	0,4	-0,2	0,9**	0,9**	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5*	0,8**	0,7**	0,6**	0,9**	1,0						
Er	0,1	0,5*	-0,5*	-0,2	0,3	0,4	-0,3	0,9**	0,7**	0,3	0,4	0,3	0,4	0,6**	0,8**	0,8**	0,7**	1,0**	1,0**	1,0					
Yb	0,2	0,5*	-0,5*	-0,2	0,3	0,4	-0,3	0,9**	0,8**	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5*	0,7**	0,7**	0,6**	1,0**	1,0**	1,0**	1,0				
Tb	0,2	0,4	-0,5*	-0,3	0,6**	0,0	-0,1	0,8**	0,3	0,3	0,9**	0,7**	0,8**	1,0**	1,0**	1,0**	0,9**	0,7**	0,7**	0,7**	0,7**	0,0	1,0		
Y	-0,1	0,5*	-0,3	-0,2	0,4	0,3	-0,2	0,8**	0,6**	0,2	0,5*	0,4	0,5*	0,7**	0,8**	0,8**	0,7**	1,0**	0,9**	1,0**	0,9**	0,3	0,8**	1,0	
Sc	0,1	0,6**	-0,5*	-0,3	0,4	0,4	-0,4	0,9**	0,7**	0,3	0,4	0,3	0,5*	0,7**	0,8**	0,9**	0,8**	0,8**	0,9**	0,9**	0,9**	0,4	0,8**	0,9**	1,0

Tabela 4. Correlação de Pearson entre elementos terras raras (ETR) e argila, silte, areia, Ds, CTC, CO, Fe, Ti e CIA.

*Significativo a 5% (p<0,05); **Significativo a 1% (p<0,01)

3.3.3.2 Fracionamento de ETR nos perfis de solo da 'climossequência'

As concentrações normalizadas indicaram considerável variação com relação a CCS, com tendência de depleção de ETRL (<1), exceto por La no perfil de solo da zona mais seca e por Sm e Eu nos outros dois perfis, que apresentam enriquecimento (>1) em profundidade (Figura 2). Quanto aos ETRP foi observado enriquecimento em profundidade no perfil de solo das zonas mais seca (Gd, Dy e Tb) e intermediária (todos os ETRP); enquanto na zona menos seca a maioria dos ETRP apresentaram pouca variação (valores próximos a 1), exceto por Gd, Dy e Tb, que tenderam ao enriquecimento em profundidade.

Os fracionamentos entre ETRL e ETRP, entre os ETRL e entre os ETRP, representados, respectivamente pelas razões $(La/Yb)_N$, $(La/Sm)_N$ e $(Gd/Yb)_N$, apresentaram, na zona mais seca, valores variando de mínimo-máximo: 0,79-0,93; 0,68-0,78 e 1,23-4,12; na zona intermediária 0,25-1,01; 0,27-0,58 e 1,45-2,16; e na zona menos seca 1,11-1,51; 0,61-0,78; e 2,39-4,55 (Tabela 5). O maior fracionamento ocorreu entre os ETRP (Gd/Yb)_N, com valores que variaram de 1,23 (mínimo) na zona mais seca a 4,55 (máximo) na zona menos seca, e os valores tenderam a aumentar com aumento da profundidade do solo. O fracionamento médio de ETRL/ETRP nos solos das zonas mais seca, intermediária e menos seca, foi respectivamente de 0,8, 0,5 e 1,3 (Tabela 5).

Figura 2. Concentração de ETR em perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência no semiárido brasileiro, normalizada com a concentração de ETR na Crosta Continental Superior (UCC)



P1 - Luvissolo Crômico Órtico salino vertissólico sódico. Altitude: 390 m. Precipitação média anual: 334 mm

P2 - Luvissolo Crômico Órtico vertissólico. Altitude: 444 m. Precipitação média anual: 579 mm



P3 - Luvissolo Crômico Órtico típico. Altitude: 570 m. Precipitação média anual: 721 mm



3.3.3.3 Anomalias de Ce e Eu nos perfis dos solos da 'climossequência'

Os três Luvissolos anfibolíticos apresentaram anomalia negativa de Eu e positiva de Ce (Tabela 5). A anomalia negativa de Eu aumentou com o aumento da profundidade do solo. No solo da zona mais seca a anomalia de Ce foi maior na superfície e diminuiu em profundidade. No solo da zona intermediária a anomalia de Ce aumentou do horizonte superficial até o Bt, onde foi verificada a maior anomalia de Ce, que voltou a diminuir posteriormente. No solo da zona menos seca a maior anomalia de Ce ocorreu nos horizontes superiores, reduzindo a partir do Bt.

Hor.	Prof.	Ce	Eu	La/YbN	La/Sm	Gd/Yb
P01 – 1	mais seco					
Avz	0-9	1,78	0,83	0,79	0,73	1,23
Btvz	9-40	1,62	0,63	0,77	0,74	2,08
Cnvz	40-53	1,41	0,61	0,82	0,75	2,07
Crnz1	53-66	1,26	0,63	0,93	0,78	2,18
Crnz2	66-80	1,68	0,32	0,79	0,68	4,12
P02 – i	ntermediár	rio				
А	0-12	1,62	0,72	1,01	0,58	2,16
BA	12-25	2,29	0,74	0,59	0,48	1,68
Btv	25-48	4,24	0,77	0,25	0,27	1,45
BC	48-70	1,43	0,73	0,36	0,34	1,91
Cr	70-120+	1,49	0,72	0,37	0,34	1,82
P03 – 1	menos seco					
А	0-10	1,47	0,75	1,51	0,7	2,66
BA	12-23	2,18	0,81	1,39	0,71	2,39
Bt	23-47	1,06	0,85	1,11	0,61	2,81
Cr	47-73	0,93	0,62	1,26	0,76	4,51
Cr/C	73-105+	1,02	0,67	1,44	0,78	4,55

Tabela 5. Anomalias de Cério e Európio em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência, semiárido brasileiro

P01 – mais seco (Luvissolo Crômico Órtico salino vertissólico sódico)

P02 - intermediário (Luvissolo Crômico Órtico vertissólico)

P03 – menos seco (Luvissolo Crômico Órtico típico)

3.4 Discussão

3.4.1 Concentração de ETR nos solos da climossequência

A sequência de magnitude da concentração de ETR encontrada nos solos avaliados (Tabela 2) é parecida com a encontrada na Crosta Continental Superior (CCS) (TYLER; OLSON, 2002), com pouca variação na sequência dos elementos. No entanto, difere do padrão encontrado para rocha anfibolítica no mesmo Estado brasileiro - PE, que apresentou predominância de ETRP, com Gd > Ce > Dy > La > Ho (RODRIGUES, 2019).

A concentração média de ETR (Tabela 3) observada nos solos anfibolíticos avaliados (\sum ETR = 130 g kg⁻¹) é semelhante a encontrada em solos originados de basalto, na China (100-120 g kg⁻¹), em precipitações de 1.100 a 1.300 mm ano⁻¹ (ZHANG et al., 2021). Isso pode ser tido como um indicativo de que o material ígneo que deu origem aos solos aqui estudados, provavelmente é basáltico, uma vez que anfibolitos geralmente são advindos de transformações por metamorfismo de basalto ou gabro (MGVP, 2016). Em Luvissolos cobertos por floresta na Alemanha, foram encontrados teores de ETR consideravelmente maiores, variando de 166 a 211 mg kg⁻¹ (MIHAJLOVIC et al., 2015).

Solos anfibolíticos do Agreste Pernambucano apresentaram valores próximos aos nossos (Tabela 3), com concentração de 143,23 g kg⁻¹ de ETR (RODRIGUES, 2019). Os valores encontrados se aproximam do obtido para a rocha anfibolítica fresca (126 mg kg⁻¹, em média), na Índia (GHASERA; RASHID, 2022). A litologia é o fator que mais influencia a geoquímica de ETR durante os primeiros estágios da pedogênese (JENNY, 1994).

Considerando se tratar de zona semiárida, espera-se pouca alteração do conteúdo de ETR do material de origem para o solo alterado, devido à baixa efeito do fator clima. Por exemplo, em solos anfibolíticos de zona muito chuvosa na Índia foram encontrados valores bem menores (18 a 25 mg kg⁻¹) (GHASERA; RASHID, 2022), o que pode ser justificado pelas chuvas intensas, que causam perda de ETR por lixiviação.

Na "climossequência" no semiárido (precipitação pluviométrica média de P1: 334, P2: 579 e P3: 721 mm ano⁻¹), a ∑ETR nos solos anfibolíticos aumentou com a maior disponibilidade de umidade e temperatura (Tabela 3). Um leve aumento no volume de chuvas pode contribuir para a alteração dos minerais fontes de ETR (ZHOU et al., 2020; ZENG et al., 2019; SANTOS et al., 2019), com os maiores teores ocorrendo em profundidade (YUSOFF; NGWENYA; PARSONS, 2013).

A parte superior dos perfis geralmente é depletada em ETR em comparação com a parte inferior, onde pode ocorrer reprecipitação dos ETR (BRAUN et al., 1993). Quando o solo é contaminado por fontes externas de ETR, a concentração de ETR tende a ser maior na superfície e reduzir em

profundidade, como acontece com a maioria dos metais pesados (LI et al., 2024), o que reforça que os ETR encontrados nos solos avaliados são derivados do material de origem.

O aumento na concentração de ETR com aumento da profundidade (Tabela 2 e Tabela 3) está associado com com a composição mineralógica do perfil de solo (SILVA et al., 2018) e com o material de origem subjacente. A distribuição de ETR em profundidade pode estar relacionada aos tipos de argila que predominam nos horizontes Bt de cada um desses solos: a fração argila dos solos das zonas mais seca e intermediária é dominada, respectivamente, por interestratificados de esmectita-ilita e caulinita-esmectita; e esmectita e caulinita-esmectita; enquanto no solo da zona menos seca a caulinita é o mineral dominante (SILVA, 2018).

Em pH acima de 6 ocorre uma queda no coeficiente de sorção da esmectita e o oposto ocorre com a caulinita, em que o coeficiente de sorção aumenta linearmente com o aumento do pH (COPPIN et al., 2002). Por isso que nos horizontes Bt ricos em esmectita (zonas mais seca e intermediária) os ETR podem não estar sendo efetivamente retidos como acontece no horizonte Bt rico em caulinita (zona menos seca). No entanto, não se pode afirmar que este seja o mecanismo por trás do aumento na concentração de ETR.

Com o aumento da intensidade intempérica, modulado pelo aumento da pluviosidade que ocorre no sentido da zona mais seca para a menos seca, tem-se um aumento na proporção de minerais primários pesados (como zircão e monazita, por exemplo), que são mais resistentes ao intemperismo e são ricos em ETR, em detrimentos dos minerais primários de fácil intemperização (anfibólios feldspatos, por exemplo), e esse provavelmente, é um dos motivos para o aumento da concentração de ETR no sentido da zona menos seca.

3.4.2 Efeito dos atributos físicos e químicos dos solos na concentração de ETR

O teor de Fe e o pH então entre os principais fatores de controle da concentração de ETR nos solos anfibolíticos de ambiente semiárido (Tabela 2), semelhante ao que ocorre em regiões tropicais e úmidas (DURN et al., 2021). A concentração de Fe do solo pode ser útil na predição das concentrações de ETRP, além de Sm e Eu (SILVA et al., 2016), porque os ETR apresentam elevada afinidade pelo Fe pedogênico (WO et al., 2022), ao passo que a migração dos ETR no solo ocorre junto aos óxidos de Fe pedogênicos (MIHAJLOVIC et al., 2019).

A formação de complexos de esfera ocorre mais fortemente com ETRP (LIU et al., 2017), porque com o aumento no número atômico da série lantanídea, ocorre uma redução no raio iônico devido ao fenômeno de contração lantanídea (HENDERSON, 1984), assim, espera-se maior estabilidade de complexos (AIDE, 2020) com ETRP. O pH também é um importante fator controlando a mobilidade de ETR (ZENG et al., 2020; ZHOU et al., 2020): com o aumento do pH,

aumenta a adsorção de ETR ao solo, devido a desprotonação de partículas de carga variável da fração argila do solo (como os óxidos de Fe, por exemplo), originando íons OH-, que ficam disponíveis para complexação com os ETR; enquanto o aumento da acidez favorece a mobilidade dos ETR (ZHOU et al., 2020).

O conteúdo de Ti do solo se aproxima ao esperado para o material de origem, que tende a variar de 1.000 a 10.000 g kg⁻¹ (ALBERT; PINTA, 1977). Geralmente os teores de Ti seguem os teores de Fe do solo (FITZPATRICK et al., 1978), porque esses elementos ocorrem comumente combinados, na forma de sesquióxidos de Fe (ALBERT; PINTA, 1977), o que justifica o comportamento do Ti neste trabalho.

3.4.3 Fracionamento de terras raras durante o intemperismo

Em anfibolito o fracionamento ETRL/ETRP (La/Yb)_N varia de 0.39 a 0.62 (BOGDANOVA et al., 2020). Isso permite afirmar que os baixos valores de fracionamento encontrados (Tabela 5) devem-se principalmente ao material de origem – pois anfibolitos podem ser naturalmente depletados em ETRL (MESHRAM et al., 2017), ou apresentar fraco enriquecimento em ETRP (RIZZOTO et al., 2012).

Em anfibolitos livres de granada, o principal mineral concentrador de ETR é o anfibólio (BOGDANOVA et al., 2020). Rodrigues (2019) encontrou anfibolitos no semiárido de Pernambuco com composição de cerca de 65% de tremolita-actinolita (silicato de cálcio, magnésio e ferro, do grupo anfíbola) e 12% de clinopiroxênio, que são minerais enriquecidos em ETRP (SMUC et al., 2012). A biotita, presente na composição primária dos solos avaliados (SILVA, 2018), também é enriquecida em ETRP (BINGEN; DEMAIFFE, HERTOGEN, 1996).

O baixo fracionamento entre ETRL/ETRP (Tabela 5) reflete o efeito não significativo do intemperismo nos perfis de solo avaliados, confirmado pelo valor de R do CIA abaixo de 0,5 (Tabela 4), o que indica que a distribuição de ETR em profundidade não pode ser explicada pelo intemperismo. Ainda assim, foi possível inferir leve efeito do clima no horizonte superficial, onde os valores de fracionamento foram, respectivamente: 0,8, 1 e 1,5, para as zonas mais seca, intermediária e menos seca, observando-se aumento do fracionamento na zona menos seca em comparação às zonas mais seca e intermediária (Tabela 3); ou seja, com aumento da pluviosidade, temperatura e altitude, observou-se, mesmo que sutil, um enriquecimento em ETRL e depleção em ETRP, o que é indicativo do aumento da intensidade do intemperismo (NESBITT, 1979; CHAO et al., 2016), ao menos na superfície do solo.

Essa visualização do efeito do clima somente na superfície do solo já era esperada, uma vez que no clima semiárido não se tem uma atuação forte do intemperismo (como, por exemplo, através

de constantes chuvas lavando todo o perfil), pois seriam necessários fatores climáticos mais intensos, como ocorre nas regiões tropicais muito chuvosas. Então, no semiárido, a tendência é de que com aumento da profundidade o solo se apresente cada vez mais semelhante ao material de origem localizado logo abaixo do perfil, se este solo for autóctone.

O aumento da altitude no transecto também pode estar associado ao enriquecimento em ETRL, uma vez que ETRP é mais facilmente lixiviado que os ETRL (ROGOVA et al., 2020; SILVA FERREIRA et al., 2021; TEMGA et al., 2021). Os ETRL menos solúveis e preferencialmente associados às argilas (ALSALAM; KADHEM, 2021) e à matéria orgânica (ZHANG, 2021), enquanto ETRP tem como maiores carreadores os óxidos de Fe pedogênicos (WU et al., 2022). Além disso, os ETRP são preferencialmente transportados na solução porque formam mais bicarbonatos solúveis e complexos orgânicos do que os ETRL (FLEET, 1984). No entanto, a análise de Pearson não encontrou correlação com o teor de carbono orgânico ou com os teores de argila, somente com os teores de Fe (Tabela 4). Mas isso não exclui possível efeito da qualidade das argilas ou do tipo de matéria orgânica presente.

O maior fracionamento observado foi entre os ETRPs (Tabela 5). O fracionamento entre ETRPs na rocha anfibolítica pode chegar a 8,56 (RODRIGUES, 2019). Segundo Wu e Hseu (2023), esses indicadores de fracionamento tem seus valores diminuídos quanto maior for o intemperismo, o que explica os menores valores encontrados na superfície dos solos, onde o intemperismo é mais intenso. Os autores afirmam que isso ocorre devido à relativamente elevada mobilidade de ETRP, associada a nítida ocorrência de iluviação.

O enriquecimento de alguns elementos em profundidade provavelmente deve-se ao elevado teor na rocha subjacente, como por exemplo, foi encontrado elevado teor de Gd (19,98 mg kg⁻¹) em anfibolito do Agreste do mesmo Estado – PE (RODRIGUES, 2019).

3.4.5 Anomalias de Ce e Eu durante o intemperismo

Os anfibolitos são geralmente ricos em minerais máficos como plagioclásio, clinopiroxênio e olivina (BERGER et al., 2001), por isso esperava-se que a anomalia de Eu fosse positiva, comum desses minerais. No entanto, a presença de biotita (LAVEUF; CORNU, 2009), que se altera para vermiculita, de zircão (REDIN et al., 2021) e de anfibólios (SKUBLOV; DRUGOVA, 2003) pode estar contribuindo para a ocorrência de anomalia negativa de Eu e positiva de Ce nos solos avaliados (Tabela 5). As anomalias de Ce e Eu são intimamente dependentes da composição mineral do material de origem do solo (SILVA et al., 2021).

O aumento da anomalia negativa de Eu em profundidade (Tabela 5) pode ser explicado pelo fato de a anomalia ser herdada do material de origem, então, conforme se aproxima da rocha subjacente, maior a semelhança. Essa lógica também é válida para explicar a menor anomalia de Eu no horizonte Bt das zonas intermediária e menos seca, que apresentam os maiores índices de alteração química (CIA), ou seja, foram mais alterados com relação a rocha de origem, apresentando anomalia negativa de Eu menos intensa, o que significa que os ETR adjacentes a Eu estão sendo removidos em maior intensidade pelo intemperismo. Európio é o único ETR que pode ser estabilizado no estado divalente Eu²⁺ sem necessitar de condições extremamente redutoras e isso acarreta em separação de Eu dos outros ETR durante processos naturais (GOLDSCHIMIDT, 1954; WEILL; DRAKE, 1973).

A anomalia negativa de Eu (Tabela 5) indica que na formação do material de origem houve cristalização fracionada do plagioclásio (SOUZA, 2017) e que os solos anfibolíticos avaliados derivam de rochas da crosta continental superior. Durante a fusão parcial intracrustal, Eu³⁺ geralmente é reduzido a Eu²⁺ e substitui Ca²⁺ em plagioclásio (tipo de feldspato) (ABDALLA, 2012). Por isso, os feldspatos da crosta inferior são enriquecidos em Eu e as rochas crustais superiores são depletadas, pois são produzidas a partir do magma residual.

A anomalia positiva de Ce (Tabela 5) o que pode estar correlacionado com a oxidação de Ce³⁺ para Ce⁴⁺ (TAKAHASHI et al., 2000), indicativo de ambiente bem drenado. A oxidação de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ pode ocorrer abioticamente (BAU, 1999) ou por mediação microbiana (MOFFETT, 1990). Cério altera da forma 3+ para 4+ muito frequentemente nos solos (Eh ~0.3 V), acarretando na incorporação preferencial de Ce durante a precipitação óxidos de Fe e Mn, na forma de cerianita (CeO₂), resultando em anomalia positiva de Ce (RONOV et al., 1967). Essa anomalia positiva persiste junto aos óxidos de Fe (LAVEUF; CORNU, 2009). Geralmente, a anomalia positiva de Ce em solos ocorre na mesma profundidade em que há enriquecimento de óxidos de Fe-Mn, indicando possível correlação (ZHOU et al., 2020).

As maiores anomalias positivas de Ce (Tabela 5) ocorreram coincidentemente nos horizontes onde há maior presença de esmectita (SILVA, 2018), que é um dos poucos argilominerais que tem em sua assinatura geoquímica a anomalia positiva de Ce (LAVEUF; CORNU, 2009). A anomalia positiva de Ce pode também estar ocorrendo devido a dissolução por intemperismo de outros ETR trivalentes com raio similar ao do Ca2⁺ (ZHANG et al., 2021). A magnitude da anomalia pode corresponder a concentração de oxigênio, à espessura da camada óxica, ou ao fluxo local de Mn (O'CONNELL et al., 2020).

