

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

LAURA MARIANA NASCIMENTO DE SANTANA

**VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM TECNOSSOLOS CONSTRUÍDOS A PARTIR DE
REJEITOS DE MINERAÇÃO DE SCHEELITA NO SEMIÁRIDO
BRASILEIRO**

RECIFE

2025

Laura Mariana Nascimento de Santana

Bacharel em Engenharia Florestal

Variabilidade espacial e temporal de elementos terras raras em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro

Dissertação 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 Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientador: Valdomiro Severino de Souza Júnior

**Recife
2025**

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
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Bibliotecário(a): Suely Manzi – CRB-4 809

S232v Santana, Laura Mariana Nascimento de.
Variabilidade espacial e temporal de elementos terras raras em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro / Laura Mariana Nascimento de Santana. – Recife, 2025.
93 f.; il.

Orientador(a): Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.
Co-orientador(a): Valdomiro Severino de Souza Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, BR-PE, 2025.

Inclui referências.

1. Solos - Formação. 2. Flotação
. 3. Solos antropogênicos
Tungstênio - Minas e mineração
. 4. Beneficiamento de minério - Rio Grande do Norte 5. Rejeitos (Metalurgia). I. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, orient. II. Júnior, Valdomiro Severino de Souza, coorient. III. Título

CDD 631.4

LAURA MARIANA NASCIMENTO DE SANTANA

Variabilidade espacial e temporal de elementos terras raras em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro

Dissertação 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 Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2025

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

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Luiz Henrique Vieira Lima
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho aos meus pais, Jeanne e Max, que, sob muito sol, me fizeram chegar até aqui pela sombra. Ao amor da minha vida, Isabela, cuja companhia e amor tornaram possível cada passo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada.

Agradeço aos meus pais, Jeanne e Max, por serem meu alicerce e minha maior inspiração. Obrigada por todo amor, apoio e por acreditarem em mim em cada etapa desta e de tantas outras jornadas. Cada palavra escrita nesta dissertação carrega um pouco da sabedoria, dedicação e valores que me ensinaram ao longo da vida. Sem vocês, nada seria possível. Amo vocês infinitamente!

Ao meu orientador, Ygor Jacques, meu mais profundo agradecimento. Além de ser meu mentor acadêmico há sete anos, se tornou uma inspiração pessoal e profissional. Sua dedicação, paciência e compromisso com o conhecimento foram fundamentais para que eu pudesse concluir esta etapa. Obrigada por acreditar em mim, mesmo nos momentos em que eu duvidei das minhas próprias capacidades. Suas orientações precisas, palavras de encorajamento e, acima de tudo, seu exemplo de humanidade fizeram toda diferença. Sua orientação excepcional me fez crescer não apenas como pesquisadora, mas como pessoa. Carrego comigo não apenas o aprendizado técnico, mas também os valores que você, com tanta generosidade, me transmitiu ao longo de todos esses anos.

Ao amor da minha vida, Isabela Bernardo, nenhuma palavra será suficiente para expressar o quanto você significa para mim e para esta conquista. Em cada momento de incerteza, você me sustentou e renovou a minha força. Você esteve comigo em cada etapa, não apenas como minha melhor companhia, mas como meu porto seguro e minha maior inspiração. Nos dias mais difíceis, você enxugou minhas lágrimas; nos dias mais felizes, você celebrou ao meu lado como se esta e tantas outras conquistas também fossem suas – e de fato, são, pois todas foram alcançadas com você ao meu lado. Cada palavra escrita neste trabalho tem um pedaço do nosso amor, do apoio incondicional que você me deu e da felicidade que encontrei em nós duas. Se hoje cheguei até aqui, é porque você acreditou em mim. Sou eternamente grata a Deus e à vida por ter você ao meu lado, caminhando comigo, dividindo sonhos e construindo um futuro juntas. Eu te amo infinitamente!

Aos amigos de infância, que me ensinaram a sonhar alto e a nunca perder a essência; aos amigos que a universidade me proporcionou, que compartilharam comigo não apenas livros, mas também inúmeros momentos inesquecíveis; e aos amigos que a vida generosamente colocou em meu caminho, sempre prontos para ajudar, ouvir e celebrar cada pequena conquista ao meu lado, meus mais sinceros agradecimentos. Cada palavra de apoio, cada gesto de carinho

e cada momento compartilhado fizeram toda diferença nesta jornada desafiadora. Carrego no coração a certeza de que esta conquista não é apenas minha, mas nossa. Vocês me mostraram que as verdadeiras amizades são, de fato, um dos maiores presentes da vida. Sou eternamente grata por ter cada um de vocês ao meu lado.

A jornada da pesquisa é um caminho árduo, mas repleto de aprendizados e conquistas. Ao longo desse percurso, muitas pessoas e instituições foram essenciais para que este trabalho se concretizasse. A todas elas, expresso minha mais profunda gratidão. Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco (PPGCS/UFRPE), por proporcionar um ambiente acadêmico de excelência, incentivando o pensamento crítico e o desenvolvimento científico. À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco (FACEPE), pelo apoio financeiro que tornou possível a realização desta pesquisa, contribuindo para o avanço do conhecimento e a valorização da ciência.

Ao meu coorientador, Valdomiro Souza, pela orientação atenta, pelas sugestões valiosas e pelo incentivo constante ao longo desta caminhada acadêmica. Seu conhecimento foi fundamental para o aprimoramento e construção deste trabalho.

Ao GPGASA, pelo suporte e troca de conhecimentos fundamentais para esta pesquisa. Agradeço especialmente a Ana Letícia, Camila, Gustavo, Isadora, Jovana, Luiz, Maeli, Rayanna e Shayany, que foram essenciais para a conclusão deste estudo. A colaboração e dedicação de cada um foram indispensáveis para a realização deste estudo.

Ao Laboratório de Mineralogia do Solo e Laboratório de Química Ambiental do Solo, espaços que foram fundamentais para a execução das análises deste estudo. Agradeço a todos os profissionais envolvidos, que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Clístenes Nascimento, pelo compartilhamento generoso de conhecimento, pelas sugestões enriquecedoras e pelo suporte intelectual oferecido ao longo desta trajetória acadêmica. Ao pesquisador Luiz Henrique, cuja contribuição foi essencial para a elaboração desta dissertação, auxiliando na construção e aprimoramento do trabalho.

À minha sogra, Jussara, e ao meu sogro, Jorge, por todo o carinho, apoio e acolhimento durante esse período tão desafiador. As torcidas e os incentivos foram essenciais para que eu pudesse seguir firme em minha caminhada.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta pesquisa, meu sincero agradecimento!

“A ausência da evidência não significa evidência da ausência.”

(Carl Sagan)

Variabilidade espacial e temporal de elementos terras raras em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro

RESUMO

No Semiárido do Nordeste brasileiro, encontra-se a maior mina de scheelita da América do Sul, em operação desde a década de 1940. Porém, os rejeitos se acumulam em depósitos a céu aberto há décadas. Assim, a construção de tecnossolos usando esses rejeitos surge como alternativa para recuperar solos degradados, reconstruir paisagens e gerenciar resíduos de forma sustentável. No entanto, a natureza diversa dos rejeitos de mineração pode influenciar diretamente na geoquímica desses solos. Nesse contexto, dados sobre a geoquímica de elementos terras raras (ETRs) em tecnossolos no Brasil, especialmente no semiárido, ainda são escassos. Sendo assim, este trabalho avaliou a variabilidade espacial e temporal de ETRs em tecnossolos formados a partir de rejeitos de scheelita em uma cronosequência. O estudo ocorreu em Currais Novos, Rio Grande do Norte, na Mina Brejuí. Foram selecionados perfis de tecnossolos derivados de rejeitos da mineração de scheelita em uma cronosequência de 40 anos (2, 10 e 40 anos). Amostras deformadas e não deformadas dos horizontes e/ou camadas dos perfis e das superfícies (0 – 30 cm) foram coletadas para análises físicas, químicas e mineralógicas. Além disso, o rejeito original (tempo zero) também foi coletado e caracterizado. A concentração de ETRs nas rochas formadoras dos rejeitos da Mina Brejuí está relacionada à sua composição mineralógica. Tactito, gnaisse e mármore contêm minerais ricos em ETRs, principalmente feldspatos, biotita, alanita, apatita, epidoto, vesuvianita, titanita e carbonatos, com destaque para o gnaisse. A distribuição espacial e temporal dos ETRs nos tecnossolos foi heterogênea, com maiores concentrações em perfis jovens, associadas à fração argila e à maior CTC. Os tecnossolos apresentaram concentrações médias totais de ETRs superiores às identificadas em solos do Rio Grande do Norte. Em comparação aos solos de referência do Nordeste, os tecnossolos apresentaram concentrações mais altas de ETRPs e menores de ETRLs, refletindo a influência dos rejeitos. Os ETRLs mostraram maior mobilidade, enquanto os ETRPs, menos móveis, exibiram leve enriquecimento nos tecnossolos mais antigos, indicando retenção em minerais secundários. O fracionamento (La_N/Sm_N e Gd_N/Yb_N) evidenciou retenção diferencial entre ETRLs e ETRPs. A variabilidade espacial em pequena escala indicou redistribuição gradual e padrões mais homogêneos nos tecnossolos mais evoluídos, ressaltando a importância de mapear e monitorar a distribuição de ETRs para compreender seu comportamento geoquímico e orientar o manejo de tecnossolos derivados de rejeitos de mineração.

Palavras-chave: Lantanídeos. Mina brejuí. Solos antropogênicos. Solos tectogênicos.

Spatial and temporal variability of rare earth elements in technosols constructed from scheelite mining waste in the Brazilian semi-arid region

ABSTRACT

In the Semi-Arid region of Northeastern Brazil lies the largest scheelite mine in South America, which has been in operation since the 1940s. However, mining tailings have been accumulating in open-air deposits for decades. Thus, the construction of technosols using these tailings emerges as an alternative for rehabilitating degraded soils, reconstructing landscapes, and managing waste sustainably. Nevertheless, the diverse nature of mining residues can directly influence the geochemistry of these soils. In this context, data on the geochemistry of rare earth elements (REEs) in technosols in Brazil, particularly in the semi-arid region, remain scarce. Therefore, this study evaluated the spatial and temporal variability of REEs in technosols formed from scheelite tailings in a chronosequence. The study was conducted in Currais Novos, Rio Grande do Norte, at the Brejuí Mine. Technosol profiles derived from scheelite mining residues were selected within a 40-year chronosequence (2, 10, and 40 years). Both disturbed and undisturbed samples from horizons and/or layers of the profiles, as well as from surface layers (0–30 cm), were collected for physical, chemical, and mineralogical analyses. Additionally, the original tailings material (zero time) was also collected and characterized. The concentration of REEs in the rocks generating the Brejuí Mine residues is related to their mineralogical composition. Tactite, gneiss, and marble contain REE-rich minerals, mainly feldspars, biotite, allanite, apatite, epidote, vesuvianite, titanite, and carbonates, with gneiss being particularly significant. The spatial and temporal distribution of REEs in the technosols was heterogeneous, with higher concentrations observed in younger profiles, associated with the clay fraction and higher cation exchange capacity (CEC). The technosols exhibited higher average total REE concentrations than those identified in soils from Rio Grande do Norte. Compared to reference soils from the Northeast region, the technosols showed higher concentrations of heavy REEs (HREEs) and lower concentrations of light REEs (LREEs), reflecting the influence of the tailings. LREEs demonstrated greater mobility, whereas the less mobile HREEs exhibited slight enrichment in older technosols, indicating retention in secondary minerals. Fractionation indices (LaN/SmN and GdN/YbN) highlighted the differential retention between LREEs and HREEs. Small-scale spatial variability indicated gradual redistribution and more homogeneous patterns in more evolved technosols, emphasizing the importance of mapping and monitoring REE distribution to better understand their geochemical behavior and to guide the management of technosols derived from mining residues.

Keywords: Anthropogenic soils. Lanthanides. Mina Brejuí. Tectogenic soils.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior (CCS).....	19
Figura 2 – Visão panorâmica da Mina Brejuí, localizada em Currais Novos, Rio Grande do Norte, vista por meio de um drone.....	24
Figura 3 – Mapa geológico com a localização do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos formados a partir de rejeitos de scheelita em Currais Novos (RN), semiárido brasileiro.....	26
Figura 4 – Lavra subterrânea do minério de scheelita na Mina Brejuí.....	27
Figura 5 – Áreas de deposições dos rejeitos grossos e finos da Mina Brejuí.....	28
Figura 6 – Rejeito original e perfis de tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos de mineração de scheelita em Currais Novos (RN), semiárido brasileiro.....	29
Figura 7 – Pontos selecionados para coleta da superfície do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos derivados de rejeitos da mineração de scheelita.....	30
Figura 8 - Características petrográficas do tactito. (a) e (b) Epidoto com geminação simples e inclusões de quartzo (Qz), vesuvianita e minerais de alteração; (c) e (d) Epidoto com carbonato em formação; (e) e (f) Epidoto com inclusão de vesuvianita; (g) e (h) Epidoto com inclusão de quartzo.....	36
Figura 9 – Características petrográficas do mármore. (a) e (b) aspecto geral do mármore com textura poligonal, apresentando clinopiroxênio (Px) em diferentes graus de alteração; (c) e (d) aspecto geral com destaque para os cristais de clinopiroxênio e muscovita (Musc) em meio a carbonatos; (e) e (f) mármore com destaque para os minerais opacos (Opc), carbonatos (Ca) e titanita (Tit); (g) e (h) cristais de tremolita-actinolita (Tr-Act) em lamelas em formação.....	38
Figura 10 – Características petrográficas do gnaiss. (a) e (b) aspecto geral do gnaiss com destaque para o quartzo (Qz) com granulação grossa, alguns cristais de feldspato potássico (KF), em menor granulação e cristais de microclina (Microc) com típica geminação xadrez; (c) e (d) faixas enriquecidas em minerais félsicos e máficos; (e) e (f) presença do mineral alanita no gnaiss; (g) e (h) presença do mineral apatita no gnaiss.....	40

Figura 11 – Concentrações de elementos terras raras em perfis de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro. (a) ETRLs e (b) ETRPs em tecnossolo com 2 anos; (c) ETRLs e (d) ETRPs em tecnossolo com 10 anos; (e) ETRLs e (f) ETRPs em tecnossolo com 40 anos.....53

Figura 12 – Concentrações de ETRs em perfis de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro normalizadas com as concentrações da Crosta Continental Superior (CCS) (Taylor; McLennan, 1985). (a) tecnossolo com 2 anos; (b) tecnossolo com 10 anos; (c) tecnossolo com 40 anos.....56

Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no gnaiss e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). (a) Concentrações de ETRs em mineral máfico (Espectro 1: Dy – 5,3%; Lu – 1,2%; Er – 1,0%; Yb – 0,6%; Y – 0,5%; Ce – 0,2%; Sm – 0,2%; La – 0,1%); biotita (Espectro 2: Y – 1,3%; Yb – 0,5%; Dy – 0,3%; Tm – 0,2%; Ho – 0,2%; La – 0,2%; Eu – 0,1%; Pm – 0,1%; Ce – 0,1%; Sc – 0,1%); plagioclásio (Espectro 3: Er – 1,6%; Dy – 1,3%; Yb – 0,9%; Y – 0,8%; Lu – 0,6%; Ho – 0,3%; Tm – 0,3%, Pr – 0,3%; Sm – 0,1%); feldspato potássico (Espectro 4: Dy – 1,2%; Y – 1,1%; Yb – 0,5%; Ho – 0,4%; Tb – 0,2%; Pr – 0,1%; Lu – 0,1%). (b) Concentrações de ETRs em mineral máfico (Espectro 5: Lu – 5,0%; Er – 4,8%; Tb – 1,1%; Gd – 0,9%; Y – 0,7%; Dy – 0,1%; Sm – 0,1%); mineral máfico (Espectro 6: Er – 3,8%; Lu – 3,2%; Dy – 1,6%; Y – 0,3%; Pm – 0,3%; Tb – 0,3%; Eu – 0,1%; Sm – 0,1%); feldspato (Espectro 7: Y – 1,9%; Er – 1,5%; Dy – 1,1%; Eu – 0,5%; Ce – 0,5%; Lu – 0,4%; La – 0,4%; Sm – 0,3%; Gd – 0,3%; Yb – 0,2%; Pr – 0,2%; Pm – 0,1%; Tb – 0,1%).....62

Figura 14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no tactito e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X (EDS) por energia dispersiva. Composição química de um silicato de terras raras (Espectro 1: Dy – 4,3%; Yb – 2,3%; Pm – 1,7%; Ho – 1,1%; Eu – 1,1%; Sm – 0,8%; Tm – 0,8%; Er – 0,4%; Y – 0,3%); um silicato de terras raras (Espectro 2: Yb – 0,8%; Tm – 0,4%; La – 0,3%; Sm – 0,3%; Eu – 0,3%; Dy – 0,2; Sc – 0,2%; Gd – 0,1%; Ce – 0,1%; Pm – 0,1%); um silicato de terras raras (Espectro 3: Dy – 1,9%; Yb – 1,1%; Y – 0,8%; Ho – 0,4%; Er – 0,4%; Sc – 0,3%; Pm – 0,3%); um silicato de terras raras (Espectro 4: Dy – 1,2%; Y – 0,8%; Yb – 0,8%; Ho – 0,5%; Eu – 0,2%; Sm – 0,2%; Sc – 0,2%; Gd – 0,1%).....63

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no mármore e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X (EDS) por energia dispersiva. Composição química de um silicato de terras raras (Espectro 1: Yb – 1,8%; Sc – 0,8%; Pm – 0,5%; Nd – 0,3%; Ce – 0,2%; Eu – 0,1%; Ho – 0,1%; Pr – 0,1%; La – 0,1%; Y – 0,1%); silicato de terras raras (Espectro 2: Dy – 0,7%; Yb - 0,7%; Ho – 0,4%; Sm – 0,3%; Er – 0,2%; Nd – 0,2%; Eu – 0,1%; Sc – 0,1%; Y – 0,1; Lu – 0,1%); silicato de terras raras (Espectro 3: Dy – 0,6%; Sc – 0,6%; Nd – 0,5%; Ho – 0,4%; Pr – 0,3%; Ce – 0,3%; Sm – 0,2%; Tb – 0,2%; Y – 0,2%; Eu – 0,1%).	64
Figura 16 – Concentração média de elementos terras raras (ETRs) leves (a) e pesados (b) em tecnossolos com 2, 10 e 40 anos, comparado com diferentes estudos e locais geográficos.	66
Figura 17 – Análise de componentes principais de perfis de tecnossolos derivados de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro, baseada na geoquímica de elementos terras raras, elementos maiores e atributos físico-químicos.	71
Figura 18 – Análise de agrupamento do rejeito original e dos perfis de tecnossolos com 2, 10 e 40 anos derivados de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	72
Figura 19 – Análise discriminante com base na geoquímica de elementos terras raras, elementos maiores e atributos físico-químicos de tecnossolos derivados de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	73
Figura 20 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 2 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	75
Figura 21 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 10 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	76
Figura 22 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 40 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	77
Figura 23 – Distribuição espacial de ETRLs e ETRPs nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição mineralógica (%) das rochas formadoras dos rejeitos da mineração de scheelita.....	35
Tabela 2 – Concentrações médias e normalizadas dos elementos terras raras e dos elementos maiores dos materiais de origem dos tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	42
Tabela 3 – Atributos físicos e químicos do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro, de acordo com Silva (2023).....	45
Tabela 4 – Concentrações dos principais elementos maiores no rejeito original e nos perfis com 2, 10 e 40 anos de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	48
Tabela 5 – Concentrações médias dos elementos maiores no rejeito original e nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	50
Tabela 6 – Concentrações médias do somatório dos elementos terras raras totais, leves e pesados no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	55
Tabela 7 – Fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	58
Tabela 8 – Concentrações médias de ETRs, ETRLs e ETRPs, fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio no rejeito original e nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.....	60
Tabela 9 – Correlação de Pearson entre Σ ETRs, Σ ETRLs, Σ ETRPs, elementos maiores e atributos do solo no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos no semiárido brasileiro.....	69

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Hipóteses	19
1.2 Objetivos.....	19
1.2.1 Objetivo Geral.....	19
1.2.2 Objetivos Específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Elementos terras raras (ETRs): conceito, distribuição e aplicações	20
2.2 Geoquímica de ETRs	22
2.3 Geoquímica de ETRs em tecnossolos.....	23
2.4 Variabilidade espacial de ETRs em tecnossolos.....	24
2.5 Impactos ambientais e potenciais riscos de ETRs em áreas de mineração.....	24
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	25
3.1 Caracterização da área de estudo	25
3.1.1 Mina Brejuí	27
3.2 Coleta e preparo das amostras de solo	30
3.3 Petrografia e MEV/EDS	33
3.4 Caracterização química e física dos tecnossolos	33
3.5 Análise da composição química total por fluorescência de raios-x (FRX)	34
3.6 Digestão e determinação dos ETRs nas rochas, rejeitos e tecnossolos	34
3.7 Normalização de etrs e cálculo da anomalia de cério e európio	36
3.8 Análises estatísticas e sistema de informação geográfica (SIG).....	36
4 RESULTADOS	37
4.1 Mineralogia e geoquímica das rochas formadoras dos rejeitos	37
4.2 Atributos físicos, químicos e mineralógicos dos tecnossolos.....	45
4.3 Geoquímica de elementos maiores nos tecnossolos	49

4.4 Geoquímica de ETRs nos perfis de tecnossolos da cronossequência	52
4.5 Geoquímica de ETRs nas superfícies dos tecnossolos (0-30 cm) da cronossequência..	60
5 DISCUSSÃO	63
5.1 Influência da mineralogia na geoquímica de ETRs nas rochas.....	63
5.2 Geoquímica de elementos maiores nos tecnossolos.....	66
5.3 Influência dos atributos na geoquímica de ETRs nos tecnossolos.....	67
5.4 Distribuição espacial de ETRs na cronossequência	75
6 CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

A mineração, uma das atividades mais antigas da humanidade, molda a vida moderna, influencia a economia global e ocupa cerca de 5,7 milhões de hectares em todo o mundo (MAUS et al., 2020). No Brasil, a mineração corresponde a cerca de 6% do PIB e apresenta alta taxa de exportação (MME, 2022). Entretanto, projeções em escala global apontam que os rejeitos sólidos do setor podem chegar a 19 bilhões de toneladas até 2025 (ELMEKNASSI et al., 2024), enquanto apenas cerca de 20% desse volume é efetivamente reciclado (EKER, 2023). O descarte inadequado desses resíduos representa um risco significativo ao meio ambiente e à saúde humana (IMBANÁ et al., 2024).

No semiárido do Nordeste brasileiro encontra-se uma das maiores minas de scheelita da América do Sul, em operação desde a década de 1940. O tungstênio, extraído da scheelita, é considerado um minério estratégico para o comércio interno e externo do Brasil, com ampla aplicação nos setores metalúrgico, elétrico, mecânico, bélico, petrolífero e aeroespacial (IBRAM, 2015). Contudo, os rejeitos de mineração vêm sendo depositados a céu aberto há várias décadas, gerando preocupações devido aos efeitos adversos no ecossistema semiárido (COSTA FILHO, 2017). Entre os principais depósitos de rejeitos na região, destacam-se: (a) dois aterros de rejeitos grossos, cobrindo 121.500 m², com volume de 1.943.200 m³, totalizando 3.110.400 toneladas, e (b) rejeitos finos com aproximadamente 1.500.000 toneladas (LIMA et al., 2002).

Diante da crescente necessidade de manejo adequado desses rejeitos, a construção de tecnossolos a partir de rejeitos de mineração surge como estratégia promissora para recuperar solos degradados, reconstruir paisagens e gerenciar resíduos (RUIZ, 2020a). Esses solos artificiais são definidos pela incorporação de, no mínimo, 20% de artefatos antropogênicos em até 100 cm de profundidade, podendo conter geomembranas impermeáveis ou serem selados, e podem ser formados por qualquer material criado, transportado ou modificado pelo ser humano (IUSS, 2022). Tais solos oferecem diversos serviços ambientais, como produção de alimentos, geração de energia, sequestro de carbono, reciclagem de matéria orgânica, recarga de aquíferos e criação de habitats para a biodiversidade (ASENSIO et al., 2019; RUIZ, 2020a). No entanto, a natureza diversa dos rejeitos de mineração pode influenciar diretamente na geoquímica desses solos, exigindo atenção especial quanto à ocorrência de poluentes emergentes. Nesse contexto, apesar do crescente interesse internacional, ainda são escassos os

dados sobre a variabilidade espacial e temporal de elementos terras raras (ETRs) em tecnossolos provenientes de rejeitos de mineração no Brasil, sobretudo no semiárido.

Os ETRs formam um grupo de dezessete elementos químicos da Tabela Periódica, constituído pelos 15 lantanídeos (La ao Lu), além do ítrio (Y) e do escândio (Sc) (CONNELLY et al., 2005). Estes últimos são também considerados ETRs porque, frequentemente, ocorrem nos mesmos depósitos minerais dos lantanídeos e apresentam propriedades químicas similares (JAIRETH et al., 2014). Devido às suas propriedades físicas e químicas, os ETRs são amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, como na fabricação de dispositivos tecnológicos e fertilizantes agrícolas (KOBAYASHI et al., 2007; USEPA, 2012). Entretanto, o acúmulo de ETRs no solo e no ambiente tem gerado preocupação, devido aos possíveis riscos à saúde humana e impactos negativos na qualidade ambiental (XU et al., 2018), o que destaca a importância de entender seu comportamento geoquímico em tecnossolos para avaliar riscos e orientar práticas de manejo adequadas.

Os processos geoquímicos que influenciam a distribuição e a concentração de ETRs em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração são complexos e permanecem pouco compreendidos, especialmente em ambientes semiáridos. Vários fatores, como a mineralogia dos rejeitos, o regime de precipitação, o pH e a matéria orgânica, influenciam a mobilidade e a biodisponibilidade desses elementos (JOWITT et al., 2017). Assim, compreender detalhadamente as propriedades físicas, químicas e mineralógicas desses solos é indispensável para esclarecer os mecanismos que controlam o comportamento geoquímico dos ETRs, garantindo um manejo seguro e eficaz dos tecnossolos na recuperação de áreas degradadas, sobretudo em regiões de clima adverso.

A deposição de rejeitos de mineração pode apresentar variações em curtas distâncias, resultando em diferentes comportamentos geoquímicos até mesmo em áreas próximas (HAERING et al., 2005). Propriedades como pH e teor de carbono orgânico podem exibir forte dependência espacial ao longo do tempo (DEMYAN; SMECK, 2021), influenciando a dinâmica dos elementos. Nesse sentido, a quantificação dessa heterogeneidade torna-se essencial para classificar, mapear e gerenciar tanto os rejeitos de mineração quanto os tecnossolos derivados, uma vez que diferenças podem ocorrer em escalas menores que 100 metros (HAERING et al., 2005). Além disso, as cronossequências fornecem uma abordagem valiosa para investigar a evolução dos solos com base na idade da superfície (PHILLIPS, 2015), permitindo compreender como fatores mineralógicos, geoquímicos e pedogenéticos afetam a distribuição, mobilidade e biodisponibilidade de elementos.

Diante da relevância da mineração de scheelita no semiárido brasileiro e do protagonismo dos ETRs como poluentes emergentes, este estudo avaliou a variabilidade espacial e temporal desses elementos em tecnossolos formados por rejeitos de scheelita em uma cronosequência de 40 anos. Considerando aspectos mineralógicos, geoquímicos e pedogenéticos, investigou-se a distribuição e mobilidade dos ETRs em ambiente semiárido, subsidiando o manejo seguro dos tecnossolos.

1.1 Hipóteses

A herança mineralógica dos rejeitos e os processos pedogenéticos em ambiente semiárido alteram o fracionamento dos ETRs nos tecnossolos derivados de rejeitos de scheelita, promovendo o enriquecimento de ETRLs em relação aos ETRPs e gerando elevada variabilidade espacial, com padrões de distribuição distintos na cronosequência.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Compreender os processos geoquímicos responsáveis pela variabilidade espacial e temporal de ETRs em tecnossolos construídos a partir de rejeitos de mineração de scheelita em uma cronosequência de 40 anos no semiárido brasileiro.

1.2.2 Objetivos Específicos

Investigar a influência da mineralogia das rochas encaixantes e hospedeiras na concentração e distribuição de ETRs nos tecnossolos, identificando os minerais hospedeiros desses elementos;

Avaliar como as propriedades físicas, químicas e mineralógicas dos tecnossolos afetam a geoquímica de ETRs na cronosequência;

Mapear e analisar a variabilidade espacial de ETRs nos tecnossolos, por meio de técnicas geoestatísticas, delimitando zonas de enriquecimento e depleção;

Comparar a distribuição de ETRs nos tecnossolos com solos de referência do Nordeste;

Investigar o fracionamento entre ETRLs e ETRPs, bem como as anomalias de Ce e Eu, nas diferentes fases de evolução dos tecnossolos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Elementos terras raras (ETRs): conceito, distribuição e aplicações

Os ETRs, segundo a IUPAC, são um grupo de 17 elementos químicos composto pelos 15 lantanídeos da Tabela Periódica, além do ítrio (Y) e do escândio (Sc) (CONNELLY et al., 2005). O Y é incluído nesse grupo devido às suas propriedades químicas e físicas, que são muito semelhantes às dos lantanídeos (VIERA; LINS, 1997). Já o Sc, embora não compartilhe todas as características dos lantanídeos, é considerado um ETR por suas propriedades químicas e por estar naturalmente associado a esses elementos em minerais (ALCÍDIO, 1994; IUPAC, 2017).

