

HENRIQUE DE SÁ PAYE

**TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO
EM SOLOS BRASILEIROS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de Doctor Scientiae.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P343t
2014 Paye, Henrique de Sá, 1980-
Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação
de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros /
Henrique de Sá Paye. – Viçosa, MG, 2014.
ix, 84f : il. ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Terras raras. 2. Lantanídeos. 3. Padrões de qualidade.
4. Extratores. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Solos. Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de
Plantas. II. Título.

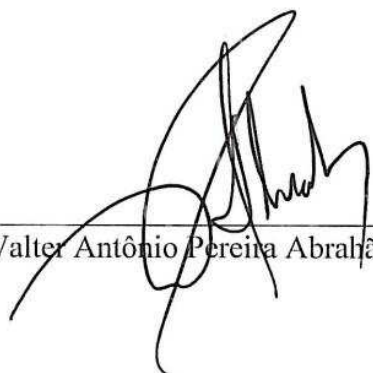
CDD 22. ed. 553.494

HENRIQUE DE SÁ PAYE

**TEOR E DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS E
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO
EM SOLOS BRASILEIROS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.


APROVADA: 17 de fevereiro de 2014.



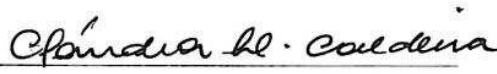
Walter Antônio Pereira Abrahão



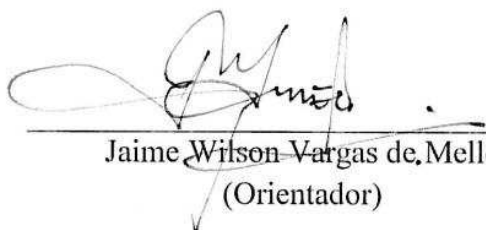
Massimo Gasparon
(Coorientador)



Carlos Roberto Bellato



Claudia Lima Caldeira



Jaime Wilson Vargas de Mello
(Orientador)

À minha **família**, pelo apoio,
carinho e por tudo
que representam
para mim

À minha namorada, **Jackeline**,
pela paciência, carinho,
cuidados e apoio
incondicional

A todos os **amigos**

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua presença em minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de realização deste curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior(CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor orientador Jaime W. V. de Mello e ao coorientador Massimo Gasparon pela disponibilidade de orientação e execução desse trabalho.

Aos estagiários Gustavo Mascarenhas e André Carvalho pela amizade e valiosíssima ajuda na condução dos trabalhos.

À The University of Queensland, em especial ao professor Paulo Vasconcelos, aos técnicos Sunny, Foung, Maria Mostert, Ai Duc e aos amigos Thiago Piacentini, FelipeValini, Guia Morelli e Tracey Crossingham.

A todos os professores do Departamento de Solos da UFV, pelos ensinamentos, em especial, ao professor Victor Hugo Alvarez, Liovando Marciano da Costa e Igor Rodrigues de Assis.

Às secretárias do DPS Luciana, Sônia e Claudinha, pela atenção em todas as horas.

Ao grande amigo Evair Siebeneichler pelas valiosas dicas durante todo o desenvolvimento desse trabalho e ao Renato Taques pelo apoio na construção da parte cartográfica do trabalho.

Aos amigos David Faria, Renato Welmer Veloso e Raquel Portes.

Aos laboratoristas do Departamento de Solos, em especial ao Geraldo Robésio, Carlos Fonseca e Mário Pereira, pela ajuda e principalmente pela amizade.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REVISÃO DE LITERATURA	3
1. ELEMENTOS TERRAS RARAS	3
1.1 Propriedades geoquímicas	5
1.2 Mineralogia	6
1.3 Ocorrência e distribuição	8
1.3.1 Crosta terrestre	8
1.3.2 Rochas e Minerais	8
1.3.3 Solo	10
1.3.4 Água	11
1.4 Depósitos	12
2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO PARA O ESTABELECIMENTO DE PADRÕES DE QUALIDADE DO SOLO	13
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15
CAPÍTULO 1	20
CONTENT AND DISTRIBUTION OF THE RARE EARTH ELEMENTS IN BRAZILIAN SOILS	20
1. INTRODUCTION	21
2. MATERIAL AND METHODS	22
2.1 Soil sample selection	22
2.2 Sample preparation and characterization	22
2.3 Sample digestion procedure	24
2.4 REEs determination	24
2.5 Quality control	25
2.6 Statistical analysis	25
3.0 RESULTS	26
3.1 Soil properties	26
3.2 Content and distribution of REE in soils	27
3.3 Correlation analysis	36

3.4 Data distribution patterns and outlier detection	38
3.5 Background determination	38
4.0 DISCUSSION	40
4.1 Soil properties	40
4.2 Content and distribution of REE in soils.....	40
4.3 Correlation study.....	43
4.4 Outlier detection and background determination.....	44
5. CONCLUSIONS.....	44
6. REFERENCES.....	45
CAPÍTULO 2	50
COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO: PSEUDOTOTAL VS TOTAL	50
RESUMO	50
ABSTRACT.....	51
1. INTRODUÇÃO	52
2. MATERIAL E MÉTODOS	53
2.1 Seleção e preparo das amostras.....	53
2.2 Caracterização química e física.....	53
2.3 Métodos de extração	55
2.4 Controle de qualidade	56
2.5 Determinação de ET.....	56
2.6 Análise estatística.....	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1 Atributos químicos e físicos.....	57
3.2 Precisão e percentagem de recuperação (% R) de ET para o MRC.....	57
3.3 Método pseudototal vs total	60
3.4 Análise das correlações	61
3.5 Estabelecimento de valores de referência: total vs pseudototal.....	63
4. CONCLUSÕES	65
5. REFERÊNCIAS	66
APÊNDICES.....	70

RESUMO

PAYE, Henrique de Sá, D.S., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2014. **Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros.** Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello. Coorientador: Massimo Gasparon.