3.5 Conclusão

O intemperismo do anfibolito em condições semiáridas originou Luvissolos com baixo fracionamento de ETR e enriquecimento em ETRP, e não foi suficiente para alterar a assinatura geoquímica de ETR dos Luvissolos.

No entanto, a concentração dos ETR aumentou no sentido da zona mais seca para a menos seca, com o aumento da proporção de minerais pesados, da cristalinidade dos óxidos de Fe e da representatividade de caulinita em pH > 7, e esse incremento na concentração de ETR pode servir de indicador do aumento da taxa intempérica em Luvissolos anfibolíticos no semiárido.

Referências

ABDALLA, N. R. **Rare Earth Elements as a Paleo-Ocean Redox Proxy Within the Union Springs Member of the Marcellus Formation**. Pennsylvania. Thesis (Bachelor of Science) -Department of Geosciences (Pennsylvania: College of Earth and Mineral Sciences, The Pennsylvania State University), 2012. 41f

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA (Brasil). Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil 2017: relatório pleno. Brasília: ANA, 2017.

AIDE, M. Review and Assessment of Organic and Inorganic Rare Earth Element Complexation in Soil, Surface Water, and Groundwater. **Rare Earth Elements and Their Minerals**, 17 jun. 2020.

ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. S.; SCCIOLY, A. M. A.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **CATENA**, v. 162, p. 317–324, mar. 2018.

ALSALAM, O., KADHEM, A. Using rare earth elements as a indicator of soil formation. **International Journal of Aquatic Science**, v. 12, n. 2, p. 5276-528, 2021.

ALVARES, C.A., STAPE, J.L., SENTELHAS, P.C., GONÇALVES, J.L.M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 2013. DOI: http://dx.doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507

ARAUJO FILHO, J. C. de; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B. da; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R. de; PARAHYBA, R. da B. V.; CAVALCANTI, A. C.; OLIVEIRA NETO, M. B. de; SILVA, F. B. R. e; LEITE, A. P.; SANTOS, J. C. P. dos; SOUSA NETO, N. C. de; SILVA, A. B. da; LUZ, L. R. Q. P. da; LIMA, P. C. de; REIS, R. M. G.; BARROS, A. H. C. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do estado de Pernambuco. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 252 p., 2000.

AUBERT, H., PINTA, M. Eds. Titanium, **Development in Soil Science**, Elsevier 7. pp. 73–77, 1977.

BALARAM, V. Geoscience Frontiers Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geosciences**, 2019. Front. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005

BAYIGA, E. C.; BITOM, D.; NDJIGUI, P. D.; BILONG, P. Mineralogical and geochemical characterization of weathering products of amphibolites at SW Eséka (Northern border of the Nyong unit, SW Cameroon). **Journal of Geology and Mining Research**, vol. 3 (10), pp. 281-293, 2011.

BERGER, S., COCHRANE, D., SIMONS, K., SAVOV, I., RYAN, J.G., AND PETERSON, V.L. Insights from rare earth elements into the genesis of the Buck Creek Complex, Clay County, NC: **Southeastern Geology**, v. 40, p. 201-212, 2001.

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

BISPO, F. H. A; MENEZES, M. D.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. S.; GONÇALVES, C. M.; CARVALHO, T. S.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. B. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 289, p. 117972, nov. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117972.

BOGDANOVA, A. R.; VAKHRUSHEVA, N. V.; SHIRYAEV, P. B. Main and rare earth elements of amphibolites of the Ray-Iz massif (Polar Urals). **NEWS of the Ural State Mining University**, n. 4, p. 19–27, 20 dez. 2020.

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

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

CAO, Y. W.; LIU, X. M.; BAI, E.; WU, N. Rare earth element geochemistry in soils along arid and semiarid grasslands in northern China. **Ecological Processes**, v. 11, n. 1, 21 mar. 2022.

CHAO, Y., LIU, W., CHEN, Y., CHEN, W., ZHAO, L., DING, Q., WANG, S., TANG, Y.T., ZHANG, T., QIU, R.L. Structure, variation, and Co-occurrence of soil microbial communities in abandoned sites of a rare earth elements mine. **Environmental Science and Technology**. 50, 2016.. <u>https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02284</u>.

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

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, p. 239–255, 2003.

COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A; CASTET, S; LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chememica Geology** 182, 57–68, 2002.

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. **Gestão territorial**: Geodiversidade de Pernambuco, 2005. Disponível em:<http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Geodiversidade/Mapas-de-Geodiversidade-Estaduais-1339.html>. Acesso em: 06/06/2017.

CPRM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Sistema de Informações Geográficas** estado de Pernambuco, escala 1:500, 2010. Disponível em:<u>http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/GestaoTerritorial/MapasdeGeodiversidade-</u> Estaduais-1339.html Acesso em Ago de 2023.

DURN, G; PERKOVIC, I.; STUMMEYER, J.; OTTNER, F.; MILEUSNIC, N. Differences in the behaviour of trace and rare-earth elements in oxidizing and reducing soil environments: Case study of Terra Rossa soils and Cretaceous palaeosols from the Istrian peninsula, **Croatia Chemosphere**, 2021.

EGER, A.; KOELE, N.; CASPARI, T.; POGGIO, M.; KUMAR, K.; BURGE, O. R.. Quantifying the Importance of Soil-Forming Factors Using Multivariate Soil Data at Landscape Scale. **Journal Of Geophysical Research: Earth Surface**, [S.L.], v. 126, n. 8, p. 0-0, ago. 2021. American Geophysical Union (AGU). http://dx.doi.org/10.1029/2021jf006198.

ESTÉVEZ ALVAREZ, J.R., MONTERO, A.A., JIMÉNEZ, N.H. et al. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 247, 479–486 (2001). https://doi.org/10.1023/A:1010640009301

FAO. World Reference Base for Soil Resources. **World Soil Resources Reports 106**. FAO, Roma, p. 192, 2014.

FEDOTOV, P. S.; ROGOVA, O. B.; DZHENLODA, R. K.; KARANDASHEV, V. Metal–organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils. **Environmental Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 323, 2019.

FERREIRA, M. S.; FONTES, M. P. F.; BELLATO, C. R.; MARQUES NETO, J. O.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 277, p. 116743, maio 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743.

FERREIRA, R. V. DANTAS, M.; SHINZATO, Edgar. Origem das paisagens do estado de Pernambuco. In: **Geodiversidade do Estado de Pernambuco.** Recife: CPRM, 2014.

FITZPATRICK, R. W.; ROUX, J. LE; SCHWERTMANN, U. Amorfphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparations, at near ambioent conditions, and in soil clays. **Clays and Clay minerais**, v. 26, n. 3, pp. 189-201, 1978.

FLEET, A. Aqueous and Sedimentary Geochemistry of the Rare Earth Elements. **Developments in geochemistry**, p. 343–373, 1 jan. 1984.

GHASERA, K. M.; RASHID, S. A. Geochemical characteristics of two contrasting weathering profiles developed at high altitude, NE Lesser Himalaya, India: Implications for controlling factors and mobility of elements. **Journal of Earth System Science**, v. 131, n. 1, 22 dez. 2021.

GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemistry. Clareton Press, Oxford, 730 p., 1954.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC Press. Boca Raton - Florida, v. 65, p. 70–75, 2005.

HALDAR, S. K. Metamorphic rocks. **Introduction to Mineralogy and Petrology**, p. 269–289, 2020. <u>https://doi:10.1016/b978-0-12-820585-3.00007-7</u>

HAMPEL, C. A.; KOLODNEY, M. **Rare Metals Handbook**, 2nd Ed. Journal Of The Electrochemical Society, [S.L.], v. 108, n. 11, p. 248-248, 1961. The Electrochemical Society. http://dx.doi.org/10.1149/1.2427960

HENDERSON. Rare earth elements geochemistry. In: **Developments in Geochemistry**. Elsevier, Amsterdam, v. 2, 1984.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2018. Disponível em: https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/Acesso em: 01 set. 2021.

IUSS Working Group WRB. **World Reference Base for Soil Resources**. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna-Austria, 2022.

JENNY, H. **Factors of soil formation**: a system of quantitative pedology. Foreword by Ronald Amundson, 1994. (Originally published: New York: McGraw-Hill, 1941.)

JLAB - Jefferson's Lab Resource. **Thomas Jefferson National Accelerator Facility**. Disponível em:<https://education.jlab.org/index.html> Acesso em 20 de Agosto de 2023.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Das geographische System der Klimate. **Handbuch der Klimatologie**.– Gebru⁻der Borntra⁻ger, v.1, 1–44, part C.Berlim, 1936.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, n. 1-2, p. 1–12, dez. 2009.

LI, M. Y. H; ZHOU, M. F. WILLIAMS-JONES, A. E. Controls on the Dynamics of Rare Earth Elements During Subtropical Hillslope Processes and Formation of Regolith-Hosted Deposits. **Economic Geology**, [S.L.], v. 115, n. 5, p. 1097-1118, 1 ago. 2020. Society of Economic Geologists. <u>http://dx.doi.org/10.5382/econgeo.4727</u>.

LIU, C.; YUAN, M.; GUO, M. N.; ZHENG, H. X.; HUOT, H.; JALLY, B.; TANG, Y. T.; LAUBIE, B.; SIMONNOT, M. O.; MOREL, J. L.; QIU, R. L. Element Case Studies: rare earth elements. **Agromining**: Farming for Metals, [S.L.], p. 297-308, 31 out. 2017. Springer International Publishing. <u>http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-61899-9_19</u>

BAU, M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effectGeochim. **Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 1, pp. 67-77, 1999.

MASHRAM, T.; SHUKLA, D.; BEHERE, K. K., MAHAPATRO, S.; ADINARAYANA, V.; REDDY; RAO, K. C. Petrography and geochemistry of the amphibolites from southern part of Yerapalli schist belt, Eastern Dharwar Craton, India. Journal Indian Geophysisical Union, v. 21, n. 5, pp. 391-400, 2017.

MIHAJLOVIC, J.; STARK, H. J.; WENNRICH, R.; LAING, G. D.; RINKLEBE, J. Rare Earth Elements in Two Luvisols Developed From Loess Under Arable and Forest Land Use in Bavaria, Germany. **Soil Science**, v. 180, n. 3, p. 107–123, mar. 2015.

MIHAJLOVIC, J. et al. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 102, p. 197-217, mar. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002

MIHAJLOVIC, J.; BAURIEGEL, A.; STÄRK, H. J.; ROßKOPF, N.; ZEITZ, J.; MILBERT, G.; RINKLEBE, J.. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 102, p. 197-217, mar. 2019. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002

MOFFETT, J.W. Microbially mediated cerium oxidation in seawater. **Nature**, v. 345, pp. 421–42, 1990.

MOURA, Anderson; AMORIM, Rodrigo de Freitas; MAIA, Rubson Pinheiro; SOUZA, Laecio Cunha. Mapeamento geomorfológico a partir de perfis topográficos em transecto na BR -304, eixo oeste-leste do Rio Grande do Norte. **Sociedade e Território**, v. 34, n. 2, p. 154-174, 2022.

MURPHY, C. P. Thin Section Preparation of Soils and Sediments. Academic Publishing, Berkhanmsterd, UK, 1986.

MVGP - Museu Geológico do Pampa. **Anfibolito**. Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA. Disponível em: https://sites.unipampa.edu.br/mvgp/rochas-museu/rochas-metamorficas/anfibolito/ Acesso em 06/04/2023.

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

NIST. **Standard Reference Materials**—SRM 2709, 2710 and 2711. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD: USA, 2002.

NOURI, T.; TEHRANI, P. N.; MASOUMI, R.; CHRISTIDIS, G. E. Rare earth element geochemistry of altered pyroclastic rocks in the Hashtjin area of north-west Iran. **Clay Minerals**, v. 55, n. 2, p. 150–165, jun. 2020.

O'CONNELL, B., WALLACE, M. W., HOOD, A. VS., LECHTE, M. A., PLANAVSKY, N. J. Iron-rich carbonate tidal deposits, Angepena Formation, South Australia: A redox-stratified Cryogenian basin. **Precambrian Res**, v. 342, 2020. <u>https://doi.org/10.1016/j.precamres.2020.105668</u>

OLIVEIRA, A. V. L. C. de.; CESTARO, L. A. Caracterização dos sistemas ambientais do Rio Grande do Norte: um enfoque na Depressão Sertaneja. **Revista do Regne**, v. 2, número especial, Edufrn: Natal RN, 2016. REDIN, Y.; REDINA, A. A.; MOKRUSHNIKOV, V. P.; MALYUTINA, A V.; DULTSEV, V. Rock-Forming (Biotite and Plagioclase) and Accessory (Zircon) Minerals Geochemistry as an Indicator of the Metal Fertility of Magmas by the Example of Au -Cu-Fe-Skarn Deposits in Eastern Transbaikalia. **Minerals**, v. 12, n. 1, p. 50, 30 dez. 2021.

RIZZOTTO, G. J.; HARTMANN, L. A. Geological and geochemical evolution of the Trincheira Complex, a Mesoproterozoic ophiolite in the southwestern Amazon craton, Brazil. **Lithos**, v. 148, p. 277–295, set. 2012.

RODRIGUES, P. C. F. Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes litologias no agreste de Pernambuco. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2019. (dissertação de mestrado)

ROGOVA, Olga B.; FEDOTOV, Petr S.; DZHENLODA, Rustam Kh.; KARANDASHEV, Vasily K.. Fractionation and fixation of rare earth elements in soils: effect of spiking with lanthanum, cerium, 8 and neodymium chlorides. **Journal Of Rare Earths**, [S.L.], p. 0-0, dez. 2020. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2020.12.006</u>.

RONOV, A., BALASHOV, Y., MIGDISOV, A. Geochemistry of rare earths in sedimentar cycle. Geochem. Int. USSR 4, pp. 1–10, 1967.

RUMBLE, John (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 102. ed. [S.L.]: CRC Press, 2021. 1604 p.

SANTOS, F. G.; PINÉO, T. R. G.; MEDEIROS, V. C.; SANTANA, J. S.; MORAIS, D. B. F; VALE, J. A. R.; WANDERLEY, A. A. **Mapa geológico da província Borborema**: projeto geologia e potencial mineral da província Borborema. Recife: CPRM, 2021.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 5a Edição, p. 96, 2018.

SANTOS, J.C.B.D.; LE PERA, E.; OLIVEIRA, C.S.D.; SOUZA JÚNIOR, V.S.D.; PEDRON, F.D.A.; CORRÊA, M.M.; AZEVEDO, A.C.D. Impact of weathering on REE distribution in soil-saprolite profiles developed on orthogneisses in Borborema Province, NE Brazil. **Geoderma, v.** 347, pp. 103–117, 2019.

SARAIVA, S. M.; FRAGA, V. S.; ARAÚJO FILHO, J. C.; SANTOS, R. F.; FELIX, E. S.; CARNEIRO, K. A. A. Mineralogia de luvissolos formados sob gradiente pluviométrico no semiárido Paraibano/ Mineralogy of luvisols formed under rainfall gradient in the semi-arid region of Paraíba. **Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 4416-4433, 2020. <u>http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv3n4-142</u>.

SHARMA, A.; RAJAMANI, V. Major Element, REE, and Other Trace Element Behavior in Amphibolite Weathering under Semiarid Conditions in Southern India. **The Journal of Geology**, v. 108, n. 4, p. 487–496, jul. 2000.

SILVA, A. H. N. **Mineralogia de Luvissolos formados de anfibolito, na região semiárida do Brasil**. UFRPE: Recife, 2022. (Dissertação de mestrado)

SILVA, V. R. F. Gênese de Luvissolos ao longo de uma climossequência sobre anfibolito no semiárido de Pernambuco, 2018. 92p. (Dissertação de mestrado)

SILVA, Y. J. A. S., OLIVEIRA, E. B.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, T. S.; BOECHAT, C. L.; TEIXEIRA, M. P. R.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P.; SENA, A. F. S. Quality reference values for rare earth elements in soils from one of the last agricultural frontiers in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, n. suppl 1, 2021.

SILVA, Y. J. A. B., NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. S.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 40, n. 0, 1 jan. 2016.

SKUBLOV, S.; DRUGOVA, G. Patterns of trace-element distribution in calcic amphiboles as a function of metamorphic grade. **The Canadian Mineralogist**, v. 41, n. 2, p. 383–392, 1 abr. 2003.

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**, Amsterdam, v.183, p.1-11, 2012.

SOUSA, T. A. Elementos terras raras como indicadores do aporte e da proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia de Santos - Brasil. Universidade Federal Fluminense: Niterói, 2017. 126f. (dissertação de mestrado)

SUDENE. Dados pluviométricos mensais do Nordeste - Pernambuco. Recife, 1990 (Série pluviométrica 6).

TAKAHASHI, Y. A new method for the determination of CeIII/CeIV ratios in geological materials; application for weathering, sedimentary and diagenetic processes. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 182, n. 3-4, p. 201–207, 15 nov. 2000.

TEMGA, J. P.; SABABA, E.; MAMDEM, L. E.; BIJECK, M. L. N.; AZINWI, P. T.; TEHNA, N.; ZAME, P. Z.; ONANA, V. L.; NGUETNKAM, J. P.; BITOM, L. D. Rare earth elements in tropical soils, Cameroon soils (Central Africa). **Geoderma Regional**, [S.L.], v. 25, p. 0-0, jun. 2021. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00369</u>.

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 Soil**, v. 276, pp. 191-206, 2004. <u>https://doi:10.1007/s11104-005-4888-2</u>

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

VITORIO, J. A. Geoquímica e geocronologia dos orto-anfibolitos da borda leste do Arco Magmático Santa Quitéria, Província Borborema (NE Brasil) / Jeandro Augusto Vitorio. – Campinas, SP: [s.n.], 2017.

WU, C. Y.; CHU, M. F.; HUANG, K. F.; HSEU, Z. Y. Rare earth elements associated with pedogenic iron oxides in humid and tropical soils from different parent materials. **Geoderma**, v. 423, p. 115966, out. 2022.

WU, C.-Y.; CHEN, H.-Y. Pedochemical behaviors of rare earth elements in soil profiles along a lithosequence in eastern Taiwan. **CATENA**, v. 225, p. 107047–107047, 1 maio 2023.

XU, T.; FENG, L.; YIN, W.; WEI, J.; WANG, Y.; ZOU, X. Element Geochemical Characteristics and Provenance Conditions of the 1st Member of Jurassic Zhongjiangou Formation in Wudun Sag, Dunhuang Basin. **Applied Sciences**, v. 12, n. 9, p. 4110, 20 abr. 2022.

WEILL, D.F.; DRAKE, M. J. Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semi quantitative model. **Science**, v. 180, pp. 1059-1060, 1973.

YAM, G.; TRIPATHI, O. P.; DAS, D. N. Modelling of total soil carbon using readily available soil variables in temperate forest of Eastern Himalaya, Northeast India. **Geology, Ecology, and Landscapes**, v. 5, n. 3, p. 209–216, 24 dez. 2019.

YUAN, Y.; LIU, S.; WU, M.; ZHONG, M.; SHAHID, M. Z.; LIU, Y. Effects of topography and soil properties on the distribution and fractionation of REEs in topsoil: a case study in sichuan basin, china. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 791, p. 148404, out. 2021. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148404.

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, jun. 2013.

ZENG, J.; YUE, F.-J.; WANG, Z.-J.; WU, Q.; QIN, C.-Q.; LI, S.-L. Quantifying depression trapping effect on rain water chemical composition during the rainy season in karst agricultural area, southwestern China. **Atmospheric Environmental**, v. 218, 2019.

ZHANG, N.; YAN, H.; LI, L., WU, R.; SONG, L., ZHANG, G.; LIANG, W.; HE, H. Use of rare earth elements in single-atom site catalysis: A critical review — Commemorating the 100th anniversary of the birth of Academician Guangxian Xu. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 3, p. 233–242, mar. 2021.

ZHANG, Y.; LI, C.; XIONG, D.; ZHOU, Y.; SUN, X. Oxide geochemical characteristics and paleoclimate records of "Wushan loess". **Geology China**, v. 40, pp. 352–360, 2013.

ZHOU, W.; HAN, G.; LIU, M.; SONG, C.; LI, X. Geochemical Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Different Soil Profiles in Mun River Basin, Northeast Thailand. **Sustainability**, v. 12, n. 2, p. 457, 7 jan. 2020.