Com base nos números atômicos (Z), os lantanídeos são divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRLs), que vão do lantânio (La) ao európio (Eu) (Z = 57 a 63), e elementos terras raras pesados (ETRPs), do gadolínio (Gd) ao lutécio (Lu) (Z = 64 a 71) (MENÉNDEZ et al., 2019; RAM et al., 2019; WEBER; REISMAN, 2012). Apesar de seu baixo número atômico (Z = 39), o Y é classificado como um ETRP devido ao seu raio iônico semelhante ao do hólmio (Ho) (SOUSA, 2020; TYLER, 2004).

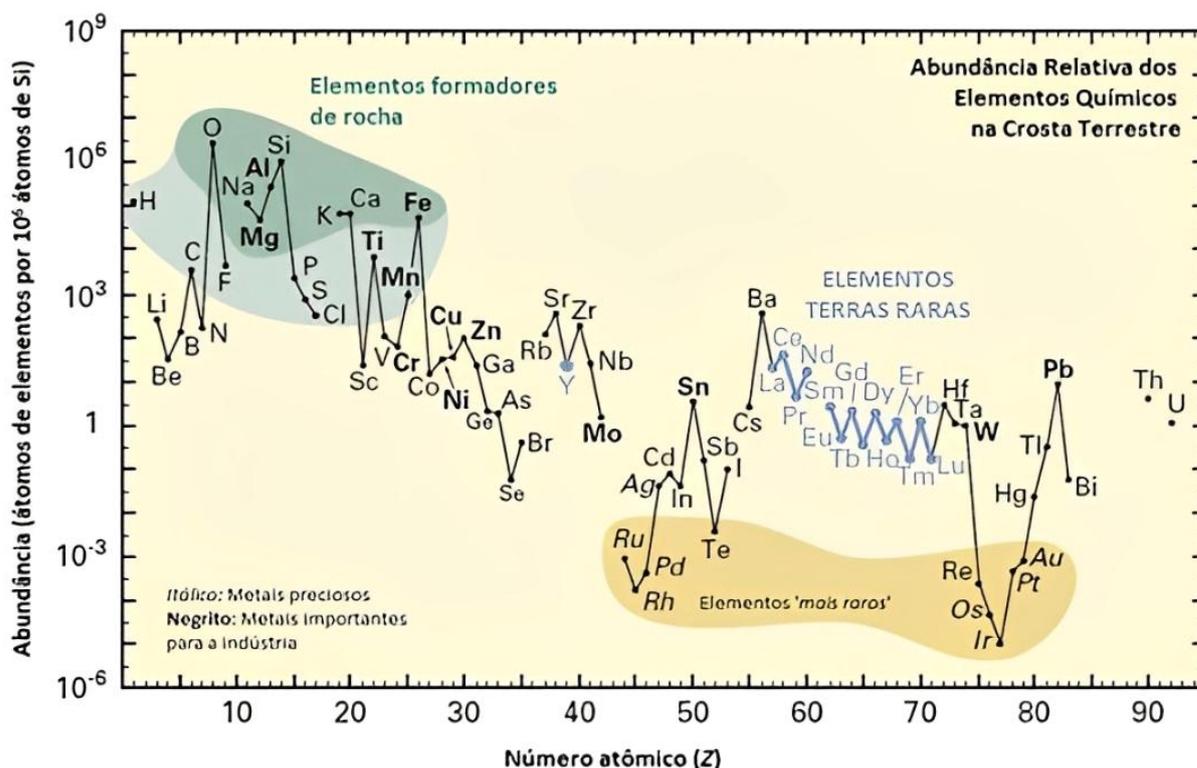
Apesar do nome, os ETRs não são, em sua maioria, raros. Como elementos litófilos, ocorrem naturalmente, com exceção do promécio (Pm), em mais de 270 minerais, principalmente fosfatos, carbonatos, silicatos e óxidos de ferro e manganês (LIANG et al., 2014). Devido à sua forte afinidade com o oxigênio, são predominantemente encontrados na forma de óxidos (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Além disso, ocorrem na natureza associados entre si, fazendo com que seus minerais sejam, geralmente, misturas de ETRLs ou ETRPs (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019).

Na crosta terrestre, o cério (Ce) e o Y são mais abundantes que mercúrio (Hg), molibdênio (Mo) e arsênio (As), enquanto La e neodímio (Nd) apresentam concentrações comparáveis às de cobre (Cu), chumbo (Pb), estanho (Sn) e cobalto (Co) (Figura 1). Mesmo os ETRPs menos abundantes, como túlio (Tm) e Lu, superam as concentrações de prata (Ag) e ouro (Au) (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002; HU et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2001; RAMOS et al., 2016; TYLER, 2004). Devido às suas semelhanças químicas, os ETRs coexistem naturalmente, com exceção do Pm, que é quase ausente na crosta terrestre devido à sua curta meia-vida de 2,62 anos (FIGUEIREDO, 1985; KHAN et al., 2017; SADEGHI et al., 2013).

Na distribuição natural, os ETRs seguem a regra de Oddo-Harkins, segundo a qual elementos com número atômico par (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb) tendem a ser mais abundantes que aqueles com número atômico ímpar (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu). Esse padrão

resulta em uma distribuição característica em “zigue-zague” nos gráficos de abundância (Figura 1) (FIGUEIREDO, 1985; HU et al., 2006; KABATA-PENDIAS, 2001).

Figura 1 – Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior (CCS).



Fonte: Haxel, Hedrick e Orris (2002).

Segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos (2023), os depósitos mundiais de ETRs totalizam 130 milhões de toneladas. A China concentra 34% dessas reservas, seguida pelo Vietnã (17%), Brasil (16%), Rússia (16%), Índia (5%) e Austrália (3%). Outros 30 países também possuem reservas significativas. No entanto, a China domina a produção global, suprindo 95% da demanda devido à sua ampla reserva e investimentos em exploração (MORDOR INTELLIGENCE, 2022; SOUSA FILHO et al., 2019). No Brasil, o Plano Nacional de Mineração 2030, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), prioriza os ETRs como recurso estratégico para as próximas décadas (CGEE, 2013). O plano tem como foco a ampliação do conhecimento sobre as reservas minerais, com o objetivo de fortalecer a posição do país no mercado global como um dos principais fornecedores desses elementos.

Os ETRs são essenciais para o avanço tecnológico e industrial, sendo matérias-primas fundamentais em diversas aplicações. São utilizados em catalisadores, baterias recarregáveis, LEDs, materiais fluorescentes, painéis solares e ímãs de alta eficiência, compondo dispositivos como telefones, computadores, turbinas eólicas, aeronaves, automóveis e televisores

(MCLELLAN et al., 2014; MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015; MORDOR INTELLIGENCE, 2022; SILVA et al., 2023b; WONDRACZEK et al., 2015; YANG et al., 2017). Além disso, possuem diversas aplicações na saúde, sendo utilizados em agentes de contraste para ressonância magnética, equipamentos de raios-X, tratamentos oncológicos e como aglutinantes de fosfato em hemodiálise (BALARAM, 2019). Na agricultura, ETRLs como Ce e La podem atuar como elementos benéficos em fertilizantes, embora também possam apresentar toxicidade (HU et al., 2004; LI et al., 2013; PANG; LI; PENG, 2002; RAMOS et al., 2016). Com o avanço tecnológico, a demanda por ETRs segue em crescimento (MANCHERI et al., 2019). Em 2022, o consumo global atingiu 161 mil toneladas, com previsão de aumento anual de 4% até 2027 (MORDOR INTELLIGENCE, 2022).

2.2 Geoquímica de ETRs

Os ETRs possuem propriedades químicas semelhantes devido à sua configuração eletrônica. Nos lantanídeos, a configuração típica é $6s^2$, com ocupação variável do nível 4f, exceto para o La, que não possui elétrons nesse orbital em seu estado fundamental. Assim, a configuração eletrônica geral dos ETRs pode ser expressa como $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (COTTON, 2006; MARTINS; ISOLANI, 2005). A distribuição eletrônica ao redor do núcleo atômico é, portanto, um fator determinante nas propriedades desses elementos (SOUZA; NASCIMENTO; GIESE, 2019).

Os ETRs possuem potencial de ionização semelhante entre si, o que os torna altamente eletropositivos e predominantemente trivalentes (Ln^{3+}), formando compostos essencialmente iônicos (AMORIM, 2022; BRILHANTE, 2018; MARTINS; ISOLANI, 2005; TYLER, 2004). No entanto, estados de oxidação +2 (Eu e Yb) e +4 (Ce e Tb) também podem ocorrer, embora sejam menos estáveis e restritos a alguns elementos (MARTINS; ISOLANI, 2005). Em sistemas naturais, apenas Eu^{2+} e Ce^{4+} apresentam relevância significativa, pois sua estabilidade está relacionada às condições redox do meio (MARTINS; ISOLANI, 2005; SOUSA, 2020).

Segundo Franzoi (2019), as semelhanças nas propriedades dos ETRs resultam da contração lantanídica, fenômeno caracterizado pela redução gradual dos raios iônicos com o aumento do número atômico. Essa similaridade química, decorrente de configurações eletrônicas semelhantes, influencia o comportamento físico-químico dos ETRs e permite sua classificação em ETRLs e ETRPs (SADEGHI et al., 2013). Além disso, pequenas variações nos raios iônicos determinam a distribuição diferenciada dos lantanídeos em depósitos específicos, que podem ser enriquecidos em ETRLs ou ETRPs (CASTOR; HEDRIC, 2006).

Diversos estudos investigam os processos geoquímicos que controlam as concentrações de ETRs em solos (ALFARO et al., 2018; DINALI et al., 2019; SILVA et al., 2018). Durante o intemperismo, esses elementos podem ser adsorvidos pela fração coloidal, incorporados por substituição isomórfica (PANAHI et al., 2000) ou removidos por lixiviação. A mobilização, redistribuição e fracionamento dos ETRs no solo são influenciados por fatores como granulometria, mineralogia da fração argila, teor de matéria orgânica, capacidade de troca de cátions (CTC), variações de pH e Eh, além da presença de óxidos de ferro e manganês (HU et al., 2006; JOWITT et al., 2017; LAVEUF; CORNU, 2009; TYLER, 2004). Dessa forma, o comportamento geoquímico dos ETRs pode variar conforme as condições específicas de cada ambiente (SHARMA; RAJAMANI, 2000).

Nesse sentido, conhecer os teores naturais de ETRs em solos é fundamental para estabelecer valores de qualidade e detectar possíveis contaminações, especialmente em áreas de mineração. Embora ainda não haja uma legislação específica sobre o tema, estudos já determinaram esses teores em solos brasileiros (BRILHANTE, 2018; FEITOSA et al., 2020; SANTANA, 2023; SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2017; PAYE et al., 2016).

2.3 Geoquímica de ETRs em tecnossolos

Segundo a WRB (2022), os tecnossolos são classificados taxonomicamente por conterem pelo menos 20% de artefatos em até 100 cm de profundidade, podendo incluir geomembranas impermeáveis ou serem selados. Esses artefatos são materiais modificados ou expostos por ação humana e que não ocorreriam naturalmente na superfície terrestre, como resíduos de construção, concreto, vidro, lixo, resíduos industriais, rejeitos de mineração e sedimentos dragados (FABBRI et al., 2021; IUSS, 2022). Assim, as propriedades químicas e físicas desses materiais podem diferir daqueles presentes em rochas e sedimentos que originam solos naturais (RUIZ, 2019).

Diversos estudos destacam o potencial dos tecnossolos na recuperação de áreas degradadas pela mineração (ASENSIO et al., 2019; ROKIA et al., 2014; RUIZ et al., 2020a; RUIZ et al., 2020c; SANTOS et al., 2019). No entanto, esses solos são mais suscetíveis à poluição, pois podem conter altas concentrações de metais pesados, fósforo, nitrogênio, carbono, combustíveis fósseis, hidrocarbonetos e outros materiais minerais ou orgânicos de origem antrópica (PETTA et al., 2014; POUYAT et al., 2010).

A composição dos tecnossolos, resultante da ação humana, influencia a dinâmica e a mobilidade dos ETRs (WANG; LIANG, 2016). Em áreas de mineração, onde há maior acúmulo de elementos potencialmente tóxicos, a investigação da geoquímica dos ETRs pode orientar

práticas sustentáveis, viabilizar a reutilização de rejeitos e contribuir para a recuperação de áreas degradadas.

A maioria dos estudos sobre tecnossolos concentra-se em regiões temperadas, especialmente na Europa (SOKOLOV et al., 2015; VILLENAVE et al., 2018), enquanto pesquisas em regiões tropicais, particularmente sobre tecnossolos formados a partir de rejeitos de mineração, ainda são limitadas (RUIZ et al., 2020b). A compreensão da distribuição, mobilidade e potencial toxicidade dos ETRs nesses solos é importante para mitigar impactos ambientais e riscos à saúde humana, especialmente considerando seu uso na recuperação de áreas degradadas e na produção de alimentos.

2.4 Variabilidade espacial de ETRs em tecnossolos

Métodos geoestatísticos têm se consolidado como ferramentas importantes no mapeamento da variabilidade espacial dos ETRs no solo, tanto em escalas locais quanto regionais (HUANG et al., 2019). A geoestatística possibilita a quantificação detalhada das características espaciais da geoquímica dos ETRs, permitindo a interpolação e a análise de sua distribuição no solo (SILVA et al., 2020).

A compreensão dessa distribuição espacial, por sua vez, possibilita a identificação de regiões prioritárias para monitoramento ambiental, além de detectar anomalias e suas possíveis fontes (WANG; LIANG, 2016). Além disso, essa abordagem contribui para a compreensão da influência do clima e do material de origem na dispersão dos ETRs em solos, e para a avaliação de riscos ambientais e à saúde humana associados (LANDIM et al., 2022; LIAN et al., 2022; SILVA et al., 2018).

A distribuição espacial dos ETRs em solos é amplamente estudada (CUNHA et al., 2018; LI et al., 2022). No entanto, pesquisas sobre a variabilidade espacial desses elementos em tecnossolos formados a partir de rejeitos de mineração são raras, especialmente no semiárido brasileiro. Nessa região, fatores climáticos podem influenciar consideravelmente a distribuição e mobilidade dos ETRs, tornando relevante a investigação dessa variabilidade. Compreender essa dinâmica não apenas aprimora o conhecimento sobre a geoquímica desses elementos, mas também orienta estratégias de manejo, ações de remediação e medidas para garantir a segurança ambiental.

2.5 Impactos ambientais e potenciais riscos de ETRs em áreas de mineração

Para maximizar o potencial dos tecnossolos derivados de rejeitos de mineração, é essencial avaliar a ocorrência de elementos potencialmente tóxicos. Entre eles, os ETRs

demandam atenção especial, pois são considerados poluentes emergentes e podem atingir concentrações elevadas em determinados rejeitos minerais (TAO et al., 2022; SILVA et al., 2023b).

O aumento da demanda industrial e tecnológica por ETRs tem impulsionado a mineração global desses elementos (ZHOU et al., 2020; USGS, 2022). Como consequência, concentrações elevadas de ETRs estão se acumulando no ambiente, especialmente nos solos, devido ao descarte inadequado de rejeitos de mineração (WANG; LIANG, 2016).

A mineração de ETRs é amplamente reconhecida por alterar as condições ambientais, resultando em impactos ambientais, como degradação de ecossistemas, erosão do solo, poluição do ar e perda de biodiversidade (AGUILAR et al., 2004; CARPENTER et al., 2015; GWENZI et al., 2018). Além disso, estudos indicam que teores elevados de ETRs no solo podem levar à sua incorporação na cadeia alimentar, representando riscos à saúde humana, incluindo alterações fisiológicas (HIRANO; SUZUKI, 1996; JAISWAL; SINGH, 2025; ZHAO et al., 2023).

Os ETRs são considerados poluentes emergentes devido à sua persistência no ambiente (AGNAN et al., 2014; AUBERT et al., 2002; LAVEUF; CORNU, 2009) e toxicidade crônica (BRIOSCHI et al., 2013; LI et al., 2013; SILVA et al., 2023b; TAO et al., 2022). No entanto, ainda há uma lacuna no conhecimento sobre sua geoquímica em tecnossolos formados a partir de rejeitos de mineração, onde suas concentrações tendem a ser elevadas.

Dada a natureza dos tecnossolos, compostos majoritariamente por materiais artificiais, compreender a dinâmica geoquímica dos ETRs nesses solos é essencial. No semiárido brasileiro, a interação entre a disponibilidade hídrica limitada, as características dos tecnossolos e a possível concentração elevada de ETRs pode gerar desafios e riscos ainda pouco compreendidos. Fatores como mobilidade e biodisponibilidade desses elementos podem se comportar de maneira distinta nessas condições. Portanto, investigar a geoquímica dos ETRs em tecnossolos derivados de rejeitos de mineração nessa região não é apenas uma questão acadêmica, mas uma necessidade para orientar práticas sustentáveis, mitigar impactos ambientais, proteger a saúde humana e conservar a biodiversidade.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da área de estudo

O estudo foi conduzido no semiárido do Nordeste brasileiro, no município de Currais Novos, estado do Rio Grande do Norte, na Mina Brejuí (6°19'19" S, 36°32'52" O) (Figura 2).

A região apresenta precipitação média anual de 610 mm, concentrada entre fevereiro e abril. O clima é classificado como semiárido quente (BSH) (ALVARES et al., 2013; KOTTEK et al., 2006; NASCIMENTO et al., 2021), caracterizado por altas temperaturas, chuvas irregulares e longos períodos de seca (SILVA et al., 2023a). O bioma local corresponde à floresta seca hiperxerófila com fitofisionomia arbustiva, e os Neossolos Litólicos são os solos predominantes (FAO, 2015; NASCIMENTO et al., 2021). A região também apresenta hidrologia de baixo potencial, relevo composto por formações geológicas antigas e solos suscetíveis à erosão (DUTRA, 2019).

Figura 2 – Visão panorâmica da Mina Brejuí, localizada em Currais Novos, Rio Grande do Norte, vista por meio de um drone.



Fonte: Autoral.

O município de Currais Novos integra a Microrregião do Seridó Oriental (BEZERRA JÚNIOR; SILVA, 2007), situada na Província Scheelitífera do Nordeste, que abriga a maior reserva de tungstato-scheelita de cálcio (CaWO_4) do Brasil (DANTAS, 2002; NASCIMENTO et al., 2021). A geologia da região remonta ao Pré-Cambriano e é composta predominantemente por rochas ígneas e metamórficas, características dos terrenos cristalinos (BEZERRA JÚNIOR; SILVA, 2007). Esses terrenos ocorrem amplamente no Rio Grande do Norte (BEZERRA JÚNIOR; SILVA, 2007; FELIPE; CARVALHO, 2007), favorecendo a ocorrência e exploração de minerais valiosos. Em Currais Novos, a extração da scheelita predomina, consolidando a região como um polo estratégico para a mineração de tungstênio.

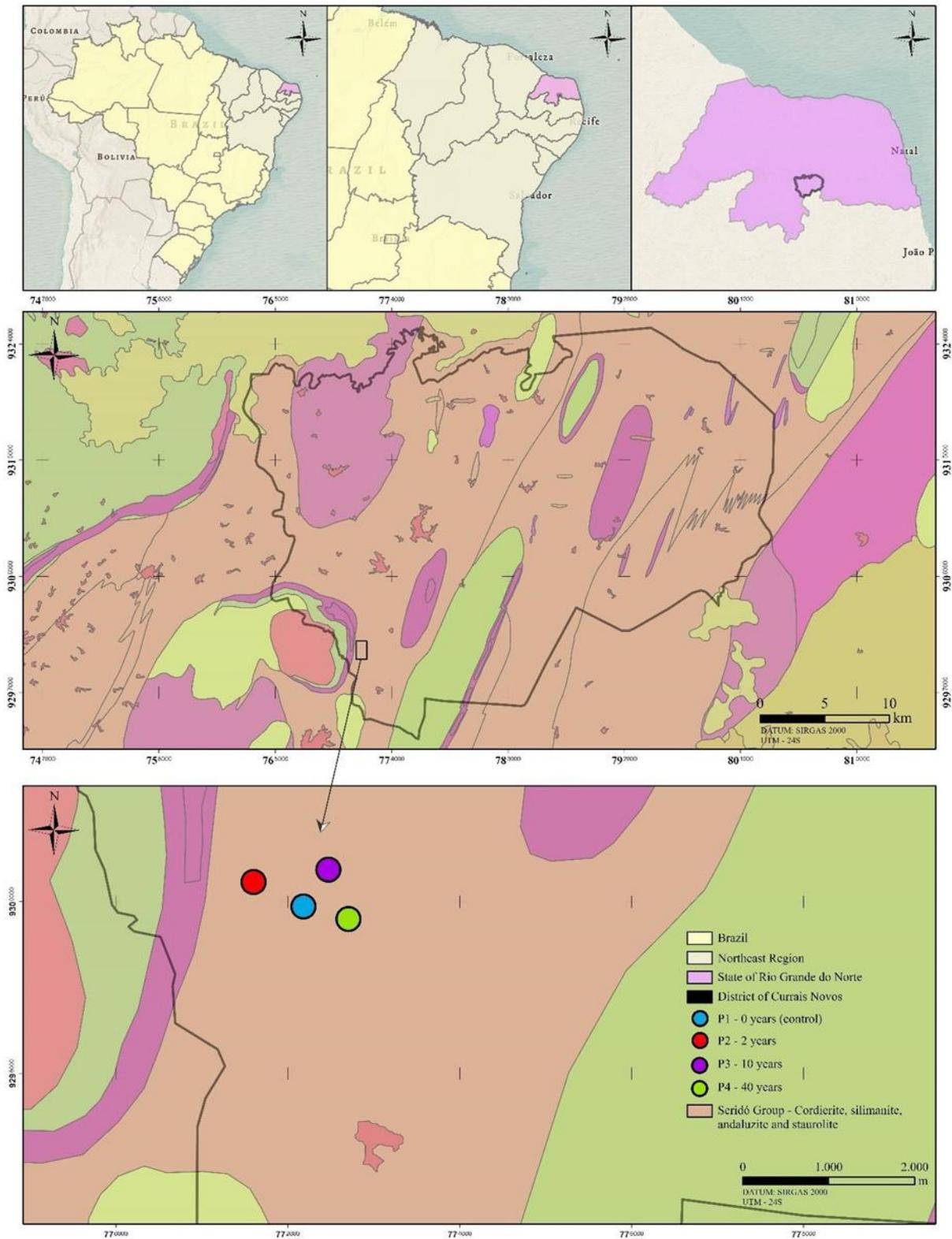
3.1.1 Mina Brejuí

O Brasil abriga uma das maiores minas de scheelita da América do Sul, localizada no semiárido do Nordeste e em operação desde a década de 1940 (COSTA FILHO, 2017). Situada a 10 km do centro de Currais Novos, a Mina Brejuí, com mais de 70 anos de atividade, foi considerada a maior produtora de tungstato de cálcio da América do Sul (GODEIRO et al., 2010) e está entre as 200 maiores minas do país. Além da atividade mineral, a região abriga a Comunidade da Mina Brejuí, onde as principais fontes de sustento são a mineração, o comércio e a agropecuária familiar (DUTRA, 2019).

Entre 1943 e 1958, a scheelita representou a segunda maior fonte de arrecadação de divisas nas exportações do Rio Grande do Norte, impulsionada pela Província Scheelitífera do Nordeste, reconhecida internacionalmente pelo teor e volume de suas reservas. No geosítio da Mina Brejuí (Figura 3), ocorrem diversos tipos de rochas, incluindo paragnaisses, além de uma grande reserva de calcário e tungstênio, principal mineral explorado na região (SILVA, 2023).

A scheelita, principal minério da Mina Brejuí, é um tungstato de cálcio com composição química CaWO_4 (19,4% de CaO e 80,6% de WO_3) (DANA, 1974). O tungstênio extraído desse mineral é considerado estratégico para o comércio interno e externo do Brasil devido à sua alta resistência à temperatura e à corrosão, sendo amplamente utilizado nas indústrias metalúrgica, elétrica, mecânica, bélica, petrolífera e aeroespacial (IBRAM, 2015). Segundo Godeiro *et al.* (2010), o tungstênio ocorre em frações granulométricas menores, enquanto o quartzo e a calcita são os principais constituintes do resíduo de scheelita presente na Mina Brejuí (GERAB, 2014; MEDEIROS, 2016).

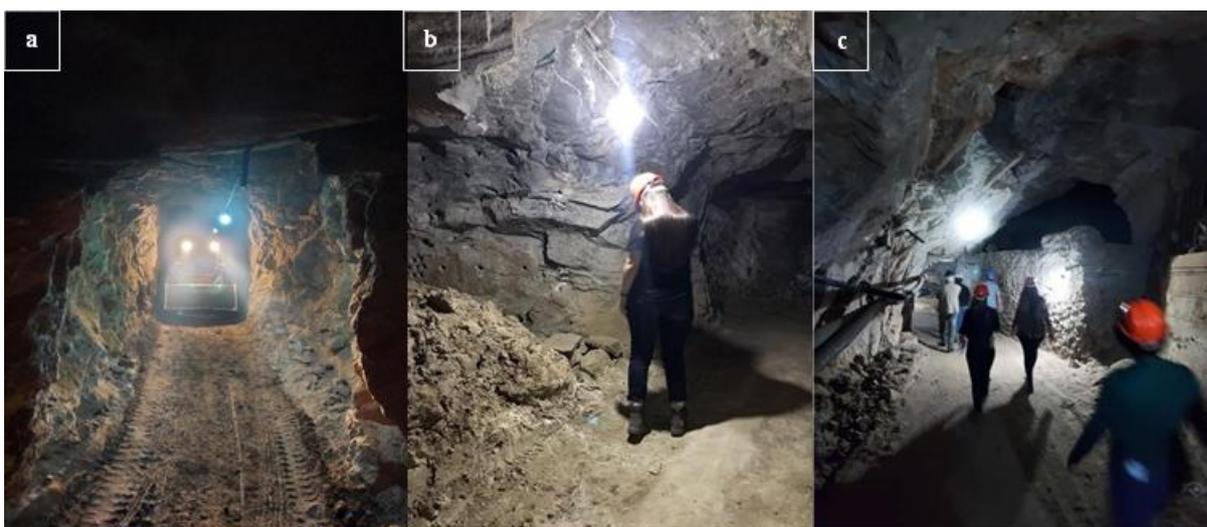
Figura 3 – Mapa geológico com a localização do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos formados a partir de rejeitos de scheelita em Currais Novos (RN), semiárido brasileiro.



Fonte: Autoral.

Na Mina Brejuí, a extração da scheelita ocorre por lavra subterrânea (Figura 4), abrangendo aproximadamente 65 km de túneis, que atingem profundidades de até 900 m (GERAB, 2014). Após a detonação e transporte até a superfície, o minério passa por etapas de fragmentação e concentração para atingir o teor comercial desejado. O beneficiamento inicia-se com a cominuição, envolvendo britagem e moagem. Em seguida, devido à maior densidade da scheelita em comparação a outros minerais presentes na rocha, emprega-se separação gravimétrica, utilizando jigues e mesas concentradoras. Posteriormente, o minério passa pelo processo de ustulação para purificação e, por fim, pela separação magnética, resultando no produto final. Destaca-se que, na concentração do tungstênio contido na scheelita, não são utilizados reagentes químicos para separação, o que torna o processo mais oneroso (RAMOS FILHO, 2021).

Figura 4 – Lavra subterrânea do minério de scheelita na Mina Brejuí.



Fonte: Autoral.

As áreas de deposição dos rejeitos são escolhidas com base em sua profundidade, dando preferência para regiões mais fundas a fim de ampliar a capacidade de armazenamento. Para a construção das bacias nestas áreas, utiliza-se escavadeiras mecânicas ou tratores de esteira. Estas bacias são moldadas a partir do próprio material local, que é compactado sob o peso do maquinário. Em média, as bacias têm profundidade de cinco metros. A transferência dos rejeitos para as bacias é realizada por bombeamento da polpa, que, ao se sedimentar, posteriormente, dá origem ao tecnossolo. Quando a bacia atinge 80% de sua capacidade, uma nova é construída para formação de novos tecnossolos.

No beneficiamento da scheelita, aproximadamente 99,2% do minério processado se converte em rejeitos, enquanto apenas 0,8% é aproveitado para comercialização. Esse processo resultou no acúmulo estimado de 6,5 milhões de toneladas de rejeitos, incluindo frações grossas e finas (RAMOS FILHO, 2021) (Figura 5).

Figura 5 – Áreas de deposições dos rejeitos grossos e finos da Mina Brejuí.



Fonte: Autoral.

3.2 Coleta e preparo das amostras de solo

A seleção dos perfis de tecnossolos foi realizada com auxílio do Google Earth e de informações fornecidas pelos engenheiros de minas da Mina Brejuí. Com base nesses dados, foram escolhidos tecnossolos formados a partir de rejeitos da mineração de scheelita em uma cronossequência de 40 anos (2, 10 e 40 anos), além do rejeito recém-gerado (tempo zero) (Figura 6).

Os perfis foram abertos, descritos, classificados e amostrados conforme a Base de Referência Mundial (IUSS, 2022) (Figura 6). Também foi caracterizado o rejeito recém-gerado (tempo zero). Amostras deformadas e não deformadas dos horizontes e/ou camadas foram coletadas para análises físicas, químicas e mineralógicas. Além disso, amostras de rochas representativas da composição química e mineralógica dos rejeitos foram coletadas dentro da mina, próximo ao local de extração do minério que origina os tecnossolos. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas, quarteadas e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA).