Terras raras são elementos estratégicos para o país. Formam um grupo de 17 elementos químicos, que se assemelham em razão de suas propriedades químicas, magnéticas e de fluorescência, que os tornam insumos insubstituíveis na indústria de alta tecnologia. Considerando o rápido aumento da demanda de terras raras para uso na tecnologia de ponta, a contaminação do meio ambiente por esses elementos e outros elementos associados é passível de aumentar. Neste caso, conhecer os teores naturais ou “background *concentration*” de elementos terras raras (ETR) e outros elementos traço (ET) em solos é fundamental para o monitoramento dos impactos das atividades humanas e compreender a extensão da influência antrópica sobre o meio ambiente. No Brasil vários estudos buscaram determinar os teores naturais de alguns ET em solos de algumas regiões com objetivo de estabelecer valores de referência para o monitoramento da qualidade ambiental. Entretanto, estudos sobre teores de ETR em solos brasileiros são escassos e nenhum estudo procurou estabelecer os valores de background para esses elementos. Além disso, vários questionamentos em relação à seleção correta do método de extração de ET visando o diagnóstico ambiental e o estabelecimento de padrões de qualidade para solos têm sido recorrentes. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo determinar os teores naturais e a distribuição de ETR em 144 amostras de solos brasileiros, investigar a relação entre a distribuição desses elementos e alguns atributos de solo e estabelecer o background. Ainda, foram comparados dois métodos de extração de elementos traço, EPA 3050B (extração pseudototal) e $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ em chapa aquecedora (extração total), em um material de referência certificado (MRC) e em 30 amostras de solo, tendo em vista a obtenção dos valores de referência de qualidade do solo (VRQs). Dezesesseis ETR (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) e 10 ET (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) foram analisados por espectrometria de massa com plasma acoplado

indutivamente (ICP-MS). Os resultados mostraram ampla variabilidade dos teores de ETR entre as amostras de solo. As rochas alcalinas foram responsáveis pelos maiores teores médios da maioria dos ETR encontrados nos solos, seguidos pelas rochas sedimentares, sedimentos argilosos inconsolidados, rochas metamórficas, rochas ígneas básicas, sedimentos siltosos e arenosos inconsolidados e rochas ígneas ácidas. Entre os atributos de solos que, em geral, mostraram maior correlação linear ($p < 0,05$) com os teores de ETR estão os óxidos de Fe, Ti, Al, Mn, argila e matéria orgânica. Gráficos Q-Q normal e boxplot foram eficientes para reconhecer padrões de dados e detectar valores discrepantes da base de dados analítico e, portanto, determinar os valores limite (threshold values) e definir a faixa de variação do background. Quanto aos métodos analíticos, ambos apresentaram alta precisão (coeficiente de variação $< 4\%$) para todos os elementos no MRC, sendo o método de extração total, o que apresentou a maior precisão média (0,58 %) para os 10 ET. Quanto à exatidão, altas percentagens de recuperação (91 – 103 %) para todos os ET, exceto Sb (83 %) e Mo (47 %), foram obtidos pelo método de digestão total para o MRC. Por outro lado, as percentagens de recuperação obtidas pelo método pseudototal foram, em geral, baixas (4 – 79 %). Em média, os teores de ET extraídos pelo método de digestão total foram significativamente superiores ($p < 0,05$) aos extraídos pelo método pseudototal para as amostras de solo. A análise de regressão confirmou que os métodos diferem estatisticamente, embora sejam altamente correlacionados para todos os elementos, exceto para Ba. Valores de referência de qualidade para ET, estabelecidos a partir de dados obtidos pelo método HNO_3+HF em chapa aquecedora, foram superiores aos obtidos pelo método EPA 3050B para todos os elementos. Além disso, vários VRQs apresentaram-se superiores aos valores de prevenção estabelecidos pelo CONAMA.

ABSTRACT

PAYE, Henrique de Sá Paye, D.S., Universidade Federal de Viçosa, January, 2014. **Content and distribution of rare earth elements and comparison of two extraction methods for trace elements in Brazilian soils.** Adviser: Jaime Wilson Vargas de Mello. Co-adviser: Massimo Gasparon.

Rare earth elements (REEs) are strategic for the country. They form a group of 17 elements with similar chemical, magnetic and fluorescence properties, which make them irreplaceable inputs in high technology. Considering the rapid increase in REEs for industrial usage, environmental contamination is also likely to increase in the near future. In this case, knowing the natural concentration or “*background concentration*” of REEs and other trace elements (TE) in soil is crucial for monitoring the impacts of human activity and understanding the extent of the anthropogenic influence on the environment. In Brazil, regional studies on the natural concentration of some trace elements in soils have been used to establish guide values for monitoring the environmental quality. However, studies on rare earth elements (REEs) content in Brazilian soils are scant and no REE background level has been determined yet. In addition, several inquiries regarding the correct selection of the trace elements extraction method have been recurrent in environmental studies. Thereby, the present study aims at determining the natural REEs content and distribution in 144 Brazilian soil samples, investigating the relationship among elements distribution and soil properties and establishing the background. Furthermore, two extraction methods, hotplate HNO₃+HF (total digestion) and EPA 3050B (pseudo total digestion), were compared for digestion of one standard reference material-SRM and 30 soil samples for establishing soil quality standards. Sixteen REEs (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) and 10 TE (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) were analyzed using an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed wide variability in REE content between soil samples. Soils that developed from alkaline igneous rocks showed the highest average content of REEs followed by sedimentary rocks, unconsolidated clay sediment, metamorphic rocks, basic igneous rocks, unconsolidated sand and silt sediments, and acid igneous rocks. REE contents were more significantly correlated ($p < 0,05$) with, Fe, Al, Ti, Mn oxides,