64

4 GEOQUÍMICA DE DE URÂNIO E TÓRIO EM LUVISSOLOS CRÔMICOS FORMADOS SOBRE ANFIBOLITOS EM CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Resumo

Urânio (U) e Tório (Th) são os principais responsáveis pela exposição humana a radiação e no solo sua concentração e mobilidade é controlada pelas propriedades do solo decorrentes da ação do intemperismo, fortemente dependentes do clima. O intemperismo dos anfibolitos gera solos ricos em óxidos de Fe, que têm forte influência no comportamento de metais nos solos. No entanto, dados sobre a geoquímica de U e Th em diferentes solos e climas são escassos, sobretudo em solos anfibolíticos e clima semiárido. Assim, o objetivo deste trabalho é avançar no entendimento da geoquímica de U e Th em Luvissolos anfibolíticos, considerando uma climossequência no semiárido brasileiro. Para isso foram obtidas as concentrações de U e Th e as razões Th/U e La/Th nas profundidades referentes aos horizontes de três Luvissolos anfibolíticos localizados em um transecto. considerando um gradiente pluviométrico (P1 – mais seco, P2 – intermediário e P3 – menos seco) no semiárido do estado de Pernambuco (BR) e esses dados foram correlacionados (Pearson) com as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos referidos solos. O gradiente pluviométrico no sentido da zona menos seca contribuiu para o enriquecimento de U em detrimento de Th (Th/U <1). A concentração de U se correlacionou fortemente com o teor de Fe e também com teor de Ti. A concentração de Th somente se correlacionou com a CTCp. A razão Th/U se correlacionou positivamente com CO e negativamente com os teores de Fe e Ti; e a razão La/Th se correlacionou com o pH. A concentração de U e Th aumentou no sentido da zona menos seca e foi dependente da cristalinidade dos óxidos de Fe, da proporção de minerais pesados e do tipo de argila predominante nos perfis de solo. A variação pluviométrica foi suficiente para modificar a assinatura geoquímica de U e Th nos Luvissolos do semiárido (Th/U >1). O aumento na concentração de Th e U e na razão La/Th, associado à diminuição na razão Th/U no sentido da zona menos seca se mostraram bons indicadores do aumento da intensidade intempérica no semiárido.

Palavras-chave: Radionuclídeos; Óxidos de Fe; Fatores de formação do solo.

GEOCHEMISTRY OF URANIUM AND THORIUM IN CROMIC LUVISOLS FORMED ON AMPHIBOLITES IN CLIMOSESEQUENCE OF BRAZILIAN SEMIARID

Abstract

Uranium (U) and Thorium (Th) are mainly responsible for human exposure to radiation and in the soil their concentration and mobility is controlled by soil properties resulting from the action of weathering, strongly dependent on climate. The weathering of amphibolites generates soils rich in Fe oxides, which have a strong influence on the behavior of metals in soils. However, data on the geochemistry of U and Th in different soils and climates are scarce, especially in amphibolitic soils and semi-arid climates. Thus, the objective of this work is to advance in the understanding of the geochemistry of U and Th in amphibolitic Luvisols, considering a climosequence in the Brazilian semi-arid region. For this purpose, the U and Th concentrations and the Th/U and La/Th ratios were obtained in the depths referring to the horizons of three amphibolitic Luvisols located in a transect. considering a pluviometric gradient (P1 - drier, P2 - intermediate and P3 - less-dry) in the semi-arid region of the state of Pernambuco (BR). These data were correlated (Pearson) with the physical, chemical and mineralogical properties of the referred soils. The rainfall gradient towards the less dry zone contributed to the enrichment of U to the detriment of Th (Th/U < 1). Uranium concentration correlated strongly with Fe content and also with Ti content. Thorium concentration only correlated with CEC. The Th/U ratio correlated positively with OC and negatively with Fe and Ti contents. The La/Th ratio correlated with pH. The concentration of U and Th increased towards the less-dry zone and was dependent on the crystallinity of Fe oxides, the proportion of heavy minerals and the predominant type of clay in the soil profiles. The rainfall variation was able to modify the geochemical signature of U and Th in the semi-arid Luvisols (Th/U > 1) and may indicate a need for environmental monitoring. The increase in the concentration of Th and U and in the La/Th ratio, associated with the decrease in the Th/U ratio towards the less-dry zone, proved to be good indicators of the increase in weathering intensity in the semi-arid region.

Keywords: Radionuclides; Fe oxides; Soil formation factors.

4.1 Introdução

Dentre os elementos radioativos existentes, apenas os quatro primeiros membros do grupo dos actinídeos ocorrem naturalmente: Actínio (Ac), Tório (Th), Protactínio (Pa) e Urânio (U) (PRAZERES, 2011), onde Urânio (²⁴⁸U) e Tório (²³²Th) são os mais abundantes na natureza (ASYLBAEV, 2017), visto que possuem radioisótopos com meia-vida próxima à idade da terra (KAPLAN, 1962). Juntos, U e Th representam cerca de 70% da dose média anual de radiação a qual o ser humano está exposto (UNSCEAR, 2010).

Efeitos adversos da exposição de organismos vivos aos isótopos radioativos de U e Th são bem documentados (UNSCEAR, 2000). Essa exposição é amplificada pelas fontes antropogênicas, abundantes na vida moderna, posto que U é utilizado na geração de energia nuclear e ambos são subprodutos da extração de elementos terras raras (ETR) pela indústria (ZHU et al., 2015), devido a possuírem raio iônico semelhante podendo substituí-los na estrutura de minerais como xenotima, monazita e bastnaesita (KANAZAWA; AMITANI, 2016; KABATA-PENDIAS, 2010).

Em alguns casos, U e Th presente nos sistemas naturais podem, de fato, ter origem antropogênica, no entanto, esses elementos tem como origem primária os minerais das rochas (TEIXEIRA, 2017). A crosta terrestre possui conteúdo médio natural de U de 2,3 mg kg⁻¹ (GRIGOREV, 2003) e de Th de 9,3 mg kg⁻¹ (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984). Nos solos, a concentração de U e Th é extremamente variável com a localização geográfica e com o material de origem (PATEL et al., 2023).

Rochas basálticas geralmente contêm bem menos U e Th do que rochas graníticas (SAHOO et al., 2011; ASOKAN et al., 2020). Na China, a concentração de U no solo varia de 4 a 207 mg kg⁻¹ (WANG et al., 2019), enquanto na Nigéria a média é de 2,6 mg kg⁻¹ (AROME et al., 2019); e na Bulgária a concentração de U está entre 45 a 65 mg kg⁻¹ e de Th é em média 75 mg kg⁻¹ (MIHAYLOVA et al., 2013). No Brasil a concentração de U chega a 2,3 mg kg⁻¹ e de Th a 42,1 mg kg⁻¹ (PEREZ et al., 1997).

A resolução brasileira CONAMA 420/2009 estabelece valores de referência de qualidade do solo para diversas substâncias químicas, mas não determina para radionuclídeos (CONAMA, 2009), então, para fins de comparação utilizam-se valores internacionais, mas para isso, desconsideram-se diferenças geológicas, pedológicas e climáticas (BOCARDI, 2019), que podem levar a incoerência na interpretação dos dados, daí a importância de se realizarem estudos locais específicos, como o estudo em questão.

A mobilidade de U no ecossistema é controlada pela matéria orgânica (BONE et al., 2020), pelos oxidróxidos de Fe (SCHULTZ et al., 1998) e pelas condições redox (IRNS, 2012), enquanto Th é considerado praticamente imóvel (TORSTENFELT, 1986), principalmente em condições oxidantes (REBELO; BITTENCOURT; MANTOVANI, 2002). Esses radionuclídeos são extensamente incorporados aos solos, sendo muito lentamente removidos pelos processos geoquímicos, como lixiviação e absorção pelas raízes (CARDOSO et al., 2009).

A concentração de U e Th tende a ser maior nos horizontes subsuperficiais (PEREZ et al., 1997), devido às mobilizações ocasionadas pelo processo de intemperismo (TABOADA et al., 2006). Os fatores de formação dos solos controlam fortemente esse processo, uma vez que são determinantes das propriedades dos solos (JENNY, 1941; AMUNDSON, 2021). Entender como essas propriedades interferem na distribuição e no comportamento geoquímico de U e Th no solo é muito útil na estimativa da exposição à radiação a longo prazo (BUNZL et al., 1995; DAVIS et al., 1999).

Apesar da grande importância de se entender a geoquímica de U e Th em solos, os estudos nesse campo são limitados, com poucos trabalhos sobre o comportamento desses radionuclídeos em função das propriedades do solo (AHMED, 2014, AIDE et al., 2014; BONE et al., 2020; BURIÁNEK et al., 2022), sobretudo em Luvissolos (ASYLBAEV, 2017), que representam mais de 500 milhões de hectares no globo (FAO, 2014) e ocorrem mais expressivamente em regiões semiáridas (SARAIVA et al., 2020). A principal característica dos Luvissolos é o acúmulo subsuperficial de argila conjugado com elevada saturação por bases (IUSS, 2022).

No semiárido nordestino brasileiro, são muito comuns os Luvissolos Crômicos, que apresentam cor avermelhada, geralmente decorrente da alteração intempérica de anfibolitos, rochas metamórficas ricas em minerais ferromagnesianos (VITORIO, 2017). Existem alguns estudos com U e Th em anfibolitos (BINGEN; DEMAIFFE; HERTOGEN, 1996; DOSTAL; CAPEDRI, 1978; BURIANECK et al., 2022) e solos anfibolíticos (CAVALCANTE, 2018; RODRIGUES, 2018), mas este é o primeiro a abordar o tema considerando um gradiente pluviométrico, e em região semiárida. Os Luvissolos são originados de materiais de origem pouco resistentes ao intemperismo, por isso, é esperado que variações mínimas nos índices pluviométricos modifiquem o comportamento de U e Th nestes solos.

Considerando a importância de U e Th para a economia global e os riscos da exposição para a saúde humana e ambiental, associados à carência de informações sobre o comportamento geoquímico desses elementos em diferentes condições de solos e climas, foi realizado este estudo, que visa avaliar a geoquímica de U e Th em Luvissolos originados de anfibolitos ao longo de uma 'climossequência' no semiárido brasileiro, trazendo avanços no entendimento de como os padrões de intemperismo influenciam no comportamento geoquímico de U e Th em Luvissolos e melhorando o entendimento de como os minerais pedogênicos atuam neste processo.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Área de estudo

Os solos avaliados estão localizados nos municípios Belém de São Francisco (P1 – perfil 1), Serra Talhada (P2 – perfil 2) e Afogados da Ingazeira (P3 – perfil 3), na Província Borborema – Pernambuco, Brasil (Figura 3; SANTOS et al., 2021). Esses três municípios compõem uma paisagem típica do semiárido do nordeste brasileiro, fazendo parte do domínio geomorfológico da Depressão Sertaneja (FERREIRA et al., 2014), que apresenta intensa pediplação e relevo suave-ondulado, cortado por vales estreitos (MOURA et al., 2022). O embasamento rochoso da Depressão Sertaneja é predominantemente cristalino, formado por rochas ígneas e metamórficas (OLIVEIRA; CESTARO, 2016), que incluem rochas metamórficas de alto grau, de idade mesoproterozóica, como os anfibolitos, migmatitos, quartzitos, ortognaisses, mármores e xistos (FERREIRA et al., 2014), além de afloramentos de inselbergs graníticos (MOURA et al., 2022). Os solos desta paisagem são predominantemente pouco profundos e de moderada a boa fertilidade natural, com especial ocorrência de Luvissolos Crômicos órticos, associados a Planossolos e Neossolos (FERREIRA et al., 2014).

Dados de geodiversidade do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM, 2010) serviram de base para a seleção dos solos deste estudo. O P1, situado em Belém de São Francisco, apresenta relevo suave-ondulado e faz parte da unidade geoambiental dos Granitóides Indiscriminados, apresentando como litologia predominante metagranitóides, ortognaisses e ortognaisses migmatíticos. O P2 fica em Serra Talhada, na unidade geomorfológica de São Caetano, em relevo plano e tem uma litologia representada predominantemente por biotita e muscovita-biotita gnaisses, somados a muscovita xistos, quartzitos e calcários. O P3, situado em Afogados da Ingazeira, localiza-se em relevo de Planalto, na unidade geoambiental Planalto da Borborema, de litologia dominantemente composta por muscovita-biotita, gnaisses ortoderivados e anfibolitos. Apesar das descrições relatadas, os três solos do estudo têm como embasamento rochas metamórficas anfibolíticas.



Figura 3. Localização dos perfis de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos de climossequência do semiárido brasileiro

Os três municípios do estudo apresentam clima tropical semiárido (BSh) (FERREIRA et al., 2014) ou semiárido quente, segundo classificação de Koppen (KOPPEN, 1936; ALVARES et al., 2013), com chuvas escassas (250-750 mm ano⁻¹) e irregulares, geralmente torrenciais, associadas a temperaturas elevadas (25-28°C), que contribuem para um elevado déficit hídrico (em média 1.480 mm) (SANTOS et al., 2018). Mesmo localizados no mesmo tipo climático, os municípios em questão apresentam diferenças significativas de precipitação, temperatura e altitude (Tabela 6). Desta forma, os solos foram avaliados considerando o que seria equivalente a uma 'climossequência' (gradiente pluviométrico), em que P1, P2 e P3 representam, respectivamente, as zonas mais seca, intermediária e menos seca.

Identificação	Município	Coordenadas	Altitude	Precipitação	Temperatura	ЕТр	Déficit
				média anual	média anual		hídrico
		GPS e UTM	(m)	(mm)	°C	(mm)	(mm)
P1: zona mais	Belém de São	08° 44' 48,6" S /	390	334,3	25	1447,8	1113
seca	Francisco	38° 46' 27,0" W					
P2: zona	Serra Talhada	07° 54' 56,7" S /	444	579,3	23,8	1334,6	756
intermediária		38° 14' 10,5" W					
P3: zona	Afogados da	07° 44' 01,1" S /	570	721,5	22,8	1220,3	499
menos seca	Ingazeira	37° 38' 12,9" W					

Tabela 6. Identificação e descrição das características geográficas e climáticas dos Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos de climossequência do semiárido brasileiro

Fonte: SUDENE, 1990; ANA, 2017.

Nas áreas do estudo a vegetação que predomina é do tipo Caatinga Hiperxerófila (ARAÚJO FILHO et al., 2011), atravessada por uma Floresta Caducifólia (CPRM, 2005). Existem registros da ocorrência notória de Catingueira (*Caesalpinia pyramidalis* Tul), Jurema-preta (*Mimosa hostilis*), Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium* Mart.), Marmeleiro (*Croton sondeanus*), Xique-xique (*Pilosocereus gounellei*), Mandacaru (*Cereus Jamacaru* DC) e Faveleira (*Cnidoscolus quercifolius*) (SILVA, 2018).

4.2.2 Amostragem de rocha e solo

Com auxílio do mapa geológico do estado de Pernambuco (CPRM, 2010), foram selecionadas as zonas de coleta e realizadas visitas de campo com intuito de assegurar que a coleta das amostras de rocha (anfibolitos) e dos perfis de solo fossem representativas, considerando a 'climossequência' descrita previamente.

As amostras de rocha foram coletadas em rochas subjacentes aos perfis de solo. Os perfis de solo foram selecionados de acordo com os seguintes critérios: a) estar localizado no semiárido pernambucano; b) a vegetação deve ser predominantemente nativa ou secundária; c) a área não pode ter sido alterada antropicamente (ex. agricultura); d) a rocha subjacente deve ser anfibolítica. Foram retiradas amostras deformadas e indeformadas de cada horizonte dos perfis de solo para posteriores análises em laboratório.

As coletas de solo foram realizadas considerando o horizonte diagnóstico e a descrição morfológica e classificação foram feitas com base na literatura internacional (IUSS WORKING GROUP WRB, 2022). Assim, o perfil P1 (zona mais seca) foi classificado como Chromic Vertic Luvisol (hipereutric, protosalic); P2 (zona intermediária) foi classificado como Chromic Vertic Luvisol (hipereutric) e P3 (zona menos seca) foi classificado como Chromic Luvisol (hypereutric).

4.2.3 Métodos analíticos

4.2.3.1 Petrografia, análises físicas e químicas e mineralogia

As amostras de anfibolito foram submetidas a identificação mineralógica modal em lâminas pré-tratadas segundo o método de Murphy (1986), e com uso de microscópio petrográfico (Olympus BX 51, câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3, modelo infinity 1; programa image-Pro Express).

As análises físicas e químicas (granulometria, densidade do solo, pH, CE, PST, V, CTCp, eCO, CO, Fe, Fed/Feo, Ti e CIA) (SILVA, 2018) e mineralógicas (SILVA, 2018; SILVA, 2022) dos solos avaliados, foram realizadas previamente, conforme respectiva literatura citada, e as propriedades físicas e químicas estão compiladas na tabela 7.
Horizontes	Argila	Silte	Areia	Ds	Ph	CE	PST	V	СТСр	eCO	CO	Fe	Feo/Fed	Ti	CIA
		g kg ⁻¹		kg dm ⁻³	Água	Ds m ⁻¹		%	cmol _c kg-1	Mg ha ⁻¹		g	g kg ⁻¹		%
А	313,00	159,00	529,00	1,32	6,90	1,91	0,67	90,00	16,60	1,91	15,48	47,40	0,046	1571,00	76,00
Bt	534,00	129,00	337,00	1,88	7,20	4,50	5,03	94,00	26,62	4,50	5,46	70,50	0,035	2018,90	84,00
С	443,00	132,00	425,00	1,89	7,20	5,04	6,96	97,00	33,17	5,04	3,48	84,80	0,047	2046,00	82,00
Cr1	-	-	-	-	-	-			-	-	-	81,90	0,057	1918,00	77,00
Cr2	-	-	-	-	-	-			-	-	-	27,40	0,054	741,70	62,00
Média	430,00	140,00	430,33	1,70	7,10	3,81	4,22	93,67	25,46	3,82	8,14	62,40	0,048	1659,12	76,20
А	283,00	147,00	570,00	1,31	6,20	0,37	0,11	70,00	18,96	0,37	12,01	73,00	0,049	4301,60	74,00
BA	518,00	68,00	415,00	1,50	6,30	0,79	0,79	81,00	23,91	0,79	5,10	97,20	0,037	3909,20	83,00
Bt	601,00	174,00	226,00	1,56	6,50	1,34	1,05	88,00	39,87	1,34	5,28	148,90	0,024	5552,90	87,00
BC	339,00	342,00	319,00	1,37	6,90	2,40	1,69	93,00	43,14	2,40	2,02	154,20	0,027	6340,40	81,00
Cr	-	-	-	-	-	-			-	-	-	156,10	0,041	7621,70	72,00
Média	435,25	182,75	382,50	1,44	6,48	1,23	0,91	83,00	31,47	1,23	6,10	125,88	0,036	5545,16	79,40
А	326,00	195,00	479,00	1,49	6,90	0,37	0,21	83,00	19,16	0,37	27,50	101,90	0,031	2786,70	72,00
BA	479,00	159,00	362,00	1,24	7,40	0,19	0,24	82,00	20,70	0,19	10,50	128,70	0,025	3636,70	80,00
Bt	557,00	234,00	208,00	1,27	7,60	0,14	0,40	86,00	22,67	0,14	5,56	158,80	0,018	3292,90	87,00
Cr/C	339,00	290,00	371,00	1,33	7,90	0,23	0,39	92,00	33,74	0,23	2,21	145,80	0,022	2770,50	79,00
Cr	-	-	-	-	-	-			-	-	-	126,60	0,042	3290,40	71,00
Média	425,25	219,50	355,00	1,33	7,45	0,23	0,31	85,75	24,07	0,23	11,44	132,36	0,028	3155,44	77,80

 Tabela 7. Propriedades físicas e químicas de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

4.2.3.2 Análises de U, Th e La

Urânio, Tório e Lantânio foram extraídos por digestão ácida em chapa aquecedora (ESTÉVEZ ALVAREZ et al., 2001). As respectivas concentrações foram obtidas através de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado por indução (ICP-OES/ Optima DV7000, Perkin Elmer), associado a uma câmara ciclotônica para melhor acurácia das medições.

Materiais de referência padrão (SRM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002), curvas de calibração e recalibração, amostras-teste de reagentes e ácidos de alta pureza, foram empregados para garantir a qualidade das amostras. Os elementos foram recuperados em taxa de 90 a 108%. Foram preparadas seis curvas de calibração com uma solução padrão (Titrisol, Merck; 1.000 mg L⁻¹) e obtido coeficiente de calibração de 0,99.