Figura 6 – Rejeito original e perfis de tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos de mineração de scheelita em Currais Novos (RN), semiárido brasileiro.



Fonte: Autoral.

Também foram coletadas amostras dos horizontes superficiais (0 a 30 cm) nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos, além do rejeito original (Figura 7). No total, foram obtidas 40 amostras compostas, cada uma formada por cinco amostras simples coletadas ao redor de um ponto central. Amostras deformadas e não deformadas foram coletadas para análises físicas, químicas e mineralógicas. Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Os torrões foram moldados com diâmetro entre 3 e 5 cm.

Figura 7 – Pontos selecionados para coleta da superfície do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos derivados de rejeitos da mineração de scheelita.



Fonte: Autoral.

Em campo, foram detectadas quantidades significativas de carbonato em todos os horizontes e perfis de solo. Para evitar interferências nas análises mineralógicas e físicas (como a granulometria), foi necessário realizar pré-tratamentos para sua remoção. Para isso, 100 g de solo foram tratados com uma solução diluída de ácido clorídrico (HCl 1:10) e a efervescência foi observada. Em seguida, as amostras foram hermeticamente seladas e deixadas em repouso por 12 horas. Após o repouso, o processo foi repetido até a completa ausência de efervescência.

Em seguida, as amostras foram lavadas com álcool 60% para remover os cloretos, conforme metodologia descrita por Teixeira et al. (2017).

3.3 Petrografia e MEV/EDS

A composição mineralógica modal das rochas encaixantes (gnaisse e mármore) e da rocha hospedeira (tactito/scheelita) foi determinada por meio de lâminas delgadas polidas, preparadas conforme o método de Murphy (1986). As análises foram realizadas utilizando um microscópio petrográfico Olympus BX 51, equipado com câmera de captura Olympus U-TV0.5XC-3 e software Image-Pro Express.

Após as descrições petrográficas, as lâminas foram revestidas com uma camada de ouro de 20 nm (modelo Q150R - Quorum Technologie) para a análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV; TESCAN, modelo VEGA-3 LMU) com voltagem de aceleração de 15 kV. Em seguida, um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS; Oxford Instrument, modelo 51-AD0007), acoplado ao MEV, foi utilizado para semiquantificar as concentrações de ETRs na assembleia mineralógica de cada rocha. Essas análises foram importantes para identificar os principais minerais fonte de ETRs e caracterizar a mineralogia acessória.

3.4 Caracterização química e física dos tecnossolos

O pH do solo foi determinado em água e em KCl 1 mol L⁻¹, na proporção 1:2,5 (solo:solução). A pasta de saturação foi preparada para a determinação do pH e da condutividade elétrica, de acordo com Teixeira et al. (2017). Os cátions trocáveis potássio (K⁺) e sódio (Na⁺) foram extraídos com Mehlich-1 (1:10 solo:solução) e quantificados por fotometria de chama. O fósforo disponível foi determinado pelo método de Olsen, adequado para solos alcalinos ou calcários (OLSEN; SOMMERS, 1982). Cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) foram extraídos com KCl 1 mol L⁻¹ (1:10 solo:solução) e determinados por espectrometria de absorção atômica (TEIXEIRA et al., 2017). A acidez potencial (H⁺ + Al³⁺) foi obtida pelo método do acetato de cálcio (0,5 mol L⁻¹, pH 7,0). Com base nos resultados do complexo sortivo, foram calculados a soma de bases (SB), a capacidade de troca de cátions potencial (T) e efetiva (t), a saturação por bases (V) e a saturação por alumínio (m).

O carbono orgânico total (COT) foi analisado pelo método modificado de Walkley-Black (YEOMANS; BREMMER, 1988). Para isso, aproximadamente 20 g de terra fina seca em estufa (TFSE) foram triturados em gral e passados em peneira de 80 mesh. Em seguida, 0,5 g da amostra foram pesados e adicionados a 10 mL de solução de K₂Cr₂O₇ 0,0667 mol L⁻¹ em

um Erlenmeyer de 250 mL. A solução foi aquecida em chapa aquecedora para posterior titulação.

A composição granulométrica da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA) foi determinada pelo método do densímetro, baseado na sedimentação conforme a lei de Stokes. Para a dispersão das amostras, utilizou-se um agitador tipo Wagner, com agitação por 16 horas, e o calgon (hexametáfosfato de sódio + hidróxido de sódio) como agente dispersante. A fração de areia total foi obtida por peneiramento em malha de 0,053 mm. Após a secagem, as frações de areia fina e grossa foram separadas em peneira com abertura de malha de 0,2 mm.

A separação das frações de argila e silte seguiu a lei de Stokes, considerando o tempo de sedimentação. A argila, após sifonagem, foi seca em estufa a 60 °C, macerada em almofariz de ágata, peneirada em malha de 80 mesh e armazenada para análises posteriores. A fração de silte foi determinada por diferença entre as demais frações. A densidade do solo foi obtida pelos métodos do anel volumétrico (para amostras de perfil) e do torrão (para amostras superficiais), conforme descrito por Teixeira et al. (2017).

3.5 Análise da composição química total por fluorescência de raios-x (FRX)

Os óxidos de Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, P, Ti e Zr foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X (Rigaku ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e sete cristais analisadores). Para a análise, as amostras foram previamente pulverizadas em moinho de anéis e, em seguida, cerca de 10 g foram prensadas a 30 toneladas em cápsulas de alumínio (34 mm de diâmetro e 4 mm de espessura) para formar pastilhas de pó prensado. A perda ao fogo foi determinada aquecendo as amostras em mufla a 1000 °C por uma hora, com aumento gradual da temperatura. Os resultados foram expressos em peso (%). O controle de qualidade das análises foi garantido por meio da amostra certificada SRM 2709 San Joaquin Soil (Baseline Trace Element Concentrations), certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002).

3.6 Digestão e determinação dos ETRs nas rochas, rejeitos e tecnossolos

A digestão das amostras de rocha, rejeito e tecnossolos seguiu a metodologia proposta por Alvarez et al. (2001). Para a determinação das concentrações totais de ETRs, 0,5 g das amostras pulverizadas foram digeridas em béqueres de Teflon, utilizando uma mistura de 10 mL de ácido fluorídrico (HF), 10 mL de ácido nítrico (HNO₃), 5 mL de ácido perclórico (HClO₄) e 5 mL de ácido clorídrico (HCl).

Inicialmente, 10 mL de HF concentrado foram adicionados ao béquer contendo a amostra, homogeneizando a solução. O recipiente foi coberto com uma placa de Petri plástica e deixado em repouso durante a noite. No dia seguinte, foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado e a mistura foi novamente homogeneizada. A solução foi então aquecida em chapa a 250 °C até completa secagem, sem carbonização. Após resfriamento, foram adicionados mais 5 mL de HNO₃ e 5 mL de HClO₄, e o béquer, coberto com vidro de relógio, foi submetido a refluxo na chapa aquecedora a 250 °C até a total digestão das partículas.

Após a digestão completa, a amostra foi retirada da chapa aquecedora e destampada. O vidro de relógio foi lavado com água ultrapura (Sistema Direct-Q da Millipore), e o líquido resultante foi recolhido no béquer. Em seguida, a amostra retornou à chapa aquecedora a 250 °C até a liberação de um "vapor denso", indicativo da eliminação de gases. Quando a emissão de gases reduziu e a amostra adquiriu uma textura viscosa, sem movimentação ao inclinar o béquer e sem sinais de queima, o recipiente foi removido e resfriado à temperatura ambiente. Caso partículas não digeridas fossem identificadas, o processo era repetido.

O resíduo final foi dissolvido em 5 mL de HCl e 5 mL de água ultrapura e aquecido levemente na chapa aquecedora. Após resfriamento, a solução foi transferida para balões volumétricos certificados (conforme NBR ISO/IEC) de 25 mL. Os extratos foram filtrados com papel de filtro lento (Macherey Nagel®), e o volume foi ajustado com água ultrapura (Sistema Direct-Q 3 da Millipore). As digestões foram realizadas em duplicata, com provas em branco conduzidas simultaneamente para controle de qualidade.

As concentrações de lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), disprósio (Dy), térbio (Tb), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu), ítrio (Y) e escândio (Sc) nas amostras de tecnossolos e no rejeito (tempo zero) foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, modelo Optima 7000, Perkin Elmer). O equipamento opera em modo de observação dupla (axial e radial) e possui detector de estado sólido. A introdução das amostras foi realizada por meio de um amostrador automático AS 90 Plus.

Para assegurar a qualidade das análises, foi utilizada a amostra certificada de solo SRM 2709 San Joaquin soil (Baseline Trace Element Concentrations), certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002). As curvas de calibração foram construídas a partir de padrões de 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL®, Merck), diluídos em água ultrapura, apresentando coeficiente de determinação (r) superior a 0,99. Caso o desvio entre medições

ultrapassasse 10%, o equipamento era recalibrado e as amostras reanalisadas. Todas as determinações foram realizadas em duplicata.

3.7 Normalização de etrs e cálculo da anomalia de cério e európio

A normalização das concentrações de ETRs nos tecnossolos, no rejeito (tempo zero) e nas rochas foi realizada com base nas concentrações desses elementos na Crosta Continental Superior (CCS), conforme Taylor e McLennan (1985). Os valores de referência utilizados para a CCS (mg kg^{-1}) foram: 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.

O fracionamento dos elementos terras raras leves (ETRLs), pesados (ETRP) e a relação entre ambos foi calculado utilizando as razões LaN/SmN , GdN/YbN e LaN/YbN , respectivamente, permitindo a interpretação dos padrões de fracionamento dos ETRs nos solos. As anomalias de cério $[(\text{CeN}/(\text{LaN} \times \text{PrN})^{0,5})]$ e európio $[(\text{EuN}/(\text{SmN} \times \text{GdN})^{0,5})]$ foram determinadas conforme Compton et al. (2003), onde "N" indica valores normalizados. Valores inferiores a um indicam depleção, enquanto valores superiores a um sugerem enriquecimento em relação à CCS.

3.8 Análises estatísticas e sistema de informação geográfica (SIG)

Os dados analíticos foram avaliados por meio de estatística univariada e multivariada, além de técnicas de mapeamento em Sistemas de Informações Geográficas (SIG). Na análise univariada, foram calculadas estatísticas descritivas, como média, mediana, mínimo, máximo e desvio padrão. Também foram realizadas correlações lineares de Pearson, considerando níveis de significância de $p < 0,05$ e $p < 0,01$.

Na análise multivariada, foram aplicadas as técnicas de análise de componentes principais (ACP), agrupamento (AG), fatorial (AF) e discriminante (AD), amplamente utilizadas em estudos ambientais (SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2018; THUONG et al., 2013). As variáveis foram previamente padronizadas para a extração dos componentes ou fatores significativos. A rotação varimax (KAISER, 1958) foi realizada para minimizar a influência de variáveis com baixa contribuição. Na AG, utilizou-se o método de Ward (WARD, 1963) com distância Euclidiana como medida de similaridade, garantindo melhor desempenho na formação dos agrupamentos hierárquicos e minimizando a perda de informações (TEMPL et al., 2008). A AD foi realizada para validar os grupos previamente estabelecidos pela análise de agrupamento.

A distribuição espacial das variáveis foi analisada utilizando o Sistema de Informação Geográfica (SIG) por meio de técnicas de interpolação determinística baseadas na similaridade espacial. Para a análise geoestatística, foram coletadas 40 amostras compostas da superfície dos tecnossolos. O espaçamento amostral variou conforme a idade dos tecnossolos, sendo de $5,5 \times 8$ m para os tecnossolos de 2 anos (44 m^2), 6×9 m para os de 10 anos (54 m^2) e 7×10 m para os de 40 anos (70 m^2).

4 RESULTADOS

4.1 Mineralogia e geoquímica das rochas formadoras dos rejeitos

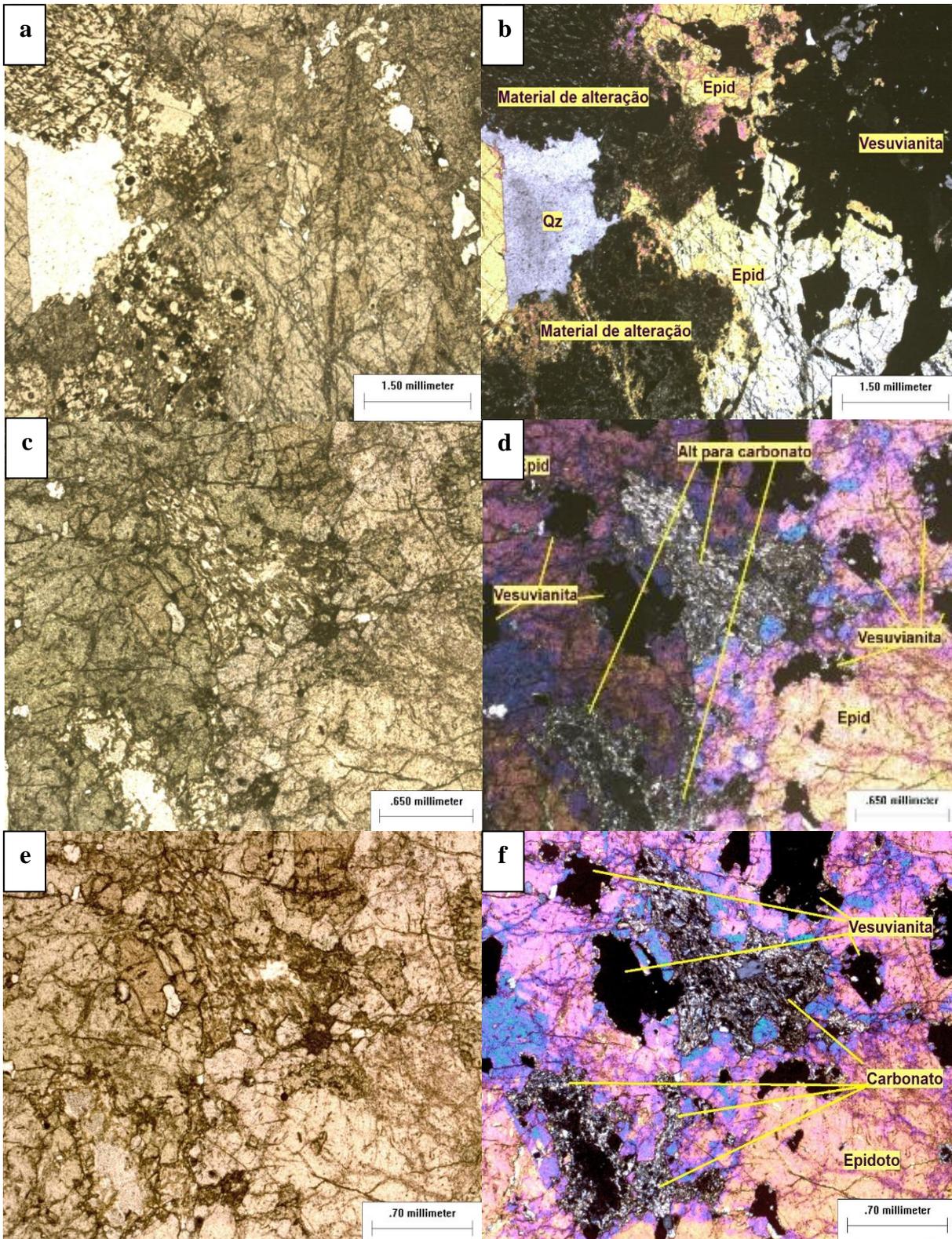
O tactito, rocha metamórfica explorada na mineração de scheelita na Mina Brejuí, apresenta coloração verde, granulação média a grossa e inclusões minerais em tons alaranjados e amarelados. Além disso, exhibe áreas de coloração verde mais clara e fraturas internas. O tactito é composto por epidoto (61%), seguido por vesuvianita (25%), carbonato (10%) e quartzo (4%) (Tabela 1).

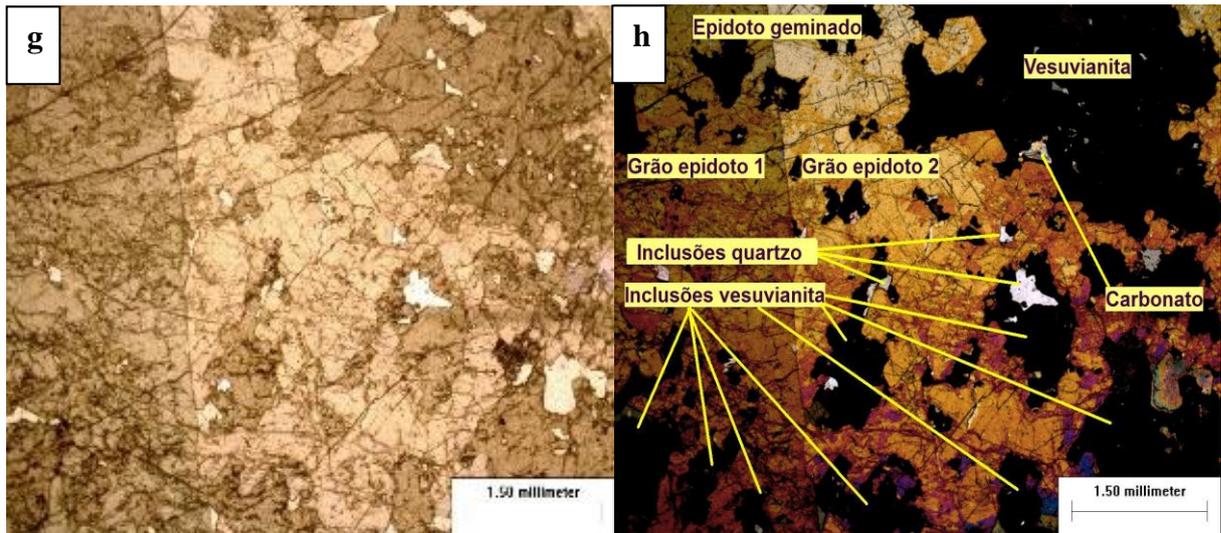
Tabela 1 – Composição mineralógica (%) das rochas formadoras dos rejeitos da mineração de scheelita.

Mineral	Fórmula	Tactito	Mármore	Gnaisse
			%	
Epidoto	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3$	61	-	-
Vesuvianita	$\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_5(\text{OH,F})_4$	25	-	-
Quartzo	SiO_2	4	-	27
Carbonato	CaCO_3	10	65	-
Clinopiroxênio (em alteração para Tremolita-actinolita)	$(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	-	23	-
Muscovita	$\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH,F})_2$	-	5	-
Minerais opacos	-	-	4	-
Titanita	CaTiSiO_5	-	3	-
K-feldspato sem geminação	-	-	-	32
Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH,F})_2$	-	-	22
Plagioclásio	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8$	-	-	8
Microclina	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	-	-	8
Alanita	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	-	-	3
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$	-	-	<1
Total	-	100	100	100

O tactito é predominantemente composto por cristais de epidoto, que apresentam geminação simples e textura poiquilítica, caracterizada pelo intercrescimento com inclusões de vesuvianita, carbonato e quartzo (Figura 8). O epidoto, identificado pelas tonalidades amareladas (Figuras 8b, 8d, 8f e 8h), forma a matriz principal da rocha.

Figura 8 - Características petrográficas do tactito. (a) e (b) Epidoto com geminação simples e inclusões de quartzo (Qz), vesuvianita e minerais de alteração; (c) e (d) Epidoto com carbonato em formação; (e) e (f) Epidoto com inclusão de vesuvianita; (g) e (h) Epidoto com inclusão de quartzo.





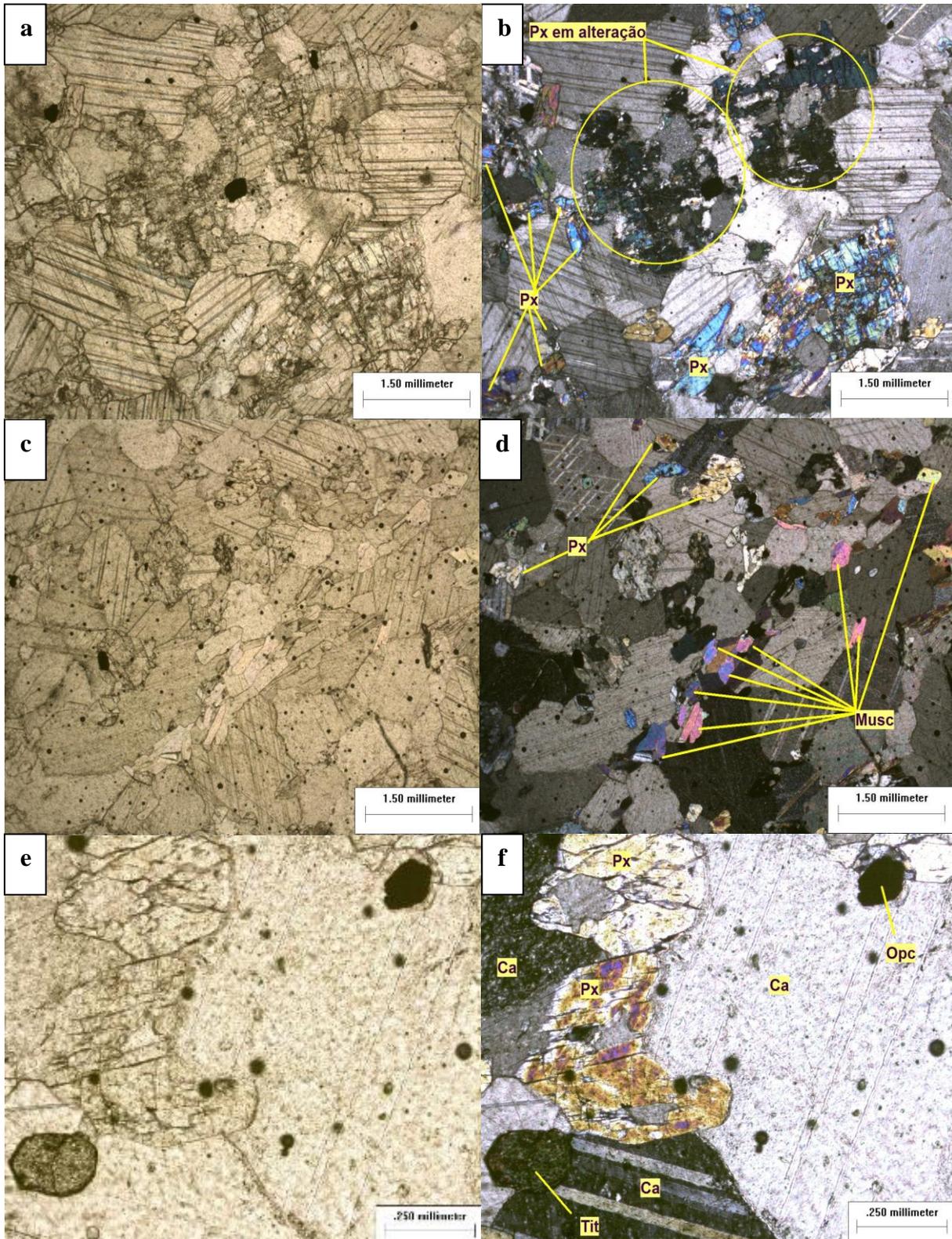
Fonte: Autoral.

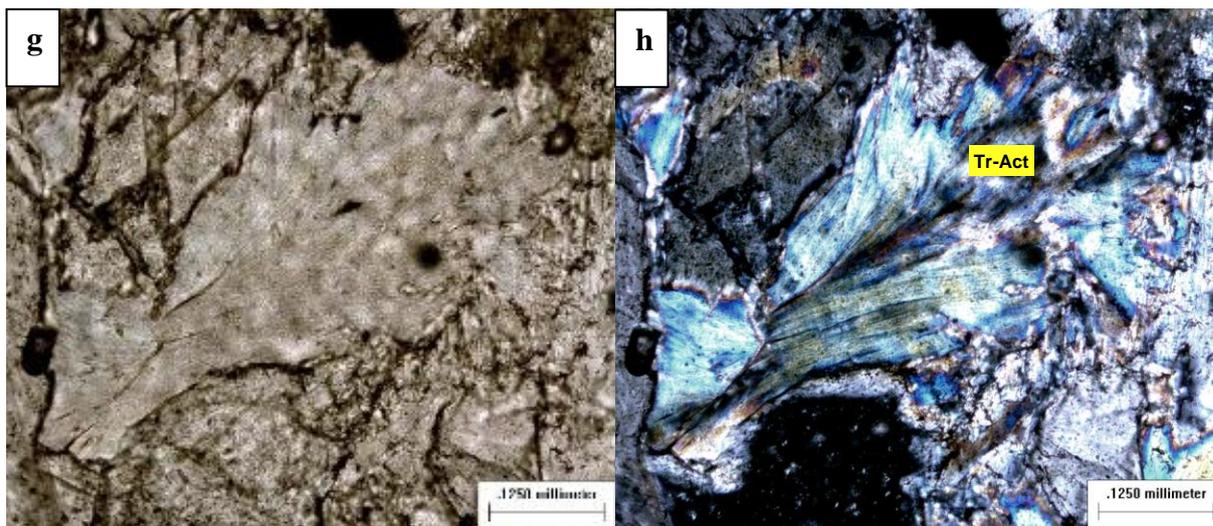
Os cristais de vesuvianita, mais escuros, estão dispersos entre os grãos de epidoto. Inclusões de carbonato foram identificadas em diferentes estágios de formação, desde estruturas já consolidadas (Figuras 8f e 8h) até fases em alteração (Figura 8d). Pequenos cristais de quartzo, formados posteriormente, preenchem espaços vazios na rocha (Figuras 8b e 8h).

O mármore apresenta coloração que varia de branca a cinza esbranquiçada (Figuras 9b e 9f) e granulação principalmente média. Possui alguns cristais esverdeados, geralmente dispostos em formas alongadas, além de fraturas preenchidas por muscovita (Figura 9d). O mármore é composto majoritariamente por carbonato (65%), seguido por clinopiroxênio (23%) e muscovita (12%) (Tabela 1).

O mármore é principalmente composto por calcita e clinopiroxênio, ambos de granulação média, embora os clinopiroxênios sejam geralmente menores e apresentem fraturas internas (Figuras 9b, 9d e 9f). Apesar da calcita ser o principal carbonato presente, a possibilidade de outros carbonatos não pode ser descartada, pois a confirmação dependeria da identificação de cristais euédricos. Os clinopiroxênios exibem diferentes estágios de alteração, com formação de anfibólios da série tremolita-actinolita como produtos desse processo (Figuras 9g e 9h). Além disso, os minerais máficos ocorrem, em sua maioria, entre os grãos de carbonato, embora alguns sejam encontrados como inclusões (Figuras 9c, 9d e 9f).

Figura 9 - Características petrográficas do mármore. (a) e (b) aspecto geral do mármore com textura poligonal, apresentando clinopiroxênio (Px) em diferentes graus de alteração; (c) e (d) aspecto geral com destaque para os cristais de clinopiroxênio e muscovita (Musc) em meio a carbonatos; (e) e (f) mármore com destaque para os minerais opacos (Opc), carbonatos (Ca) e titanita (Tit); (g) e (h) cristais de tremolita-actinolita (Tr-Act) em lamelas em formação.