clay and OM than other soil properties. Graphical inspection using exploratory data analysis tools as Q-Q normal plot and boxplot was effective to recognize data patterns and isolate discrepant population data to determine threshold values and thus defining the range of the background variation for REEs. Regarding extraction methods, precise analysis was achieved for all trace elements for both methods in SRM (coefficient of variation $< 4\%$), with the total digestion method having better precision averaged (0.58%) over all elements. Regarding to accuracy, high recoveries (91 – 103%) for all trace elements except Sb (83%) and Mo (47%), were obtained by total digestion method in the SRM. However, elemental recoveries for EPA 3050B method generally were low (4 – 79%). In average, significant differences ($p < 0.05$) were observed between content of all elements extracted for hotplate HNO₃ + HF method and EPA 3050B in soil samples. The hotplate HNO₃ + HF method was capable to extract the largest amounts of all trace elements. The methods differed statistically ($p < 0.05$) by the use of regression, although they were correlated with all elements, excepted Ba. Quality reference values (QRV) for ET established from hotplate HNO₃ + HF dataset were above of the EPA 3050B for all elements. In addition, several QRV showed themselves above the prevention values established by CONAMA.

INTRODUÇÃO GERAL

O termo “elementos terras raras (ETRs)” ou “metais de terras raras” refere-se, literalmente, a um grupo de 17 elementos metálicos, incluindo 15 lantanídeos, escândio e o ítrio. A importância econômica dos ETRs decorre da especificidade de suas propriedades químicas, magnéticas e de fluorescência. Por isso, atualmente, o uso de ETRs está intimamente associado com a indústria de alta tecnologia.

A produção mundial de terras raras é dominada pela China, Estados Unidos e Austrália, no entanto, em termos de reservas e recursos, a China é o mais importante mundialmente, com reservas estimadas em mais de 80 % do total. As reservas brasileiras de terras raras representam aproximadamente 1 % do total mundial. Embora isso parece pouco, as últimas pesquisas do Serviço Geológico Brasil - CPRM, mostraram que o Brasil apresenta reservas minerais com potenciais para a produção e beneficiamento, compatíveis com vários países líderes em reservas desses elementos.

Considerando que a demanda pelos ETRs vem se intensificando, devido ao uso diversificado em setores de alta tecnologia, a contaminação ambiental pelo uso generalizado desses elementos tende a aumentar. Nesse sentido, a determinação dos teores de background, tendo em vista o estabelecimento de padrões de qualidade para ETRs em solos, se impõe no contexto como uma excelente ferramenta para identificar e monitorar áreas contaminadas, de modo a fornecer uma orientação quantitativa em estudos de avaliação de risco, e na tomada de decisão nas questões de remediação, reciclagem e disposição de resíduos em solos.

Pesquisas sobre os teores de ETRs em solos brasileiros ainda são escassos e nenhum procurou estabelecer valores de referência de qualidade (VRQs) para esses elementos. Além disso, vários questionamentos em relação à seleção correta do método de extração de elementos traço (ET) visando o diagnóstico ambiental e o estabelecimento de VRQs para solos têm sido recorrentes. O conhecimento das características dos solos que afetam sobremaneira os métodos de extração de ET é um passo importante para se conhecer a suscetibilidade dos métodos às variações do sistema analítico como um todo.

O presente trabalho teve como objetivo determinar os teores naturais e a distribuição de ETRs em 144 amostras de solos brasileiros, investigar a relação entre a distribuição desses elementos e alguns atributos de solo e determinar a faixa de variação do background. Ainda, foram comparados dois métodos de extração de elementos traço,

EPA 3050B (extração pseudototal) e HNO_3+HF em chapa aquecedora (extração total), em um material de referência certificado (MRC) e em 30 amostras de solo, tendo em vista a obtenção dos teores de ET e as implicações do uso de teores pseudototais e totais para o estabelecimento de VRQs.

REVISÃO DE LITERATURA

1. ELEMENTOS TERRAS RARAS

O termo “elementos terras raras” ou “metais de terras raras” refere-se, literalmente, a um grupo de 17 elementos metálicos, incluindo 15 lantanídeos, escândio e o ítrio (IUPAC, 2005). Os lantanídeos são elementos com número atômico (Z) entre 57 e 71, isto é do lantânio ao lutécio. O ítrio ($Z = 39$) também é considerado dentro do grupo dos ETR, visto que possui propriedades químicas e físicas muito semelhantes aos lantanídeos (Viera, 1997). O escândio Sc ($Z = 21$), embora não apresente um comportamento químico e físico de um elemento terra rara típico (lantanídeos), sua inclusão nesse grupo é justificada com base nas suas propriedades químicas e também por ocorrer na natureza associado, sob o ponto de vista mineralógico, aos demais elementos do grupo (Abrão, 1994 e Loureiro, 1994). Contudo, a diferença do seu comportamento físico e químico em relação aos demais elementos do grupo é tão grande que alguns pesquisadores afirmam que o escândio ocupa uma posição intermediária entre as terras raras típicas e os elementos tetravalentes do grupo IVB (Ti, Zr, Hf) (Abrão, 1994).