Para avaliar a história geológica do material de origem (VEERASAMY et al., 2020), foram obtidas as relações Th/U, que servem de indicativo da ocorrência anterior de condições redutoras, mobilização, transporte e fixação de U (CARVALHO et al., 2011). A razão Th/U em solos e sedimentos deve variar entre 1 e 5 (ABDUSAMADZODA et al., 2020), e razões Th/U <1 podem apontar para problemas com U e possível necessidade de monitoramento ambiental (SHORT, 1988).

Foi realizada também a relação Th/La, que indica o quão máfico ou quão félsico é o material de origem, e o aumento nesta razão indica perda de elementos máficos (PLANK, 2005), servindo de indicativo do aumento da taxa intempérica.

4.2.4 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise descritiva e regressão lienar. Foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson para avaliar a correlação entre a concentração de U e Th, as razões Th/U e La/Th e as propriedades físicas e químicas dos solos, com níveis de significância p <0,05 e p <0,01. As análises estatísticas foram realizadas no software XLSTAT versão 2014.5.03.

4.3 Resultados

4.3.1 Concentração e distribuição de Th e U nos solos da 'climossequência'

A tabela 8 mostra a concentração de Th e U encontrada nos diferentes horizontes dos perfis de solo avaliados. A concentração média de Th, desconsiderando a climossequência, foi de 7,81 mg kg⁻¹, e a de U foi de 7,63 mg kg⁻¹. Nas zonas mais seca, intermediária e menos seca, respectivamente, os solos apresentaram concentração média de Th de 6,83; 7,15 e 10,42, e de U de 3,46; 9,02 e 10,86 mg kg⁻¹.

A concentração de Th na zona mais seca aumentou com a profundidade do solo (Tabela 8), até a camada C; na zona intermediária a maior concentração foi encontrada no horizonte A, diminuindo até chegar na menor concentração, no horizonte Bt. Na zona menos seca a maior concentração foi no horizonte de transição BA, com depleção no Bt e subjacentes.

A concentração de U, em geral, também aumentou com a profundidade (Tabela 8), sendo, nas zonas mais seca e intermediária, a maior concentração encontrada na camada C e a segunda maior no horizonte Bt. Na zona menos seca a maior concentração de U foi encontrada no horizonte Bt.

Horizontes	Prof.	Th	U	Th/U	La	La/Th		
	Cm			mg kg ⁻¹				
		P1 -	P1 – zona mais seca					
Α	0-9	5,84	1,35	4,33	11,57	1,98		
Bt	9-40	6,99	4,46	1,57	14,32	2,05		
С	40-53	7,68	4,63	1,66	18,53	2,41		
Cr1	53-66	6,83	3,39	2,02	22,50	3,29		
Cr2	66-80	-	-		4,73	-		
MÉDIA		6,83	3,46	1,98	14,33	2,10		
		P2 – z	ona interi	nediária				
Α	0-12	9,54	4,74	2,01	17,12	1,79		
BA	12-25	6,29	6,46	0,97	9,73	1,55		
Bt	25-48	5,88	9,20	0,64	7,02	1,19		
BC	48-70	6,78	8,20	0,83	13,02	1,92		
Cr	70-120	7,27	16,49	0,44	14,66	2,02		
MÉDIA		7,15	9,02	0,79	12,31	1,72		
		P3 –	zona men	os seca				
Α	0-10	11,57	5,19	2,23	69,91	2,65		
BA	12-23	15,32	11,61	1,32	110,36	2,41		
Bt	23-47	10,98	15,31	0,72	65,31	3,21		
Cr/C	47-73	6,35	11,34	0,56	49,11	5,02		
Cr	73-105	7,88	10,83	0,73	61,34	4,72		
MÉDIA		10,42	10,86	0,96	71,21	3,30		

Tabela 8. Concentração média de Urânio e Tório e razões Th/U e La/Th em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

4.3.2 Razão Th/U e La/Th nos solos da 'climossequência'

As razões Th/U e La/Th estão dispostas na tabela 8. A razão Th/U foi de, em média, 1,24. Na superfície (horizonte A) a proporção Th/U foi de 4,33, 2,01 e 2,23, respectivamente, para os solos da zona mais seca, intermediária e menos seca (Tabela 8). Nos solos das três zonas a razão Th/U foi maior no horizonte A, reduzindo nos horizontes subjacentes, sendo o maior valor encontrados na superfície do solo da zona mais seca (Th/U = 4,33) e o menor valor encontrado na camada C do solo da zona menos seca (Th/U = 0,56).

A razão La/Th foi em média 2,37. A média foi de 2,10 no solo da zona mais seca e 3,3 no solo da zona menos seca. Nas três zonas a razão La/Th foi maior em subsuperfície, sendo o maior valor (5,02) encontrado na camada Cr do perfil de solo da zona menos seca.

	Argila	Silte	Areia	Ds	pН	CE	PST	V	СТСр	CO	eCO	Fe	Ti	CIA	Th	U	Th/U	La/Th
Argila	1,00																	
Silte	-0,29	1,00																
Areia	-0,76**	-0,40	1,00															
Ds	0,34	-0,43	-0,03	1,00														
pН	-0,04	0,40	-0,25	-0,13	1,00													
CE	0,14	-0,23	0,03	0,86**	-0,03	1,00												
PST	0,21	-0,28	-0,01	0,90**	0,10	0,95**	1,00											
V	0,20	0,27	-0,38	0,54*	0,42	0,70**	0,65**	1,00										
СТСр	0,31	0,49	-0,62*	0,25	-0,14	0,26	0,22	0,50	1,00									
CO	-0,45	-0,24	0,59*	-0,16	-0,13	-0,27	-0,31	-0,41	-0,66**	1,00								
eCO	0,14	-0,23	0,03	0,86**	-0,03	1,00**	0,95**	0,70**	0,26	-0,27	1,00							
Fe	0,16	0,63*	-0,60*	-0,35	0,39	-0,33	-0,26	0,07	0,31	-0,30	-0,33	1,00						
Ti	0,05	0,46	-0,37	-0,25	-0,26	-0,19	-0,24	-0,14	0,45	-0,27	-0,19	0,72**	1,00					
CIA	0,37	-0,08	-0,31	0,20	0,23	0,21	0,28	0,20	-0,02	-0,30	0,21	0,47	0,22	1,00				
Th	-0,12	0,00	0,10	-0,33	0,33	-0,33	-0,21	-0,41	-0,52*	0,42	-0,33	0,38	0,16	0,27	1,00			
U	0,27	0,53*	-0,63*	-0,41	0,41	-0,41	-0,31	-0,03	0,23	-0,34	-0,41	0,89**	0,65**	0,29	0,42	1,00		
Th/U	-0,47	-0,40	0,73**	0,04	-0,19	0,20	0,06	-0,05	-0,56*	0,62**	0,20	-0,72**	-0,55*	-0,23	-0,04	-0,72**	1,00	
La/Th	-0,26	0,38	-0,03	-0,28	0,79**	-0,28	-0,15	0,15	-0,18	-0,05	-0,28	0,23	-0,31	-0,20	0,08	0,28	-0,22	1,00

Tabela 9. Correlação de Pearson entre U, Th, razão Th/U e La/Th e as propriedades físicas e químicas de Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

*Estatisticamente significativo a nível de 5% de significância. **Estatisticamente significativo a nível de 1% de significância.

4.4 Discussão

4.4.1 Concentração média de Th e U em Luvissolos do semiárido brasileiro

A concentração média de Th independente da climossequência (7,81 mg kg⁻¹) está de acordo com literatura para solos anfibolíticos, se aproximando do valor de 6,53 mg kg⁻¹ encontrado em solo anfibolítico do Agreste Meridional pernambucano (CAVALCANTE, 2018, RODRIGUES, 2018) e dentro da média encontrada em solos diversos do Japão, que apresentaram concentrações de Th variando de 2,72 a 11,13 mg kg⁻¹ (KASAR et al., 2019) e da Espanha, que tem média variando de 6,8 a 17,9 mg kg⁻¹ (TABOADA et al., 2006).

As médias obtidas para Th são condizentes com os valores encontrados para solos brasileiros originados de sedimentos argilo-arenosos (PEREZ et al., 1997) e a média da zona menos seca (10,42 mg kg⁻¹) é muito semelhante a média de 10,55 mg kg⁻¹ encontrada em Luvissolo na Bélgica (CINELLI et al., 2018). A concentração média de Th se aproxima da concentração de 9,3 mg kg⁻¹ encontrada na crosta continental superior (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984).

A concentração média de U de 7,63 mg kg⁻¹ está dentro da encontrada em solos diversos de Southern Urals (fronteira Euroásia), que varia de 1 a 19,9 mg kg⁻¹ (ASYLBAEV et al., 2017) e acima da encontrada no Missouri (EUA), que varia de 0,58 a 2,80 mg kg⁻¹ (AIDE et al., 2014), com os menores valores correspondendo a solos de textura mais grossa, o que pode justificar os maiores valores encontrados nos solos avaliados neste trabalho, uma vez que os Luvissolos são ricos em argila.

Em solos anfibolíticos do Agreste meridional pernambucano, U estava abaixo do nível de detecção, provavelmente devido a composição dominada 65% por tremolita-actinolita, onde é possível observar-se piroxênio sofrendo efeitos do decaimento radioativo de elementos radioativos presentes no mineral allanita anteriormente presente como intrusão (CAVALCANTE, 2018). A rocha anfibolítica tende a apresentar baixos valores de U (<2,7 mg kg⁻¹) (BINGEN et al., 1996), sendo a maior parte do U residente nos minerais acessórios (DOSTAL; CAPEDRI, 1978; HARMON; ROSHOLT, 1982), podendo esse ser um dos motivos dessa variação na concentração encontrada entre diferentes solos originados de anfibolitos.

4.4.2 Relação entre as propriedades do solo e a concentração e distribuição de Th e U nos solos de uma 'climossequência' no semiárido brasileiro

A tabela 9 apresenta os dados da correlação de Pearson entre a concentração de U e Th e as propriedades físicas e químicas do solo. Não foi encontrada correlação entre a concentração de U e a de Th, o que sugere que estes elementos possuem origem em processos pósmagmáticos ou metamórficos diferentes (CLAUDE et al., 2021). O aumento da concentração de Th e U em profundidade evidencia que esses elementos são originados do intemperismo dos minerais da rocha imediatamente subjacente (TEIXEIRA, 2017).

A concentração de U e Th geralmente aumenta em profundidade (PEREZ et al., 1997), em decorrência dos processos de intemperismo (TABOADA et al., 2006). Se os radionuclídeos fossem originados de contaminação por fontes externas, a concentração tenderia a ser maior na superfície, assim como ocorre com metais pesados (WANG et al., 2020).

Foi encontrada correlação positiva entre a concentração de U e o teor de silte (r = 0,53; p<0,05) e areia (r = 0,63; p<0,05), porém, não foi encontrada correlação entre as frações areia, silte ou argila e a concentração de Th (tabela 9). Segundo Burianeck et al., (2022), há pouco efeito da textura do solo na concentração de U e Th em solos.

Em solos pouco desenvolvidos U e Th geralmente estão presentes na forma de resistatos como zircão, monazita e apatita (minerais de maior resistência ao intemperismo), por exemplo; e pode-se, inclusive, atribuir os conteúdos de Th e U a presença de minerais acessórios como os citados (BURIANECK et al., 2022), que tendem a ter sua representatividade relativa aumentada com o avanço do intemperismo, à medida que os minerais mais facilmente intemperáveis vão sendo destruídos. Apesar desta observação, não foi observada correlação entre a concentração de Th e o CIA (tabela 9).

A concentração de U correlacionou-se positivamente com teores de Fe (r = 0,89; p<0,01 (Tabela 9, Figura 4). É de amplo conhecimento que há forte afinidade de U por óxidos de Fe pedogênicos (GUENIOT et al., 1983), sendo o U não somente retido na superfície ou próximo a superfície desses minerais, mas provavelmente incorporado de alguma forma a sua estrutura (SHORT, 1988). Conforme a relação Fe²⁺/Fe3⁺ aumenta, maior a proporção de U⁴⁺ precipitada na forma de UO²⁺ associada às superfícies dos óxidos de Fe (ROBERTS et al., 2020).j A sorção de U4+ em óxidos de Fe como hematita e goethita ou sua oclusão em encrustamentos de Fe pode contribuir para o retardo no transporte de U no ambiente (DUFF et al., 2002).

Titânio também se correlacionou positivamente com U (r = 0,65; p<0,01). Dióxido de Ti é conhecido como um bom adsorvente de radionuclídeos, inclusive sendo utilizado para determinação quantitativa de U em águas naturais (XIE et al., 2019) e estudado para uso em técnicas de remediação de ambientes contaminados por U (HUTCHINS et al., 2012). Rutilo e Anatásia (polimorfos de óxidos de titânio) são efetivos adsorventes de Ti, principalmente o Rutilo (WANG et al., 2022), com aumento do potencial de adsorção de Uranyl (UO₂²) na faixa de pH entre 3 e 7 (TATARCHUK et al., 2019). Uma vez que Fe e Ti no solo ocorrem combinados como sesquióxidos de Fe (AUBERT; PINTA, 1977), a concentração de Ti costuma seguir os teores de Fe do solo (FITZPATRICK et al., 1978).

Figura 4. Concentração de U em função da concentração de Fe em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência no semiárido brasileiro



Nos solos avaliados notou-se que está havendo enriquecimento de U no sentido da zona mais seca (~6 mg kg⁻¹) para a menos seca (~10 mg kg⁻¹), uma vez que a crosta terrestre possui conteúdo médio natural de U de 2,3 mg kg⁻¹ (GRIGOREV, 2003). Apesar disto, não foi constatada correlação da concentração de U com a CIA (tabela 9).

Geralmente, U se correlaciona positivamente com o pH, pois sua solubilidade é controlada tanto pelo pH quanto pelas condições redox (MICHARD; BEAUCAIREAND; MICHARD, 1987), mas neste trabalho essa correlação não foi confirmada. Em pH levemente ácido (5 a 7), U tende a correlacionar positivamente com a matéria orgânica (BONE et al., 2020), mas isso também não foi observado.

Na maioria dos solos Th é encontrado em alguma extensão associado a óxidos de Fe (SHORT, 1988), no entanto, não foi observada correlação entre o teor de Fe e a concentração de Th nos solos avaliados. Apesar disto, observou-se que a concentração de Th aumentou linearmente o aumento da proporção de óxidos de Fe cristalinos no sentido da zona menos seca, indicado pela diminuição na relação Feo/Fed (Tabela 8; Figura 5). A única propriedade do solo que de fato foi correlacionada (Pearson) com a concentração de Th foi a CTCp, que apresentou uma correlação negativa fraca (r = -0,52; p<0,05). Essa correlação significa que quanto maior a CTCp tende a ser menor a concentração de Th no solo.

Figura 5. Concentração de Th em função da razão Feo/Fed em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro



4.4.4 Efeito das propriedades do solo nas razões Th/U e La/Th nos solos de uma 'climossequência' no semiárido brasileiro

A relação Th/U reflete a história geológica do material de origem (VEERASAMY et al., 2020), servindo de indicativo da ocorrência anterior de condições redox, mobilização, transporte e fixação de U e Th (CARVALHO et al., 2011). Em solos e sedimentos, a razão Th/U geralmente varia de 1 a 5 (ABDUSAMADZODA et al., 2020). Razões Th/U \leq 2 indicam a provável ocorrência de condições anóxicas que teriam contribuído para a fixação de U (VEERASAMY et al., 2020).

Ambos os radionuclídeos são imóveis em ambiente redutor, e, uma vez expostos a condições oxidantes, Th permanece na forma Th^{4+} (imóvel) e U é convertido a U^{6+} , formando o íon uranila $(UO_2)^{2+}$ (REBELO; BITTENCOURT; MANTOVANI, 2002), uma forma bastante solúvel e móvel, o que favoreceria sua movimentação ou lixiviação durante os processos de intemperismo (ANJOS et al., 2010; ANDERSEN et al., 2015). A baixa razão Th/U também pode ser resultado de solos argilosos e/ou mal drenados, em um ambiente com déficit hídrico (como é o caso do semiárido), o que favorece o acúmulo de cátions potencialmente móveis (U), ao invés de sua lixiviação.

A razão Th/U é diretamente correlacionada com o teor de areia (r = 0,71; p < 0,01) e CO (r = 0,62; p<0,05). A fração areia dos Luvissolos avaliados é composta basicamente de

quartzo e feldspatos como o plagioclásio, que tem razão Th/U variando entre 1 e 5 (HARMON; ROSHOLT, 1982), condizente com os valores encontrados.

Observou-se que Th é relativamente móvel no perfil e um dos principais fatores de controle dessa mobilidade pode ser a matéria orgânica, uma vez que >80% do Th pode ser encontrado associado a fração orgânica (KLAPAN; KNOX, 2002), mas não foi encontrada correlação significativa.

Águas subterrâneas contendo excesso de U podem, teoricamente, resultar em solos com relação Th/U \leq 1 (SHORT, 1988), devido possivelmente a um processo de adição de U, através de subida por capilaridade, decorrente da elevada evapotranspiração (déficit hídrico) que ocorre no ambiente semiárido, podendo indicar necessidade de monitoramento das águas locais.

Foi constatada correlação negativa entre a razão Th/U e a CTCp (r = -0,65; p < 0,01), a concentração de Fe (r = -0,72; p < 0,01) e a de Ti (r = -0,65; p < 0,01). Essa correlação negativa com a CTCp significa que quanto maior a CTCp menor o valor da razão Th/U, o que denota um enriquecimento de U com aumento da CTCp. A correlação negativa entre Th/U e o Fe indica que a intensidade do intemperismo é fator de controle da perda de U (SUHR et al., 2018), uma vez que quanto maior o intemperismo, maior a formação de óxidos de Fe, e esses óxidos de Fe tendem a capturar U, controlando sua mobilidade no perfil (RIHS et al., 2021).

Por isso, pode-se observar que com o aumento da pluviosidade, observado no sentido da zona mais seca para a zona menos seca, têm-se um aumento na proporção de U com relação a Th, pois o U é mobilizado e fica retido nos óxidos de Fe, o que é reiterado pela diminuição da razão Th/U com aumento da profundidade e correlação positiva entre U e Fe (r = 0,89; p<0,01), respectivamente.

É importante ressaltar que já existiam evidências anteriores de que mesmo no intemperismo em clima seco, o U é mobilizado no perfil de solo, enfatizando a necessidade de cuidados na interpretação de levantamentos de U que realizem amostragem somente na superfície do solo (DICKINSON, 1977).

O elemento Ti se correlaciona negativamente com a razão Th/U porque Ti tem forte potencial de adsorção de compostos de U (WANG et al., 2022), estando relacionado ao seu enriquecimento em detrimento de Th.

A razão La/Th representa uma relação entre os lantanídeos leves e Th, e o valor médio encontrado neste trabalho (2,37) está muito próximo ao valor de 2,8 encontrado na crosta continental superior (UCC; TAYLOR; MCLENNAN, 1985) e dentro da faixa de 1,4 a 3,43 obtida para solos da Amazônia (SAHOO et al., 2017). Essa medida serve de ferramenta potencial na caracterização da origem de sedimentos (CULLERS, 1995), sendo que,

considerando uma régua que varia de 0 a 10, os valores mais próximos de zero indicam origem máfica e mais próximos a 10 indicam origem félsica (MCLENNAN et al., 1980; SAHOO et al., 2017).

Os maiores valores de razão La/Th encontrados no perfil de solo da zona menos seca em comparação ao da zona mais seca indicam a de perda de componentes máficos (PLANK, 2005) na zona menos seca, podendo indicar aumento na taxa intempérica. A proporção La/Th foi diretamente correlacionada ao pH (r = 0,86; p<0,01); assim, quanto maior o pH, maior a concentração de La e menor a de Th.

4.5 Conclusão

Houve um aumento da concentração de Th e U no sentido da zona menos seca, junto ao aumento na proporção de minerais pesados, maior cristalinidade de óxidos de Fe e predominância de caulinita em pH acima de 7, que parecem controlar a distribuição dos radionuclídeos no perfil de solo. O aumento na concentração de Th e U e na razão La/Th, associado à diminuição na razão Th/U no sentido da zona menos seca se mostraram bons indicadores do aumento da intensidade intempérica no semiárido.