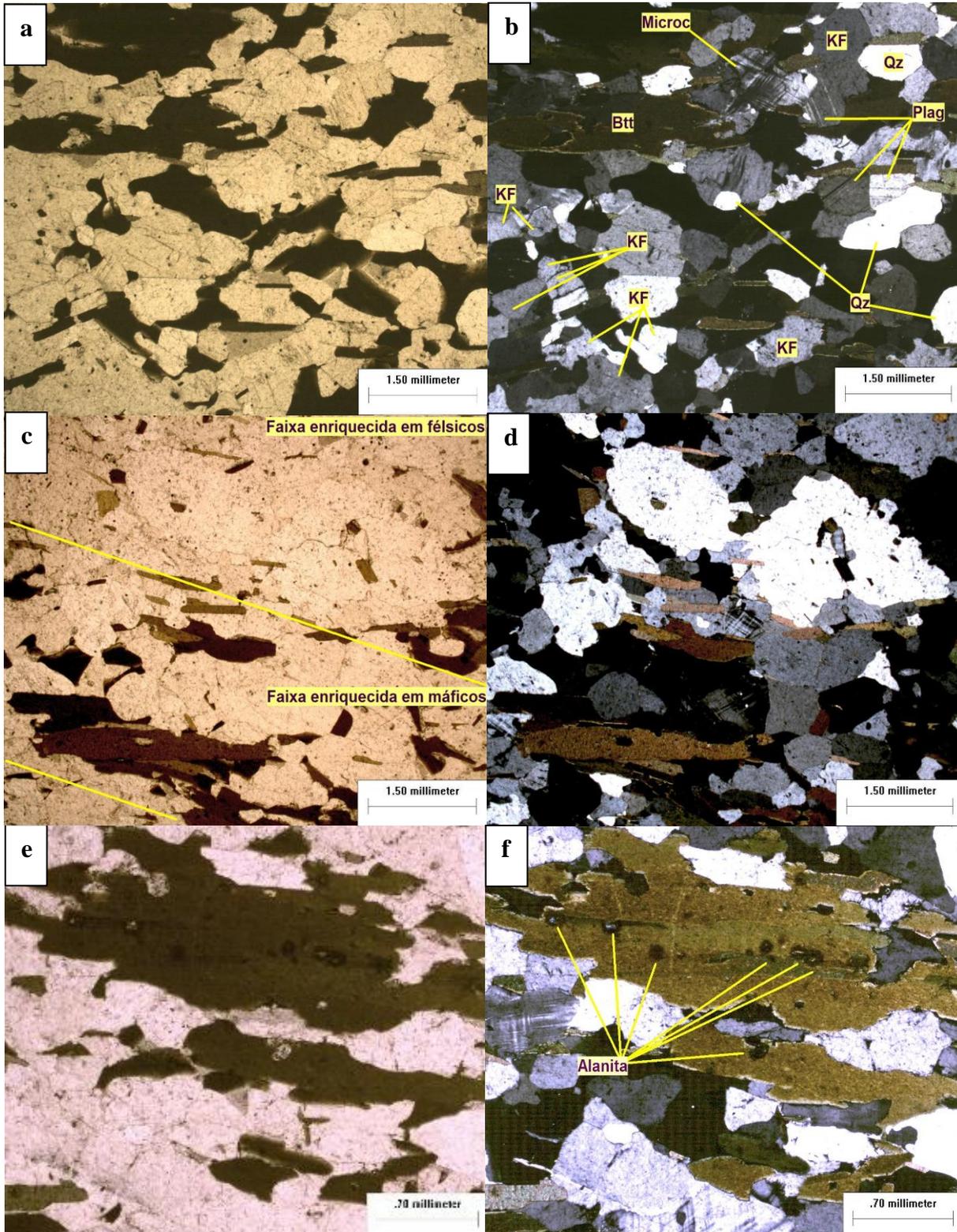


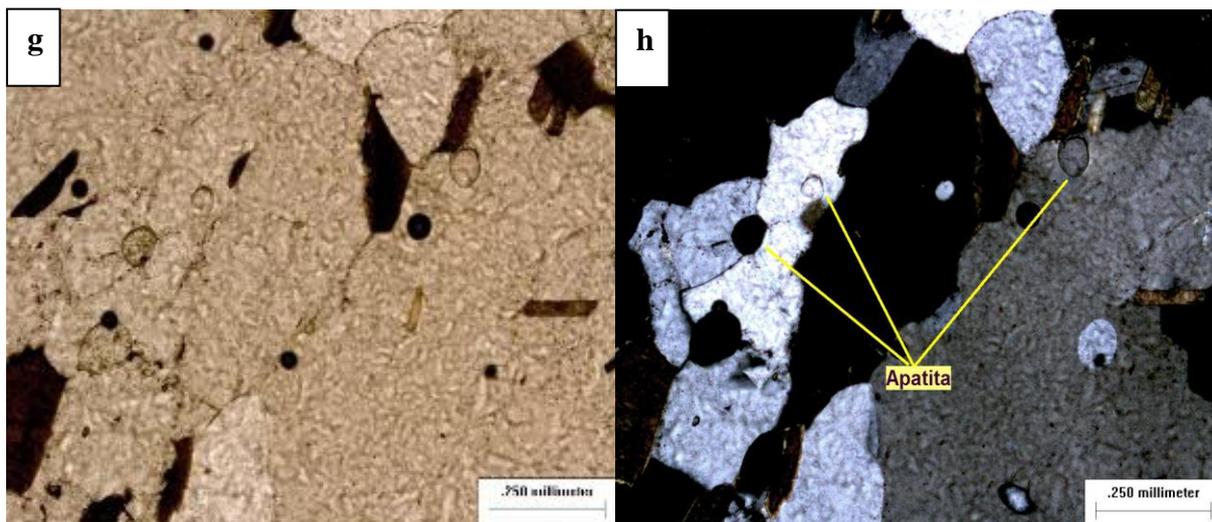
Fonte: Autoral.

O gnaiss, de provável origem granítica, apresenta granulação média e foliação bem marcada, caracterizada pelo estiramento de seus componentes e pelo agrupamento de minerais máficos (mais escuros) (Figuras 10a e 10b). Essas porções máficas alternam-se com regiões enriquecidas em minerais félsicos, de coloração cinza a cinza esbranquiçado, formando um bandamento pouco desenvolvido (Figuras 10c e 10d).

A biotita forma faixas que acentuam a foliação (Figuras 10b, 10d e 10f), apresentando textura poiquilítica e inclusões de alanita com halos escurecidos (Figura 10f). Destacam-se cristais de feldspato potássico de granulação fina e, em alguns pontos, quartzo de granulação grossa (Figura 10b). A microclina exibe sua típica geminação em xadrez (Figura 10b). Dessa forma, a composição mineralógica predominante do gnaiss inclui K-feldspato sem geminação, quartzo e biotita, além de menores proporções de plagioclásio, microclina, alanita e apatita (Figuras 10b, 10f e 10h) (Tabela 1).

Figura 10 – Características petrográficas do gnaiss. (a) e (b) aspecto geral do gnaiss com destaque para o quartzo (Qz) com granulação grossa, alguns cristais de feldspato potássico (KF), em menor granulação e cristais de microclina (Microc) com típica geminação xadrez; (c) e (d) faixas enriquecidas em minerais félsicos e máficos; (e) e (f) presença do mineral alanita no gnaiss; (g) e (h) presença do mineral apatita no gnaiss.





Fonte: Autoral.

As rochas que originaram os rejeitos utilizados na construção dos tecnossolos apresentaram diferentes concentrações de ETRs. No gnaisse, os valores (mg kg^{-1}) seguiram a ordem: Ce (54,30) > La (28,55) > Nd (21,40) > Sc (10,90) > Y (9,60) > Sm (4,70) > Gd (4,15) > Dy (2,65) > Pr (2,55) > Eu (0,95) > Er (0,80) > Yb (0,70) > Ho (0,10), com Tb e Lu abaixo do limite de detecção. No tactito, os teores foram: Y (18,40) > La (4,70) > Sc (3,75) > Dy (3,70) > Ce (2,15) > Yb (2,10) > Er (2,00) > Ho (0,45) > Eu (0,25) > Nd (0,20), sem detecção de Pr, Sm, Tb e Lu. No mármore, os valores foram: La (9,70) > Ce (5,80) > Y (4,65) > Nd (2,60) > Sc (2,40) > Gd (1,50) > Er (0,95) > Dy (0,80) > Pr (0,75) > Yb (0,50) > Ho (0,40), com Sm, Eu, Tb e Lu abaixo do limite de detecção. O Tm, um dos ETRs menos abundantes na crosta terrestre, não foi identificado nas rochas e, conseqüentemente, nos solos formados a partir desses materiais.

Os teores de ETRs nas rochas apresentaram a seguinte ordem decrescente: gnaisse > tactito > mármore (Tabela 2), com concentrações médias de $141,35 \text{ mg kg}^{-1}$, $37,70 \text{ mg kg}^{-1}$ e $30,05 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A normalização das concentrações de ETRs em relação à Crosta Continental Superior (CCS) revelou que, de modo geral, as rochas não apresentaram enriquecimento significativo. No entanto, observou-se um leve enriquecimento de Sm, Eu e Gd no gnaisse e de Dy no tactito (Tabela 2).

Tabela 2 – Concentrações médias e normalizadas dos elementos terras raras e dos elementos maiores dos materiais de origem dos tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Rocha	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Sc	Y
Concentrações de ETRs nas rochas (mg kg⁻¹)															
Mármore	9,70	5,80	0,75	2,60	< LD	< LD	1,50	< LD	0,80	0,40	0,95	0,50	< LD	2,40	4,65
Gnaisse	28,55	54,30	2,55	21,40	4,70	0,95	4,15	< LD	2,65	0,10	0,80	0,70	< LD	10,90	9,60
Tactito	4,70	2,15	< LD	0,20	< LD	0,25	< LD	< LD	3,70	0,45	2,00	2,10	< LD	3,75	18,40
Concentrações de ETRs normalizadas com a Crosta Continental Superior (CCS) (mg kg⁻¹)															
Mármore	0,32	0,09	0,11	0,10	< LD	< LD	0,39	< LD	0,23	0,50	0,41	0,23	< LD	0,22	0,21
Gnaisse	0,95	0,85	0,36	0,82	1,04	1,08	1,09	< LD	0,76	0,13	0,35	0,32	< LD	0,99	0,44
Tactito	0,16	0,03	< LD	0,01	< LD	0,28	< LD	< LD	1,06	0,56	0,87	0,95	< LD	0,34	0,84
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	-	-	-	-	-
Concentrações dos elementos maiores (%)															
Mármore	9,76	2,20	1,73	4,99	75,39	ND	0,34	0,23	0,07	0,34					
Gnaisse	60,27	11,67	6,18	2,73	1,77	2,40	6,23	0,93	0,10	0,64					
Tactito	35,65	10,67	16,44	0,82	28,61	ND	0,02	0,32	0,72	0,43					

(< LD) – Abaixo do Limite de Detecção; (ND) – Não Detectado.

A composição geoquímica dos elementos maiores variou entre as rochas analisadas (Tabela 2). No mármore, as concentrações seguiram a ordem decrescente (%): CaO (75,39) > SiO₂ (9,76) > MgO (4,99) > Al₂O₃ (2,20) > P₂O₅ (0,34) > TiO₂ (0,23) > MnO (0,07). No gnaisse, os teores foram (%): SiO₂ (60,27) > Al₂O₃ (11,67) > K₂O (6,23) > Fe₂O₃ (6,18) > MgO (2,73) > Na₂O (2,40) > CaO (1,77) > TiO₂ (0,93) > P₂O₅ (0,64) > MnO (0,10). Já no tactito, os elementos maiores apresentaram a seguinte distribuição (%): SiO₂ (35,65) > CaO (28,61) > Fe₂O₃ (16,44) > Al₂O₃ (10,67) > MgO (0,82) > MnO (0,72) > P₂O₅ (0,43) > TiO₂ (0,32) > K₂O (0,02).

4.2 Atributos físicos, químicos e mineralógicos dos tecnossolos

Os perfis de tecnossolos e o tempo zero (T0) estão apresentados na Figura 6, enquanto seus atributos físicos e químicos encontram-se na Tabela 3. De acordo com a classificação da WRB (IUSS, 2022), os tecnossolos analisados foram classificados como Spolic Technosol (SILVA, 2023).

Os valores de pH em água foram superiores aos de pH em KCl em todos os perfis, resultando em valores negativos de Δ pH, variando entre -0,5 e -1,5 (P1), -0,4 e -1,0 (P2) e -0,4 e -1,3 (P3) (SILVA, 2023). Esse comportamento indica a predominância de cargas negativas, conferindo aos tecnossolos maior capacidade de retenção de cátions em comparação com ânions. Os valores médios de pH em água foram 8,62 (P1), 8,65 (P2) e 8,72 (P3) (Tabela 3), caracterizando o ambiente alcalino desses solos, o que está diretamente relacionado à ocorrência de carbonatos nos materiais de origem.

Os tecnossolos apresentaram variações significativas nos atributos químicos e físicos em todas as idades. O P1 exibiu as maiores concentrações de cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e K⁺) (Tabela 3) (SILVA, 2023). Os teores de Ca (> 4,0 cmolc kg⁻¹) e Mg (> 1,0 cmolc kg⁻¹, exceto nos horizontes 2Cuk1 e 3Cuk2 do P2) foram considerados superiores aos requeridos para a maioria das culturas agrícolas no estado (DANTAS, 2020; MUNSON, 1982; SILVA, 2023). No entanto, as baixas concentrações de K (Tabela 3) representam uma limitação para o cultivo, sendo recomendada a adição de fertilizantes potássicos.

Os maiores valores de acidez potencial foram observados nos horizontes Auk dos tecnossolos P2 e P3, com tendência de aumento na ordem P1 < P2 < P3 (Tabela 3) (SILVA, 2023). A CTC variou de forma irregular entre os perfis, com valores entre 7,45 e 44,15 cmolc kg⁻¹ (P1), 6,03 e 19,23 cmolc kg⁻¹ (P2) e 9,74 e 35,34 cmolc kg⁻¹ (P3) (Tabela 3).

A condutividade elétrica (CE) apresentou distribuição heterogênea em profundidade, variando de 1,08 a 5,56 dS m⁻¹ (P1), 0,41 a 8,43 dS m⁻¹ (P2) e 0,53 a 6,11 dS m⁻¹ (P3) (Tabela

3). A porcentagem de sódio trocável (PST) apresentou comportamento semelhante, oscilando entre 2,40 e 3,5 % (P1), 0,85 e 2,63 % (P2) e 1,47 e 5,25 % (P3) (Tabela 3) (SILVA, 2023). Alguns horizontes dos perfis apresentaram caráter salino ($CE > 4 \text{ dS m}^{-1}$ e $PST < 15\%$).

A maior concentração de P-Olsen foi observada no horizonte Auk do P3 (12,11 mg kg^{-1}), reduzindo-se em profundidade até atingir 0,05 mg kg^{-1} no horizonte 2Cuk1/Cuk2 (Tabela 3), o que evidencia uma limitação para a fertilidade dos tecnossolos. A concentração de carbono orgânico (CO) apresentou distribuição irregular, variando entre 1,98 e 6,14 g kg^{-1} (P1), 0,98 e 4,50 g kg^{-1} (P2) e 1,09 e 3,73 g kg^{-1} (P3) (SILVA, 2023).

A densidade do solo (Ds) variou de 1,13 a 1,41 kg dm^{-3} (P1), 1,31 a 1,38 kg dm^{-3} (P2) e 1,47 a 1,81 kg dm^{-3} (P3). Comparando-se as frações granulométricas, o P2 apresentou a maior proporção de areia (Tabela 3), enquanto o P1 apresentou os maiores teores de silte (575 mg kg^{-1} no horizonte 9Cuk8) e argila (461 mg kg^{-1} no horizonte 5Cukz4). A quantidade de argila nos tecnossolos seguiu a ordem decrescente: $P1 > P3 > P2$ (Tabela 3).

O rejeito recém-exposto (T0), que ainda não passou por processos de formação do solo, apresentou pH alcalino (8,79), similar ao dos perfis de tecnossolos (Tabela 3). As concentrações de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} foram 5,29 cmolc kg^{-1} , 1,35 cmolc kg^{-1} e 0,05 cmolc kg^{-1} , respectivamente (Tabela 3) (SILVA, 2023). A PST e a CE permaneceram abaixo dos limites de salinidade (15% e 4 dS m^{-1} , respectivamente), e o P disponível foi considerado baixo.

As análises mineralógicas dos tecnossolos evidenciaram suas composições ricas em minerais primários. A mineralogia da fração argila foi composta predominantemente por esmectita, biotita, caulinita, goethita e feldspatos em todos os tecnossolos, enquanto actinolita foi identificada apenas no tecnossolo com 2 anos (P1) (SILVA, 2023). Na fração areia, foram identificados biotita, talco, feldspatos, quartzo e actinolita, sem variações significativas entre as idades (SILVA, 2023). A persistência destes minerais em todas as idades sugere uma relativa estabilidade mineralógica, refletindo a influência dos rejeitos de mineração na composição dos tecnossolos.

Tabela 3 – Atributos físicos e químicos do rejeito original e dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro, de acordo com Silva (2023).

Horizonte/ Profundidade (cm)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	ΔpH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H + Al	CTC	CE (dS m ⁻¹)	PST (%)	P (Olsen) (mg kg ⁻¹)	Cinor (g kg ⁻¹)	Corg (g kg ⁻¹)	COT	Ds (kg dm ⁻³)	Areia total	Silte	Argila
Perfil 1 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)																			
Auk (0-7)	9,04	7,54	-1,5	13,30	3,58	0,64	0,62	1,68	19,18	1,08	3,50	2,31	1,98	0,00	1,98	1,13	683	194	122
2Cuk ₁ (7-15)	8,32	7,45	-0,9	28,62	5,57	0,84	0,10	1,12	35,41	5,13	2,40	1,76	3,02	0,28	3,31	1,31	171	444	385
3Cuk ₂ (15-25)	8,28	7,37	-0,9	33,52	9,66	1,09	0,11	0,86	44,15	5,56	2,46	3,07	1,81	0,31	2,11	1,28	98	515	386
4Cuk ₃ (25-30)	8,68	8,00	-0,7	9,24	2,21	0,38	0,09	1,00	12,54	4,04	3,20	1,27	4,44	0,02	4,46	1,36	380	449	172
5Cuk ₄ (30-46)	8,45	7,61	-0,8	19,02	4,72	0,59	0,13	0,94	24,81	5,06	2,43	1,25	3,63	0,05	3,68	1,34	157	382	461
6Cuk ₅ (46-56)	8,73	7,88	-0,8	10,93	2,99	0,36	0,11	1,01	15,04	3,09	2,52	1,47	4,40	0,02	4,42	1,41	459	216	326
7Cuk ₆ (56-66)	8,66	7,74	-0,9	13,09	3,06	0,42	0,10	1,18	17,43	3,08	2,51	1,67	4,47	0,01	4,47	1,25	375	324	300
8Cuk ₇ (66-70)	8,55	8,04	-0,5	7,23	1,74	0,26	0,09	1,08	10,14	4,12	2,82	1,07	4,82	-0,02	4,80	1,27	335	494	171
9Cuk ₈ (70-98)	8,62	7,85	-0,8	9,74	2,96	0,32	0,12	1,42	14,24	2,97	2,47	1,76	5,36	0,05	5,41	1,26	154	572	274
10Cuk ₉ (98-150+)	8,88	8,38	-0,5	4,79	1,17	0,18	0,08	1,41	7,45	2,24	2,90	2,03	6,06	0,08	6,14	1,41	720	184	95
Perfil 2 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)																			
Auk (0-9)	8,75	7,70	-1,0	9,06	1,94	0,10	0,46	2,67	14,13	0,65	0,85	4,79	2,89	0,85	3,74	1,34	651	218	131
2Cuk ₁ (9-15)	9,26	8,41	-0,9	4,17	0,17	0,11	0,04	1,65	6,03	0,41	2,45	1,11	4,06	0,01	4,07	1,38	642	279	79
3Cuk ₂ (15-40)	8,80	8,36	-0,4	5,76	0,57	0,12	0,05	2,40	8,78	2,16	1,86	0,15	4,02	0,02	4,05	1,38	744	177	79
4Cuk ₃ (40-64)	8,56	8,19	-0,4	8,30	0,98	0,25	0,06	2,24	11,58	3,96	2,61	0,63	3,31	0,00	3,31	1,38	745	125	130
5Cuk ₄ (64-70)	8,20	7,58	-0,6	14,00	2,61	0,42	0,10	2,52	19,23	8,43	2,47	0,64	0,78	0,20	0,98	1,32	468	401	131
6Cuk ₅ (70-87)	8,43	7,90	-0,5	6,53	1,40	0,20	0,06	2,41	10,4	4,00	2,49	0,58	1,38	0,39	1,77	1,37	812	108	80
7Cuk ₆ (87-105)	8,55	8,01	-0,5	6,19	1,69	0,21	0,06	2,24	10,18	3,89	2,63	0,44	2,70	0,23	2,93	1,31	694	227	80
8Cuk ₇ (105-150+)	8,63	8,19	-0,4	5,86	1,02	0,14	0,04	2,16	9,08	3,09	2,05	0,05	4,46	0,04	4,50	1,33	670	251	79

Continua...

Horizonte/ Profundidade (cm)	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	Δ pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H + Al	CTC	CE (dS m ⁻¹)	PST (%)	P (Olsen) (mg kg ⁻¹)	Cinor	Corg (g kg ⁻¹)	COT	Ds (kg dm ⁻³)	Areia total	Silte	Argila
				(cmolc kg ⁻¹)										(g kg ⁻¹)			(g kg ⁻¹)		
Perfil 3 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Hyperhumic) (40 anos)																			
Auk (0-10)	8,31	7,69	-0,6	6,63	1,51	0,36	0,43	3,08	11,65	1,04	4,00	12,11	0,55	1,76	2,31	1,47	576	354	71
Cuk ₁ (11-23)	9,17	7,91	-1,3	4,90	1,44	0,37	0,41	2,99	9,74	0,58	5,25	1,26	1,14	0,29	1,43	1,59	863	42	96
Cuk ₂ (23-33)	9,03	7,88	-1,2	7,35	1,55	0,19	0,11	2,24	11,25	0,53	2,04	0,40	3,16	0,05	3,21	1,81	716	135	149
2Cuk ₁ /Cuk ₂ (33-88)	8,73	7,33	-1,4	25,68	7,23	0,49	0,13	2,30	35,34	0,94	1,47	0,05	0,86	0,23	1,09	1,73	349	264	387
3Cuk (88-150+)	8,38	8,00	-0,4	6,99	2,04	0,37	0,09	2,39	11,51	6,11	3,87	0,19	3,71	0,03	3,73	1,64	744	135	121
Tempo Zero																			
T0	8,79	8,31	-0,5	5,29	1,35	0,22	0,05	1,32	8,01	3,16	3,12	0,44	3,20	0,01	3,22	-	0	830	170

(CTC) – Capacidade de troca de cátions; (CE) – Condutividade elétrica; (PST) – porcentagem de sódio trocável; (Cinor) – Carbono inorgânico; (Corg) – Carbono orgânico; (COT) – Carbono total; (Ds) – Densidade do solo.

4.3 Geoquímica de elementos maiores nos tecnossolos

No P1, as concentrações médias dos elementos maiores seguiram a ordem (%): CaO (26,23) > SiO₂ (23,99) > Al₂O₃ (8,02) > Fe₂O₃ (5,76) > MgO (2,86) > K₂O (0,89) > TiO₂ (0,39) > P₂O₅ (0,34) > Na₂O (0,33) > MnO (0,25) (Tabela 2). Os teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ diminuíram ao longo do perfil, variando de 33,51% para 18,55%, 13,38% para 5,24% e 12,52% para 3,66%, respectivamente (Tabela 4). Outros óxidos, como K₂O, TiO₂, P₂O₅, Na₂O e MnO, também reduziram em profundidade, mas de forma menos expressiva. Em contrapartida, o CaO aumentou de 11,80% para 39,38%, indicando acúmulo de carbonatos. O MgO apresentou distribuição homogênea, com valores próximos a 2,5% ao longo do perfil.

A concentração média dos elementos maiores no P2 seguiu a ordem (%): CaO (31,33) > SiO₂ (28,77) > Al₂O₃ (8,84) > Fe₂O₃ (5,77) > MgO (2,42) > K₂O (1,20) > Na₂O (0,68) > P₂O₅ (0,49) > TiO₂ (0,47) > MnO (0,41) (Tabela 2). Os teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ diminuíram ao longo do perfil, variando de 41,42% para 19,67%, 15,17% para 5,70% e 7,01% para 5,20%, respectivamente (Tabela 4). Outros óxidos, como K₂O, Na₂O, P₂O₅, TiO₂ e MnO, também apresentaram redução em profundidade, padrão semelhante ao observado no P1 (Tabela 2). No entanto, o P2 apresentou maior acúmulo de carbonatos, evidenciado pelo aumento do CaO de 27,06% para 39,52%, superando os valores observados no P1. O MgO manteve distribuição uniforme ao longo do perfil, com média de 2,4%, característica comum entre os dois perfis (Tabela 4).

A concentração média dos elementos maiores no P3 seguiu a ordem (%): SiO₂ (31,14) > CaO (22,97) > Al₂O₃ (10,27) > Fe₂O₃ (7,29) > MgO (3,10) > K₂O (1,62) > Na₂O (0,55) > TiO₂ (0,54) > P₂O₅ (0,48) > MnO (0,45) (Tabela 4). Em profundidade, os teores de Al₂O₃ (8,25% para 14,71%) e Fe₂O₃ (6,15% para 9,25%) aumentaram, indicando acúmulo típico de solos mais intemperizados. O SiO₂ reduziu de 38,67% nos horizontes superficiais para 25,15% em profundidade. Os óxidos MgO, Na₂O, K₂O, MnO e P₂O₅ apresentaram leve redução, enquanto o TiO₂ aumentou ligeiramente, de 0,44% para 0,61%. Assim como nos perfis de 2 e 10 anos, o CaO mostrou tendência de acúmulo em profundidade, atingindo 31,91% (Tabela 4).

Tabela 4 – Concentrações dos principais elementos maiores no rejeito original e nos perfis com 2, 10 e 40 anos de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Horizonte/ Profundidade (cm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
	(%)									
Perfil 1 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)										
Auk (0-7)	33,51	10,15	12,52	2,26	19,69	0,51	1,12	0,45	0,48	0,45
2Cuk1 (7-15)	26,24	10,20	6,16	2,42	17,86	0,34	1,13	0,45	0,17	0,33
3Cuk2 (15-25)	30,92	13,38	7,64	2,48	11,80	0,17	1,32	0,56	0,25	0,34
4Cuk3 (25-30)	26,94	6,37	5,29	4,32	35,44	0,41	0,64	0,35	0,31	0,42
5Cuk4 (30-46)	22,74	8,68	5,34	2,58	19,97	0,03	0,92	0,42	0,18	0,32
6Cuk5 (46-56)	18,56	6,95	3,96	2,90	29,40	0,34	0,81	0,34	0,22	0,29
7Cuk6 (56-66)	19,15	7,13	4,35	2,26	22,07	0,33	0,90	0,35	0,19	0,26
8Cuk7 (66-70)	24,23	6,14	4,53	3,78	36,42	0,03	0,70	0,34	0,27	0,37
9Cuk8 (70-98)	19,09	5,94	4,13	2,87	30,30	0,24	0,77	0,31	0,23	0,30
10Cuk9 (98-150+)	18,55	5,24	3,66	2,77	39,38	0,61	0,63	0,32	0,24	0,32
Perfil 2 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)										
Auk (0-9)	28,91	9,06	5,29	1,98	27,06	0,41	1,55	0,47	0,32	0,48
2Cuk1 (9-15)	20,47	5,59	7,01	1,98	41,58	0,03	0,33	0,31	0,64	0,47
3Cuk2 (15-40)	24,94	6,57	5,31	3,91	39,08	1,13	0,62	0,50	0,37	0,47
4Cuk3 (40-64)	27,98	8,16	5,59	2,37	36,12	0,42	1,20	0,45	0,43	0,59
5Cuk4 (64-70)	41,42	15,17	6,66	2,26	18,40	0,98	2,15	0,65	0,38	0,55
6Cuk5 (70-87)	38,42	12,13	5,54	2,46	22,60	0,72	1,93	0,59	0,34	0,53
7Cuk6 (87-105)	28,33	8,33	5,20	2,48	26,28	0,64	1,35	0,47	0,33	0,45
8Cuk7 (105-150+)	19,67	5,70	5,53	1,93	39,52	0,43	0,46	0,33	0,45	0,41
Perfil 3 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Hyperhumic) (40 anos)										
Auk (0-10)	30,43	9,29	7,08	3,27	23,09	0,50	1,91	0,48	0,59	0,62
Cuk1 (11-23)	38,67	10,68	7,59	3,49	22,66	0,97	1,77	0,44	0,63	0,57
Cuk2 (23-33)	25,15	8,41	6,15	2,88	26,20	0,34	1,36	0,55	0,33	0,37
2Cuk1/Cuk2 (33-88)	35,98	14,71	9,25	2,88	11,00	0,33	1,59	0,61	0,44	0,41
3Cuk (88-150+)	25,46	8,25	6,35	2,98	31,91	0,62	1,45	0,61	0,28	0,41
Tempo Zero										
T0	33,70	12,25	8,12	4,00	20,17	0,56	1,74	0,56	0,31	0,23

No T0, as proporções de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e CaO foram 33,70%, 12,25%, 8,12% e 20,17%, respectivamente (Tabela 4). Em comparação com os perfis de tecnossolos, o T0 apresentou maior concentração de MgO (4%), enquanto os teores de Na₂O, K₂O, MnO e TiO₂ foram semelhantes aos dos tecnossolos. O P₂O₅ apresentou a menor concentração, com 0,23% (Tabela 4).

Na superfície do tecnossolo com 2 anos, a concentração média dos elementos maiores seguiu a ordem (%): SiO₂ (29,42) > CaO (26,40) > Al₂O₃ (10,66) > Fe₂O₃ (6,88) > MgO (3,24) > K₂O (1,39) > TiO₂ (0,48) > Na₂O (0,38) > MnO (0,28) > P₂O₅ (0,17) (Tabela 5). Os teores de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ variaram de 22,68% a 43%, 7,27% a 14,15% e 4,37% a 9,79%, respectivamente (Tabela 5). O CaO aumentou de 14,68% para 37,21%. As proporções de Na₂O, MgO e K₂O variaram de 0,16% a 1,02%, 2,65% a 4,33% e 1,03% a 2,49%, respectivamente. TiO₂, MnO e P₂O₅ apresentaram teores entre 0,39% e 0,62%, 0,19% e 0,50%, e 0,10% e 0,47% (Tabela 5).

No tecnossolo com 10 anos, a concentração média em superfície seguiu a ordem (%): CaO (34,23) > SiO₂ (27,39) > Al₂O₃ (8,14) > Fe₂O₃ (5,72) > MgO (3,05) > K₂O (1,22) > TiO₂ (0,42) > Na₂O (0,37) > MnO (0,37) > P₂O₅ (0,24) (Tabela 4). O CaO foi o óxido predominante no perfil, com teores variando de 16,24% a 45,06%, evidenciando acúmulo de carbonatos ao longo do tempo. As concentrações de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ variaram de 20,52% a 41,18%, 5,21% a 15,07% e 4,41% a 8,62%, respectivamente (Tabela 5). MgO e K₂O variaram de 2,55% a 3,82% e 0,76% a 2,21%. Já Na₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅ apresentaram concentrações entre 0,19% e 0,78%, 0,33% e 0,65%, 0,28% e 0,55%, e 0,02% e 0,49%, respectivamente (Tabela 5).