Berzelius e Gan propuseram em 1814 a divisão dos ETR em dois subgrupos baseada nas propriedades químicas, físicas e no raio iônico dos elementos (Gerasimovsky, 1959); o do cério (ou terras raras leves, ETRL) e do ítrio (ou terras raras pesados, ETRP). Dentro de cada grupo, as propriedades elementares são muito similares e, por isso, quase sempre são encontrados juntos em depósitos minerais (Loureiro, 1994). São conhecidos como ETRL os elementos escândio (Sc), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e o európio (Eu). No grupo dos elementos pesados, encontram-se o ítrio (Y), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) (Viera, 1997 e Schuler et al., 2011). Ocasionalmente o termo elementos terras raras médio (ETRM) é utilizado para elementos a partir do Pm ao Ho (Henderson, 1984).

Apesar do seu nome, elementos terras raras ocorrem na natureza como um grupo relativamente abundante, exceto o promécio que devido à baixa estabilidade de seus isótopos ocorre em quantidades muito pequenas em condições naturais. Eles representam cerca de 0,01 % da massa de todos os elementos encontrados na crosta terrestre (Hu et al., 2006) e, embora isso não pareça muito, é muitas ordens de magnitude superior que a soma de todos os metais preciosos.

O termo “terras raras”, embora seja extensivamente utilizada na literatura, é um equívoco decorrente da forma química e da raridade dos minerais a partir do qual os elementos desse grupo foram originalmente isolados nos séculos 18 e 19 (Long et al., 2010). Devido às suas propriedades geoquímicas, os ETR são tipicamente dispersos e não são frequentemente encontrados em formas concentradas e economicamente exploráveis conhecidos como “minerais ou minérios de terras raras”.

O primeiro elemento terra rara foi descoberto em 1794 pelo químico finlandês Johann Gadolin, após analisar uma amostra de um mineral escuro, a gadolinita (“gadolinite”) (Gerasimovsky, 1959). A partir de 1803 os elementos terras raras foram sendo descobertos simultaneamente por diversos pesquisadores em análises no mineral cerita (“cerite”) (Weeks et al., 1968). Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas muito semelhantes, exigiu dos geoquímicos um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras. Além disso, os processos de separação eficientes só foram desenvolvidos a partir do século 20. Por isso, esse grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todos os elementos terras raras naturais foram conhecidos (Martins & Isolani, 2005).

A importância econômica dos ETR decorre da especificidade de suas aplicações, seja por suas características químicas, relativamente comuns a todos os elementos do grupo, seja por suas propriedades físicas, caso em que se torna necessário individualizá-los (Mello et al., 1994). Portanto, as aplicações têm sido progressivamente desenvolvidas em diferentes disciplinas de ciências, particularmente das ciências da terra, tais como hidrologia, geoquímica e geologia e para rastrear origem e processos (Laveuf & Cornu, 2009).

O uso industrial de ETR teve início com o desenvolvimento da iluminação a gás. Seus óxidos eram utilizados na fabricação de camisas de lâmpadas (Loureiro, 1994). Com o passar do tempo suas propriedades tornaram-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de “mischmetal” para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas (Martins & Isolani, 2005). Atualmente, o uso de ETR está intimamente associado com a indústria de alta tecnologia (“high-tech”), como na fabricação de catalisadores automotivos, supercondutores e dispositivos eletrônicos (Long et al., 2010).

A produção mundial de terras raras é dominada pela China, Estados Unidos e Austrália, no entanto, em termos de reservas e recursos, a China é o mais importante

mundialmente, com reservas estimadas em mais de 80 % do total. O Brasil possui reservas de minérios de terras-raras, em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico (Viera, 1997).

1.1 Propriedades geoquímicas

A semelhança das propriedades químicas e físicas dos ETR, em especial dos lantanídeos, é uma conseqüência da configuração eletrônica desses elementos (Moeller, 1975). Elementos terras raras no seu estado fundamental possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ (exceto Sc e Y) e uma ocupação variável do nível 4f (exceto La). No entanto, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um preenchimento progressivo do subnível $4f^n$ ($n = 1 - 14$), do La para Lu (Martins & Isolani, 2005). A maioria dos lantanídeos, exceto Yb e Lu, possui a camada 4f incompleta. Apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe). Todos os outros ETR possuem a configuração base do xenônio seguida do preenchimento sequencial da camada 4f. A configuração eletrônica desses elementos e outras propriedades físico-químicas estão sumarizadas (Quadro 1).

Os ETR ocorrem na natureza predominantemente como cátions trivalentes e, em geral, formam óxidos do tipo R_2O_3 que são mais estáveis que outros compostos de terras raras (Abrão, 1994). As formas tetravalentes e bivalentes também aparecem para alguns lantanídeos (Henderson, 1984), mas apenas Ce^{4+} e Eu^{2+} são estáveis o suficiente para persistir em sistemas naturais (Cotton, 2006). Nos compostos com íons trivalentes, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas 5d e 6s e, por isso não participam das ligações (Martins & Isolani, 2005). Tal característica resulta na fraca interação dos elétrons 4f dos íons terras raras com elétrons dos átomos, moléculas, ou ligantes e por isso quase não exercem influência sobre a atividade química desses elementos (Figueiredo, 1985). Assim, suas propriedades físico-químicas ficam conservadas após a ligação. Além disso, os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que os ETR são altamente eletropositivos e seus compostos são essencialmente iônicos (Moeller, 1975; Abrão, 1994 e Cotton, 2006). As eletronegatividades dos ETR têm quase o mesmo valor para toda a série (Quadro 1) e se aproxima aos do Ca, Na e Sr, mas ainda é menor que as dos elementos de transição da tabela periódica (Laveuf & Cornu, 2009).