Referências

ABDUSAMADZODA, D.; ABDUSHUKUROV, D.; DULIU, O. G.; ZINICOVSCAIA, I. Assessment of the Toxic Metals Pollution of Soil and Sediment in Zarafshon Valley, Northwest Tajikistan (Part II). **Toxics**, v. 8, n. 4, p. 113, 23 nov. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil 2017**: relatório pleno. Brasília: ANA, 2017.

AHMED, H.; YOUNG, S. D.; SHAW, G. Factors affecting uranium and thorium fractionation and profile distribution in contrasting arable and woodland soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 145, p. 98–105, out. 2014.

AIDE, M.; BEIGHLEY, D.; DUNN, D. Cap. 2: soil profile Thorium and Uranium concentration distribution in Southeastern Missouri soils. In: **Thorium**. Nova Science Publishers inc., 2014.

ALVARES, C.A., STAPE, J.L., SENTELHAS, P.C., GONÇALVES, J.L.M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 2013. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507</u>

AMUNDSON, R. Factors of soil formation in the 21st century. **Geoderma**, v. 391, p. 114960, jun. 2021.

ANDERSEN MB, ELLIOTT T, FREYMUTH H, SIMS KWW, NIU Y, KELLEY KA. The terrestrial uranium isotope cycle. **Nature**, v. 517, pp. 356–358, 2015. <u>https://doi.org/10.1038/nature14062</u>

ANJOS RM, MACARIO KD, LIMA TA, VEIGA R, CARVALHO C., FERNANDES PJF, VEZZONE M, BASTOS J. Correlations between radiometric analysis of quaternary deposits and the chronology of prehistoric settlements from the southeastern Brazilian coast. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 101, pp. 75–81, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.08.013

ARAUJO FILHO, J.C. Relação Solo e Paisagem no bioma caatinga. In: **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA FÍSICA APLICADA**, 14, 2011, Dourados. Dinâmicas socioambientais das inter-relações às interdependências. Dourados: UFGD, 2011. Disponível em: http://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/handle/doc/896995> Acesso em: 24 de agosto de 2018.

AROME, A., GYUK, P. M., OGWO, A. M., AND SULEIMAN, I. Determination of the uranium content in some soil samples from ajaokuta, kogi state: Nigeria. **International Journal of Research - Granthaalayah**, v. 7, pp. 252–258, 2019. https://doi:10.29121/granthaalayah.v7.i9.2019.608

ASOKAN, A. D., ELANGOVAN, R., VISHWAKARMA, N., HARI, H. R., AND MOHAN, M. R. Petrogenesis of the kanker granites from the bastar craton: Implications for crustal growth and evolution during the archean–proterozoic transition. **Frontier of Earth** Science, 2020. 8. <u>https://doi:10.3389/feart.2020.00212</u>

ASYLBAEV, I. G.; KHABIROV, I. K.; GABBASOVA, RAFIKOV, B. V. LUKMANOV, N. A.Geochemistry of Thorium and Uranium in Soils of the Southern Urals. **Eurasian Soil Science**, v. 50, n. 12, p. 1406–1413, 1 dez. 2017.

AUBERT, H., PINTA, M. Eds. Titanium, **Developments in Soil Science**, Elsevier 7. pp. 73–77, 1977.

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

BOCARDI, J. M. B. Valores de referência de qualidade de metais, macroelementos e radionuclídeos em solos do oeste do Paraná. Universidade Estadual do Centro-Oeste: Guarapuava, 2019. (tese de doutorado)

BONE, S. E., CLIFF, J., WEAVER, K., TAKACS, C. J., ROYCROFT, S., FENDORF, S., et al. Complexation by organic matter controls uranium mobility in anoxic sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 54, pp. 1493–1502, 2020. <u>https://doi:10.1021/acs.est.9b0474</u> BUNZL, K.; KRETNER, R.; SCHRAMEL, P.; SZELES, M. & WINKLER, R. Speciation of 238U, 226Ra, 210Pb, 228Ra, and stable Pb in the soil near exhaust ventiling shaft of an uranium mine. **Geoderma**, v. 67, pp 45-53, 1995.

BURIANEK, D. et al. Importance of accessory minerals for the vertical distribution of uranium and thorium in soil profiles: A case study of durbachite from the Třebíč Pluton (Czech Republic). **Catena**, v. 213, p. 106166–106166, 1 jun. 2022.

CARDOSO, G. V. et al. Geoquímica de radionuclídeos naturais em solos de área circunvizinhas a uma unidade de mineração e atividade de urânio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1909-1917, 2009.

CARVALHO, C.; ANJOS, R.M.; VEIGA, R.; MACARIO, K. Application of radiometric analysis in the study of provenance and transport processes of Brazilian coastal sediments. J. **Environmental Radioactivy**, v. 102, pp. 185–192, 2011. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.11.011

CAVALCANTE, G. J. R. L. **Metais pesados, urânio e tório em rochas, solos e plantas do Agreste Meridional de Pernambuco**. Universidade Federal Rural de Pernambuco: Recife, 2018. (Dissertação de mestrado)

CINELLI, G.; TONDEUR, F.; DEHANDSCHUTTER, B. Mapping potassium and thorium concentrations in Belgian soils. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 184, p. 127–139, 2018.

CLAUDE, D. M. J.; DIONDOH, M.; ABBAS, S. A.; PAUL, V. J.; ROLAND, G. Uranium and Thorium concentration in Neoproterozoic formations and sediments from the Pala Region of Mayo-Kebbi, Southwestern Chad. Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, v. 8, n. 11, 2021.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420**, de 28 de 2009. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 18 de outubro de 2014.

CPRM, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. **Sistema de Informações Geográficas do estado de Pernambuco**, escala 1:500, disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/GestaoTerritorial/MapasdeGeodiversidade-Estaduais-1339.html, 2010.

CULLERS, R. L. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 123, n. 1-4, p. 107–131, jun. 1995

DAVIS, P.A.; AVADHANULA, M.R.; CANCIO, D.; CARBONCRAS, P.; COUGHTREY, JOHANSSON, G.; LITTLE, R.H.; SMITH, G.M. & WATKINS, B.M. BIOMOVS II: An international test of the performance of environmental transfer models. **Journal of Environmental Radioactivity**, 42:117-130, 1999.

DHANNOUN, H. H.; OTHMAN, S. M.; AL-DABBAGH, S. M. The relationship between chemical index of alteration and some major and trace elements content in rocks of Injana formation of Northern Iraq. **Iraqi National Journal of Earth Sciences**, 2010.

DICKINSON, K. A. Uranium and Thorium in soils and weathered bedrock in South Texas. EUA: Open-File Report, n. 77-764, **Geological Survey**, 1977. 20p.

DOSTAL, J.; CAPEDRI, S. Uranium in metamorphic rocks. **Contributions to Mineralogy** and **Petrology**, v. 66, n. 4, p. 409–414, 1978.

DUFF, M. C.; COUGHLIN, J. U.; HUNTER, D. B. Uranium coprecipitation with iron oxide minerals. Geochimica and Cosmochimica Acta, v. 66, pp. 3533-3547, 2002.

ESTÉVEZ ALVAREZ, J.R., MONTERO, A.A., JIMÉNEZ, N.H. et al. Nuclear and related analytical methods applied to the determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 247, 479–486 (2001). <u>https://doi.org/10.1023/A:1010640009301</u>

FERREIRA, R. V.; DANTAS, M.; SHINZATO, E. Origem das paisagens do estado de Pernambuco. In: **Geodiversidade do Estado de Pernambuco**. Recife: CPRM, 2014.

FITZPATRICK, R. W.; ROUX, J. LE; SCHWERTMANN, U. Amorfphous and crystalline titanium and iron-titanium oxides in synthetic preparations, at near ambioent conditions, and in soil clays. **Clays and Clay minerais**, v. 26, n. 3, pp. 189-201, 1978.

GREENWOOD, N. N. e EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, 1984; 2a. ed., B. Heinemann, 1997.

GRIGOREV, N. A. Average concentrations of chemicalelements in rocks of the upper continental crust. **Geochemistry International**, v. 41, n. 7, pp. 711-718, 2003.

GUENIOT, B., Distribution et modes de fixation de l'uranium dans les grands types de **pedogeneses climatiques et stationnelles sur roches cristallines**, Ph.D. thesis, Univ. de Nantes, Nantes, France, 1983.

HARMON R.S., ROSHOLT J.N. Igneous rocks. In: Ivanovich M., Harmon R.S. (ed.) **Uranium series disequilibrium**: Applications to environmental problems. Oxford, Clarendon Press, v. 571 p., 1982.

HUTCHINS, C. M.; PANTHER, J. G.; TEASDALE, P. R.; WANG, F.; STEWART, R. R.; BENNETT, W. W.; ZHAO, H. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters, **Talanta**, v. 97, pp 550–556, 2012. <u>https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2012.05.012</u>.

IRNS (Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety). **Natural uranium and the environment**. Fontenay-aux-Roses: Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety, 2012.

IUSS Working Group WRB. **World Reference Base for Soil Resources**. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna-Austria, 2022.

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

KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soils and Plants. [S.L.] CRC Press, 2010.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. Journal of Alloys and Compounds, v. 408–412, p. 1339–1343, 2005.

KAPLAN, D. I.; KNOX, A. S. Role of Naturally Occurring Organic Matter on Thorium Transport in a Wetland. **MRS Proceedings**, v. 757, 2002.

KASAR, S.; SAHOO, S. K.; ARAE, H.; TOKONAMI, S.; AONO, T. Uranium, thorium and rare earth elements distribution in fukushima soil samples. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 184, n. 3-4, p. 363–367, 26 abr. 2019.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Das geographische System der Klimate. **Handbuch der Klimatologie**. – Gebruder Borntrager, v.1, 1–44, part C.Berlim, 1936.

MCLENNAN, S. M.; NANCE, W. B.; TAYLOR, S. R. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, n. 11, p. 1833–1839, nov. 1980.

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

MIHAYLOVA, V., TODOROV, B., AND DJINGOVA, R. Determination of uranium and thorium in soils and plants by ICP–MS. Case study of Buhovo region. **Comptes Rendus de l** 'Academie Bulgare des Sciences. 66 (4), 513–518, 2013. <u>https://doi:10.7546/CR-2013-66-4-13101331-6</u>

MOURA, A.; AMORIM, R. F.; MAIA, R. P.; SOUZA, L. C. Mapeamento geomorfológico a partir de perfis topográficos em transecto na BR -304, eixo oeste-leste do Rio Grande do Norte. **Sociedade e Território**, v. 34, n. 2, p. 154-174, 2022.

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

NIST. **Standard Reference Materials**—SRM 2709, 2710 and 2711. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD: USA, 2002

OLIVEIRA, A. V. L. C.; CESTARO, L. A. Caracterização dos sistemas ambientais do Rio Grande do Norte: um enfoque na Depressão Sertaneja. **Revista do Regne**, v. 2, número especial, Edufrn: Natal RN, 2016. PATEL. K. S.; SHARMA, S.; MAITY, J. P.; MARTINS-RAMOS, P.; FIKET, Z. BHATTACHARYA, P.; ZHU, Y. Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment: A review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 4 jan. 2023.

PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**, n. 4, p 1-14, 1997.

PLANK, T. Constraints from Thorium/Lanthanum on Sediment Recycling at Subduction Zones and the Evolution of the Continents. **Journal of Petrology**, v. 46, n. 5, p. 921–944, 1 maio 2005.

PRAZERES, C. M. **Caracterização geoquímica, radiométrica e mineralógica de algumas mineralizações de Urânio da região de Nisa**. Departamento de Geologia – Universidade de Lisboa, 2011. (Dissertação de Mestrado em Geologia Econômica)

REBELO, A. M. A.; BITTENCOURT, A. V. L.; MANTOVANI, L. E. ANOMALIAS GEOQUÍMICAS DE U E DE TH, SOLOS RESIDUAIS E GEOFORMAS EM PAISAGENS TROPICAIS ÚMIDAS SOBRE GRANITO. **Boletim Paranaense de Geociências**, v. 51, 31 dez. 2002.

RIHS, S.; LASCAR, E.; POURCELOT, L.; CALMON, P.; REDON, P. O.; GALY, C.; TURPAULT, M. P.; PELT, E.; CHABAUX, F. **U- and Th- series disequilibria in separated soil mineral fractions**: Insight into the mechanism and timescale of U, Th and Ra redistribution. Chamical Geology, v. 583, p. 120455–120455, 27 jul. 2021.

ROBERTS, H. E.; MORRIS, K.; LAW, G. T.; MOSSELMANS, J. F. W.; BOTS, P.; KVASHNINA, K.; SHAW, S. Uranium(V) Incorporation Mechanisms and Stability in Fe(II)/Fe(III) (oxyhydr)Oxides. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 4, n. 10, p. 421–426, 13 set. 2017.

RODRIGUES, Paula Caroline Ferreira. **Anomalias de elementos terras raras, urânio e tório em rochas e solos de diferentes litologias no agreste de Pernambuco**. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Departamento de Agronomia, UFRPE, Recife, 2019.

SAHOO, P. K.; GUIMARÃES, J. T. F.; SOUZA-FILHO, P. W. M.; SILVA, M. S.; NASCIMENTO JÚNIOR, W.; POWELL, M. A.; REIS, L. S.; PESSENDA, L. C. R.; RODRIGRUES, T. M.; SILVA, D. F.; COSTA, V. E. Geochemical characterization of the largest upland lake of the Brazilian Amazonia: Impact of provenance and processes. Journal of South America Earth Sciences, v. 80, p. 541–558, 1 dez. 2017.

SANTOS, F. G.; PINÉO, T. R. G.; MEDEIROS, V. C.; SANTANA, J. S.; MORAIS, D. M. F.; VALE, J. A. R.; WANDERLEY, A. A **Mapa geológico da província Borborema**: projeto geologia e potencial mineral da província Borborema. Recife: CPRM, 2021.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F.; ALMEIDA, J. A.; ARAÚJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B. Sistema brasileiro de classificação de solos. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 5a Edição, p. 96, 2018.

SARAIVA, S. M.; FRAGA, V. S.; ARAÚJO FILHO, J. C.; SANTOS, R. F.; FELIX, E. S.; CARNEIRO, K. A. A. Mineralogia de luvissolos formados sob gradiente pluviométrico no semiárido Paraibano / Mineralogy of luvisols formed under rainfall gradient in the semi-arid region of Paraíba. **Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 4416-4433, 2020. BJAER - Brazilian Journal of Animal and Environmental Research. http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv3n4-142

SCHULTZ, M.K.; INN, K.G.W.; LIN, Z.C.; BURNETT, W.C.; SMITH, G.; BIEGALSKI, S.R.; FILLIBEN, J. Identification of radionuclide partitioning in soils and sediments: Determination of optimum conditions for the exchangeable fraction of the NIST standard sequential extraction protocol. **Applied Radiation Isotopes**, 49:1289-1293, 1998.

SHARMA, A.; RAJAMANI, V. Major Element, REE, and Other Trace Element Behavior in Amphibolite Weathering under Semiarid Conditions in Southern India. **The Journal of Geology**, v. 108, n. 4, p. 487–496, jul. 2000.

SHORT, S. A. Chemical transport of uranium and thorium in the Alligator Rivers Uranium Province, Northern territory, Australia. **University of Wollongong Research Online**, 1988. 313p. (tese)

SILVA, A. H. N. **Mineralogia de Luvissolos formados de anfibolito, na região semiárida do Brasil**. UFRPE: Recife, 2022. (Dissertação de mestrado)

SILVA, V. R. F. **Gênese de Luvissolos ao longo de uma climossequência sobre anfibolito no semiárido de Pernambuco**. UFRPE: Recife, 2018. (Dissertação de mestrado)

SUDENE. **Dados pluviométricos mensais do Nordeste - Pernambuco**. Recife, 1990 (Série pluviométrica 6).

SUHR, N.; WIDDOWSON, M; MCDERMOTT, F.; KAMBER, B. S. Th/U and U series systematics of saprolite: importance for the oceanic 234U excess. **Geochemical Perspectives Letters**, v. 6. p. 17–22, 1 fev. 2018.

TABOADA, T.; CORTIZAS, A. M.; GARCIA, C.; GARCIA-RODEJA, E. Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. **Science of The Total Environment**, v. 356, n. 1-3, p. 192–206, 1 mar. 2006.

TATARCHUCK, T.; SHYICHUK, A.; MIRONYUK, I.; NAUSHAD, M. A review on removal of uranium(VI) ions using titanium dioxide based sorbents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, p. 111563, nov. 2019.

TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. **Blackwell Scientific**, Oxford, UK, 1985.

TEIXEIRA, L. F. L.. **Determinação dos radionuclídeos naturais Urânio e Tório nos sedimentos superficiais do sistema Cananéia-Iguape**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, 2017 (Dissertação de mestrado)

TORSTENFELT, B. Migration of the actinides thorium, protactinium, uranium, neptunium, plutonium and americium in clay. **Radiochimica Acta**. 39, 105–112, 1986. https://doi:10.1524/ract.1986.39.2.105

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and effects of ionizing radiation report to the General Assembly, **UNSCEAR 2000 Report**, vol. I, Annex B, 2000.

UNSCEAR - United States Scientific Committe on the effecte of atomic radiation. **UNSCER 2010 report**. New York: United Nations, 2011.

VEESARAMY, N.; SAHOO, S. K.; INOUE, K.; ARAE, H.; FUKUSHI, M. Geochemical behavior of uranium and thorium in sand and sandy soil samples from a natural high background radiation area of the Odisha coast, India. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 25, p. 31339–31349, 1 jun. 2020.

VITORIO, Jeandro Augusto. **Geoquímica e geocronologia dos orto-anfibolitos da borda leste do Arco Magmático Santa Quitéria, Província Borborema** (NE Brasil) / Jeandro Augusto Vitorio. – Campinas, SP: [s.n.], 2017.

WANG, Q.; LI, T.; ZHU, C.; HUANG, X.; YANG, G. Molecular insights for uranium (VI) adsorption at nano-TiO2 surfaces and reduction by alcohols and biomass sugars. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100264, 15 maio 2022.

XIE, Y.; CHEN, C.; REN, X.; WANG, H.; WANG, X. WANG. Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation, **Progress in Material Science** 103, 2019. p 180–234 (https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2019.01.005)

ZHU, Z.; PRANOLO, Y.; CHENG, C. Y. Separation of uranium and thorium from rare earths for rare earth production – A review. **Minerals Engineering**, v. 77, p. 185–196, jun. 2015.

5 ELEMENTOS TERRAS RARAS E RADIONUCLÍDEOS COMO TRACADORES DE ARGILUVIACÃO EM LUVISSOLOS **SOBRE** ANFIBOLITOS

CLIMOSSEQUÊNCIA DO SEMIÁRIDO BRASILEIRO

Resumo

EM

Elementos terras raras (ETR), urânio (U) e tório (Th) ocorrem naturalmente nos solos, estando presentes principalmente nos minerais mais resistentes ao intemperismo (resistatos). Com o efeito do clima, esses elementos podem ser mobilizados, fracionados e redistribuídos no perfil de solo. Os ETR são divididos em leves (ETRL), médios (ETRM) e pesados (ETRP), devido ao seu comportamento diferenciado pela variação no raio iônico, que diminui no sentido de ETRL para ETRP. O Th tem comportamento semelhante aos ETRL, enquanto U se assemelha aos ETRP. A forma como esses elementos se distribuem no perfil de intemperismo pode permitir a identificação do processo de argiluviação, que é considerado de difícil determinação. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o uso dos ETR e radionuclídeos como traçadores do processo de argiluviação, considerando uma climossequência (gradiente pluviométrico: P1 - mais seco, P2 intermediário e P3 - menos seco) no semiárido brasileiro. Para isso, foram obtidas, nas profundidades referentes aos horizontes de três Luvissolos anfibolíticos do transecto, as concentrações de ETRL, ETRM, ETRP, Th, U, e a anomalia Eu. A distribuição desses elementos em profundidade foi utilizada para avaliar a possibilidade de traçar o processo de argiluviação. Nos solos das zonas mais seca e intermediária, as concentrações de ETRL, ETRM, ETRP, U, e Th, assim como a anomalia de Eu tenderam a ser maiores em profundidade (camadas ou horizonte C). No perfil da zona menos seca, somente ETRP e U tiveram as maiores concentrações em profundidade, enquanto ETRL, ETRM e Th apresentaram a maior concentração no horizonte de perda de argila (BA) e se apresentaram depletados no horizonte de ganho de argila (Bt). A distribuição vertical dos elementos parece estar associada à textura e mineralogia dos horizontes, sendo os ETRP e U mobilizados no perfil, junto à fração mais fina, enquanto ETRL, ETRM e Th, que são maiores e menos solúveis, parecem permanecer na estrutura de minerais pesados (mais resistentes ao intemperismo), compondo a fração mineral mais grosseira referente ao horizonte de perda de argila. O comportamento dos elementos terras raras e dos radionuclídeos U e Th foi eficaz em traçar o processo de argiluviação em Luvissolos anfibolíticos em clima semiárido, indicando a provável dominância deste processo na formação do horizonte Bt do perfil de solo da zona menos seca (maior índice pluviométrico).