No tecnossolo de 40 anos, a concentração média seguiu a ordem (%): CaO (37,42) > SiO₂ (26,48) > Al₂O₃ (6,37) > Fe₂O₃ (5,61) > MgO (3,11) > K₂O (1,14) > Na₂O (0,46) > MnO (0,42) > TiO₂ (0,39) > P₂O₅ (0,26) (Tabela 5). O CaO variou entre 29,37% e 45,94% (Tabela 5). Os óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ variaram de 20,83% a 31,75%, 4,32% a 8,05% e 4,40% a 7,64%, respectivamente. MgO e K₂O variando de 1,57% a 3,78% e 0,64% a 1,63%, enquanto Na₂O, MnO, TiO₂ e P₂O₅ apresentaram variações entre 0,30% e 0,78%, 0,22% e 0,59%, 0,24% e 0,53%, e 0,17% e 0,41%, respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 – Concentrações médias dos elementos maiores no rejeito original e nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Análise descritiva	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
	(%)									
Tempo 0										
Média	33,70	12,25	8,12	4,00	20,17	0,56	1,74	0,56	0,31	0,23
Máximo	36,68	13,98	8,70	4,74	23,27	0,67	2,04	0,59	0,36	0,32
Mínimo	30,88	10,49	7,44	3,14	16,53	0,44	1,56	0,51	0,24	0,11
Mediana	33,50	12,24	8,11	4,03	20,24	0,56	1,69	0,57	0,31	0,25
Desvio padrão	2,21	1,52	0,43	0,69	2,53	0,08	0,18	0,03	0,04	0,08
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)										
Média	29,42	10,66	6,88	3,24	26,40	0,38	1,39	0,48	0,28	0,17
Máximo	43,00	14,15	9,79	4,33	37,21	1,02	2,49	0,62	0,50	0,47
Mínimo	22,68	7,27	4,37	2,65	14,68	0,16	1,03	0,38	0,19	0,09
Mediana	29,53	10,51	6,75	3,18	26,67	0,36	1,37	0,48	0,26	0,13
Desvio padrão	3,82	1,95	1,31	0,41	5,93	0,15	0,23	0,07	0,06	0,09
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)										
Média	27,39	8,14	5,72	3,05	34,23	0,37	1,22	0,42	0,37	0,24
Máximo	41,18	15,07	8,62	3,82	45,06	0,78	2,21	0,65	0,55	0,49
Mínimo	20,08	5,21	4,41	2,55	16,24	0,19	0,74	0,28	0,28	0,02
Mediana	26,20	7,83	5,62	3,06	35,54	0,34	1,08	0,40	0,36	0,23
Desvio padrão	5,00	2,12	0,89	0,26	6,99	0,13	0,40	0,07	0,06	0,08
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (40 anos)										
Média	26,48	6,37	5,61	3,11	37,42	0,46	1,14	0,39	0,42	0,26
Máximo	31,75	8,05	7,64	3,78	45,94	0,78	1,63	0,53	0,59	0,41
Mínimo	20,83	4,32	4,40	1,57	29,37	0,09	0,64	0,24	0,22	0,14
Mediana	26,29	6,40	5,67	3,14	38,07	0,45	1,23	0,40	0,43	0,25
Desvio padrão	2,46	1,01	0,61	0,38	4,54	0,13	0,31	0,08	0,10	0,07

4.4 Geoquímica de ETRs nos perfis de tecnossolos da cronossequência

No tecnossolo com 2 anos (Perfil 1), a concentração média de ETRs (mg kg⁻¹) seguiu a ordem: Ce (29,97) > La (16,28) > Y (15,25) > Nd (12,81) > Sc (6,29) > Dy (3,39) > Pr (3,00) > Gd (2,88) > Er (2,87) > Sm (1,90) > Yb (1,79) > Ho (0,61) > Lu (0,57) > Eu (0,56) > Tb (0,23), com Tm não detectado. Dentre os ETRLs, Ce e La apresentaram as concentrações mais elevadas, variando de 20,28 a 44,13 mg kg⁻¹ e de 10,75 a 24,58 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11a). Pr e Nd variaram de 2,20 a 4,48 mg kg⁻¹ e 7,08 a 20,53 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11a). Sm e Eu, por sua vez, apresentam concentrações mais baixas, variando de 0,53 a 3,55 mg kg⁻¹ e 0,25 a 0,95 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11a). As maiores concentrações destes elementos foram observadas no horizonte 5Cuk4 do P1.

Entre os ETRPs, Y e Sc apresentaram as maiores concentrações, variando de 9,75 a 23,25 mg kg⁻¹ e 4,40 a 9,20 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11b). Dy, Gd, Er e Yb apresentaram concentrações intermediárias, variando de 2,28 a 4,68 mg kg⁻¹, 1,80 a 4,88 mg

kg^{-1} , 2,03 a 4,18 mg kg^{-1} e 1,18 a 2,65 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11b). Os ETRPs menos abundantes foram Ho, Lu e Tb, com valores de 0,45 a 0,78 mg kg^{-1} , 0,30 a 0,93 mg kg^{-1} e 0,05 a 0,48 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11b). Exceto por Tb, Er, Yb e Lu, que se acumularam na superfície, os ETRPs apresentaram suas maiores concentrações no horizonte 5Cuk4 do P1.

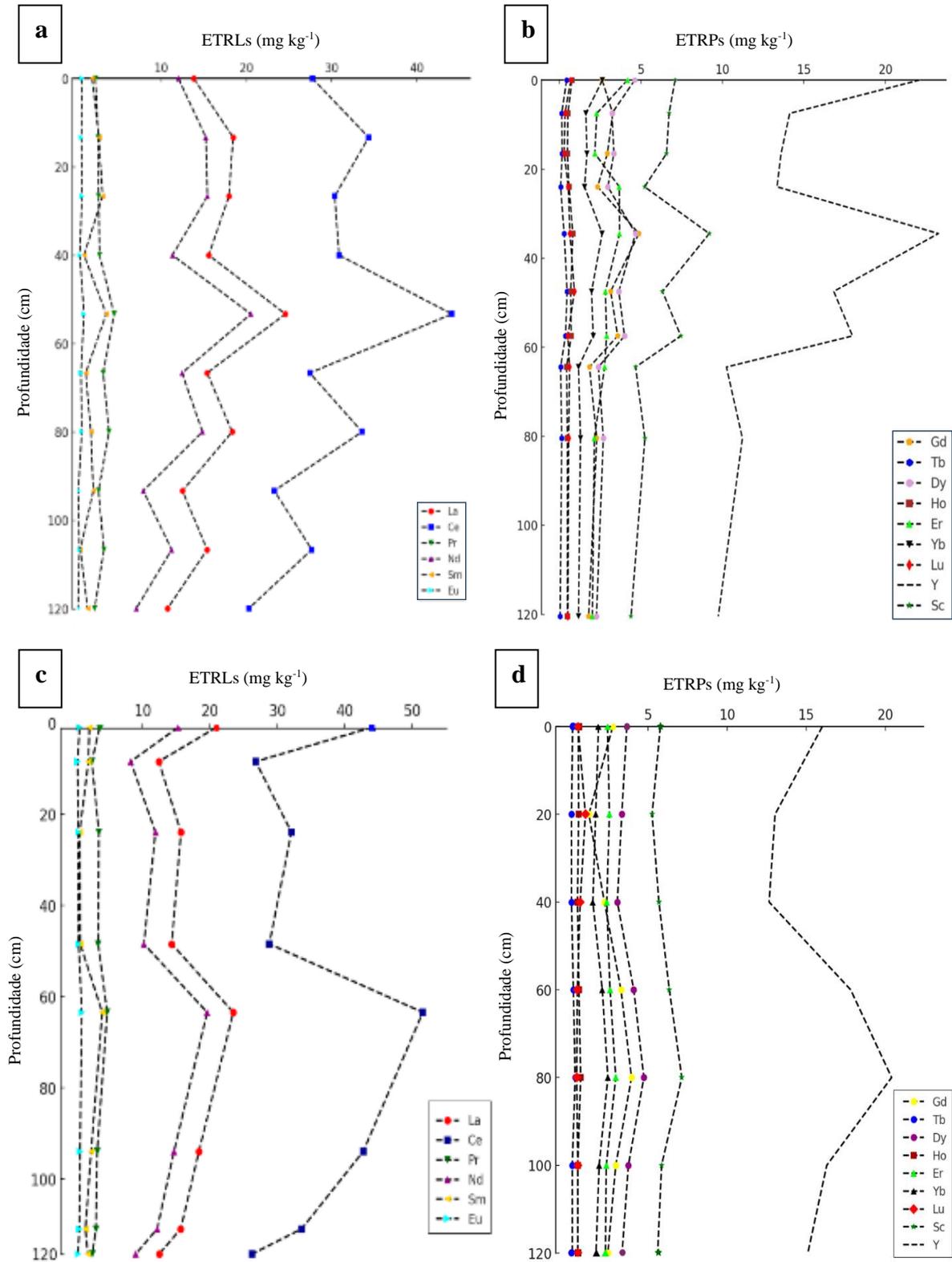
No tecnossolo com 10 anos (Perfil 2), a concentração média de ETRs (mg kg^{-1}) seguiu a ordem: Ce (37,03) > La (16,90) > Y (15,58) > Nd (13,17) > Sc (5,78) > Dy (3,64) > Pr (3,33) > Gd (2,58) > Er (2,51) > Sm (2,17) > Yb (1,85) > Lu (0,65) > Eu (0,62) > Ho (0,59) > Tb (0,21), com Tm não detectado. Dentre os ETRLs do Perfil 2, La e Ce apresentaram as maiores concentrações, variando de 12,40 a 23,45 mg kg^{-1} e de 26,23 a 51,58 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11c). Pr e Nd variaram de 2,45 a 4,73 mg kg^{-1} e de 8,23 a 19,58 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11c). Sm e Eu apresentaram as menores concentrações, com valores entre 0,65 e 4,00 mg kg^{-1} e 0,35 e 0,98 mg kg^{-1} , respectivamente, sendo o Eu o elemento menos abundante, comportamento semelhante ao observado no tecnossolo de 2 anos. As maiores concentrações de ETRLs foram evidenciadas no horizonte 5Cuk4 do P2.

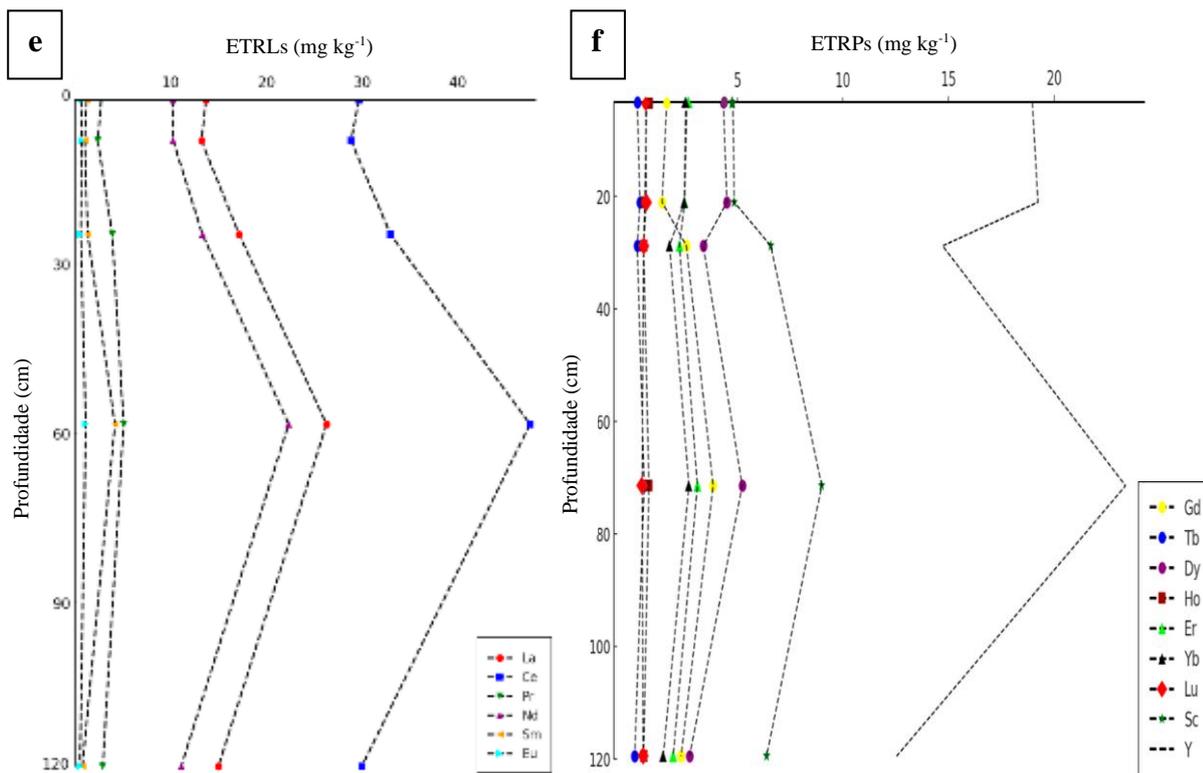
Já entre os ETRPs, Y e Sc exibiram as maiores concentrações, variando de 12,65 a 20,40 mg kg^{-1} e de 4,63 a 7,13 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11d). Dy, Gd, Er e Yb apresentaram concentrações intermediárias, variando de 3,05 a 4,73 mg kg^{-1} , 1,25 a 3,95 mg kg^{-1} , 2,30 a 2,95 mg kg^{-1} e 1,50 a 2,45 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11d). Os ETRPs menos abundantes foram Ho, Lu e Tb, com concentrações entre 0,53 e 0,73 mg kg^{-1} , 0,48 e 1,03 mg kg^{-1} e 0,15 e 0,38 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11d). Exceto Lu, que apresentou maior concentração na superfície, os demais ETRPs apresentaram as maiores concentrações no horizonte 5Cuk4 do P2.

O tecnossolo com 40 anos (Perfil 3) apresentou concentração média de ETRs (mg kg^{-1}) seguindo a ordem: Ce (32,61) > Y (17,78) > La (16,45) > Nd (12,96) > Sc (6,32) > Dy (4,03) > Pr (3,26) > Er (2,48) > Gd (2,37) > Yb (2,20) > Sm (1,62) > Eu (0,67) > Ho (0,64) > Lu (0,58) > Tb (0,32), com Tm não detectado. Dentre os ETRLs, La e Ce apresentaram as maiores concentrações, variando de 12,73 a 25,35 mg kg^{-1} e 27,83 a 45,88 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11e). Pr e Nd exibiram concentrações intermediárias, variando de 2,28 a 4,88 mg kg^{-1} e 9,88 a 21,53 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura 11e). Sm e Eu apresentaram as menores concentrações, com valores entre 0,73 e 4,00 mg kg^{-1} para Sm e 0,48 e 1,05 mg kg^{-1} para Eu, sendo este o elemento menos abundante entre os ETRLs, como observado nos P1 e P2. As maiores concentrações de ETRLs no P3 foram evidenciadas no horizonte 2Cuk1/Cuk2.

No Perfil 3, as maiores concentrações de ETRPs foram observadas para Y e Sc, com concentrações variando de 12,55 a 23,40 mg kg⁻¹ e 4,78 a 9,00 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11f). Dy, Gd, Er e Yb apresentaram concentrações intermediárias, variando de 2,73 a 5,23 mg kg⁻¹, 1,43 a 3,85 mg kg⁻¹, 1,95 a 3,10 mg kg⁻¹ e 1,48 a 2,70 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11f). Os menos abundantes foram Ho, Lu e Tb, com valores entre 0,55 e 0,80 mg kg⁻¹, 0,48 e 0,68 mg kg⁻¹ e 0,13 e 0,58 mg kg⁻¹, respectivamente (Figura 11f). Assim como no P2, todos os ETRPs, exceto Lu, apresentaram maiores concentrações no horizonte 2Cuk1/Cuk2.

Figura 11 – Concentrações de elementos terras raras em perfis de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro. (a) ETRLs e (b) ETRPs em tecnossolo com 2 anos; (c) ETRLs e (d) ETRPs em tecnossolo com 10 anos; (e) ETRLs e (f) ETRPs em tecnossolo com 40 anos.





Fonte: Autoral.

A concentração total de ETRs no tecnossolo com 2 anos variou de 64,41 a 148,30 mg kg⁻¹, com média de 98,38 mg kg⁻¹ (Tabela 6). O Σ ETRLs variou de 41,91 a 98,20 mg kg⁻¹, com média de 64,52 mg kg⁻¹, enquanto o Σ ETRPs apresentou variações de 22,50 a 50,10 mg kg⁻¹, com média de 33,87 mg kg⁻¹ (Tabela 6).

O tecnossolo com 10 anos, apresentou concentração total de ETRs variando de 80,99 a 147,48 mg kg⁻¹, com média de 106,60 mg kg⁻¹ (Tabela 6). O Σ ETRLs variou de 52,14 a 104,30 mg kg⁻¹, com média de 73,21 mg kg⁻¹, enquanto o Σ ETRPs apresentou variação de 28,60 a 43,18 mg kg⁻¹, com média de 33,39 mg kg⁻¹ (Tabela 6).

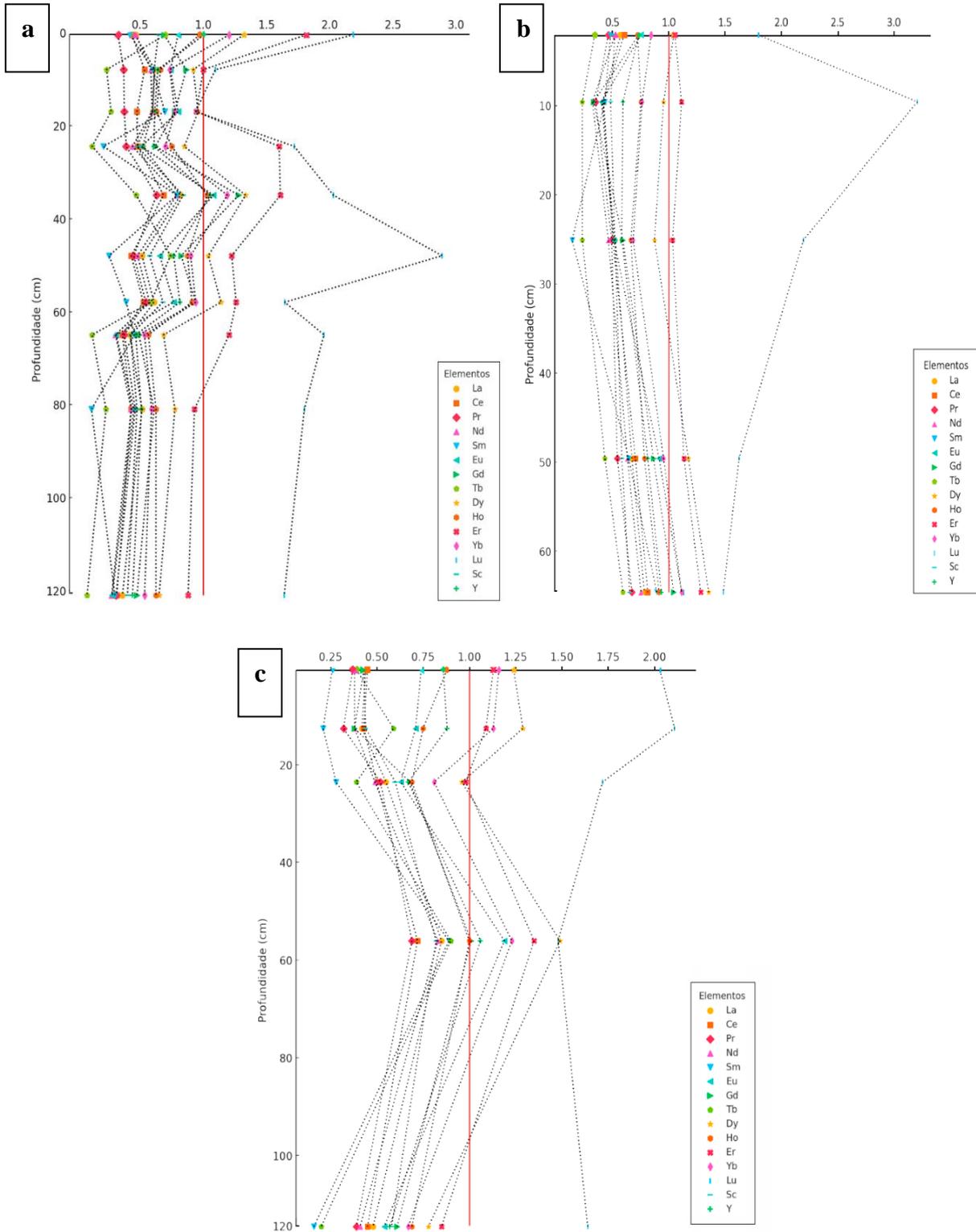
A soma total de ETRs no tecnossolo com 40 anos variou entre 86,65 a 151,80 mg kg⁻¹, com média de 104,26 mg kg⁻¹ (Tabela 6). O Σ ETRLs variou de 54,28 a 102,68 mg kg⁻¹, com média de 67,56 mg kg⁻¹, enquanto o Σ ETRPs apresentou concentrações entre 28,60 e 49,13 mg kg⁻¹, com média de 36,70 mg kg⁻¹ (Tabela 6).

Tabela 6 – Concentrações médias do somatório dos elementos terras raras totais, leves e pesados no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Horizonte/ Profundidade (cm)	Σ ETRs	Σ ETRLs	Σ ETRP _s	Σ ETRL _s / Σ ETRP _s
Perfil 1 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)				
Auk (0-7)	103,70	58,5	45,20	1,29
2Cuk ₁ (7-15)	106,30	74,0	32,30	2,29
3Cuk ₂ (15-25)	101,55	70,23	31,33	2,24
4Cuk ₃ (25-30)	92,30	61,95	30,35	2,04
5Cuk ₄ (30-46)	148,30	98,20	50,10	1,96
6Cuk ₅ (46-56)	97,08	60,23	36,85	1,63
7Cuk ₆ (56-66)	112,65	73,05	39,60	1,84
8Cuk ₇ (66-70)	72,91	48,63	24,28	2,00
9Cuk ₈ (70-98)	84,65	58,50	26,15	2,24
10Cuk ₉ (98-150+)	64,41	41,91	22,50	1,86
Perfil 2 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)				
Auk (0-9)	109,06	75,22	33,83	2,22
2Cuk ₁ (9-15)	80,99	52,14	28,85	1,81
3Cuk ₂ (15-40)	93,10	64,25	28,85	2,23
4Cuk ₃ (40-64)	126,36	88,74	37,62	2,36
5Cuk ₄ (64-70)	147,48	104,3	43,18	2,42
6Cuk ₅ (70-87)	116,45	82,05	34,40	2,39
7Cuk ₆ (87-105)	98,35	66,55	31,80	2,09
8Cuk ₇ (105-150+)	81,05	52,45	28,60	1,83
Perfil 3 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Hyperhumic) (40 anos)				
Auk (0-10)	92,60	56,13	36,48	1,54
Cuk ₁ (11-23)	90,93	54,28	36,65	1,48
Cuk ₂ (23-33)	99,30	66,68	32,63	2,04
2Cuk ₁ /Cuk ₂ (33-88)	151,80	102,68	49,13	2,09
3Cuk (88-150+)	86,65	58,05	28,60	2,03
Tempo Zero				
T0	112,57	73,51	39,06	1,88

Para avaliar padrões de enriquecimento e depleção de ETRs, as concentrações médias desses elementos nos tecnossolos foram normalizadas com as concentrações médias da Crosta Continental Superior (CCS) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). Os ETRs nos perfis apresentaram depleção em relação à CCS, com exceção de Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu e Y no P1 e P3 (Figuras 12a e 12c) e de Eu, Gd, Dy, Er, Yb e Lu no P2 (Figura 12b).

Figura 12 – Concentrações de ETRs em perfis de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro normalizadas com as concentrações da Crosta Continental Superior (CCS) (TAYLOR; MCLENNAN, 1985). (a) tecnossolo com 2 anos; (b) tecnossolo com 10 anos; (c) tecnossolo com 40 anos.



Fonte: Autoral.

A razão LaN/YbN indicou ausência de fracionamento entre ETRLs e ETRPs em todos os tecnossolos, com valores variando de 0,38 a 0,87 e média de 0,70 (P1), de 0,54 a 0,77 e média de 0,67 (P2), e de 0,38 a 0,72 e média de 0,57 (P3) (Tabela 7). Quanto ao fracionamento entre os ETRLs, avaliado pela razão LaN/SmN, observou-se variação ao longo dos perfis, com valores de 0,84 a 4,49, média de 1,66 (P1), de 0,73 a 3,79, média de 1,43 (P2) e de 0,95 a 2,99, média de 1,93 (P3) (Tabela 7), sugerindo leve fracionamento entre os ETRLs. A razão GdN/YbN revelou a ausência de fracionamento entre os ETRPs, com variação de 0,57 a 1,08, média de 0,94 (P1), de 0,43 a 0,93, média de 0,80 (P2) e de 0,33 a 0,91, média de 0,66 (P3).

Tabela 7 – Fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Horizonte/ Profundidade (cm)	LaN/SmN	GdN/YbN	LaN/YbN	Anomalia de Ce	Anomalia de Eu
Perfil 1 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)					
Auk (0-7)	1,09	0,57	0,38	1,48	1,36
2Cuk ₁ (7-15)	1,03	1,17	0,83	1,20	0,71
3Cuk ₂ (15-25)	0,86	1,01	0,77	1,06	0,74
4Cuk ₃ (25-30)	2,46	0,88	0,74	1,19	1,96
5Cuk ₄ (30-46)	1,04	1,08	0,69	0,67	0,53
6Cuk ₅ (46-56)	2,01	0,92	0,57	0,93	1,68
7Cuk ₆ (56-66)	1,57	1,00	0,65	0,81	1,05
8Cuk ₇ (66-70)	0,92	0,91	0,78	1,19	0,71
9Cuk ₈ (70-98)	4,40	1,02	0,87	0,91	3,29
10Cuk ₉ (98-150+)	1,19	0,89	0,67	1,47	0,99
Perfil 2 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)					
Auk (0-9)	1,20	0,86	0,68	1,14	1,08
2Cuk ₁ (9-15)	0,73	0,43	0,54	1,47	1,08
3Cuk ₂ (15-40)	3,69	0,86	0,77	0,97	3,13
4Cuk ₃ (40-64)	1,04	0,91	0,70	0,97	0,82
5Cuk ₄ (64-70)	0,88	0,93	0,70	0,77	0,60
6Cuk ₅ (70-87)	1,17	0,90	0,71	0,78	0,98
7Cuk ₆ (87-105)	1,57	0,83	0,68	1,19	1,59
8Cuk ₇ (105-150+)	0,82	0,65	0,57	1,39	0,95
Perfil 3 – Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Hyperhumic) (40 anos)					
Auk (0-10)	1,72	0,37	0,38	1,38	3,38
Cuk ₁ (11-23)	2,01	0,33	0,38	1,61	4,55
Cuk ₂ (23-33)	1,99	0,84	0,68	0,87	1,67
2Cuk ₁ /Cuk ₂ (33-88)	0,95	0,83	0,69	0,62	0,66
3Cuk (88-150+)	2,99	0,91	0,72	1,24	2,77
Tempo Zero					
T0	1,27	0,93	0,67	0,99	1,07

4.5 Geoquímica de ETRs nas superfícies dos tecnossolos (0-30 cm) da cronossequência

Na superfície do tecnossolo com 2 anos, a concentração total de ETRs variou de 73,60 a 188,35 mg kg⁻¹, com média de 112,14 mg kg⁻¹ (Tabela 8). O ΣETRLs apresentou variação de

43,60 a 130,70 mg kg⁻¹, com média de 75,67 mg kg⁻¹, enquanto o Σ ETRPs variou de 22,65 a 47,50 mg kg⁻¹, com média de 36,48 mg kg⁻¹ (Tabela 8). A razão LaN/YbN, com valores entre 0,053 e 1,51 e média de 0,81, indicou ausência de fracionamento entre os ETRLs e ETRPs ao longo da área. Para o fracionamento entre os ETRLs, avaliado pela razão LaN/SmN, a variação foi de 0,92 a 17,78 e com média de 2,43, indicando enriquecimento (Tabela 8). Já a razão GdN/YbN, variando de 0,60 a 2,08 e com média de 1,01, evidenciou um leve fracionamento entre os ETRPs (Tabela 8).

Na superfície do tecnossolo com 10 anos, a concentração total de ETRs variou de 28,90 a 157,20 mg kg⁻¹, com média de 88,29 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Os teores de Σ ETRLs oscilaram entre 21,10 e 103,30 mg kg⁻¹, com média de 59,14 mg kg⁻¹, enquanto as concentrações de Σ ETRPs variaram de 9,35 a 53,90 mg kg⁻¹, com média de 29,15 mg kg⁻¹ (Tabela 8). A razão LaN/YbN variou de 0,64 a 1,06, com média de 0,81, indicando ausência de fracionamento entre os ETRLs e ETRPs. O fracionamento entre os ETRLs, avaliado pela razão LaN/SmN, apresentou distribuição homogênea na maior parte da área, com algumas variações pontuais (Tabela 8). A média de 3,14 indica um fracionamento entre os ETRLs, sugerindo maior retenção relativa de elementos leves como o La em comparação com o Sm. A razão GdN/YbN variou de 0,77 a 1,39, com média de 0,95, evidenciando ausência de fracionamento entre os ETRPs (Tabela 8).