Algumas diferenças que existem no comportamento químico e físico dos ETR são uma consequência do pequeno, mas significativo, decréscimo no raio iônico com o aumento do número atômico (Figueiredo, 1985 e Cotton, 2006). Essa importante característica dos elementos lantanídeos é conhecida como contração lantanídea. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear pelos elétrons 4f. Alguns autores destacam a importância da contração lantanídea para a compreensão do comportamento físico-químico dos ETR e separação em subgrupos (ETRL e ETRP), já que muitas propriedades, como densidade, basicidade, afinidade para hidrólise, eletronegatividade e estabilidade dos compostos resultam desse fenômeno (Möller, 1963; Moeller, 1975; Henderson, 1984 e Abrão, 1994).

Quadro 1. Propriedades físico-químicas dos ETR

Elemento	Símbolo	Z	Estrutura eletrônica		Raio iônico nm	Eletronegatividade (escala de Pauling)
			Z= 0	Z= 3 ⁺		
Escândio	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar] 3s ² 3p ⁶	0,0810	1,36
Ítrio	Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]4s ² 4p ⁶	0,1040	1,22
Lantânio	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	0,1172	1,10
Cério	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	0,1150	1,12
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	0,1130	1,13
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,1123	1,14
Promécio	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,1107	1,13
Samário	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,1098	1,17
Európio	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0,1087	1,20
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0,1078	1,22
Térbio	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0,1063	1,22
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0,1052	1,22
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0,1041	1,23
Érbio	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0,1030	1,24
Túlio	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,1020	1,25
Itérbio	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,1008	1,26
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,1001	1,27

Fonte: Moeller, 1975 e Henderson, 1984.

1.2 Mineralogia

A maior parte dos ETR (com exceção do cério, európio e itérbio) apresenta, à temperatura ambiente, estrutura mineral do tipo hexagonal compacta (Clark, 1984), embora outras estruturas cristalinas como cúbica e rômica pode aparecer (Gschneidner Jr & Eyring, 1978). Com relação ao arranjo espacial, os ETR podem apresentar números

coordenação de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (Martins e Isolani, 2005). Os minerais com números de coordenação altos (10-12) são seletivos para o grupo dos ETRL, os de baixo número de coordenação (6), para o grupo dos ETRP, os de valores intermediários (7-9) apresentam composições complexas com ETRL e ETRP (Clark, 1984).

Elementos terras raras não ocorrem naturalmente como elementos metálicos. Eles são encontrados juntos em uma ampla variedade de minerais, tais como fosfatos, carbonatos, fluoretos, silicatos e compostos halogenados (Clark, 1984; Tyler, 2004) em uma ampla faixa de rochas ígneas, sedimentares, e metamórficas (Taylor & McLennan, 1985, Loureiro, 1994; Lide, 1997; Viera, 1997 e Castor & Hedrick, 2006).

Minerais que contém ETR são geralmente divididos em dois grupos, conforme proposto por Goldschmidt & Tomassen (Gerasimovsky, 1959): 1) minerais complexos que contêm a maioria dos ETR, embora ainda falte algum ETRL ou, mais frequentemente, algum dos ETRP, tal como ocorre na fluorita, gadolinita, e pirocloro; 2) minerais seletivos, os quais abundância em que o grupo dos ETRL (monazita) ou o grupo dos ETRP (xenotímio) predominam. Entre os principais fatores que controlam o teor e a distribuição dos ETR em minerais estão à disponibilidade de elementos de raio iônico compatível, forças de ligação apropriadas, relação carga/raio iônico compatíveis com uma determinada posição estrutural (Clark, 1984).

Os ETR podem formar minerais separados (Gerasimovsky, 1959), no entanto, altas concentrações são necessárias (BGS, 2011). Normalmente, ETR entram na composição de outros minerais, substituindo ou acompanhando átomos ou íons de elementos que são semelhantes em raio atômico, valência e tipo de estrutura cristalina (Gerasimovsky, 1959; Clark, 1984 e Loureiro, 1994. A comparação dos tamanhos relativos dos íons ETRs com aqueles de outros cátions mostra que existem poucos íons de tamanho similar. Sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), estrôncio (Sr^{2+}), manganês (Mn^{2+}), tório (Th^{4+}), urânio (U^{4+}) e zircônio (Zr^{4+}) são elementos frequentemente substituídos por ETR em minerais e óxidos, tal como foi citado por Gerasimovsky (1959). A substituição de Ca^{2+} e Sr^{2+} por ETR é particularmente bem desenvolvida nos minerais contidos em rochas alcalinas (ex: nefelina sienitos). A substituição de elementos bivalentes como cálcio e estrôncio, por ETR trivalentes é facilitada primariamente pela semelhança do seu raio iônico e por mecanismos de compensação de carga (Henderson, 1984). Além disso, a contração dos lantanídeos é responsável pela entrada preferencial dos cátions menores (ETRP) nas posições do Ca ou Sr, o que faz com que os ETRL

fiquem concentrados nas frações tardias. Portanto, há um enriquecimento geral dos ETR, principalmente das ETRL, nas frações tardias da cristalização fracionada e nos líquidos residuais, bem como nas frações iniciais da fusão parcial.

Mais de 250 tipos de minerais contendo terras raras são conhecidos (Hu et al., 2006). Em poucos desses minerais, no entanto, esses elementos ocorrem em concentrações que os qualificam como minerais de minério (Viera, 1997). A monazita, a bastinasita e o xenotímio são as fontes mais importantes destes elementos, já que 95% das reservas mundiais conhecidas são formadas por estes minerais (Mello et al., 1994). Outros minerais como perovskita, fluorita e zircão, poderão se tornar no futuro fontes importantes de terras-raras (Viera, 1997).