Palavras-chave: Lessivagem. Eluviação. Traçadores de processos pedogenéticos.

RARE EARTH ELEMENTS AND RADIONUCLIDS AS ARGILUVIATION TRACERS IN LUVISOLS FORMED ON AMPHIBOLITES IN CLIMOSEQUENCE OF BRAZILIAN SEMIARID

Abstract

Rare earth elements (REE), uranium (U) and thorium (Th) are elements with special properties, that occur naturally in soils, being present mainly in minerals more resistant to weathering (resistates). With the effect of climate, these elements can be mobilized, fractionated and redistributed in the soil profile. The REEs are divided into light (LREE), medium (MREE) and heavy (HREE), due to their different behavior because of the variation in ionic radius, which decreases from LREE to HREE. Thorium has similar behavior to LREE, while U resembles HREE. The way in which these elements are distributed in the weathering profile may allow the identification of the argiluviation process, which is considered difficult to determine by conventional methodologies. Thus, the objective of this work is to evaluate the use of REE and radionuclides as tracers of the argiluviation process, considering a climosequence (rainfall gradient: P1 - drier, P2 - intermediate, and P3 - less dry) in the Brazilian semi-arid region. For this, the concentrations of LREE, MREE, HREE, Th, U, and the Eu anomaly were obtained at the depths referring to the horizons of three amphibolitic Luvisols of the transect. The distribution of these elements in depth was used to evaluate the possibility of tracing the argilluviation process. In soils from the drier and intermediate zones, the concentrations of LREE, MREE, HREE, U, and Th, as well as the Eu anomaly tended to be higher in depth (C horizon). In the less dry zone profile, only HREE and U had the highest concentrations in depth, while LREE, MREE and Th had the highest concentration in the clay loss horizon (BA) and were depleted in the clay gain horizon (Bt). The vertical distribution of these elements seems to be associated with the texture and mineralogy of the horizons, with HREE and U mobilized in the profile, along with the finer fraction, while LREE, MREE and Th, which are larger and less soluble, remain in the structure of heavy minerals (more resistant to weathering), composing the coarsest mineral fraction, referring to the clay loss horizon. The behavior of rare earth elements and radionuclides U and Th was effective in tracing the argilluviation process in amphibolitic Luvisols in semi-arid climate, indicating the probable dominance of this process in the formation of Bt horizon on soil profile of the less dry zone (higher rainfall).

Key-words: Lessivage. Eluviation. Pedogenesis tracers.

5.1 Introdução

Elementos terras raras (ETR) são elementos químicos com propriedades diferenciadas, que favorecem o seu uso em diversas aplicações importantes na atualidade, desde a produção de tecnologias como smartphones e notebooks, até equipamentos de raios-x e de energias renováveis (DUSHYANTHA et al., 2020; BALARAM, 2019). Apesar de serem considerados contaminantes emergentes, ocorrem naturalmente nos solos devido a sua onipresença nos diferentes materiais de origem, sendo especialmente concentrados nos chamados minerais pesados, como xenotima, bastnaesita e monazita, que possuem os radionuclídeos Urânio (U) e Th (Tório) em sua composição (IAEA, 2011).

Assim, a "raridade" dos ETR está mais relacionada ao difícil processo de separação entre os ETR e os radionuclídeos (KANAZAWA; AMITANI, 2016; GARCIA et al., 2020), e entre os próprios ETR (HAMPEL; KOLODNEY, 1961) – uma vez que possuem propriedades muito semelhantes, intrincando o processo – do que, de fato, à abundância desses elementos. Alguns ETR, inclusive, são mais abundantes do que micronutrientes como o molibdênio, por exemplo (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Durante a pedogênese, os ETR são fracionados, mobilizados e redistribuídos no perfil de solo. Os ETR podem ser fracionados em leves (ETRL), médios (ETRM) e pesados (ETRP). O fracionamento dos ETR durante o intemperismo ocorre devido a diferenças na solubilidade e eletronegatividade, ocasionadas pelo preenchimento progressivo do orbital 4f, decréscimo no raio iônico e variação no número de coordenação (de 6 para 11) nesses elementos, no sentido de La para Lu (HENDERSON, 1984; KANAZAWA AND KAMITANI, 2006).

Os ETRP são menores (contração lantanídea) e mais reativos, sendo preferencialmente associados às partículas mais finas da fração argila, como à esmectita, illita; óxidos de Fe (ZHANG et al., 2013; ALSHMERI et al., 2019), enquanto os outros ETR (ETRL e ETRM) parecem permanecer na fração mais grosseira (minerais pesados). O elemento Th se comporta de maneira semelhante aos ETRL e ETRM, podendo-se adotar uma lógica análoga para ele. O elemento Th, assim como os ETRL e ETRM, tem grande raio iônico (Th⁴⁺= 1.05Å) e menor eletronegatividade, em comparação com U (U⁴⁺=1.00Å) e ETRP, que possuem menor raio iônico e são mais eletronegativos (SHANNON, 1976), o que pode justificar sua maior mobilidade.

A variação nas propriedades químicas dos elementos resulta em diferentes comportamentos geoquímicos, que fazem com que sejam mais ou menos móveis no perfil, dependendo das propriedades do solo. Os ETRP (e U), por exemplo, são mais solúveis do que os ETRL (e Th), sendo mais facilmente mobilizados no perfil de solo (ANNENBURG et al.,

2020). Por isso, os ETR, principalmente os que se apresentam em diferentes valências, tais quais Ce e Eu; e os fracionamentos de ETR em geral podem ser muito úteis para traçar processos pedogenéticos (LAVEUF; CORNU, 2006; AIDE; AIDE, 2012), como argiluviação e oxiredução (LAVEUF; CORNU, 2009).

O fracionamento diferenciado entre os ETRM e ETRP possibilita traçar o processo de argiluviação, que é considerado de difícil determinação. No processo de argiluviação, ocorre a eluviação das argilas mais finas do horizonte superior para o horizonte subsuperficial, formando o horizonte subsuperficial rico em argila, conhecido como B textural (CORNU et al., 2014). A maior concentração de ETRM (assim como de Th) no horizonte de perda, com depleção no horizonte de ganho de argila (Bt), pode ser utilizada como um indicativo da ocorrência de argiluviação no perfil de solo.

A maioria das pesquisas defende que o principal processo responsável pela formação do horizonte Bt em Luvissolos do semiárido brasileiro é a formação de argila in situ (OLIVEIRA et al., 2008; CORREA et al., 2020). No entanto, foram observadas diferentes propriedades em Luvissolos localizados em zonas mais secas em comparação à uma zona menos seca (SILVA, 2018), o que possibilitou levantar-se a hipótese de que o processo pedogenético predominante poderia estar sendo alterado pela atuação suavemente mais intensa do fator clima.

Existe grande escassez de pesquisas que utilizem elementos químicos como traçadores de processos pedogenéticos, e, inclusive, não existem registros do uso de Th ou U com este intuito. O conhecimento da distribuição e do comportamento geral de ETR, U e Th nos solos pode fornecer informações valiosas sobre a formação e evolução dos Luvissolos anfibolíticos, considerando a influência do fator clima. Assim, o objetivo deste trabalho foi testar a utilização de ETR, U e Th como traçadores do processo de argiluviação em Luvissolos sobre anfibolitos em uma climossequência no semiárido brasileiro, e avançar na compreensão do funcionamento desta metodologia.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Área de estudo

Os solos do estudo estão localizados no semiárido do nordeste brasileiro, em três municípios do estado de Pernambuco. O perfil 1 está localizado em Belém de São Francisco, o perfil 2 em Serra Talhada e o perfil 3 em Afogados da Ingazeira. Os municípios fazem parte de uma paisagem típica do semiárido brasileiro, sob o domínio da Depressão Sertaneja (FERREIRA et al., 2014). Esse domínio geológico é caracterizado por pediplanação e relevo

suave ondulado (MOURA et al., 2022), com embasamento representado por rochas ígneas e metamóficas (OLIVEIRA; CESTARO, 2016), incluindo anfibolitos, mármores, ortognaises, quartzitos e migmatitos (FERREIRA et al., 2014), além de inselbergs de granitos (MOURA et al., 2022). Para selecionar os solos para o estudo, foram utilizados dados de geodiversidade do Serviço Geológico Brasileiro (CPRM, 2010) para buscar zonas de ocorrência de embasamento anfibolítico.

O clima correspondente a todas as três zonas de estudo é o Bsh: clima tropical semiárido ou semiárido quente (KOPPEN; GEIGER, 1936; ALVARES et al., 2013). Apesar de os três perfis de solo estarem localizados em um mesmo clima, os municípios do estudo apresentam diferentes precipitações, temperatura e altitude. Assim, considerou-se para o estudo um gradiente pluviométrico (climossequência), onde P1, P2 e P3 representam as zonas mais seca, intermediária e menos seca, respectivamente (Figura 6). A zona mais seca (P1) apresenta precipitação média anual de 334,2 mm; a zona intermediária 579,3 mm e a zona menos seca 721,5 mm.



Figura 6. Descrição ilustrativa da climossequência

Os perfis de solos podem ser localizados utilizando as coordenadas para P1: 08° 44' 48,6" S / 38° 46' 27,0" W, P2: 07° 54' 56,7" S / 38° 14' 10,5" W e 07° 44' 01,1" S / 37° 38' 12,9" W. A temperatura média anual em C° de P1, P2 e P3 é de, respectivamente, 25, 23,8 e 22,8. A evapotranspiração é de 1447,8 mm para P1, 1334,6 mm para P2 e 1220,3 para P3, com déficit hídrico de 1113 mm em P1, 756 mm em P2 e 499 mm em P3. A altitude do perfil de solo é de 390 m acima do mar para P1, 444 m para P2 e 570 para P3.

A Caatinga Hiperxerófila domina as áreas de estudo (ARAÚJO FILHO et al., 2011), com representação também de uma Floresta Caducifólia (CPRM, 2005). Aparecem nas áreas a Catingueira (*Caesalpinia pyramidalis* Tul), a Jurema-preta (*Mimosa hostilis*), o Pereiro (*Aspidosperma pyrifolium* Mart.), o Marmeleiro (*Croton sondeanus*), o Xique-xique (*Pilosocereus gounellei*), o Mandacaru (*Cereus Jamacaru* DC) e a Faveleira (*Cnidoscolus quercifolius*) (SILVA, 2018).

5.2.2 Amostragem de rocha e solo

O mapa geológica de Pernambuco (CPRM, 2010) foi utilizado para selecionar os locais de coleta das amostras de solos do estudo. Para garantir que as amostras de anfibolitos e dos perfis de solo fossem representativas, foi realizada uma visita prévia de campo.

As amostras de rocha foram coletadas logo abaixo do regolito. Os critérios para seleção dos perfis de solo foram a localização no semiárido brasileiro, em vegetação nativa ou secundária, sem alteração antrópica e em embasamento rochoso de anfibolito.

Para análises laboratoriais, foram coletadas amostras de solo deformadas e indeformadas. Foram coletadas amostras de cada horizonte diagnóstico, e realizada a descrição e classificação dos perfis, de acordo com a WRB (IUSS WORKING GROUP WRB, 2022). O perfil da zona mais seca (P1) foi classificado como Chromic Vertic Luvisol (hipereutric, protosalic); o da zona intermediária (P2) foi classificado como Chromic Vertic Luvisol (hipereutric) e o da zona menos seca como Chromic Luvisol (hypereutric).

5.2.3 Métodos analíticos

5.2.3.1 Petrografia e mineralogia do solo

O material de origem anfibolito foi submetido à análise petrográfica em lâminas, segundo o método de Murphy (1986) e com uso do microscópio petrográfico (Olympus BX 51, câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3, modelo infinity 1; programa image-Pro Express). As determinações mineralógicas dos solos foram realizadas em trabalhos anteriores (SILVA, 2018; SILVA, 2022).

5.2.3.2 Análises de elementos terras raras, U e Th

A extração total dos ETR, U e Th foi feita atráves de digestão ácida em chapa aquecedora, seguindo metodologia proposta por Estévez Alvarez et al. (2001). Por meio de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado por indução (ICP-OES/ Optima DV7000, Perkin Elmer) com um sistema de câmara ciclônica acoplado para melhorar a precisão das determinações.

Para garantir o controle de qualidade das amostras, foram utilizados curvas de calibração e recalibração, ácidos de alta pureza, amostras-teste de reagentes e materiais de referência padrão (SRM 2709 Montana Soil, National Institute of Standards and Technology, NIST, 2002). As taxas de recuperação variaram de 90% a 108%. Foram preparadas seis curvas de calibração usando uma solução padrão (Titrisol, Merck; 1.000 mg L⁻¹). Foram obtidos coeficientes de calibração >0,99 em todos os casos.

5.2.3.3 Identificação do processo de argiluviação

Para traçar o processo de argiluviação os ETR foram divididos em leves - ETRL (La-Pr), médios - ETRM (Gd-Dy) e pesados - ETRP (Ho-Lu). A distribuição entre ETRL, ETRM e ETRP, e a anomalia de Eu podem ser úteis na identificação de processos pedogenéticos como a argiluviação (LAVEUF; CORNU, 2008; 2009).

A anomalia de Eu $[Eu_N/(Sm_N \times Gd_N)^{0.5}]$ foi calculada segundo Compton et al. (2003). A depleção do elemento é indicada por anomalia negativa (valores <1) e o enriquecimento por anomalia positiva (valores >1), quando comparado a concentração do elemento no solo com concentrações da Crosta Continental Superior (CCS). Os valores da CCS são extensamente utilizados com esse intuito (CAO et al., 2022; XU et al., 2022; YANG; HOU; SAN, 2020): La: 30,0; Ce: 64,0; Pr: 7,1; Nd: 26,0; Sm: 4.5; Eu: 0,88; Gd: 3,8; Yb: 2,2; Lu: 0,32; Dy: 3,5; Er: 2,3; Ho: 0,8; Tb: 0,64; Tm: 0,33; Y: 22; Sc: 11 (TAYLOR; MCLENNAN, 1985).

Para avaliar o uso dos radionuclídeos U e Th como potenciais traçadores do processo de argiluviação foram determinadas as concentrações destes elementos e observado se ocorre comportamento semelhante ao dos ETR (maior concentração no horizonte de perda de argila e depleção no horizonte de ganho: Bt), para verificar a possibilidade de, analogamente, utilizá-los como indicadores da ocorrência do processo.

5.3 Resultados

Foi observada tendência de aumento da concentração de ETRL, ETRM e ETRP em profundidade nos solos das zonas mais seca e intermediária (Tabela 10). No solo da zona menos seca esse aumento em profundidade ocorreu somente para ETRP, sendo que a concentração de ETRM e de ETRL foi maior no horizonte BA e menor no horizonte Bt.

Nos solos das três zonas as maiores anomalias de Eu (valores mais distantes de 1) ocorreram nos horizonte C (com o aumento da progundidade). No solo da zona mais seca a menor anomalia de Eu (valor mais próximo a 1), ocorreu na superfície do solo (horizonte A), enquanto nos solos das zonas intermediária e menos seca, a menor anomalia ocorreu no horizonte B textural Bt. Nos solos das zonas intermediária e menos seca, a anomalia de Eu foi maior no BA (horizonte de perda de argila) do que no Bt (horizonte de ganho).

Tabela 10. Distribuição de ETRL, ETRM e ETRP em Luvissolos Crômicos formados sobre anfibolitos em climossequência do semiárido brasileiro

Hor.	Prof.	ETRL	ETRM	ETRP	Eu/Eu			
P01 – 1	nais seco							
Avz	0-9	41,22	69,70	15,17	0,83			
Btvz	9-40	48,42	88,30	21,96	0,63			
Cnvz	40-53	59,07	109,75	25,82	0,61			
Crnz1	53-66	67,16	126,54	26,39	0,63			
Crnz2	66-80	-	-	-	-			
P02 - i	P02 – intermediário							
А	0-12	59,83	109,04	22,01	0,72			
BA	12-25	38,92	73,43	19,43	0,74			
Btv	25-48	39,27	81,53	27,59	0,77			
BC	48-70	45,07	113,11	45,01	0,73			
Cr	70-120+	45,33	117,43	51,93	0,72			
P03 – 1	nenos seco							
А	0-10	103,86	177,81	25,11	0,75			
BA	12-23	149,75	243,25	33,33	0,81			
Bt	23-47	105,91	219,48	42,32	0,85			
Cr	47-73	85,20	184,08	40,61	0,62			
Cr/C	73-105+	103,10	210,69	40,13	0,67			

No perfil de solo da zona mais seca, a concentração de Th e de U tendeu a aumentar em profundidade, sendo o maior valor encontrado no horizonte C (Tabela 11). No solo da zona intermediária isso voltou a se repetir para U, que apresentou o maior valor novamente no horizonte C. No entanto, para Th, o maior valor encontrou-se no horizonte A. No solo da zona menos seca, observou-se um comportamento diferenciado, onde a maior concentração de Th estava no horizonte BA, reduzindo nos horizontes subjacentes. Na zona menos seca, a maior concentração de U apresentou-se no horizonte Bt.

Horizontes	Prof.	Th	U						
	cm	mg	kg⁻¹						
	P1 – zona mais seca								
Α	0-9	5,84	1,35						
Bt	9-40	6,99	4,46						
С	40-53	7,68	4,63						
Cr1	53-66	6,83	3,39						
Cr2	66-80	-	-						
MÉDIA		6,83	3,46						
l	P2 – zona i	ntermedia	ária						
Α	0-12	9,54	4,74						
BA	12-25	6,29	6,46						
Bt	25-48	5,88	9,2						
BC	48-70	6,78	8,2						
Cr	70-120	7,27	16,49						
MÉDIA		7,15	9,02						
	P3 – zona	menos se	eca						
Α	0-10	11,57	5,19						
BA	10-23	15,32	11,61						
Bt	23-47	10,98	15,31						
Cr/C	47-73	6,35	11,34						
Cr	73-105	7,88	10,83						
MÉDIA		10,42	10,86						

Tabela 11. Distribuição em profundidade, de Th e U em Luvissolos sobre anfibolitos em 'climossequência' do semiárido brasileiro

5.4 Discussão

5.4.1 Traçando o processo de argiluviação

Segundo resultados de trabalho anterior, os Luvissolos das três zonas avaliados neste estudo têm como processo de formação predominante a argilação (formação de argila in situ) (SILVA, 2018). Essa informação pode ser reiterada para os solos das zonas mais seca e intermediária, pelo fato de não ter sido observado enriquecimento relativo de ETRM (nem de Th), associado a aumento no horizonte eluviado, com depleção no horizonte iluviado; nem anomalia de Eu maior no horizonte eluviado em comparação com o iluviado (Tabela 10).

No entanto, no solo da zona menos seca ocorreu enriquecimento de ETRM no horizonte de perda, com depleção no horizonte de ganho de argila (Bt), indicando atuação do processo de argiluviação (translocação de argila), o que é reafirmado pelo aumento da anomalia de Eu no horizonte eluviado e redução no horizonte iluviado. Se o processo de formação do Bt for predominantemente argiluviação, o conteúdo de ETRM (LAVEUF; CORNU, 2008) e a anomalia de Eu (ANTONOVA; LADONIN, 2022) do horizonte eluviado devem aumentar enquanto no horizonte iluviado ETRM deve se apresentar relativamente depletado com relação a ETRL e ETRP; além de apresentar menor anomalia de Eu que o horizonte eluviado. Isso acontece porque esse processo mobiliza preferencialmente os menores argilominerais, que são depletados em ETRM em comparação a ETRL e ETRP (HENDERSON, 1984; LAVEUF; CORNU, 2008, 2009). Geralmente, a argiluviação ocorre onde há mais chuvas, por causa da destruição dos agregados da superfície do solo e mobilização das argilas mais finas junto à água percolada (FAIVRE, 1988).