Na superfície do tecnossolo de 40 anos, a concentração total de ETRs variou de 46,25 a 110,20 mg kg⁻¹, apresentando média de 77,74 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Os teores de Σ ETRLs variaram de 28,05 a 72,00 mg kg⁻¹, com média de 49,32 mg kg⁻¹ (Tabela 8). Por sua vez, as concentrações de Σ ETRPs variaram de 18,1 a 38,20 mg kg⁻¹, com média de 28,42 mg kg⁻¹ (Tabela 8). A razão LaN/YbN variou de 0,29 a 0,86, com média de 0,59, indicando ausência de fracionamento entre os ETRLs e ETRPs. Com relação ao fracionamento entre os ETRLs, avaliado pela razão LaN/SmN, a distribuição variou de 2,3 a 21,98, com média de 12,47. Esse resultado indica fracionamento entre os ETRLs. Por outro lado, a razão GdN/YbN, variando de 0,28 a 1,08 e com média de 0,67 (Tabela 8), demonstrou a ausência de fracionamento entre os ETRPs.

Tabela 8 – Concentrações médias de ETRs, ETRLs e ETRPs, fracionamento entre ETRs e anomalias de cério e európio no rejeito original e nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.

Análise descritiva	Σ ETRs	Σ ETRLs	Σ ETRPs	Σ ETRLs/ Σ ETRPs	LaN/SmN	GdN/YbN	LaN/YbN	Anomalia de Ce	Anomalia de Eu
Tempo 0									
Média	112,57	73,51	39,06	1,89	1,27	0,93	0,67	0,99	1,07
Máximo	131,10	83,80	47,30	2,03	1,61	1,08	0,76	1,28	1,53
Mínimo	105,85	67,95	34,90	1,75	1,03	0,85	0,58	0,75	0,75
Mediana	109,70	72,45	38,23	1,90	1,21	0,92	0,68	0,96	1,00
Desvio padrão	8,77	5,20	3,91	0,10	0,23	0,07	0,05	0,18	0,29
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (2 anos)									
Média	112,46	75,76	36,69	2,06	1,62	1,01	0,81	0,86	1,18
Máximo	188,35	130,70	57,65	2,55	3,74	2,08	1,51	1,39	2,66
Mínimo	75,68	45,48	27,45	1,47	0,82	0,60	0,53	0,44	0,49
Mediana	106,80	72,50	35,88	2,10	1,50	1,03	0,82	0,86	1,10
Desvio padrão	24,51	18,19	6,82	0,22	0,59	0,22	0,17	0,23	0,51
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (10 anos)									
Média	88,31	59,16	29,15	2,05	6,28	0,95	0,81	4,35	5,73
Máximo	157,20	103,30	53,90	2,49	24,30	1,39	1,06	74,32	18,08
Mínimo	29,00	19,65	9,35	1,74	1,04	0,71	0,64	0,63	0,63
Mediana	94,35	64,28	31,85	2,02	3,50	0,94	0,82	0,94	2,59
Desvio padrão	32,85	21,84	11,21	0,18	6,44	0,14	0,09	12,26	5,69
Spolic Technosol (Loamic, Alcalic, Calcic, Humic) (40 anos)									
Média	77,74	49,32	28,42	1,73	12,46	0,67	0,59	1,49	14,56
Máximo	110,20	72,00	38,20	2,11	21,98	1,08	0,86	3,10	32,39
Mínimo	46,25	28,05	18,10	0,99	2,30	0,28	0,29	0,98	1,73
Mediana	79,05	50,63	28,33	1,75	15,08	0,65	0,56	1,26	17,28
Desvio padrão	13,59	10,25	4,08	0,24	6,88	0,22	0,13	0,55	9,56

5 DISCUSSÃO

5.1 Influência da mineralogia na geoquímica de ETRs nas rochas

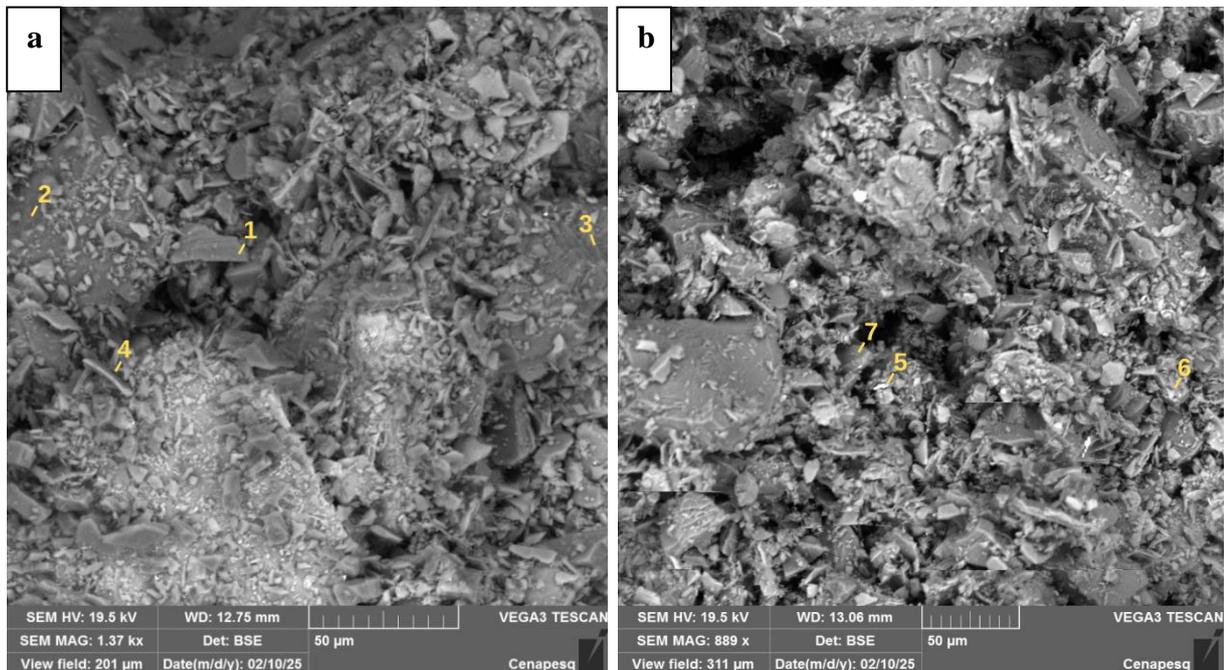
A concentração de ETRs nas rochas formadoras dos rejeitos da Mina Brejuí está relacionada à sua composição mineralógica (Tabela 1). Os resultados obtidos por petrografia e por MEV/EDS (Figuras 13, 14 e 15) indicam diferenças na presença de minerais portadores de ETRs entre as amostras de gnaiss, tactito e mármore, refletindo-se nas suas respectivas concentrações desses elementos.

A maior concentração de ETRs no gnaiss é atribuída à ocorrência de minerais enriquecidos nesses elementos, conforme identificado no MEV/EDS (Figura 13). Entre esses minerais, destacam-se: um mineral máfico (Espectro 1) com 5,3% de Dy, 1,2% de Lu, 1,0% de Er, 0,6% de Yb, 0,5% de Y, 0,2% de Ce, 0,2% de Sm e 0,1% de La (Figura 13a); biotita (Espectro 2) com 1,3% de Y, 0,5% de Yb, 0,3% de Dy, 0,2% de Tm, 0,2% de Ho, 0,2% de La, 0,1% de Eu, 0,1% de Pm, 0,1% de Ce e 0,1% de Sc (Figura 13b); plagioclásio (Espectro 3) com 1,6% de Er, 1,3% de Dy, 0,9% de Yb, 0,8% de Y, 0,6% de Lu, 0,3% de Ho, 0,3% de Tm, 0,3% de Pr e 0,1% de Sm (Figura 13a); e feldspato potássico (Espectro 4) com 1,2% de Dy, 1,1% de Y, 0,5% de Yb, 0,4% de Ho, 0,2% de Tb, 0,1% de Pr e 0,1% de Lu, que atuam como principais portadores de ETRs no gnaiss.

A biotita é reconhecida por apresentar elevadas concentrações de ETRs, devido à sua capacidade de incorporar esses elementos em sua estrutura (BRILHANTE, 2018; HENDERSON, 1984; SILVA et al., 2017). A presença, ainda que pouco expressiva, de alanita e apatita indica fontes potenciais de ETRs, pois esses minerais costumam apresentar altas concentrações desses elementos, especialmente os ETRs (HENDERSON, 1984; SILVA et al., 2018; TYLER, 2004). As concentrações de ETRs no gnaiss deste estudo ($141,35 \text{ mg kg}^{-1}$) são inferiores às reportadas para gnaisses do Sri Lanka ($258,47 \text{ mg kg}^{-1}$; BATAPOLA et al., 2020). Essa diferença pode ser atribuída à variação na composição mineralógica, especialmente na abundância e no tipo de minerais acessórios, como apatita e alanita, cuja presença é influenciada pela proveniência e pelas condições metamórficas que deram origem à rocha.

Figura 13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no gnaiss e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). (a) Concentrações de ETRs em mineral máfico (Espectro 1: Dy – 5,3%; Lu – 1,2%; Er – 1,0%; Yb – 0,6%; Y – 0,5%; Ce – 0,2%; Sm – 0,2%; La – 0,1%); biotita (Espectro 2: Y – 1,3%; Yb – 0,5%; Dy – 0,3%; Tm – 0,2%; Ho – 0,2%; La – 0,2%; Eu – 0,1%; Pm – 0,1%; Ce – 0,1%; Sc – 0,1%); plagioclásio (Espectro 3: Er – 1,6%; Dy – 1,3%; Yb – 0,9%; Y – 0,8%; Lu – 0,6%; Ho – 0,3%; Tm – 0,3%, Pr – 0,3%; Sm – 0,1%); feldspato potássico

(Espectro 4: Dy – 1,2%; Y – 1,1%; Yb – 0,5%; Ho – 0,4%; Tb – 0,2%; Pr – 0,1%; Lu – 0,1%).
 (b) Concentrações de ETRs em mineral máfico (Espectro 5: Lu – 5,0%; Er – 4,8%; Tb – 1,1%; Gd – 0,9%; Y – 0,7%; Dy – 0,1%; Sm – 0,1%); mineral máfico (Espectro 6: Er – 3,8%; Lu – 3,2%; Dy – 1,6%; Y – 0,3%; Pm – 0,3%; Tb – 0,3%; Eu – 0,1%; Sm – 0,1%); feldspato (Espectro 7: Y – 1,9%; Er – 1,5%; Dy – 1,1%; Eu – 0,5%; Ce – 0,5%; Lu – 0,4%; La – 0,4%; Sm – 0,3%; Gd – 0,3%; Yb – 0,2%; Pr – 0,2%; Pm – 0,1%; Tb – 0,1%).



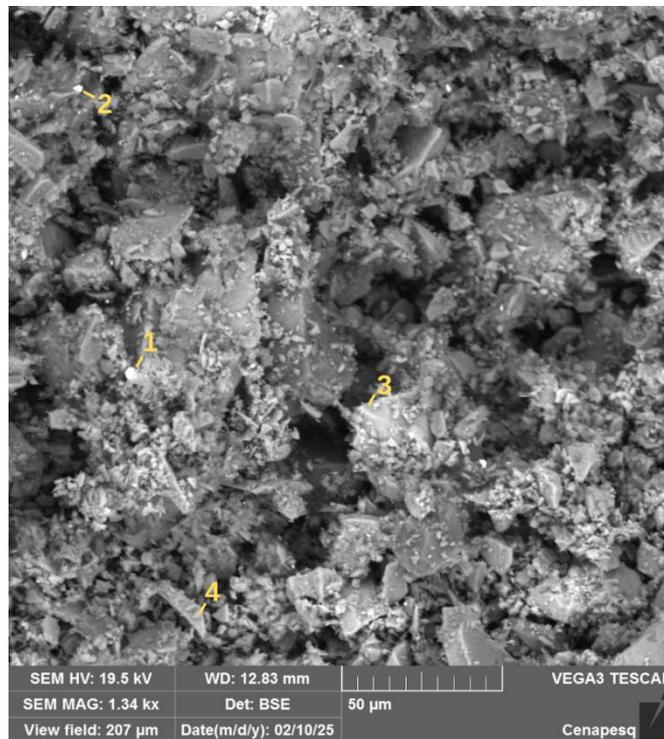
Fonte: Autoral.

No tactito, a concentração de ETRs foi aproximadamente quatro vezes menor ($37,70 \text{ mg kg}^{-1}$) que no gnaiss (e) ($141,35 \text{ mg kg}^{-1}$), mas ligeiramente superior à observada no mármore ($30,05 \text{ mg kg}^{-1}$). Essa variação pode ser atribuída aos minerais como epidoto e vesuvianita, que, embora contenham ETRs em sua composição (Figura 14), apresentam menores concentrações desses elementos em comparação aos minerais predominantes no gnaiss (Figura 13).

No tactito, foram identificados: mineral máfico (Espectro 1) com 4,3% de Dy, 2,3% de Yb, 1,7% de Pm, 1,1% de Ho, 1,1% de Eu, 0,8% de Sm, 0,8% de Tm, 0,4% de Er e 0,3% de Y (Figura 14); scheelita (Espectro 2) com 0,8% de Yb, 0,4% de Tm, 0,3% de La, 0,3% de Sm, 0,3% de Eu, 0,2% de Dy, 0,2% de Sc, 0,1% de Gd, 0,1% de Ce e 0,1% de Pm (Figura 14); epidoto (Espectro 3) com 1,9% de Dy, 1,1% de Yb, 0,8% de Y, 0,4% de Ho, 0,4% de Er, 0,3% de Sc e 0,3% de Pm (figura 14); enquanto na vesuvianita as concentrações foram de 1,2% de Dy, 0,8% de Y, 0,8% de Yb, 0,5% de Ho, 0,2% de Eu, 0,2% de Sm, 0,2% de Sc e 0,1% de Gd (Figura 14). Durante o metamorfismo e o metasomatismo, os ETRs podem ser redistribuídos ou removidos devido à recristalização mineral e à interação com fluidos hidrotermais. Estudos

indicam que esses processos alteram a concentração de ETRs nas rochas (HENDERSON, 1984). Assim, a composição atual do tactito reflete não apenas sua mineralogia original, mas também os processos metamórficos e metasomáticos que influenciaram sua evolução.

Figura 14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no tactito e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS). Concentrações de ETRs em mineral máfico (Espectro 1: Dy – 4,3%; Yb – 2,3%; Pm – 1,7%; Ho – 1,1%; Eu – 1,1%; Sm – 0,8%; Tm – 0,8%; Er – 0,4%; Y – 0,3%); scheelita (Espectro 2: Yb – 0,8%; Tm – 0,4%; La – 0,3%; Sm – 0,3%; Eu – 0,3%; Dy – 0,2%; Sc – 0,2%; Gd – 0,1%; Ce – 0,1%; Pm – 0,1%); epidoto (Espectro 3: Dy – 1,9%; Yb – 1,1%; Y – 0,8%; Ho – 0,4%; Er – 0,4%; Sc – 0,3%; Pm – 0,3%); vesuvianita (Espectro 4: Dy – 1,2%; Y – 0,8%; Yb – 0,8%; Ho – 0,5%; Eu – 0,2%; Sm – 0,2%; Sc – 0,2%; Gd – 0,1%).

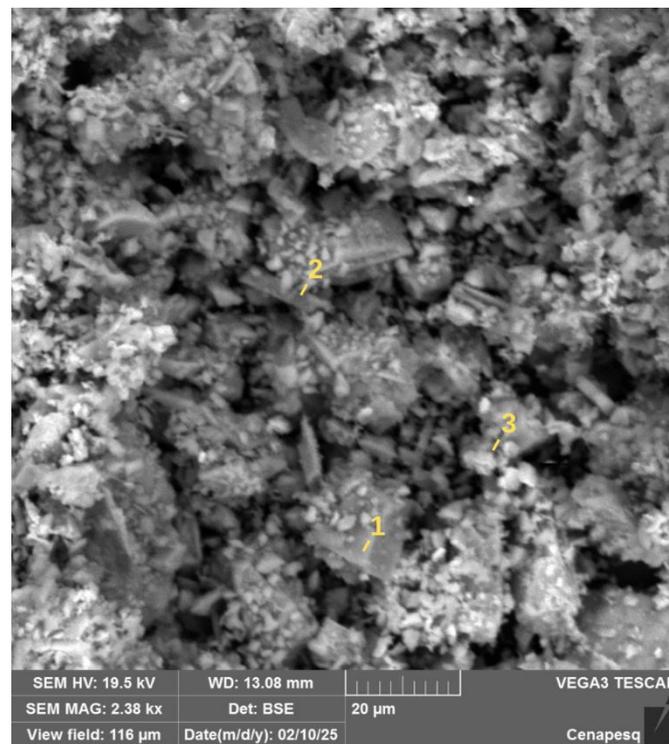


Fonte: Autoral.

O mármore, por sua vez, apresentou os menores teores de ETRs, o que está relacionado à sua mineralogia predominantemente composta por carbonatos, como calcita e dolomita (Tabela 1). Esses minerais não são reconhecidos como portadores expressivos de ETRs, uma vez que sua estrutura cristalina favorece a incorporação de cálcio em detrimento de lantanídeos (PANAHI et al., 2000). Entretanto, traços de clinopiroxênios e anfibólios foram identificados na petrografia, podendo contribuir, ainda que de forma reduzida, para os teores de ETRs detectados (COMPTON et al., 2003).

Sendo assim, no mármore, foram identificados: calcita (Espectro 1) com 1,8% de Yb, 0,8% de Sc, 0,5% de Pm, 0,3% de Nd, 0,2% de Ce, 0,1% de Eu, 0,1% de Ho, 0,1% de Pr, 0,1% de La e 0,1% de Y (Figura 15); calcita (Espectro 2) com 0,7% de Dy, 0,7% de Yb, 0,4% de Ho, 0,3% de Sm, 0,2% de Er, 0,2% de Nd, 0,1% de Eu, 0,1% de Sc, 0,1% de Y e 0,1% de Lu (Figura 15); e calcita (Espectro 3) com 0,6% de Dy, 0,6% de Sc, 0,5% de Nd, 0,4% de Ho, 0,3% de Pr, 0,3% de Ce, 0,2% de Sm, 0,2% de Tb, 0,2% de Y e 0,1% de Eu (Figura 15).

Figura 15 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) capturadas de minerais no mármore e suas respectivas composições elementares por espectroscopia de raios-X (EDS) por energia dispersiva. Concentrações de ETRs em calcita (Espectro 1: Yb – 1,8%; Sc – 0,8%; Pm – 0,5%; Nd – 0,3%; Ce – 0,2%; Eu – 0,1%; Ho – 0,1%; Pr – 0,1%; La – 0,1%; Y – 0,1%); calcita (Espectro 2: Dy – 0,7%; Yb – 0,7%; Ho – 0,4%; Sm – 0,3%; Er – 0,2%; Nd – 0,2%; Eu – 0,1%; Sc – 0,1%; Y – 0,1%; Lu – 0,1%); calcita (Espectro 3: Dy – 0,6%; Sc – 0,6%; Nd – 0,5%; Ho – 0,4%; Pr – 0,3%; Ce – 0,3%; Sm – 0,2%; Tb – 0,2%; Y – 0,2%; Eu – 0,1%).



Fonte: Autoral.

5.2 Geoquímica de elementos maiores nos tecnossolos

A composição química total dos elementos maiores nos tecnossolos (Tabela 4) reflete tanto a composição química das rochas que deram origem aos rejeitos (Tabela 2), a qual é controlada pela composição mineralógica dessas rochas (Tabela 1), quanto as transformações pedogenéticas na cronossequência. A alta concentração de CaO nos perfis, principalmente no tecnossolo de 10 anos, está relacionada à presença de carbonatos no mármore (rocha

encaixante) e no tactito (rocha hospedeira) (Tabela 1). A redistribuição de Ca na cronosequência sugere processos de dissolução parcial dos carbonatos e seu acúmulo em horizontes superficiais (Tabela 5) ou subsuperficiais (Tabela 4), principalmente durante a estação chuvosa, quando ocorre maior infiltração de água, levando à formação de horizontes ricos em carbonatos secundários. Assim, embora o ambiente semiárido apresente menor lixiviação do que regiões úmidas, os eventos sazonais de precipitação são suficientes para induzir uma reatividade geoquímica diferenciada, alterando a proporção e a mobilidade de alguns elementos maiores ao longo do tempo.

A abundância de SiO₂ nos tecnossolos, mais marcante no perfil de 40 anos, pode ser atribuída à presença de quartzo (Tabela 1). Isso ocorre porque o quartzo, um dos minerais mais resistentes ao intemperismo, é predominante nos rejeitos e permanece estável em todas as idades (Tabela 4). Nos horizontes superficiais (Tabela 5), a presença de K₂O e Na₂O na cronosequência sugere a contribuição de feldspatos remanescentes.

Os teores de TiO₂ nos perfis de tecnossolos podem estar associados à presença de titanita no mármore, embora em proporção reduzida (Tabela 1). Ao contrário de outros elementos maiores, o Ti não apresentou variações expressivas, indicando sua permanência na forma de minerais primários. Essa estabilidade é relevante, pois a titanita pode atuar como reservatório de ETRs, incorporando esses elementos em sua estrutura cristalina (SOUSA, 2020).

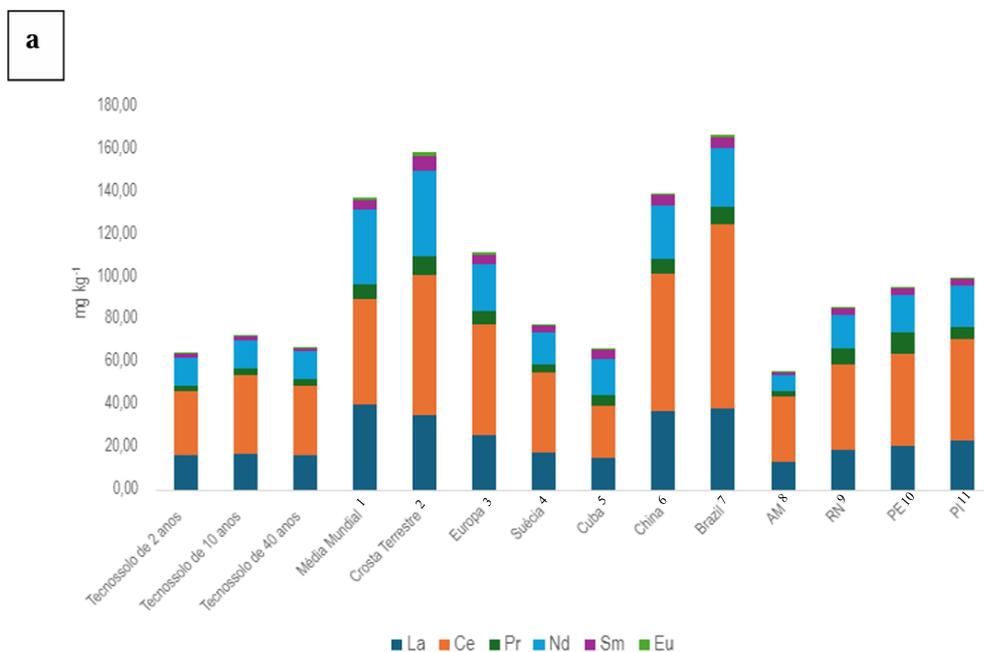
A geoquímica dos elementos maiores nos tecnossolos é influenciada por dois fatores principais: (i) a herança mineralógica dos rejeitos, responsável pelos teores elevados de Ca, Fe e Al, e (ii) a atuação de processos pedogenéticos, mesmo em um regime de precipitação limitado, capazes de reconfigurar a distribuição e a retenção desses elementos na cronosequência. Esses resultados reforçam a importância de avaliar a evolução mineralógica e química de tecnossolos em múltiplas escalas de tempo e espaço.

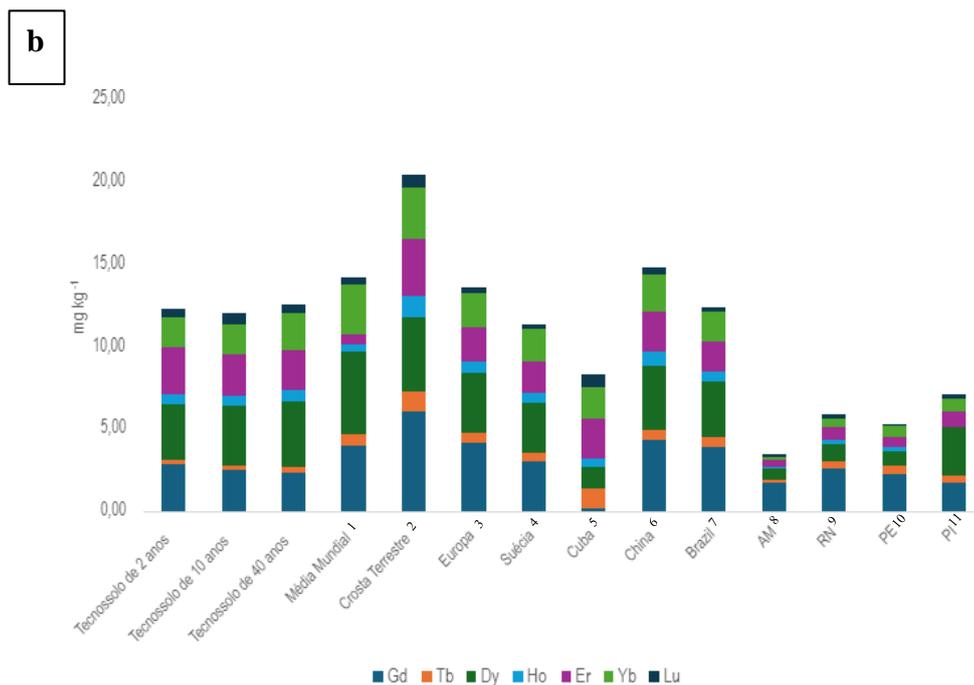
5.3 Influência dos atributos na geoquímica de ETRs nos tecnossolos

Os tecnossolos apresentaram concentrações médias totais de ETRs superiores às identificadas em solos do Rio Grande do Norte (91,9 mg kg⁻¹; SILVA et al., 2018), Cuba (74,2 mg kg⁻¹; ALFARO et al., 2018) e Suécia (89,3 mg kg⁻¹; SADEGHI et al., 2013). Além disso, os tecnossolos com 10 e 40 anos exibiram teores médios superiores aos de solos do Japão (98,4 mg kg⁻¹; YOSHIDA et al., 1998) e Pernambuco (100,8 mg kg⁻¹; SILVA et al., 2018). No entanto, as concentrações de todos os ETRs foram inferiores às observadas em solos da China (154,6 mg kg⁻¹; SILVA et al., 2018) e na Crosta Terrestre (210,7 mg kg⁻¹; TYLER; OLSSON, 2002).

Nos tecnossolos da cronossequência (2, 10 e 40 anos), as concentrações médias de ETRLs são inferiores às da crosta terrestre, Europa, China, Brasil e dos estados RN, PE e PI (Figura 16a) mas superam as observadas nos solos do Amazonas (Figura 16a). Esses valores refletem a composição química dos materiais de origem formadores dos rejeitos de mineração de scheelita (Tabela 2). Em relação aos ETRPs (Figura 16b), os tecnossolos apresentam concentrações inferiores às observadas na crosta terrestre, Europa, China e da média mundial, mas similares ou superiores às de outras regiões, como Suécia, Cuba, Brasil e estados do AM, RN, PE e PI (Figura 16). Essa variabilidade nas concentrações de ETRLs e ETRPs reforça a importância de considerar a composição dos materiais de origem formadores dos rejeitos e dos processos pedogenéticos para compreender melhor a distribuição de ETRs nos tecnossolos.

Figura 16 – Concentração média de elementos terras raras (ETRs) leves (a) e pesados (b) em tecnossolos com 2, 10 e 40 anos, comparado com diferentes estudos e locais geográficos.





Fonte: ¹Bowen (1979), ²Tyler e Olsson (2002), ³Sadeghi et al. (2013), ⁴ Sadeghi et al. (2013), ⁵Alfaro et al. (2018), ⁶Wei et al. (1991), ⁷Paye et al. (2016), ⁸Ferreira et al. (2021), ⁹Silva et al. (2018), ¹⁰Silva et al. (2016), ¹¹Landim et al. (2022). AM = Amazonas, RN = Rio Grande do Norte, PE = Pernambuco, PI = Piauí.

O Σ ETRs apresentou correlação positiva com Σ ETRLs ($r = 0,68^{**}$), assim como entre Σ ETRLs e Σ ETRPs ($r = 0,51^{**}$) (Tabela 9). Essas correlações indicam uma associação moderada entre os ETRs, refletindo suas semelhanças químicas e comportamento geoquímico semelhante (HENDERSON, 1984).

O SiO_2 apresentou correlação positiva com Σ ETRs ($r = 0,42^{**}$) e Σ ETRLs ($r = 0,47^{**}$) (Tabela 9), indicando a possível associação dos ETRs com a fração silicatada do solo. Essa relação está de acordo com o comportamento litófilo dos ETRs, que são encontrados em minerais silicatados. Da mesma forma, Al_2O_3 mostrou correlação positiva com Σ ETRs ($r = 0,65^{**}$) e Σ ETRLs ($r = 0,68^{**}$), sugerindo que a distribuição desses elementos pode ser parcialmente controlada por aluminossilicatos. Em contraste, CaO apresentou correlação negativa com Σ ETRs ($r = -0,72^{**}$) e Σ ETRLs ($r = -0,59^{**}$), indicando uma relação inversa entre o acúmulo de carbonatos e os teores de ETRs nos tecnossolos (Tabela 9).