1.3 Ocorrência e distribuição

1.3.1 Crosta terrestre

Sob o ponto de vista geoquímico, os ETR pertencem ao grupo dos elementos litófilos e seus teores são inversamente proporcionais ao peso atômico (Henderson, 1984). Além disso, representam um marcante exemplo da regra de Oddo-Harkins (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). De acordo com essa regra, os elementos de número atômico (Z) par são mais abundantes que os de número atômico ímpar. Como um grupo, os ETR constituem o décimo quinto componente mais abundante da crosta terrestre (Taylor & McLennan, 1985), apresentando uma concentração média estimada entre 150 a 220 mg kg⁻¹ (Long et al., 2010). Cério e ítrio são os ETR mais abundantes e apresentam teores na crosta maiores que o do chumbo, cobre, molibdênio e arsênio (Greenwood & Earnshaw, 1984, Henderson, 1996 e Castor & Hedrick, 2006). Lantânio e neodímio ocorrem em quantidades semelhantes às do chumbo (Castor & Hedrick, 2006). Túlio, o mais raro dos elementos de terras raras, pode ser encontrado com mais frequência do que o ouro, platina ou iodo (Brown et al., 1990 e Chemie, 2005) e todos são mais comuns que a prata e o mercúrio (Taylor & McLennan, 1985). Promécio é mais conhecido como um elemento artificial devido à baixa estabilidade dos seus isótopos em condições naturais (Greenwood & Earnshaw, 1984 e Cotton, 2006). No entanto, existem relatos da sua ocorrência em quantidades muito pequenas em depósitos de minério de urânio (Hedrick & Cordier, 2008).

1.3.2 Rochas e Minerais

Os elementos terras raras são encontrados em todos os tipos de rocha (Kabata Kabata-Pendias e Pendias, 2001) em concentrações que variam de 0,1 a 100 mg/kg (Aide & Aide, 2012). No entanto, as maiores concentrações desses elementos estão associadas com tipos incomuns de rochas ígneas, metamórficas e alcalinas (Castor & Hedrick, 2006), distribuídos em minerais maiores (formadores de rocha) e acessórios (Clark, 1984).

As rochas alcalinas, em especial nefelina sienitos, apresentam-se entre as mais enriquecidas em ETR, principalmente de ETRL (Cullers e Graf, 1984) concentrados, principalmente nos minerais acessórios (Clark, 1984). Pegmatitos e carbonatitos, geneticamente associadas com rochas alcalinas, também estão entre as principais rochas ígneas que podem apresentar enriquecimento, em especial de ETRP (Loureiro, 1994), ou até teores economicamente exploráveis de ETR (Gerasimovsky, 1959). Segundo Loureiro (1994) os altos teores de ETR encontrados em nefelina sienitos e carbonatitos tratam-se de um enriquecimento progressivo, nas diversas fases de evolução magmáticas, seguido de cristalização fracionada e uma fase rica em voláteis. Segundo Figueiredo (1985) as fases ricas em voláteis retidas durante a cristalização de magmas são as principais condições para se concentrar ETR. Quanto aos pegmatitos, o enriquecimento situa-se em um contexto de diferenciação/evolução crustal. Entre todas as rochas crustais, as rochas básicas e ultrabásicas apresentam os menores teores de ETR (Kabata Kabata-Pendias e Pendias, 2001), predominantemente distribuídos nos minerais essenciais (Ronov et al., 1967).

Castor & Hedrick (2006) afirmam que concentração e distribuição de ETR em rochas e minerais são dependentes de vários processos petrogenéticos, incluindo enriquecimento em fluidos magmáticos e hidrotermais, fracionamento entre fases minerais e precipitação, oxidação ou redução e redistribuição durante o intemperismo ou outros processos de superfície. Figueiredo (1985) destacou o alto grau de fracionamento entre as rochas ígneas como o principal fator de enriquecimento/depleção de ETR. Segundo o mesmo autor, o fracionamento de ETR nas rochas ígneas é um importante processo para aumento gradual da abundância de terras raras e um enriquecimento relativo dos ETRL, das rochas ultrabásicas para as básicas, intermediárias, ácidas e alcalinas. Humphris (1984), Figueiredo (1985) afirmam que o enriquecimento relativo dos ETRL é característico de rochas crustais e se deve a incorporação preferencial dos ETR de maiores raios iônicos na fração líquida, nos equilíbrios em sistemas silicáticos cristal/líquido.

A característica mais marcante do comportamento dos ETR nos processos sedimentares é a uniformidade dos padrões de abundância, observados em diversos tipos litológicos. Esta uniformidade indica que o processo dominante é a mistura ou homogeneização dos diversos padrões produzidos pela diferenciação magmática (McLennan, 1989). Portanto, os teores de ETR em rochas sedimentares são considerados como representativos dos padrões de ETR da crosta continental superior, ou seja, da mistura física dos diferentes padrões de ETR das rochas submetidas ao intemperismo e erosão (Figueiredo, 1985 e McLennan, 1989). De acordo com Ronov et al. (1967), Humphris (1984) e Figueiredo (1985) as modificações dos padrões de ETR nos sedimentos estão relacionadas às condições edafoclimáticas. Estudos sobre o comportamento dos ETR durante a erosão e deposição demonstraram que a deposição sob condições áridas leva a pequenas modificações na distribuição desses elementos, enquanto que sob condições úmidas há uma pequena tendência para um fracionamento dos ETR, devido à mobilidade preferencial dos ETR nessas condições. Com relação às rochas metamórficas, investigações do comportamento dos ETR mostraram que geralmente há pouca modificação dos padrões desses elementos durante o metamorfismo e, por isso, uma proporção considerável de rochas metamórficas apresenta padrões de ETR coerentes com padrões de rochas ígneas ou sedimentares.