A anomalia negativa de Eu ser maior no horizonte C é esperada, uma vez que a anomalia de Eu é herdada do material de origem (SILVA et al., 2021). Então quanto maior a alteração pelo intemperismo, menor o valor de anomalia negativa (mais próximo de 1), por isso que a menor anomalia negativa de Eu ocorreu nos horizontes Bt, no solo da zona intermediária e menos seca; e no horizonte A, no caso da zona mais seca. Esse comportamento diferente com relação à anomalia de Eu, provavelmente deve-se ao fato do processo de formação desses solos ser diferente.

Em analogia ao método de Laveuf e Cornu (2009), pode-se observar que nos solos das zonas mais seca e intermediária a concentração de Th aumenta em profundidade até chegar na maior concentração, no horizonte Bt. No entanto, no solo da zona menos seca, a maior concentração de Th encontra-se no horizonte de perda de argila (BA, imediatamente superior

ao Bt), assim como acontece com ETRM quando está ocorrendo argiluviação (LAVEUF; CORNU; 2008).

Essa informação pode servir de pressuposto para o uso análogo da concentração de Th para traçar o processo de argiluviação em Luvissolos, onde se reafirmaria a ocorrência desse processo quando fosse observada uma considerável maior concentração de Th no horizonte de perda de argila do que no horizonte B textural, onde essas menores argilas mobilizadas para a subsuperfície (Bt) são, provavelmente, depletadas em Th, em comparação com as frações restantes no horizonte BA. A distribuição de U não foi significativamente afetada pelo processo predominante na formação do horizonte Bt dos Luvissolos avaliados.

5.4.2 Efeito dos processos pedogenéticos na distribuição de ETR, U e Th

Observou-se que no sentido da zona mais seca para a menos seca ocorre um aumento na proporção de caulinita com relação a esmectita, e esse aumento ocorre juntamente ao aumento na concentração de ETR, U e Th. Os solos das zonas mais seca e intermediária estão localizados em menores altitudes, o que favorece a neoformação de argilas como a esmectita através da dissolução de anfibólios ou micas e da manutenção local dos íons necessários para formação de esmectitas (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009).

O solo da zona menos seca, tem maior incidência pluviométrica e está localizado em área de maior altitude, favorecendo a ocorrência de dessilicação e monossialitização, com formação caulinita a partir de esmectita (processo evidenciado pela ocorrência de interestratificados caulinita-esmectita, além da formação de óxidos de Fe (SILVA, 2018).

Os processos de formação estão intimamente relacionados com a composição mineralógica dos solos (BUOL et al., 2011), com predomínio de bissiatilização em zonas mais áridas, dando origem a solos ricos em minerais 2:1 e predomínio de monossiatilização e ferralitização em zonas mais úmidas, com formação de minerais 1:1 (SUGUIO, 2003), principalmente caulinita advinda da perda de camada tetratédrica de minerais 2:1, e óxidos de Fe.

Processos de formação são altamente dependentes da posição do solo na paisagem e do respectivo regime hidrológico (ZAIDEL'MEN, 2007). Sabe-se que caulinita tem seu coeficiente de adsorção aumentado linearmente em pH acima de 6, enquanto o da esmectita diminui, sendo ultrapassado pelo da caulinita (COPPIN, 2002). No entanto, o suave aumento no Kd da caulinita em comparação ao da esmectita não parece ser suficiente para justificar o comportamento dos ETR, U e Th.

O aumento na concentração média de óxidos de Fe cristalinos (decréscimo na razão Feo/Fed, indo de 0,0478 na zona mais seca, 0,0356 na zona intermediária, a 0,0276 na zona menos seca; SILVA, 2018) pode estar contribuindo para a maior concentração de ETR no sentido da zona menos seca. A razão entre Fe extraível por oxalato e Fe extraível por dithionito (Feo/Fed) é utilizada para avaliar o grau de cristalidade dos óxidos de Fe, sendo útil como indicador da idade do solo (MCFADDEN; HENDRICKS, 1985), uma vez que a proporção entre óxidos de Fe amorfo e óxidos de Fe cristalino diminui com o aumento da intensidade intempérica.

A maior concentração de ETRP e de U foi encontrada no horizonte Bt na zona menos seca, onde foi constatado o menor valor (0,018) de Feo/Fed (SILVA, 2018), confirmando o efeito dos óxidos de Fe cristalinos na retenção desses elementos. Segundo Wu et al. (2022), os óxidos de Fe são os principais transportadores de ETR e existe uma associação preferencial com os ETRP, que podem ser aprisionados nos óxidos de Fe.

Inclusive, em todos os três perfis avaliados os horizontes Bt possuem desenvolvimento estrutural moderado, mas no horizonte BA da zona menos seca a estrutura é de moderada a forte, com provável atuação de agentes cimentantes como os óxidos de Fe bem cristalizados neste horizonte, o que, provavelmente, está contribuindo para a maior concentração de ETR e U neste horizonte.

Com o aumento da intensidade intempérica, modulado pelo aumento da pluviosidade que ocorre no sentido da zona mais seca para a menos seca, tem-se um aumento na proporção de minerais primários pesados (como zircão e monazita, por exemplo), que são mais resistentes ao intemperismo e são ricos em ETR, U e Th em detrimento dos minerais primários de fácil intemperização (anfibólios e feldspatos, por exemplo; (HARMON; ROSHOLT, 1982), e esse provavelmente, é um dos motivos para o aumento da concentração desses elementos no sentido da zona menos seca. Provavelmente é um motivo mais relevante do que a composição de minerais secundários como esmectita e caulinita, que podem apresentar contribuição insignificante no conteúdo de U e Th no solo (BURIANECK et al., 2022), por exemplo.

5.5 Conclusão

O comportamento dos elementos terras raras e dos radionuclídeos foi eficaz em traçar o processo de argiluviação em Luvissolos anfibolíticos em clima semiárido, indicando a provável dominância deste processo na formação do horizonte Bt do perfil de solo da zona menos seca (maior índice pluviométrico). A identificação do processo de argiluviação foi possibilitada devido à distribuição diferenciada de ETR e dos radionuclídeos U e Th nas diferentes frações

granulométricas, sendo os ETRP e U mobilizados junto às frações mais finas, enquanto ETRL,

ETRM e Th parecem permanecer na fração mais grosseira, compondo os "minerais pesados" (resistatos).

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS - ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos do Brasil 2017**: relatório pleno. Brasília: ANA, 2017.

AIDE, M.T., AIDE, C. 2012. Rare earth elements: their importance in understanding soil genesis. ISRN, **Soil Science**, 2012.

ALSHAMERI, A.; HE, H.; XIN, C.; ZHU, J.; WEI, X.; ZHU, R.; WANG, H. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. **Hydrometallurgy** 2019, 185, 149–161.

ALVARES, C.A., STAPE, J.L., SENTELHAS, P.C., GONÇALVES, J.L.M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, 2013. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507</u>

ANENBURG, M.; MAVROGENES, J. A.; FRIGO, C.; WALL, F. Rare earth element mobility in and around carbonatites controlled by sodium, potassium, and silica. **Science Advances**, v. 6, n. 41, 9 out. 2020.

ANTONOVA, S. A.; LADONIN, D. V. Rare Earth Elements in Soils of the Central Forest State Nature Biosphere Reserve. **Eurasian Soil Science**, v. 55, n. 2, p. 191–199, fev. 2022.

ARAUJO FILHO, J. C. de; BURGOS, N.; LOPES, O. F.; SILVA, F. H. B. B. da; MEDEIROS, L. A. R.; MELO FILHO, H. F. R. de; PARAHYBA, R. da B. V.; CAVALCANTI, A. C.; OLIVEIRA NETO, M. B. de; SILVA, F. B. R. e; LEITE, A. P.; SANTOS, J. C. P. dos; SOUSA NETO, N. C. de; SILVA, A. B. da; LUZ, L. R. Q. P. da; LIMA, P. C. de; REIS, R. M. G.; BARROS, A. H. C. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do estado de Pernambuco. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 252 p., 2000.

AZEVEDO, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, Vermiculita, Minerais com hidróxi entrecamadas e Clorita. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e mineralogia do solo** parte I - conceitos básicos, Viçosa: SBCS, p. 382-418, 2009.

BALARAM, V. Geoscience Frontiers Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geosciences**, 2019. Front. <u>https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005</u>

BUOL, S.W.; SOUTHARD, R.J.; GRAHAM, R. C.; McDANIEL, P.A. Soil genesis and classification. Oxford, p. 163-180, 2011.

BURIANEK, D.; IBANOV, M.; JANDERKOVÁ, J.; PATZEL, M. Importance of accessory minerals for the vertical distribution of uranium and thorium in soil profiles: A case study of durbachite from the Třebíč Pluton (Czech Republic). **Catena**, v. 213, p. 106166–106166, 1 jun. 2022.

CAO, Y.-W.; LIU, Z. M.; WANG, C.; BAI, E.; WU, N. Rare earth element geochemistry in soils along arid and semiarid grasslands innorthern China. **Ecological Processes**, v. 11, n. 1, 21 mar. 2022.

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, 2003. p. 239–255

COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A; CASTET, S; LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geololy** 182, 57–68, 2002.

CORNU, S.; QUENARD, L.; COUSIN, L.; SAMOUELIAN, A. Experimental approach of lessivage: Quantification and mechanisms. **Geoderma**, v. 213, p. 357–370, 1 jan. 2014.

CPRM – **Serviço Geológico do Brasil. Gestão territorial**: Geodiversidade de Pernambuco, 2005. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/Gestao-Territorial/Geodiversidade/Mapas-de-Geodiversidade-Estaduais-1339.html). Acesso em: 06/06/2017

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I.M.s.K.; ROHITHA, S.; PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B.; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. The story of rare earth elements (REEs): occurrences, global distribution, genesis, geology, 67 mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, [S.L.], v. 122, p. 103521, jul. 2020. Elsevier BV. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521</u>

ESTÉVEZ ALVEREZ, J. R.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILHA, A. R.; MOLINA, R. J.; QUICUTE DE VERA, S. Nuclear and related analytical methods applied to the determination o Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Dordrecht, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

FAIVRE, P. Lessivage et planosolisation dans les séquences de sols caractéristiques des milieux intrandins de Colombie (Amérique du sud), Université Henri Poincaré Nancy 1: Faculté des sciences et techniques (autre partenaire), 1988. (tese de doutorado)

FERREIRA, R. V.; DANTAS, M.; SHINZATO, E. Origem das paisagens do estado de Pernambuco. In: **Geodiversidade do Estado de Pernambuco**. Recife: CPRM, 2014.

GARCIA, A. C.; LAFITI, M.; AMINI, A.; CHAOUKI, J. Separation of Radioactive Elements from Rare Earth Element-Bearing Minerals. **Metals**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 1524, 17 nov. 2020. MDPI AG. <u>http://dx.doi.org/10.3390/met10111524</u>

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. **CRC Press.** Boca Raton - Florida, v. 65, p. 70–75, 2005. HAMPEL, C. A.; KOLODNEY, M. Rare Metals Handbook, 2nd Ed. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 108, n. 11, p. 248-248, 1961. The Electrochemical Society. <u>http://dx.doi.org/10.1149/1.2427960</u>

HARMON R.S., ROSHOLT J.N. Igneous rocks. In: Ivanovich M., Harmon R.S. (ed.) **Uranium series disequilibrium:** Applications to environmental problems. Oxford, Clarendon Press, 571 p., 1982.

HENDERSON. Rare earth elements geochemistry, In: **Developments in Geochemistry**. Elsevier, Amsterdam, v. 2, 1984.

IAEA. International Atomic Energy Agency: Radiation Protection and NORM Residue Management in the Production of Rare Earths from Thorium Containing Minerals. **International Atomic Energy Agency**, Vienna, 2011.

IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources. **International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. 4th edition. International Union of Soil Sciences (IUSS), Vienna-Austria, 2022.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. Journal of Alloys and Compounds, v. 408–412, p. 1339–1343, 2005.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Das geographische System der Klimate. **Handbuch der Klimatologie**. – Gebru⁻der Borntra⁻ger, v.1, 1–44, part C. Berlim, 1936.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, n. 1-2, p. 1–12, dez. 2009.

LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 340, n. 8, p. 523–532, ago. 2008.

MCFADDEN LD, HENDRICKS DM. Changes in the content and composition of pedogenic iron oxyhydoxides in a chronosequence of soils in Southern California. **Quaternary Research**, v.23, pp 189–204, 1985.

MOURA, A.; AMORIM, R. F.; MAIA, R. P.; SOUZA, L. C. Mapeamento geomorfológico a partir de perfis topográficos em transecto na BR -304, eixo oeste-leste do Rio Grande do Norte. **Sociedade e Território**, v. 34, n. 2, p. 154-174, 2022.

MURPHY, C. P. Thin Section Preparation of Soils and Sediments. Academic Publishing, Berkhanmsterd, UK, 1986.

NIST. Standard Reference Materials—SRM 2709, 2710 and 2711. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg MD: USA, 2002.

SHANNON, R.D., 1976, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides: **Acta Crystallographica Section** A, v.32 p. 751-767.

SILVA, A. H. N. **Mineralogia de Luvissolos formados de anfibolito, na região semiárida do Brasil.** UFRPE: Recife, 2022. (Dissertação de mestrado)

SILVA, V. R. F. **Gênese de Luvissolos ao longo de uma climossequência sobre anfibolito no semiárido de Pernambuco**. UFRPE: Recife, 2018. (Dissertação de mestrado)

SILVA, Y. J. A. S., OLIVEIRA, E. B.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, T. S.; BOECHAT, C. L.; TEIXEIRA, M. P. R.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P.; SENA, A. F. S. Quality reference values for rare earth elements in soils from one of the last agricultural frontiers in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, n. suppl 1, 2021.

SUDENE. **Dados pluviométricos mensais do Nordeste - Pernambuco.** Recife, 1990 (Série-pluviométrica 6).

SUGUIO, K. Geologia sedimentar. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2003. 400 p

TAYLOR, S. R., MCLENNAN, S. M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks. **Blackwell Scientific**, Oxford, UK, 1985.

XU, T.; FENG, L.; YIN, W.; WWI, J.; WANG, Y.; ZOU, X. Element Geochemical Characteristics and Provenance Conditions of the 1st Member of Jurassic Zhongjiangou Formation in Wudun Sag, Dunhuang Basin. **Applied Sciences**, v. 12, n. 9, p. 4110, 20 abr. 2022.

YANG, X.; HOU, J.; SAN, F. **Chemical Weathering of the Southern Tibetan Plateau**: Study the Geochemical Weathering Indices in the Top Soils. 24 nov. 2020.

ZAIDEL'MAN, F. R. The reasons for the formation of light-colored acid eluvial horizons in the soil profile. **Eurasian Soil Science**, v. 40, n. 10, p. 1031–1041, 1 out. 2007.

ZHANG, Y.; LI, C.; XIONG, D.; ZHOU, Y.; SUN, X. Oxide geochemical characteristics and paleoclimate records of "Wushan loess". **Geology China** 2013, 40, 352–360.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ETR, U e Th são elementos cruciais para o avanço tecnológico da vida moderna. Esses elementos tem sido usados para traçar diversos tipos de processos naturais (relativos à contaminação por sedimentos, erosão, matéria orgânica e até processos pedogenéticos), trazendo grande contribuição para a comunidade científica. É de grande importância conhecer o comportamento geoquímico desses elementos, compreendendo como eles se movimentam dentro do solo, dependendo de fatores moduladores, como o clima. No entanto, ainda são bastante escassos os estudos desta natureza em solos, sobretudo do semiárido.

Os processos de formação do solo, diversos ocorrendo concomitantemente, alguns em maior intensidade que outros, afetam a mobilidade desses elementos nos solos, porque alteram as propriedades físicas, químicas e mineralógicas do solo, como o teor de Fe e cristalinidade dos óxido de Fe, a proporção de minerais pesados e o tipo de argila predominante, sobretudo no horizonte Bt. Essas propriedades, inclusive, foram determinantes da concentração de ETR, U e Th nos Luvissolos do semiárido, que aumentou no sentido da zona menos seca (óxidos de Fe mais cristalinos, maior proporção relativa de minerais pesados (resistatos) e caulinita como mineral secundário principal), indicando aumento da intensidade intempérica.

Através da distribuição e do fracionamento de ETR e dos radionuclídeos identificou-se a possível ocorrência do processo de argiluviação em Luvissolo, processo que é considerado de difícil determinação. É muito raro encontrar este tipo de aplicação para estes elementos, este trabalho foi pioneiro em abordar este tema no Brasil, e os avanços são de grande valia para o melhor entendimento de como o fator clima afeta a geoquímica de ETR, U e Th nos Luvissolos.

O uso de ETR, U e Th como traçadores de argiluviação pode ser de grande contribuição para a ciência do solo, uma vez que, futuramente, esse pode se tornar um método padrão e objetivo de identificação de argiluviação em solos de todo o mundo. O uso dos radionuclídeos como traçadores de argiluviação é inédito e muito importante para o avanço do entendimento da gênese de Luvissolos em condições semiáridas.

Por fim, enfatizo a necessidade de estudos específicos de mineralogia, para confirmar a contribuição dos minerais pesados, dos óxidos de Fe cristalinos e da caulinita na dinâmina de ETR, U e Th, considerando diferentes faixas de pH para os minerais de carga variável. Também recomendo a realização de trabalhos que repitam a metodologia de utilização de ETR, U e Th na determinação do processo de argiluviação, sobretudo o uso dos radionuclídeos, uma vez que não foi encontrado trabalho anterior que fizesse uso destes elementos como traçadores de processo pedogenético.

APÊNDICE A – Análises químicas, físicas e descrição morfológica dos perfis
	P1	P2	Р3			
Atributos	Btvz	Btv	Bt			
Geral	MG (20 %); MF (60 %);	MG (20 %); MF (55 %);	MG (25 %); MF (55 %);			
Gerai	Poros (20 %)	Poros (25 %).	Poros (20 %).			
Microestrutura	Blocos angulares e subangulares	Blocos angulares moderadamente	Blocos angulares fracamente			
	moderadamente desenvolvido	Desenvolvidos	Desenvolvidos			
Material Fino	Bruno-avermelhado	Bruno-avermelhado	Bruno-avermelhado			
	Quartzo (86%), Biotita (5%),	Quartze (95%) Foldspates (2%)	Quartzo (95%), Anfibólio (2%),			
Matarial Crosso	Anfibólio (5%), Feldspatos (2%),	Qualizo (95%), Feldspatos (2%),	Ortoclásio (2%), Biotita (<1%),			
Material Grosso	Raízes (<1%) e opacos (<1%).	Annono (1%), Raizes (1%) e opacos	plagioclásio (<1%), raízes (<1%) e			
	Ausência de carvão.	(170). Auschela de carvao.	opacos (<1%). Ausência de carvão.			
	Interagregados (canais, câmaras,	Interagregados (canais, câmaras,	Interagregados (canal, fissuras,			
Poros	cavidades e fissuras); Intraagregados	cavidades e fissuras); Intraagregados	cavidades e câmaras); intraagregados			
	(cavidades e fissuras).	(cavidades, fissuras e câmeras).	(cavidades, fissuras e câmaras)			
Distribuição Relativa	Porfírica	Porfírica	Porfírica			
	Salpicada granida; salpicada mosaico;	Salpicada granida; salpicada mosaico;	Salpicada granida: salpicada mosaico:			
Fábricas-b	granoestriada. Ausência de fábrica	granoestriada. Ausência de fábrica	granoestriada			
	poroestriada típica de slickensides.	poroestriada típica de slickensides.	<u>Brano continuui</u>			
Pedofeicão	feição biológica de excrementos	Ausentes	feição biológica de excrementos			
2 cuoreişuo	antigos		recentes.			

Tabela 1 – Atributos Micromorfológicos dos três horizontes B textural

A - DESCRIÇÃO GERAL

PERFIL 1

DATA - 31.08.2017

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – LUVISSOLO CRÔMICO Órtico salino vertissólico solódico, textura média-argilosa/argilosa, mineralogia esmectítica, pouco cascalhenta, A moderado, fase pedregosa, mineralogia feldspática, atividade muito alta (Tma), fase caatinga hiperxerófila e relevo plano.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Seguindo pela BR-316 sentido Floresta-Belém do São Francisco, 8,6 Km após a entrada para o centro de Itacuruba (PE) virar à esquerda. Segue por mais 11,7 Km por estrada de chão até o perfil que fica do lado direito após subir um barranco à beira da estrada. Itacutuba (PE), 08° 44' 48,6" S e 38°46' 27,0" W.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Descrito e coletado em trincheira num terreno com declividade aproximadamente de 3,0% sob vegetação nativa.