Houve correlação positiva entre Σ ETRPs e P_2O_5 ($r = 0,39^{**}$) (Tabela 9), sugerindo uma afinidade dos ETRPs com fosfatos. Isso evidencia que minerais fosfatados, como a apatita presente no gnaisse que origina os tecnossolos (Tabela 1), podem conter altos teores de ETRs (mg kg^{-1}) (ALFARO et al., 2018; HENDERSON, 1984; JORDENS et al., 2013). Além disso, o acúmulo de ETRs no solo pode ser favorecido pela baixa solubilidade desses minerais,

reduzindo sua lixiviação (ALFARO et al., 2018; ZHANG et al., 2021). A correlação positiva entre TiO_2 e ΣETRs ($r = 0,49^{**}$), especialmente ΣETRLs ($r = 0,58^{**}$), pode ser atribuída ao enriquecimento de ETRLs na titanita, devido ao seu alto coeficiente de partição entre titanita e magmas (GREEN; PEARSON, 1986; PROWATKE; KLEMME, 2005).

O pH apresentou correlação negativa com ΣETRs ($r = -0,24^*$) e ΣETRLs ($r = -0,41^{**}$), sugerindo que solos mais alcalinos possuem menor capacidade de retenção de ETRs. Entretanto, sabe-se que o pH influencia na mobilidade dos ETRs. Em condições alcalinas, há maior adsorção desses elementos devido à desprotonação das superfícies de partículas de carga variável na fração argila, o que aumenta a disponibilidade de íons OH^- , favorecendo a complexação dos ETRs (ZENG et al., 2020; ZHOU et al., 2020). Esse fator pode influenciar na disponibilidade e o fracionamento geoquímico dos ETRs nos tecnossolos estudados. A CTC mostrou correlação positiva com ΣETRs ($r = 0,54^*$) e ΣETRLs ($r = 0,52$), indicando que solos com maior CTC favorecem o acúmulo desses elementos. A CE apresentou correlação positiva com ΣETRLs ($r = 0,38^*$), indicando que solos mais salinos podem influenciar a mobilidade desses elementos (Tabela 9).

Tabela 9 – Correlação de Pearson entre Σ ETRs, Σ ETRLs, Σ ETRPs, elementos maiores e atributos do solo no rejeito original e nos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos no semiárido brasileiro.

	Σ ETRs	Σ ETRLs	Σ ETRPs	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	pH	CTC	Cinorg	Corg	C _{total}	Argila	Areia	CE	
Σ ETRs	1,00																						
Σ ETRLs	0,68**	1,00																					
Σ ETRPs	-0,19	0,51**	1,00																				
SiO ₂	0,42**	0,47**	0,20	1,00																			
Al ₂ O ₃	0,65**	0,68**	0,18	0,86**	1,00																		
Fe ₂ O ₃	0,29	0,16	0,13	0,62**	0,57**	1,00																	
MnO	-0,16	-0,16	0,15	0,43**	0,13	0,54**	1,00																
MgO	-0,15	-0,27	-0,21	0,05	-0,19	-0,17	-0,01	1,00															
CaO	-0,72**	-0,59**	-0,05	-0,59**	-0,85**	-0,50**	0,12	0,21	1,00														
Na ₂ O	0,03	0,02	-0,02	0,48**	0,24	0,10	0,27	0,24	0,03	1,00													
K ₂ O	0,42**	0,48**	0,19	0,83**	0,81**	0,37*	0,22	-0,09	-0,66**	0,42**	1,00												
TiO ₂	0,49**	0,58**	0,15	0,73**	0,81**	0,44**	0,08	-0,05	-0,58**	0,42**	0,79**	1,00											
P ₂ O ₅	-0,13	0,13	0,39**	0,66**	0,31*	0,36*	0,78**	0,06	0,05	0,50**	0,54**	0,38*	1,00										
SO ₃	-0,45**	0,03	0,48**	0,04	-0,10	0,01	0,31*	-0,10	0,43**	0,21	0,01	0,19	0,54**	1,00									
pH	-0,24	-0,41**	-0,10	-0,15	-0,36*	0,20	0,46**	0,04	0,35*	0,02	-0,36*	-0,38*	0,03	-0,24	1,00								
CTC	0,54**	0,52**	0,06	0,29	0,67**	0,36*	-0,34*	-0,20	-0,80**	-0,28	0,25	0,40**	-0,32*	-0,29	-0,44**	1,00							
Cinorg	-0,49**	-0,48**	-0,21	-0,89**	-0,87**	-0,68**	-0,49**	0,11	0,72**	-0,32*	-0,85**	-0,74**	-0,62**	-0,03	0,20	-0,40**	1,00						
Corg	0,10	0,01	-0,07	0,31*	0,26	0,12	0,33*	0,02	-0,28	0,09	0,55**	0,22	0,49**	0,02	-0,29	0,04	-0,54**	1,00					
C total	-0,52**	-0,54**	-0,25	-0,91**	-0,90**	-0,73**	-0,46**	0,12	0,73**	-0,33*	-0,80**	-0,77**	-0,56**	-0,03	0,15	-0,44**	0,97**	-0,32*	1,00				
Argila	0,50**	0,47**	0,05	-0,13	0,29	-0,03	-0,60**	-0,09	-0,59**	-0,53**	-0,06	0,03	-0,64**	-0,45**	-0,34*	0,80**	0,01	-0,17	-0,04	1,00			
Areia	-0,20	-0,19	0,06	0,1	-0,12	0,19	0,61**	-0,08	0,36*	0,42**	0,05	0,09	0,50**	0,19	0,56**	-0,55**	-0,14	0,15	-0,11	-0,71**	1,00		
CE	0,19	0,38*	0,09	0,1	0,27	-0,23	-0,52**	0,05	-0,17	0,06	0,15	0,29	-0,15	0,29	-0,79**	0,32*	0,01	-0,24	-0,06	0,29	-0,64**	1,00	

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

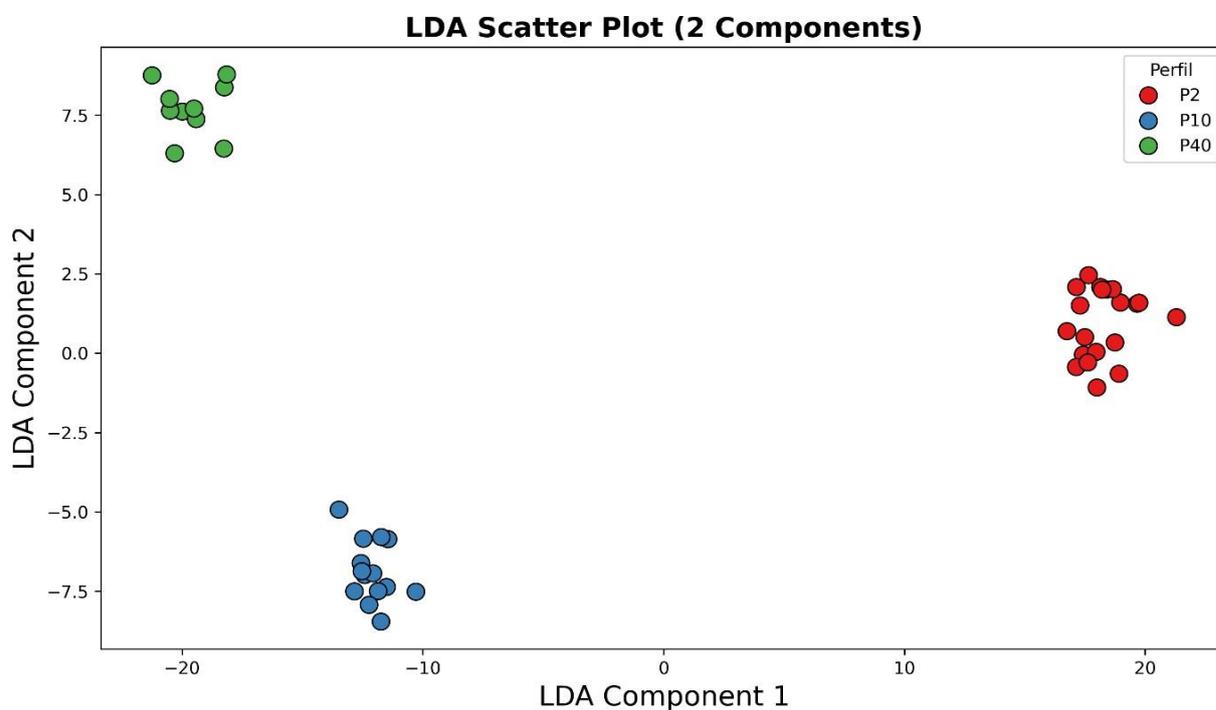
A correlação positiva entre a fração argila e Σ ETRs ($r = 0,50^{**}$) e Σ ETRLs ($r = 0,47^{**}$) sugere que esses elementos sejam retidos nas superfícies coloidais da argila ou incorporados em intercamadas de filossilicatos (COPPIN, 2002). A esmectita, detectada na fração argila (SILVA, 2023), apresenta alta CTC e favorece a retenção de cátions em sua estrutura lamelar, contribuindo para os teores elevados de ETRs nos tecnossolos. Esses resultados evidenciam que a mineralogia da fração argila exerce forte influência sobre a distribuição dos ETRs. Em contrapartida, a fração areia exibiu correlação negativa com Σ ETRs ($r = -0,20$) (Tabela 9), o que se justifica, pois o quartzo, principal componente dessa fração, não abriga ETRs em sua estrutura (COMPTON et al., 2003).

Os padrões de enriquecimento e depleção de ETRs variaram em profundidade e entre os tecnossolos, refletindo diferenças no comportamento geoquímico desses elementos (Figura 12). À medida que o intemperismo avança, há redução nos valores de fracionamento entre ETRLs e ETRPs (WU; HSEU, 2023), o que explica os menores fracionamentos observados nos tecnossolos com 40 anos, onde os processos intempéricos atuam há mais tempo.

Anomalias positivas e negativas de Ce foram detectadas nos perfis de tecnossolos (Tabela 7). O cério (Ce) apresenta baixa mobilidade em razão de sua sorção intensa em óxidos de Fe, podendo se acumular como cerianita (CeO_2), um composto insolúvel que retém o Ce na matriz do solo (COMPTON et al., 2003). Em condições oxidantes, típicas do semiárido, o Ce^{3+} se converte em Ce^{4+} , precipitando como compostos menos solúveis e resultando em anomalias positivas nos tecnossolos de 40 anos (Tabela 8). Anomalias positivas e negativas de Eu também foram observadas em profundidade nos perfis de tecnossolos (Tabela 7). Essas anomalias podem ser atribuídas à substituição de Eu pelo estrôncio (Sr^{2+}) em feldspatos, especialmente no plagioclásio, identificado no gnaisse (Tabela 1), resultando em anomalias positivas de Eu.

A análise de componentes principais evidencia a variação geoquímica dos tecnossolos derivados de rejeitos de mineração de scheelita na cronossequência (Figura 17). Dois componentes principais explicaram a maior parte da variabilidade dos dados. A distribuição nos quadrantes revelou que os tecnossolos com 40 anos (P3) possuem características químicas distintas, indicando maior redistribuição de elementos químicos, enquanto os tecnossolos mais jovens mantêm comportamento geoquímico mais próximos ao material de origem formador dos rejeitos, refletindo menor alteração pedogenética.

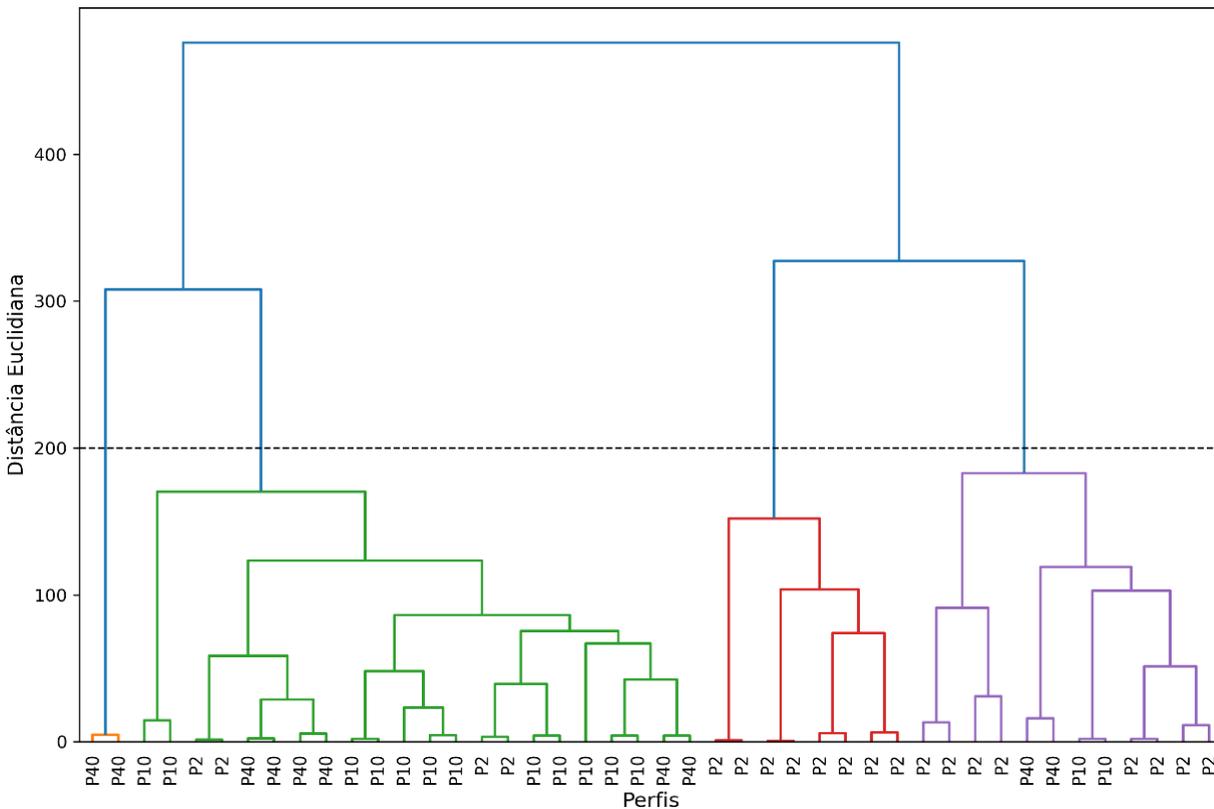
Figura 17 – Análise de componentes principais de perfis de tecnossolos derivados de rejeitos de mineração de scheelita no semiárido brasileiro, baseada na geoquímica de elementos terras raras, elementos maiores e atributos físico-químicos.



Fonte: Autoral.

A análise de agrupamento revelou quatro grupos principais correspondendo às diferentes idades dos tecnossolos (Figura 18). O grupo 1 foi composto predominantemente por tecnossolos de 2 anos (P1), representando cerca de 66% das amostras, além de 17% de amostras de tecnossolos com 10 anos (P2) e 17% com 40 anos (P3). O grupo 2 foi o mais homogêneo, composto exclusivamente por amostras de tecnossolos de 2 anos (100%). Já o grupo 3 foi o mais heterogêneo, incluindo 27% de amostras de tecnossolos mais antigos (P3, 40 anos), 55% de amostras de tecnossolos de 10 anos (P2) e 18% de amostras de tecnossolos de 2 anos (P1). O grupo 4 é composto por duas amostras de tecnossolos com 40 anos (P3). A formação dos grupos reflete a evolução pedogenética e a redistribuição química dos elementos na cronossequência.

Figura 18 – Análise de agrupamento do rejeito original e dos perfis de tecnossolos com 2, 10 e 40 anos derivados de rejeito de mineração de scheelita no semiárido brasileiro.



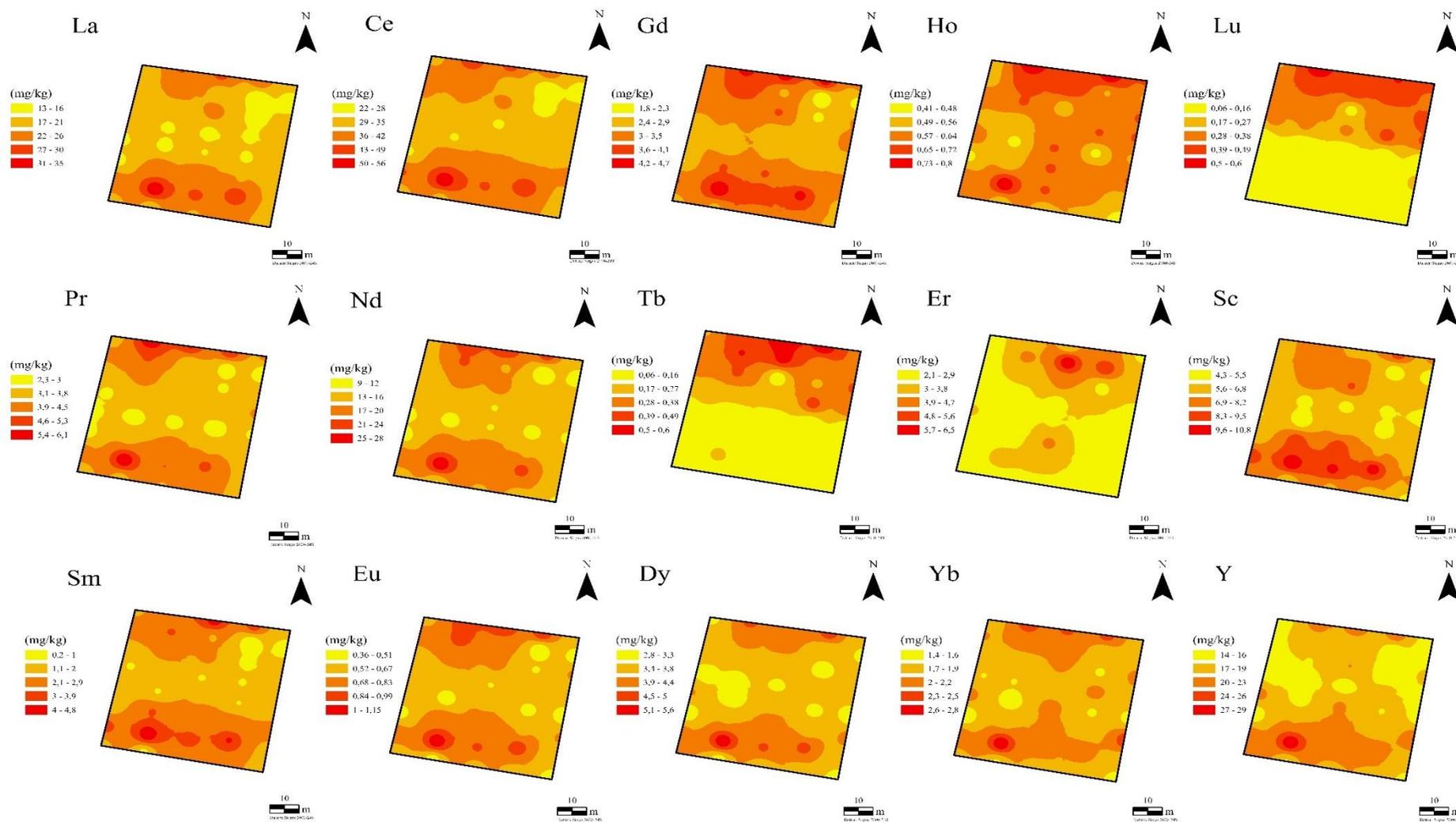
Fonte: Autoral.

A análise discriminante demonstrou a separação dos tecnossolos da cronossequência com base em sua geoquímica de ETRs, elementos maiores e atributos físicos e químicos (Figura 19). Os eixos principais, representando o primeiro e o segundo componentes, explicam 39,6% e 24,9% da variância total dos dados, respectivamente. As amostras de tecnossolos mais jovens (P1) estão associadas a atributos como carbono total e inorgânico, argila, CTC e CE, indicando maior influência de materiais de origem e baixa alteração pedogenética. As amostras de tecnossolos com 10 anos (P2) exibem maior dispersão, refletindo heterogeneidade química e transição nos processos pedogenéticos. Esses solos apresentam associações com altas concentrações de CaO, MgO e pH. Já as amostras de tecnossolos mais antigos (P3, 40 anos) estão vinculadas a elevadas concentrações total de Al_2O_3 e Fe_2O_3 (Figura 19).

precipitação pluvial se concentra em poucos meses, esses processos podem gerar contrastes geoquímicos em pequenas distâncias, resultando em pontos de concentração mais elevados de ETRs.

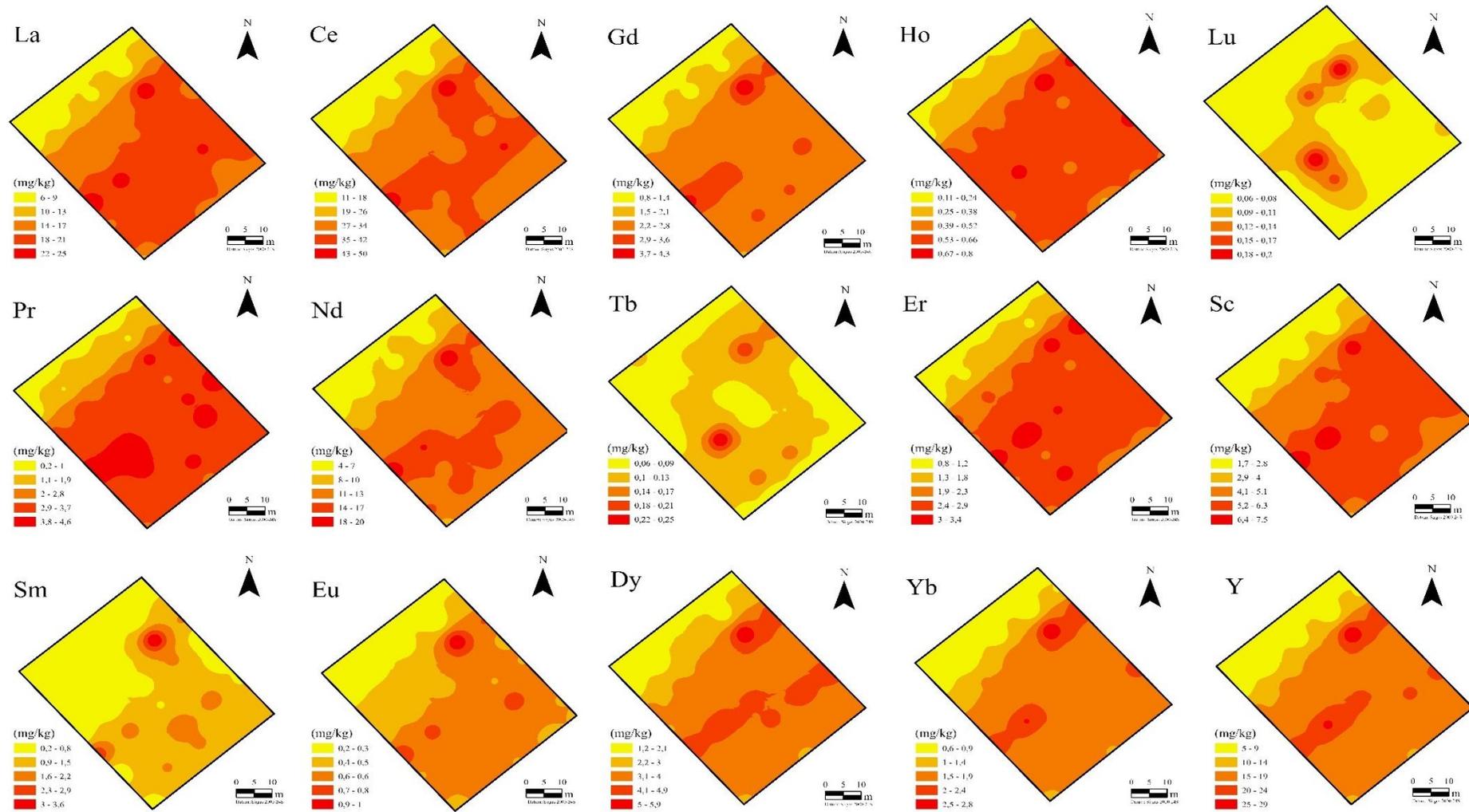
As variações nas concentrações de ETRLs e ETRPs (Figura 23) na cronosequência indica que a interação pedogenética prolongada tende a diminuir variações espaciais abruptas, ainda que teores elevados permaneçam em pontos onde se concentram minerais primários ricos em ETRs. Essa heterogeneidade deve-se, principalmente, à influência da mineralogia de origem sobre a geoquímica dos ETRs. No rejeito recém-gerado e nos perfis jovens (2 anos), há maior influência direta dos minerais primários remanescentes da rocha hospedeira (tactito) e das rochas encaixantes (mármore e gnaisse), que contêm os ETRs em forma cristalina (Figuras 13, 14 e 15). Essa variabilidade é gradativamente modificada pelos processos de intemperismo e evolução pedogenética na cronosequência de 2 a 40 anos. Portanto, considerar essa variabilidade é importante no manejo dos tecnossolos, pois ignorá-la pode levar à subestimação de riscos ambientais, processos de contaminação e ao comprometimento do potencial de remediação e reaproveitamento desses solos.

Figura 20 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 2 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.



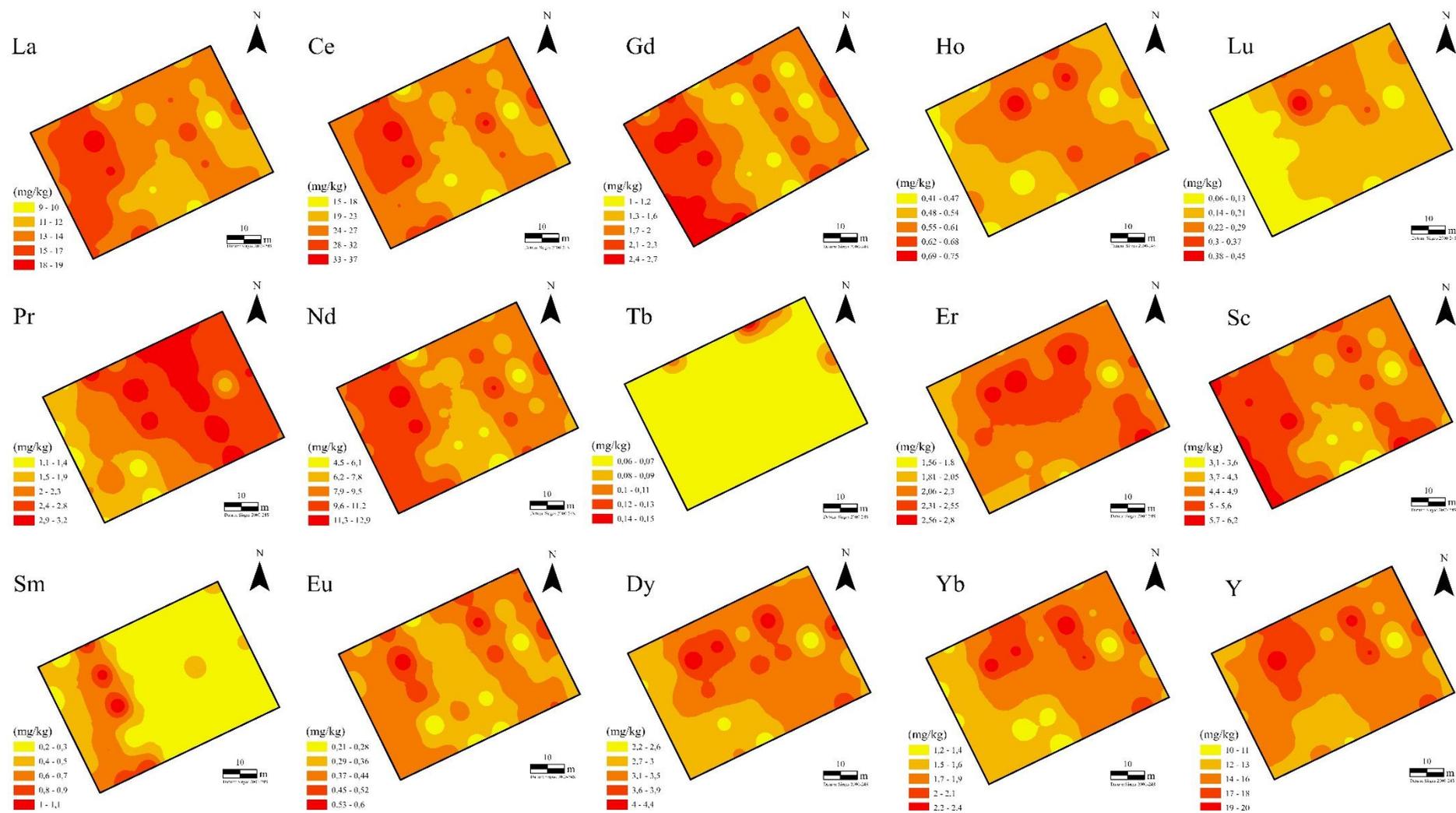
Fonte: Autoral.

Figura 21 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 10 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.