1.3.3 Solo

Na natureza, os elementos de terras raras são transferidos ao solo e incorporados em argilominerálias, carbonatos e óxidos de Fe, Mn e Al a partir do intemperismo das rochas, dos minerais primários e de processos biológicos (Hu et al., 2006 e Laveuf & Cornu, 2009). Esses mesmos autores afirmam que ETR apresentam pouca mobilidade, bem como baixa solubilidade e teor no solo. Segundo Tyler (2004) o fracionamento de diferentes ETR é realizado durante o intemperismo e as perdas decrescem com o aumento do número atômico. Assim, o teor e a distribuição de ETR nos solos dependem principalmente do material de origem, tipo e grau de intemperismo do solo e das propriedades físico-químicas dos diferentes ETR em solução. Vários estudos têm relatado significativas diferenças nas concentrações de ETR entre os diferentes tipos de solo no mundo (Kabata-Pendias & Pendias, 2001 e Hu et al., 2006). Em estudos conduzidos em solos chineses constatou-se que a soma do total dos ETR varia de 88,9 a 469 mg kg⁻¹, enquanto o de ETRL varia de 76,2 a 447,7 mg kg⁻¹, e os ETRP estão no

intervalo de 9,2 a 55,2 mg kg⁻¹ (Hu et al., 2006). Estudos abrangentes sobre o conteúdo de terras raras em diferentes solos e plantas também foram conduzidas por Tyler (2004).

1.3.4 Água

A composição química das águas naturais terrestres varia muito, principalmente quando comparado com a composição dos oceanos que são substancialmente constantes. A mesma tendência é observada quando se trata das concentrações de ETR. Vários trabalhos se propuseram em analisar as concentrações e avaliar o comportamento de ETR na água do mar e oceanos, bem como investigar o transporte desses elementos dos continentes para os oceanos (Johannesson & Xiaoping, 1997, Alibo & Nozaki, 1999 e Dubinin, 2004). Outros poucos estudos voltaram-se para rios e estuários (Hoyle et al., 1984, Elderfield et al., 1990 e Sholkovitz, 1995), enquanto para águas subterrâneas e lagos são escassos (Fee et al., 1992). Durante muito tempo a elucidação do comportamento geoquímico dos ETR em ambiente aquoso foi dificultado pelas baixas concentrações, que são geralmente inferiores a 1 µg L⁻¹ em águas superficiais e subterrâneas (Fleet, 1984). Com o advento das técnicas de detecção em plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS) a determinação dos ETR nas águas tornou-se mais fácil.

O intemperismo químico das rochas representa é apontado como a fonte de ETR para águas naturais terrestres e, conseqüentemente, a “assinatura” dos ETR nas rochas pode ser transmitida para as águas (Johannesson and Xiaoping, 1997). Além disso, sedimentos detríticos transportados e depositados nos mares, rios e lagos podem ser importantes fontes de ETR para as águas quando forem ricos em minerais e óxidos que contém esses elementos (Fleet, 1984). Entretanto, alguns trabalhos afirmam que os minerais e óxidos que compõem esses sedimentos são pouco solúveis e representa uma parcela muito pequena como fonte de ETR nas águas.

Fatores que controlam a estabilidade e o equilíbrio de ETR em solução são: dissolução e precipitação de minerais e óxidos, reações de oxidação e redução, temperatura e os fenômenos de adsorção e dessorção em minerais secundários ou partículas coloidais (Fleet, 1984). Eles influenciam a concentração e o fracionamento de ETR em todas as águas naturais terrestres e variam em função da composição total da solução e das características físico-químicas, particularmente do pH. Em águas alcalinas, por exemplo, íons de carbonato controlam a concentração de ETR pela formação de complexos, preferencialmente com ETRP (Johannesson & Xiaoping,

1997). Cantrell & Byrne (1987) demonstraram que as constantes de estabilidade que descrevem a formação de complexos de ETR com íons de carbonato aumentam em magnitude, com aumento do número atômico. Por conseguinte, os complexos formados com os ETRP são mais estáveis do que aqueles formados com o ETRL em condições alcalinas. Por outro lado, em águas ácidas, a fração lábil dos ETR nas rochas, sedimentos e partículas coloidais são facilmente solubilizadas/desorvidas e exibem algum grau enriquecimento em ETRM (Johannesson & Xiaoping, 1997). Ainda, segundo os mesmos autores, nas águas que apresentam pH neutro ou próximo da neutralidade não foi observado um enriquecimento preferencial de ETR como foi observado em soluções alcalinas e ácidas.