ELEVAÇÃO – 328 m.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA E LITOLOGIA – Complexo Belém do São Francisco: Leucoortognaisse tonalítico, de constituição tonalítica a granudiorítica, migmatizado

CRONOLOGIA – Mesoproterozóico.

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto da alteração das rochas supracitadas.

PEDREGOSIDADE – Muito pedregosa (na superfície do solo).

ROCHOSIDADE – Ausente.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL - Plano a Suave ondulado

EROSÃO – Laminar, ligeira a moderada.

DRENAGEM – Moderadamente drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Caatinga hiperxerófila com presença de caatingueira, faveleira, pereiro, xique-xique, quipá e coroa-de-frade

USO ATUAL – Caatinga nativa e Pecuária Extensiva.

CLIMA – BSh da classificação de Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR – José Coelho de Araújo Filho, Valdomiro Severino Sousa-Junior, Jean Cheyson Barros dos Santos, Vitória Regina Faustino da Silva.

B – DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A – 0-9 cm, Bruno-avermelhado-escuro(2,5YR 3/4, úmida) e Vermelho (2,5 YR 5/6, seca); franco-argiloarenosa; fraca a moderada, pequena e média blocos subangulares; ligeiramente dura, muito friável, plástica e pegajosa; transição plana e clara.

Btvz – 9-40 cm, Bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 3/4, úmida e seca); argila; moderada pequena e média prismática composta por média e grande blocos angulares e subangulares; slickenside abundante e moderado a forte; extremamente dura, firme, muito plástica e pegajosa; transição clara e plana.

Cnvz – 40-53 cm, Bruno-avermelhado (2,5YR 4/4, úmida e seca); mosqueado comum pequeno e distinto, rosado (7,5YR 7/3, úmido); argila; fraca a moderada pequena e média prismática composta por médio e grande blocos angulares e subangulares; slickenside pouco e fraco; extremamente dura, friável, plástica e pegajosa; transição gradual e plana.

Crnz1 – 53-66 cm, material com xistosidade de fraca a moderada, com uma inclinação de cerca de 40°; com predomínio de minerais escuros e com pequena quantidade de solo; transição plana e abrupta.

Crnz2 – 66-80+ cm, material com xistosidade de fraca a moderada, com predomínio de cores claras no material em alteração. Entre as lâminas minerais escuros e cores alaranjadas ferruginosas.

RAÍZES: comuns finas e muito fias nos horizontes A e Bt; raras e finas nos horizontes C e Cr1; não foi descrito em Cr2.

OBSERVAÇÕES:

- Estrutura: Predomínio de blocos subangulares em Bt.
- Porosidade: Muitos (muito pequenos) nos horizontes A e Bt
- Horizonte A pouco cascalhento.



Perfil 1 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico salino vertissólico solódico.

C - ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

P1 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico salino vertissólico

solódico

	Análises Físicas																
				Granulometria Fracionamento da areia													
Pro	Horiz./ ofundidade	Cascalhos (g.kg ⁻¹)	Calhaus (g.kg ⁻¹)	Argila (g. kg ⁻¹)	Areia (g. kg ⁻¹)	Silte (g. kg ⁻¹)	Areia muito grossa g/kg	Areia grossa g/kg	Areia média g/kg	Areia fina g/kg	Areia muito fina g/kg	Ds kg.dm ⁻³	Dp kg.dm ⁻³	Pt (%)	A.D.A g.kg ⁻¹	GF (%)	Relação S/A
А	0 - 9 cm	83	153	313	529	159	35	311	0	80	96	1,32	2,61	49	242	22	0,51
Bt	9 - 40 cm	12	1	534	337	129	21	207	0	51	55	1,88	2,62	28	425	20	0,24
С	40 - 53 cm	28	0	443	425	132	31	271	0	54	65	1,89	2,76	32	336	24	0,30
Cr_1	53 - 66 cm	150	30	254	613	133	49	427	0	68	75	1,87	2,73	32	218	14	0,52
Cr_2	66 - 80+cm	92	5	166	756	78	73	541	0	66	75	2,23	2,87	22	153	8	0,47

	Análises Químicas																								
Horiz/. Profundidade		pH (1:2,5)		pH (1:2,5)		pH (1:2,5)		∆рН	CE	Ca ⁺ ² 1	Mg ⁺ 2	Na ⁺	K⁺	Al ^{+ 3}	SB	H+Al	CTC - Efetiva	CTC - Potencial	At. Argila	V	m	PST	P mg kg ^{- 1}	CO g	Est. CO Mg.ha ⁻¹
		Água	KCl		dS/m					cme	ol _c kg ⁻¹						%			kg ⁻¹					
А	0-9cm	6,9	5,2	-1,8	1,91	9,10	5,04	0,11	0,52	0,06	14,77	1,73	14,83	16,50	56	90	0,42	0,67	18,60	15,48	18,39				
Btvz	9-40cm	7,2	5,7	-1,5	4,50	10,07	13,64	1,34	0,08	0,09	25,13	1,49	25,22	26,62	56	94	0,37	5,03	0,53	5,46	31,81				
Cnvz	40-53cm	7,2	5,9	-1,3	5,04	10,59	19,27	2,31	0,09	0,06	32,26	0,91	32,32	33,17	82	97	0,19	6,96	2,33	3,48	8,55				
Crnz1	53-66cm	7,5	6,0	-1,5	4,93	8,29	11,71	2,89	0,07	0,00	22,96	0,83	22,96	23,79	102	97	0,00	12,15	41,50	1,81	4,41				
Crnz2	66-80+cm	7,5	6,2	-1,3	4,33	2,59	6,19	0,90	0,05	0,00	9,73	0,91	9,73	10,64	66	91	0,00	8,46	2,85	0,12	0,37				

At. Argila – Atividade da Argila

A - DESCRIÇÃO GERAL

PERFIL 2

DATA - 19.10.2017

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – LUVISSOLO CRÔMICO Órtico vertissólico, textura argilosa/muito argilosa, mineralogia esmectítica-ilítica, pouco cascalhenta, A moderado, fase epipedregosa, mineralogia feldspática, argila de atividade alta (Tma), fase caatinga hiperxerófila e relevo suave ondulado.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Após 9,0 km do centro de Serra Talhada pela Rodovia PE-365, virar à esquerda e seguir por mais 1,3 km por estrada de chão até o perfil que fica dentro de uma vila. Aa\Serra Talhada (PE), 07° 54' 56,7"S e 38° 14' 10,5"W.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Descrito e coletado em barranco sob vegetação nativa.

ELEVAÇÃO – 485 m.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA E LITOLOGIA- Suíte shoshonítica ultrapotássica Triunfo (sk): biotita, hornblenda, piroxênio, álcalifeldspato granito/sienito.

CRONOLOGIA – Neoproterozóico

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto da alteração das rochas supracitadas.

PEDREGOSIDADE – Muito pedregosa na superfície.

ROCHOSIDADE - Ausente.

RELEVO LOCAL – Suave Ondulado. **RELEVO REGIONAL** – Suave Ondulado.

EROSÃO – ligeira e laminar

DRENAGEM - Moderadamente drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA - Caatingueira, pereiro, jurema, cactáceas (xique-xique, coroa-defrade e mandacuru) e marmeleiro.

USO ATUAL – Vegetação secundária em recuperação e Pecuária Extensiva.

CLIMA – BSh, da classificação de Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR – José Coelho de Araújo Filho, Valdomiro Severino Sousa-Junior, Jean Cheyson Barros dos Santos, Vitória Regina Faustino da Silva.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

A-0-12 cm, Bruno-avermelhado-escuro (5YR 3/3, úmida) e Bruno-avermelhado (5YR 4/4, seca); franco-argiloarenosa; fraca a moderada pequena a média blocos subangulares composta por fraca a moderada pequena a média granular; ligeiramente dura a dura, muito friável a friável, ligeiramente plástica, ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

BA – 12-25 cm, Bruno-avermelhado (2,5 YR 4/4, úmida) e Vermelho (2,5YR 4/6, seca); argila; moderada média a grande prismática composta por média a grande blocos subangulares e angulares; dura a muito dura; friável a firme, muito plástica e pegajosa; transição plana e gradual.

Btv–25-48 cm, Vermelho (2,5 YR 4/6, úmida e seca); muito argilosa; moderada média e grande prismática composta por média e grande blocos subagulares e angulares; slickensides comuns e moderado; muito dura a extremamente dura, friável a firme, muito plástica e pegajosa; transição gradual e plana.

BC - 48-70 cm, Vermelho (2,5 YR 5/6, úmida e seca); mosqueado comum pequeno e distinto Preto (5YR 2,5/1,0); francoargilosa; moderada média a grande prismática composta por média a grande blocos subangulares e angulares; dura, friável, plástica pegajosa; transição plana e clara.

Cr - 70-120+ cm, Oliva (5Y 5/3, úmida) e Cinzento-claro (2,5Y 7/3, seco); Mosqueado abundante médio a grande proeminente Preto (5YR 2,5/1,0, úmida); estrutura maciça com tendência a formar estruturas laminares; consistência ligeiramente dura a dura e friável.

RAÍZES: Comuns (finas e muitos finas) e raras (grossa) nos horizontes A e BA; comuns (finas) e raras (média) nos horizontes Bt e BC; poucas e finas no Cr.

OBSERVAÇÕES:

- **Porosidade**: muitos (muito pequenos) e comuns (pequenos) no horizonte A; muitos (muito pequenos) e poucos (médios) no horizonte BA; muitos (muito pequenos) nos horizontes Bt e BC.

- Predominância de blocos angulares (Bt).

- Saprólito com xistosidade de fraca a moderada e orientação na vertical, presença marcante de óxidos de manganês com evidências de oxidação nos arredores do mesmo; em algumas áreas presença de óxidos em consórcio com as raízes; presença de poucos feldspatos caulinizados; ausência de veios leucocráticos.

- Atividade biológica elevada em profundidade pela presença de aracnídeos, principalmente no horizonte Bt.



Perfil 2 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico vertissólico

C - ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

P2 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico vertissólico

										Aná	lises Fí	sicas									
					C	Granulom	etria				Fracio	namento	da areia								
Pro	Horiz/ ofundidade	Cascalhos Calhaus (g.kg ⁻¹) (g.kg ⁻¹)		us A -1) (g	Argila g. kg ⁻¹)	a Areia Silte ¹) (g. kg ⁻¹) (g. kg ⁻¹)		An mu gro	reia iito ossa 'kg	Areia grossa g/kg	Areia média g/kg	a Arei a fina g/kş	a Areia muito g fina g/l	n D kg	Ds .dm ⁻³	Dp kg.dm ⁻³	Pt (%)	A.D.A g.kg ⁻¹	GF (%)	Relação S/A	
А	0 -12 cm	42	32		283	570		147	2	25	348	0	87	106	1	,31	2,73	52	263	7	0,52
BA	12 - 25cm	37	22		518	415		68	1	9	263	0	58	72	1	,50	2,79	46	420	19	0,13
Bt	25 - 48 cm	18	2		601	226	226 174			9	105	0	41	70	1	,56	2,92	47	426	29	0,29
BC	48 - 70 cm	18	-		339	319	319 342		1	6	131	0	60	113	1	,37	2,89	53	285	16	1,01
Cr	70 - 120+cm	31	-		273	374		353	3	37	164	0	58	110	1	,57	2,93	46	227	17	1,29
													CTC -	CTC -	At.						Est.
			Δp	Η					A	Anális	es Quín	nicas	Efetiva	Potencial	Argila						СО
	Horiz./	pH			CE	Ca ⁺ ² 1	Mg ⁺ ²	Na ⁺	K⁺	Al ^{+ 3}	SB	H+Al				v	m	PST	Р	СО	
Pr	ofundidade	Água	KCl	C	dS/m					cn	nolckg ⁻¹						%		mg.kg ^{- 1}	g.kg ^{- 1}	Mg.ha ¹
А	0-12cm	6,2	5,7 -	0,5	0,37	8,99	3,67	0,02	0,50	0,06	13,18	5,78	13,24	18,96	71	70	0,48	0,11	10,77	12,01	18,88
BA	12-25cm	6,3	4,3 -	2,0	0,79	10,06	8,99	0,19	0,13	0,13	19,37	4,54	19,50	23,91	50	81	0,64	0,79	1,19	5,10	9,94
Btv	25-48cm	6,5	4,2 -	2,3	1,34	15,33	19,39	0,42	0,11	0,19	35,25	4,62	35,44	39,87	77	88	0,53	1,05	0,10	5,28	18,93
BC	48-70cm	6,9	4,3 -	2,6	2,40	18,23	21,13	0,73	0,08	0,06	40,17	2,97	40,23	43,14	146	93	0,16	1,69	47,90	2,02	6,09
Cr	70-120+cm	7,1	5,0 -	2,1	2,05	19,01	23,22	0,89	0,11	0,13	43,23	0,91	43,36	44,14	184	98	0,29	2,02	198,86	1,67	13,09

A - DESCRIÇÃO GERAL

PERFIL 3

DATA - 18.10.2017

CLASSIFICAÇÃO SiBCS – LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico, textura médiaargilosa/argilosa, mineralogia esmectítica-caulinítica, cascalhenta, A moderado, fase epipedregosa, mineralogia feldspática e anfibolítica, atividade muito alta (Tma), fase caatinga hiperxerófila e relevo plano.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – Estrada Afogados da Ingazeira -Tabira (PE-320) distando 1,8 km da ponte da PE-292 sobre o Rio Pajeú, lado direito da estrada. Afogados da Ingazeira (PE), 07° 44' 01,1''S e 37° 38' 12,9'' W.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL: Descrito e coletado em barranco sob vegetação nativa

ELEVAÇÃO – 556 m.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA E LITOLOGIA – Suíte granítica-migmatítica peraluminosa

Recanto/ Riacho do Forno: Ortognaisse e migmatito granodiorítico.

CRONOLOGIA – Mesoproterozóico

MATERIAL ORIGINÁRIO – Produto da alteração das rochas supracitadas

PEDREGOSIDADE – Muito pedregosa na superfície.

ROCHOSIDADE – Ligeiramente rochosa.

RELEVO LOCAL – Suave ondulado

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado à ondulado.

EROSÃO – Ligeira a moderada laminar.

 $\label{eq:def_def_def} \textbf{DRENAGEM} - \text{Bem drenado a moderadamente drenado.}$

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – A vegetação primária não se encontra mais presente, como:catingueira, marmeleiro, umbuzeiro e cactáceas.

USO ATUAL -vegetação secundária em recuperação.

CLIMA – BSh, da classificação de Köppen.

DESCRITO E COLETADO POR: José Coelho de Araújo Filho, Valdomiro Severino SousaJunior, Jean Cheyson Barros dos Santos, Vitória Regina Faustino da Silva.

B - DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

PERFIL 3

A – 0-10 cm, Bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 3/3, úmida) e Bruno-avermelhado (2,5YR 4/4, seca); franco-argiloarenosa; moderada a forte pequena e média, blocos subangulares composta por moderada a forte pequena e média granular; dura, friável, plástica e pegajosa; transição clara e plana.

BA - 10-23 cm, Bruno-avermelhado-escuro (2,5YR 3/4, úmida) e Bruno-avermelhado (2,5YR 4/4, seca); argila; moderada a forte pequena e média prismática composta por moderada a fortepequena e média blocos subangulares; dura, friável, muito plástica e muito pegajosa; transiçãoclara e plana.

Bt - 23-47 cm, Vermelho (2,5YR 4/6, úmida e seca); argila; moderada pequena e média prismática composta por moderada pequena e média blocos angulares e subangulares; cerosidade comum e fraca; dura a muito dura, friável, muito plástica e pegajosa; transição clarae plana.

Cr/C - 47-73 cm, Bruno-forte (7,5YR 4/6, úmida) e mosqueado abundante pequeno e distinto Preto (5YR, 2,5/1); francoargilosa; maciça e moderada pequena e média prismática composta por moderada pequena e média blocos angulares; dura, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição gradual e plana.

Cr – 73-105+cm, Saprolito de biotita-xisto com xistosidade fraca, presença de veios (bandamento leucocrático na diagonal e vertical com espessuras de 1 à 3cm distribuídos principalmente no lado esquerdo do perfil). Presença de oxidação de minerais máficos no primeiro estágio de oxidação, assim como caulinização de feldspato (feldspato caulinizado). Reação ao teste de manganês, inclusive nos veios leucocráticos. A cor é parecida com a do Cr/C, verificando uma coloração bruno-forte contornando os veios leucocráticos, provavelmente devido a atividade biológica evidenciada pela presença de raízes

RAÍZES: muitas (finas e média) no horizonte A; poucas (médias) no horizonte BA; poucas a raras (finas e médias) no horizonte Bt; raras (finas, médias e grossas) no Cr/C; e raras (finas) no Cr.

OBSERVAÇÕES:

- **Porosidade:** muitos (muitos pequenos) em A; muitos (pequenos) e comuns (médios) no horizonte BA; muitos (muitos pequenos) e comuns (pequenos) no Bt; muitos (muitos pequenos)e poucos (pequenos) no Cr/C.

- O horizonte Cr/C está mais preservado (xistosidade mais evidente e menor agregação) no ladodireito do perfil coincidindo com a região de maior presença dos veios leucocráticos;

- Os veios leucocráticos estão extremamente fragmentados diante da provável alteração de feldspato;

- Também observasse no Cr uma coloração esverdeada, provável alteração de micas (biotita), formando minerais secundários 2:1

Perfil 3 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico



C - ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

	Análises Físicas																
				Gra	anulome	etria		Fracio	namento d	la areia							
Horiz./ Profundidade		Cascalhos (g.kg ⁻¹)	Calhaus (g.kg ⁻¹)	Argila (g. kg ⁻¹)	Areia (g. kg ⁻¹)	Silte (g. kg ⁻¹)	Areia muito grossa g/kg	Areia grossa g/kg	Areia média g/kg	Areia fina g/kg	Areia muito fina g/kg	Ds kg.dm ⁻³	Dp kg.dm ⁻³	Pt (%)	A.D.A g.kg ⁻¹	GF (%)	Relação S/A
А	0 - 10 cm	183	103	326	479	195	51	250	0	76	102	1,49	2,66	44	241	5	0,60
BA	10 - 23 cm	54	36	479	362	159	24	184	0	63	91	1,24	2,73	55	399	3	0,33
Bt	23 - 47 cm	9	1	557	208	234	8	96	0	38	67	1,27	2,84	55	420	5	0,42
Cr/C	47 - 73 cm	7	9	339	371	290	8	184	0	68	110	1,33	3,14	58	283	3	0,86
Cr	73-105+cm	41	10	163	528	309	22	276	0	85	142	1,37	2,86	52	158	1	1,90

Perfil 3 - LUVISSOLO CRÔMICO Órtico típico.

	Análises Químicas																				
H Prof	Horiz./ `undidade	pH Água	ł KCl	∆рН	CE dS/m	Ca ⁺ ²	Mg ⁺ ²	Na⁺	K⁺	Al ^{+ 3}	SB	H+Al	CTC - Efetiva	CTC - Potencial	At. Argila	V	m	PST	P mg.kg ^{- 1}	CO g.kg ^{- 1}	Est. CO Mg.ha ⁻
										cn	nolckg ⁻¹						%				1
А	0-10cm	6,9	5,5	-1,4	0,37	11,49	3,49	0,04	0,84	0,06	15,86	3,30	15,92	19,16	59	83	0,40	0,21	29,47	27,50	40,98
BA	10-23cm	7,4	5,4	-2,0	0,19	12,36	4,37	0,05	0,21	0,06	16,99	3,71	17,05	20,70	43	82	0,37	0,24	8,74	10,50	16,93
Bt	23-47cm	7,6	5,1	-2,6	0,14	16,06	3,20	0,09	0,10	0,06	19,45	3,22	19,51	22,67	41	86	0,32	0,40	1,15	5,56	16,94
Cr/C	47-73cm	7,9	4,4	-3,5	0,23	19,44	11,44	0,13	0,09	0,13	31,10	2,64	31,23	33,74	100	92	0,40	0,39	0,58	2,21	7,63
Cr	73-105+cm	8,1	4,5	-3,6	0,18	13,82	10,21	0,10	0,08	0,13	24,21	1,73	24,34	25,94	159	93	0,51	0,39	61,86	0,55	2,43