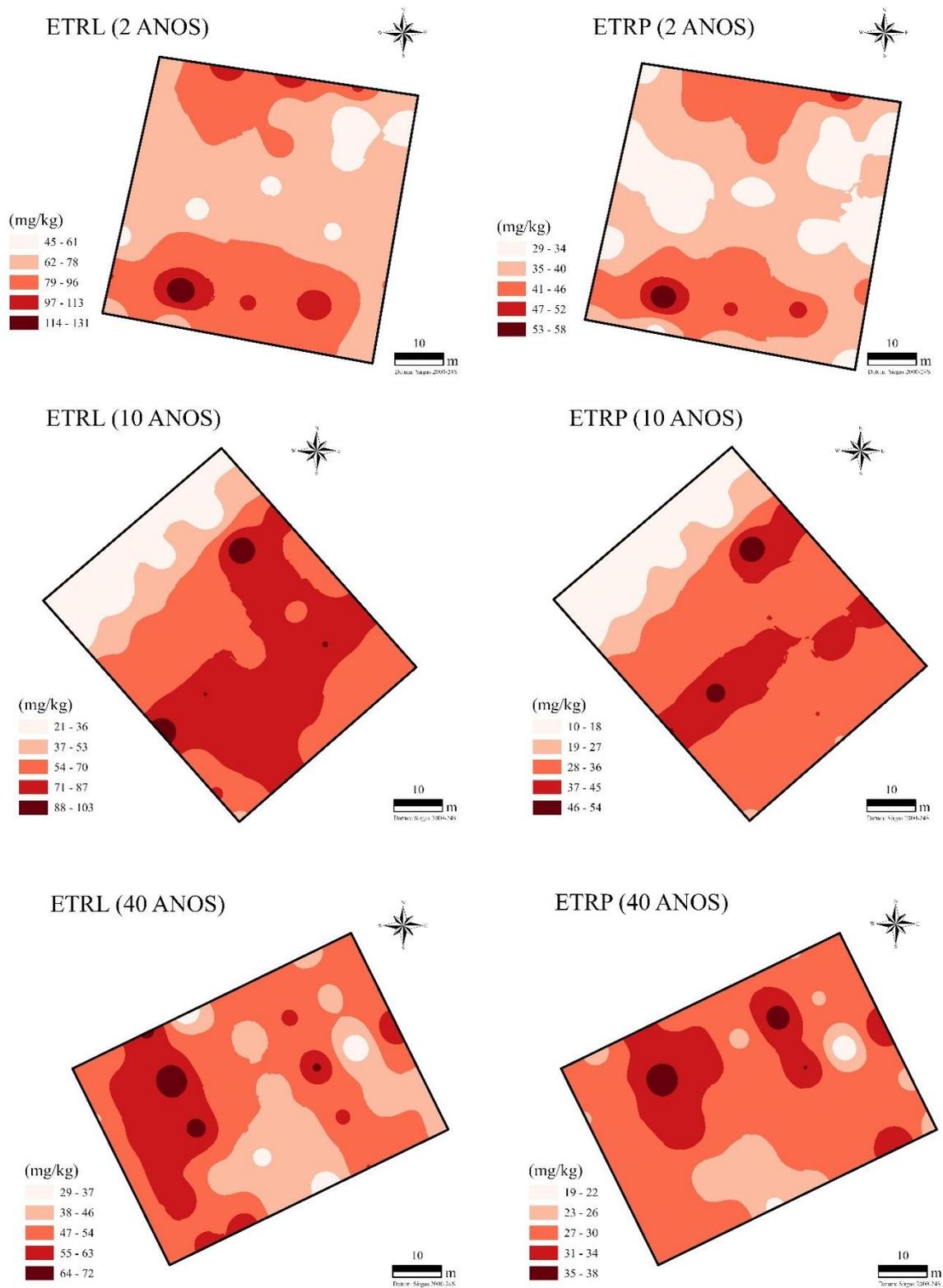
Fonte: Autoral.

Figura 22 – Distribuição espacial de ETRs na superfície dos tecnossolos com 40 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.



Fonte: Autoral.

Figura 23 – Distribuição espacial de ETRLs e ETRPs nas superfícies dos tecnossolos com 2, 10 e 40 anos de formação, originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro.



Fonte: Autoral.

A análise da distribuição espacial de Σ ETRs é importante para identificar possíveis fontes de enriquecimento e localizar pontos anômalos de alta concentração. Vários estudos confirmam a importância de avaliar a variabilidade espacial dos ETRs em solos e tecnossolos. Wang e Liang (2016), por exemplo, mapearam áreas de mineração na China e evidenciaram concentrações heterogêneas de ETRs vinculadas à mineralogia local e aos processos de alteração, ressaltando que métodos geoestatísticos permitem detectar focos de alta concentração e associá-los a fontes pontuais de rejeitos. Em regiões semiáridas, Silva et al. (2018) destacam que, embora a pluviosidade seja menor, a redistribuição e a mobilidade desses elementos podem ser expressivas, reforçando a necessidade de analisar a variabilidade espacial em pequenas escalas.

6 CONCLUSÕES

A distribuição espacial e temporal dos ETRs nos tecnossolos foi heterogênea, com maiores concentrações em perfis jovens, associadas à fração argila e à maior CTC. Os minerais herdados dos rejeitos e os processos pedogenéticos do semiárido geraram alta variabilidade espacial de ETRs, evidenciada pelos diferentes padrões em todos os tecnossolos. Tactito, gnaisse e mármore contêm minerais ricos em ETRs, principalmente feldspatos, biotita, alanita, apatita, epidoto, vesuvianita, titanita e carbonatos, com destaque para o gnaisse.

Os ETRLs mostraram maior mobilidade na cronosequência, enquanto os ETRPs, menos móveis, exibiram leve enriquecimento nos tecnossolos mais antigos, indicando retenção em minerais secundários. O fracionamento (LaN/SmN e GdN/YbN) evidenciou retenção diferencial entre ETRLs e ETRPs.

Em comparação aos solos de referência do Nordeste, os tecnossolos apresentaram concentrações mais altas de ETRPs e menores de ETRLs, refletindo a influência dos rejeitos. A variabilidade espacial em pequena escala indicou redistribuição gradual e padrões mais homogêneos nos tecnossolos mais evoluídos, ressaltando a importância de mapear e monitorar a distribuição de ETRs para compreender seu comportamento geoquímico e orientar o manejo de tecnossolos derivados de rejeitos de mineração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNAN, Y.; SÉJALON-DELMAS, N.; PROBST, A. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. **Science of The Total Environment**, v. 487, p. 1-12, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.132>

AGUILAR, J.; DORRONSORO, C.; FERNÁNDEZ, E.; FERNÁNDEZ, J.; GARCÍA, I.; MARTÍN, F.; SIMÓN, M. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. **Environmental Pollution**, v. 132, 395-401, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.028>

ALCÍDIO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Série: Tecnologia Mineral, n. 66, Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M., SILVA, Y. J. A. B., SILVA, Y. J. A. B.; ACCIOLY, A. M. A.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rareearthelement geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, v. 162, p. 317-324, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.031>

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.

<https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>

ALVAREZ, J. R. E.; MONTERO, A. A.; JIMÉNEZ, N. H.; MUÑIZ, U. O.; PADILLA, A. R.; MOLINA, R. J.; VERA, S. Q. de. Nuclear and related analytical methods applied to the determination Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in a red ferralitic soil and Sorghum samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 247, n. 3, p. 479-486, 2001.

<https://doi.org/10.1023/A:1010640009301>

AMORIM, J. C. **Potencial geológico e mineral de elementos terras raras na Paraíba: caracterização física e química**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2022.

ASENSIO, V.; FLÓRIDO, F. G.; RUIZ, F.; PERLATTI, F.; OTERO, X. L.; OLIVEIRA, D. P.; FERREIRA, T. O. The potential of a Technosol and tropical native trees for reclamation of copper-polluted soils. **Chemosphere**, v. 220, p. 892-899, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.190>

AUBERT, D.; STILLE, P.; PROBST, A.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; POURCELOT, L.; DEL NERO, M. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 3339-3350, 2002.

[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00913-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00913-4)

BALARAM, V. Geoscience Frontiers Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geosciences**, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

BATAPOLA, N. M.; DUSHYANTHA, N. P.; PREMASIRI, H. M. R.; ABEYSINGHE, A. M. K. B.; ROHITHA, L. P. S.; RATNAYAKE, N. P.; DISSANAYAKE, D. M. D. O. K.; ILANKOON, I. M. S. K.; DHARMARATNE, P. G. R. A comparison of global rare earth element (REE) resources and their mineralogy with REE prospects in Sri Lanka. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 200, 2020.

BEZERRA JÚNIOR, J. G.; SILVA, N. M. Caracterização Geoambiental da Microrregião do Seridó Oriental do Rio Grande do Norte. **Holos**, v. 2, 2007.
<https://doi.org/10.15628/holos.2007.102>

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. London: Academic Press; 1979.

BRILHANTE, S. A. **Geoquímica de elementos terras raras em solos da bacia cabo, nordeste do Brasil**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, 2018.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, C. M.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P. M. Transfer of Rare Earth Elements (REE) from Natural Soil to Plant Systems: Implications for the Environmental Availability of Anthropogenic REE. **Plant and Soil**, v. 366, p. 143-63, 2013.
<https://doi.org/10.1007/s11104-012-1407-0>

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, 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, p. 1–21, 2015.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>

CASTOR, S. B; HEDRICK, J. B. **Rare earth elements**. Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2006.

CGEE, 2013. Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 254 p.

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.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00239-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00239-0)

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry**. IUPAC Recommendations International Union of Pure and Applied Chemistry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

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.

COSTA FILHO, F. C. **Estudo de viabilidade técnica do uso de resíduos oriundos do beneficiamento de scheelita na composição de concretos asfálticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

CUNHA, C. S. M.; SILVA, Y. J. A. B.; ESCOBAR, M. E. O.; NASCIMENTO, C. W. A. Spatial variability and geochemistry of rare earth elements in soils from the largest uranium – phosphate deposit of Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, p. 1629–1643, 2018.

<https://doi.org/10.1007/s10653-018-0077-0>

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Livros técnicos e científicos editora, v. 2, p. 421 422, 1974.

DANTAS, A. **Análise de solos: coleta de amostras, determinações e interpretação de resultado**. Parnamirim, RN: EMPARN, 2020. 33 p.

DANTAS, J. R. A. Distritos mineiros do nordeste oriental. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2002.

DEMYAN, M. S.; SMECK, N. Chemical, physical-temporal and spatial changes in 25-year-old mine soils in Southeast Ohio. **Land Degradation and Development**, v. 33, n. 2, 2021.

<https://doi.org/10.1002/ldr.4150>

DINALI, G. S.; ROOT, R. A.; AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J.; LOPES, G.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. **Environment International**, v. 128, p. 279-91, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.022>

DUTRA, A. S. F. **Potencial fitorremediador da algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) DC) e percepção quanto aos riscos toxicológicos associados a rejeitos de mineração no semiárido brasileiro**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Centro de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

ELMEKNASSI, M.; ELGHALI, A.; CARVALHO, H. W. P.; LAAMRANI, A.; BENZAAZOUA, M. A review of organic and inorganic amendments to treat saline-sodic soils: Emphasis on waste valorization for a circular economy approach. **Science of The Total Environment**, v. 921, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171087>

FABBRI, D.; PIZZOL, R.; CALZA, P.; MALANDRINO, M.; GAGGERO, E.; PADOAN, E.; AJMONE-MARSAN, F. Constructed Technosols: A Strategy toward a Circular Economy. **Applied Sciences**, v. 11, p. 3432, 2021.

<https://doi.org/10.3390/app11083432>

FAO, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014: International soil classification systems for naming soils and creating legends for soil maps. In World Soil Resources 2014: Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em:

<http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-classification/world-reference-base/en/>.

FEITOSA, M. M.; SILVA, Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; ALCANTARA, V. C.; NASCIMENTO, C. W. A. Rare Earth elements in rocks and soil profiles of a tropical volcanic archipelago in the southern Atlantic. **Catena**, v. 194, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104674>

FELIPE, J. L. A.; CARVALHO, E. A. Caracterização geoambiental da microrregião do seridó oriental do Rio Grande do Norte. **Holos**, v. 2, 2007.

<https://doi.org/10.15628/holos.2007.102>

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*, v. 277, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743>

FIGUEIREDO, M. C. H. **Introdução à geoquímica dos elementos terras raras**. Boletim IG-USP. Série Científica, 1985.

<https://doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v16i0p15-31>

FILHO, P. C. S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. *Química Nova*, v. 42, n. 10, 2019.

<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>

FRANZOI, I. S. **Os elementos terras raras na indústria de fertilizantes fosfatados do complexo carbonatítico Catalão I – GO; potencialidades de recuperação**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

GERAB, A. T. F. S. C. **Utilização do resíduo grosso do beneficiamento da scheelita em aplicações rodoviárias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

GODEIRO, M. L. S.; JÚNIOR, J. P. B.; FERNANDES, B. R. B.; LEITE, J. Y. P. Caracterização de Pré-Concentrado do Rejeito de Scheelita da Mina Brejuí em Concentrador Centrífugo. *Holos*, v.5, p. 81-90, 2010.

<https://doi.org/10.15628/holos.2010.557>

GREEN, T. H.; PEARSON, N. J. Rare earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. **Chemical Geology**, v. 55, p. 105-119, 1986.

[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90131-2](https://doi.org/10.1016/0009-2541(86)90131-2)

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

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

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

HAERING, K. C.; DANIELS, W. L. GALBRAITH, J. M. Mapping and Classification of Southwest Virginia Mine Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, n. 2, 2005.

<https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0463>

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. **Rare Earth Elements - Critical Resources for High Technology**. U.S. Geological Survey, 2005.

HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry: Developments in Geochemistry**, 2. Elsevier Science Publishers, 1984.

HIRANO, S.; SUZUKI, K. T. Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. **Environmental Health Perspectives**, v. 104, p. 85-95, 1996.

<https://doi.org/10.1289/ehp.96104s185>

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

<https://doi.org/10.1080/00103620600628680>

HUANG, H.; LIN, C.; YU, R.; YAN, Y.; HU, G.; WANG, Q. Spatial distribution and source appointment of rare earth elements in paddy soils of Jiulong River Basin, Southeast China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 200, p. 213-200, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.09.008>

IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. Informações sobre a economia mineral brasileira, p.14, 2015.

IMBANÁ, R.; VALENTE, F. D. A.; SIQUEIRA, R. G.; MOQUEDACE, C. M.; ASSIS, I.R. Assessing the quality of constructed technosols enabled holistic monitoring of ecological restoration. **Journal of Environmental Management**, v. 353, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120237>

IUPAC, 2017. Disponível em: <http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2015/07/IUPAC_Periodic_Table->28Nov16.jpg> Acesso em: novembro 2024.

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). World Soil Resources Reports, Vienna, Austria, FAO, 2022.

JAIRETH, S.; HOATSON, D. M.; MIEZITIS, Y. Geological setting and resources of the major rare-earth-element deposits in Australia. **Ore Geology Reviews**, v. 62, p. 72–128, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.008>

JAISWAL, H.; SINGH, A. K. Coal as a non-conventional resource of rare earth elements (REEs) and trace elements: Benefits and impacts on environment and human health – A review. **Results in Earth Sciences**, v. 3, 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.rines.2025.100064>

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

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>

JOWITT, S. M.; WONG, V. N. L.; WILSON, S. A.; GORE, O. Critical metals in the critical zone: controls, resources and future prospectivity of regolith-hosted rare earth elements. **Australian Journal of Earth Sciences**, v. 64, n. 8, p. 1045-1054, 2017.

<https://doi.org/10.1080/08120099.2017.1380701>

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

KAISER, H. F. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, v. 23, n. 3, p. 187-200, 1958.

<https://doi.org/10.1007/BF02289233>

KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 22764-22789, 2017.

<https://doi.org/10.1007/s11356-016-7427-1>

KOBAYASHI, Y.; IKKA, T.; KIMURA, K.; YASUDA, O.; KOYAMA, H. Characterisation of lanthanum toxicity for root growth of *Arabidopsis thaliana* from the aspect of natural genetic variation. **Functional Plant Biology**, v. 34, p. 984-94, 2007.

<https://doi.org/10.1071/FP07133>

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. World map of the KöppenGeiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259-263, 2006.

<https://doi.org/10.1127/0941-2948/2006/0130>

LANDIM, J. S. P.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, R. C.; BOECHAT, C. L.; SILVA, C. M. C. A. C.; OLINDA, R. A.; BARBOSA, R. S.; SILVA, T. S.; BIONDI, C. M.; COLLINS, A. L. Distribution of rare earth elements in soils of contrasting geological and pedological settings to support human health assessment and environmental policies. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 44, p. 861-872, 2022.

<https://doi.org/10.1007/s10653-021-00993-0>

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

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>

LI, W.; ZUO, Y.; WANG, L.; WAN, X.; YANG, J.; LIANG, T.; SONG, H. WEIHRAUCH, C.; RINKLEBE, J. Abundance, spatial variation, and sources of rare earth elements in soils around ion-adsorbed rare earth mining areas. **Environmental Pollution**, v. 313, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120099>

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

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.085>

LIAN, Z.; HAN, Y.; ZHAO, X.; XUE, Y. GU, X. Rare earth elements in the upland soils of northern China: Spatial variation, relationships, and risk assessment. **Chemosphere**, v. 307, 2022.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136062>

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

<https://doi.org/10.1007/s10661-013-3469-8>

LIMA, R. F. S.; CARVALHO, E. B.; PETTA, R. A.; PAULO, J. B. A.; SOUZA, L. C. Caracterização de rejeitos provenientes da usina de beneficiamento do minério da Mina Brejuí/RN. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, RECIFE, Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, p. 75-81, 2002.

MANCHERI, N. A.; SPRECHER, B.; BAILEY, G.; GE, J.; TUKKER, A. Effect of Chinese policies on rare earth supply chain resilience. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 142, p. 101-112, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.11.017>

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

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>

MAUS, V. SILVA, D. M.; GUTSCHLHOFER, J.; ROSA, R.; GILJUM, S.; GASS, S. L. B.; LUCKENEDER, S.; LIEBER, M.; MCCALLUM, I. Global-scale mining polygons. **Pangaea**, 2020.

<https://doi.org/10.1594/PANGAEA.942325>

MCLELLAN, B. C.; CORDER, G. D.; GOLEV, A.; ALI, S. H. Sustainability of the Rare Earths Industry. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 280-287, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.035>

MEDEIROS, M. **Estudo de argamassas de revestimento com resíduo de scheelita**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MENÉNDEZ, I.; CAMPENY, M.; QUEVEDO-GONZÁLEZ, L.; MANGAS, J.; LLOVET, X.; TAULER, E.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; MÉNDEZ-RAMOS J. Distribution of REE-bearing minerals in felsic magmatic rocks and paleosols from Gran Canaria, Spain: Intraplate oceanic islands as a new example of potential, non-conventional sources of rare earth elements. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 204, p. 270-288, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.06.007>

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 429-471, 2015.

<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866622>

MME, 2022. Boletim do Setor Mineral. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia.

MORDOR INTELLIGENCE. Rare earth elements market - growth, trends, covid-19 impact, and forecasts (2022-2027). Disponível em:

<https://www.mordorintelligence.com/industryreports/rare-earth-elements->. Acesso em: novembro 2024.

MUNSON, R. D. **Potassium, calcium, and magnesium in the tropics and subtropics**. Technical Bulletin. Intern. Fert. Dev. Center, 1982.

MURPHY, C. P. **Thin Section Preparation of Soils and Sediments**. Berkhamsterd: Academic Publis, 1986.

NASCIMENTO, A. R. V. J.; CUNHA, G. K. G.; NASCIMENTO, C. W. A.; CUNHA, K. P. V. Assessing Soil Quality and Heavy Metal Contamination on Scheelite Mining Sites in a Tropical Semi-arid Setting. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 232, 2021.
<https://doi.org/10.1007/s11270-021-05299-6>

NIST - National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials - SRM 2709, p. 2710-2711, 2002.

OLSEN, S. R.; SOMMERS, L. E. Phosphorus. In: Page, A. L. (ed.) *Methods of soil analysis, chemical and microbiological properties*. Madison: **Soil Science Society of America**, v. 430, 1982.

PANAHI, A.; YOUNG, G. M.; RAINBIRD, R. H. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00420-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00420-2)

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 9, n. 2, p. 143-148, 2002.
<https://doi.org/10.1007/BF02987462>

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. M.; MASCARENHAS, G. R. L. M.; GASPARON, M.. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>

PETTA, R. A.; SINDERN, S.; SOUZA, R. F.; CAMPOS, T. F. C. Influence of mining activity on the downstream sediments of scheelite mines in Currais Novos (NE Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v. 72, p. 1843-1852, 2014.
<https://doi.org/10.1007/s12665-014-3093-0>

PHILLIPS, J. The robustness of chronosequences. **Ecological Modeling**, v. 298, p. 16-2, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2013.12.018>

POUYAT, R. V.; SZLAVECZ, K.; YESILONIS, I. D; GROFFMAN, P. M; SCHWARZ, K. **Chemical, physical, and biological characteristics of urban soils**. Madison: American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, vol. 55, p. 119-152, 2010.

PROWATKE, S.; KLEMME, S. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 3, p. 695-709, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.06.037>

RAM, R.; BECKER, M.; BRUGGER, J.; ETSCHMANN, B.; BURCHER-JONES, C.; HOWARD, D.; KOOYMAN, P. J.; PETERSEN, J. Characterisation of a rare earth element- and zirconium-bearing ionadsorption clay deposit in Madagascar. **Chemical Geology**, v. 522, p. 93-107, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.05.011>

RAMOS FILHO, R. E. B. **Estudo da combinação de resíduo de scheelita, pó de pedra e manipueira com aglomerantes para produção de tijolos ecológicos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2021.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O. GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28-50, 2016.

<https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

ROKIA, S.; SÉRE, G.; SCHWARTZ, C.; DEEB, M.; FOURNIER, F.; NEHLS, T.; DAMAS, O.; VIDAL-BEAUDET, L. Modelling agronomic properties of Technosols constructed with urban wastes. **Waste Management**, v. 34, p. 2155-2162, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.12.016>

RUIZ, F.; CHERUBIN, M. R.; FERREIRA, T. O. Soil quality assessment of constructed Technosols: towards the validation of a promising strategy for land reclamation, waste management and the recovery of soil functions. **Journal Environmental Management**, v. 276, 2020c.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111344>

RUIZ, F.; PERLATTI, F.; OLIVEIRA, D. P.; FERREIRA, T. O. Revealing tropical technosols as an alternative for mine reclamation and waste management. **Minerals**, v. 10, n. 2, p. 110, 2020a.

<https://doi.org/10.3390/min10020110>

RUIZ, F.; SARTOR, L. R.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SANTOS, J. C. B.; OSÓRIO, T. F. Fast pedogenesis of tropical Technosols developed from dolomitic limestone mine spoils (SE-Brazil). **Geoderma**, v. 374, 2020b.

<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114439>

RUIZ, F. **Weathering and incipient pedogenesis of Technosols constructed from dolomitic limestone mine spoils**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – ESALQ, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133, p. 160-175, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.015>

SANTANA, L. M. N. Influência de granitos anorogênicos (Tipo A) na geoquímica de elementos terras raras em solo no semiárido brasileiro. (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2023.

SANTOS, E. S.; ABREU, M. M.; MACÍAS, F. Rehabilitation of mining areas through integrated biotechnological approach: Technosols derived from organic/inorganic wastes and autochthonous plant development. **Chemosphere**, v. 224, p. 765-775. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.172>

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, 2000.
<https://doi.org/10.1086/314409>

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. N.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different geological and climate patterns of the Brazilian Northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1-17, 2018.
<https://doi.org/10.1590/18069657rbc20170342>

SILVA, C. M. C. A. C. S.; NASCIMENTO, R. C.; SILVA, Y. J. A. B.; BARBOSA, R. S.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; STRAATEN, P. V. Combining geospatial analyses to optimize quality reference values of rare earth elements in soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10661-020-08406-y>

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ARAÚJO, P. R. M.; SILVA, F. L.; LIMA, L. H. V. Soil contamination by metals with high ecological risk in urban and rural areas. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 13, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s13762-016-1170-5>

SILVA, R. C.; CORRÊA, G. R.; ARRUDA, D. M.; VELOSO, G. V.; FERNANDES FILHO, E. I.; CÂNDIDO, H. G.; OLIVEIRA, F. S.; ROSA, G. P.; BEHLING, H.; SCHAEFER, C. E. G. R. The Brazilian semiarid region over the past 21,000 years: Vegetation dynamics in small pulses of higher humidity. **Ecological Informatics**, v. 77, 2023a.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2023.102259>

SILVA, R. J. A. B. **Pedogênese inicial de tecnossolos originados de rejeitos da mineração de scheelita no semiárido brasileiro**. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, 2023.

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; SINGH, V. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; PISCOYA, V. C.; GUERRA, S. M. S. Trace element fluxes in sediments of an environmentally impacted river. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 19, p. 14755-14766, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s11356-015-4670-9>

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

SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, R. C.; BIONDI, C. M.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. **Geoquímica de elementos terras raras em rochas, solos e sedimentos**. *Tópicos em Ciência do Solo*, v. 12, p. 399-434, 2023b.

SOKOLOV, D. A.; ANDROKHANOV, V. A.; KULIZHSKII, S. P.; DOMOZHAKOVA, E. A.; LOIKO, S.V. Morphogenetic diagnostics of soil formation on tailing dumps of coal quarries in Siberia. **Eurasian Soil Science**, v. 48, p. 95-105, 2015.
<https://doi.org/10.1134/S1064229315010159>

SOUSA FILHO, P. C.; GALÇO, R. B. S.; SERRA, O. A. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, p. 1208-1224, 2019.
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>

SOUSA, V. M. **Correção de interferências isobáricas em análises de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS**. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020.

SOUZA, A. C. S. P.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Desafios para a extração sustentável de minérios portadores de terras raras. **Holos**, v. 1, 2019.
<https://doi.org/10.15628/holos.2019.8274>

TAO, Y.; SHEN, L.; FENG, C.; YANG, R.; QU, J.; JU, H.; ZHANG, Y. Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plant growth: A review. **Environmental Pollution**, v. 298, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118540>

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The Continental Crust, its Composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks**. Oxford: Blackwell, 1985.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G.; editores técnicos. **Manual de Métodos de Análise de Solo** - 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017.

TEMPL, M.; FILZMOSE, P.; REIMANN, C. Cluster analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 2198-2213, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.004>

THUONG, N. T.; YONEDA, M.; IKEGAMI, M.; TAKAKURA, M. Source discrimination of heavy metals in sediment and water of To Lich River in Hanoi City using multivariate statistical approaches. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 8065-8075, 2013.
<https://doi.org/10.1007/s10661-013-3155-x>

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems-A review. **Plant and soil**, v. 267, n. 1, p. 191-206, 2004.

TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, p. 594-601, 2002.
[https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200210\)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200210)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K)

USEPA - US Environmental Protection Agency. Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues. 2012.

USGS. United States Geological Survey - **Mineral Commodity Summaries (Rare Earth)**, 2022.

USGS. United States Geological Survey - **Mineral Commodity Summaries (Rare Earth)**, 2023.

VIERA, E. V.; LINS, F. F. **Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão**. Série: Tecnologia Mineral, n. 73, Centro de Tecnologia Mineral, 53p. Rio de Janeiro: CETEM, 1997.

VILLENAVE, C.; SÉRÉ, G.; SCHWARTZ, C.; WATTEAU, F.; JIMENEZ, A.; CORTET, J. Rapid changes in soil nematodes in the first years after technosol construction for the remediation of an industrial wasteland. **Eurasian Soil Science**, v. 51, p. 1266–1273, 2018.
<https://doi.org/10.1134/S1064229318100149>

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6351-8>

WARD, J. H. Hierarchical grouping to optimize an objective function. **Journal of the American Statistical Association**, v. 58, p. 236-244, 1963.
<https://doi.org/10.1080/01621459.1963.10500845>

WEBER, R. J.; REISMAN, D. J. **Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, 2012.

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

WONDRACZEK, L.; TYYSTJÄRVI, E.; MÉNDEZ-RAMOS, J.; MÜLLER, F. A.; ZHANG, Q. Shifting the sun: Solar spectral conversion and extrinsic sensitization in natural and artificial photosynthesis. **Advanced Science**, v. 2, 2015.
<https://doi.org/10.1002/advs.201500218>

WU, C. Y.; HSEU, Z. Y. Pedochemical behaviors of rare earth elements in soil profiles along a lithosequence in eastern Taiwan. **Catena**, v. 225, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107047>

XU, N.; MORGAN, B.; RATE, A.W. From source to sink: Rare-earth elements trace the legacy of sulfuric dredge spoils on estuarine sediments. *Science of the Total Environment*, v. 637638, p. 1537-1549, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.398>

YANG, Y.; WALTON, A; SHERIDAN, R.; GUTH, K.; GAUB, R.; GUTFLEISCH, O.; BUCHERT, M.; STEENARI, B. M.; GERVEN, T. V.; JONES, P. T.; BINNEMANS, K. REE recovery from end-of-life NdFeB permanent magnet scrap: a critical review. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, p. 122-149, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s40831-016-0090-4>

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

<https://doi.org/10.1080/00103628809368027>

YOSHIDA, S.; MARAMUTSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, v. 24, p. 275–286, 1998.

[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00006-3)

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. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 290, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.agee.2019.106782>

ZHANG, L.; HAN, W.; PENG, M.; LIU, F.; SONG, Y.; LIU, X.; WANG, Q.; LI, K.; ZHAO, D.; YANG, W. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in soils developed on different parent materials, in the Baoshan area, Yunnan Province, SW China.

Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, v. 21, n. 2, 2021.

<https://doi.org/10.1144/geochem2019-082>

ZHAO, C.; YANG, J.; ZHANG, X.; FANG, X.; ZHANG, N.; SU, X.; PANG, H.; LI, W.; WANG, F.; PU, Y.; XIA, Y. A human health risk assessment of rare earth elements through daily diet consumption from Bayan Obo Mining Area, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 266, 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115600>

ZHOU, J.; WANG, X.; NIE, L.; MCKINLEY, J. M.; LIU, H.; ZHANG, B.; HAN, Z. Geochemical background and dispersion pattern of the world's largest REE deposit of Bayan Obo, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 215, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106545>