1.4 Depósitos

Ambientes em que os ETR encontram-se enriquecidos pode ser dividido em duas categorias: depósitos primários, associados com processos magmáticos e hidrotermais e depósitos secundários, concentrados por processos sedimentar e intemperismo (Castor & Hedrick, 2006). Os depósitos mais importantes comercialmente estão associados com processos magmáticos e relacionados com rochas alcalinas e carbonatitos, embora a ocorrência de carbonatitos seja pouco comum no mundo (Woolley and Kjarsgaard, 2008). Concentrações relevantes de terras raras também são encontradas em depósitos residuais formados a partir do profundo intemperismo das rochas ígneas, pegmatitos, depósitos de óxido de ferro, de cobre-ouro e fosfatos marinhos (Castor & Hedrick, 2006). Dependendo da fonte dos produtos da erosão certos minerais de terras raras, tal como a monazita e xenotímio, podem estar concentradas em “placers” aluvionares marinhos (areias monazíticas), juntamente com outros minerais pesados (Viera, 1997). Monazita e xenotímio ocorrem naturalmente como minerais acessórios em rochas graníticas e pegmatitos com baixos teores de Ca, enquanto bastnaesita existe predominantemente rochas ricas em silicato de cálcio (Loureiro, 1994).

A República Popular de China possui aproximadamente 80 % dos depósitos de ETR em todo mundo e, atualmente, é o maior produtor e exportador. China é seguido pela Rússia, Estados Unidos, Austrália, Índia, Canadá, África do Sul e Brasil (Loureiro, 1994 e Castor & Hedrick, 2006). Além disso, alguns dos depósitos de elementos de terras raras sem importância industrial são encontrados na África do Sul, Malásia, Indonésia, Sri Lanka, Mongólia, Coréia do Norte, Afeganistão, Arábia Saudita, Turquia,

Noruega, Grécia, Nigéria, Quênia, Tanzânia, Burundi, Madagascar, Moçambique e Egito (Castor & Hedrick, 2006).

2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO PARA O ESTABELECIMENTO DE PADRÕES DE QUALIDADE DO SOLO

No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, realizaram-se alguns levantamentos dos teores naturais de elementos traço em solos, com vistas a estabelecer padrões de qualidade (CETESB, 2001; Fadigas et al., 2002; Campos et al. 2003; MINEROPAR, 2005; Caires, 2009; Paye et al., 2010; Biondi et al., 2010 e Santos, 2011). Todavia, o sucesso desse tipo de estudo depende, em parte, de métodos analíticos apropriados para determinar os teores de elementos traço que podem tornar-se “biodisponíveis” nas condições ambientais mais adversas (Dirk et al., 1998). Portanto, a seleção correta do método analítico é etapa crítica dentro de um processo visando o diagnóstico ambiental.

Métodos analíticos que fazem uso de extratores químicos para a determinação de elementos traço em solos têm sido os mais empregados (Matiazzo et al., 2001). Geralmente esses métodos de extração necessitam a decomposição (abertura) da amostra para a determinação dos elementos de interesse. Na literatura científica podem ser encontradas diversas técnicas de decomposição das amostras, soluções extratoras e métodos de dosagem dos elementos (Bock, 1979 e Krug, 2008). Entretanto, não existe unanimidade em relação ao uso de soluções extratoras e ao tipo de decomposição de amostras mais adequados para estudos de contaminação e poluição dos solos.

Vários países já desenvolveram e validaram métodos e outros procedimentos analíticos para obtenção dos teores de elementos traço visando à avaliação da qualidade dos solos e o gerenciamento de áreas contaminadas (Chen & Ma, 1999 e U.S.EPA, 2013). Neste caso a obtenção dos teores pseudo-totais tem sido preferida, ao invés do total, tendo em vista que a fração extraída refletiria com maior aproximação a biodisponibilidade dos elementos traço presente no solo. Entretanto, essa afirmação é passível de críticas, uma vez que, para se conhecer a biodisponibilidade desses elementos no sistema, há a necessidade de compreender processos complexos como a sorção, precipitação, complexação e especiação (Alleoni et al., 2005). Além disso, a disponibilidade de elementos traço pode ser afetada por fatores associados à solução do

solo como o pH, Eh, força iônica da solução e pelas reações mediadas biologicamente (Sparks, 1995). Dessa forma, é difícil definir uma forma única de avaliação capaz de levar em conta todas essas variáveis. Por isso a utilização de métodos mais simples, rápidos e capazes de extrair ao máximo os elementos potencialmente disponíveis tem sido preferível do ponto de vista ambiental.

Nos Estados Unidos são utilizados os métodos EPA 3050B, EPA 3051 e EPA 3051A (U.S.EPA, 2013) para estabelecer os teores de background de elementos traço em solos. A União Européia por sua vez regulamentou o procedimento de extração com água-régia (ISO/DIS 12914), como sendo o método padrão em estudos para avaliação da qualidade ambiental dos solos. Recentemente o CONAMA, por meio da Resolução 420/2009 (CONAMA, 2013), estabeleceu os métodos EPA 3050 e EPA 3051 ou suas atualizações, como padrão para avaliação de áreas contaminadas e estabelecimento de valores de referência de qualidade para solos brasileiros. Não obstante, ao analisar a literatura relacionada com os valores de referência de qualidade para elementos traço no Brasil, verifica-se que a maior parte dos dados publicados ainda não atende as necessidades das resoluções do CONAMA, principalmente no que se refere a controle de qualidade e padronização metodológica.

A diversidade de métodos e procedimentos analíticos utilizados para determinação de elementos traço e estabelecimento de valores de referência de qualidade pode levar a interpretações inadequadas, principalmente pensando numa base de dados em nível nacional. A obtenção de resultados confiáveis e representativos inicia-se com a padronização dos métodos e de outros procedimentos analíticos. Essa padronização é necessária, pois cada método possui particularidades relevantes, tais como: natureza da solução extratora, técnica de solubilização, tempo e temperatura de decomposição da amostra, e relação solo:solução, entre outros. Essas diferenças resultam em diferentes capacidades de solubilizar a fração mineral e orgânica do solo e, por consequência, diferentes teores são extraídos.

Outra dificuldade encontrada quanto à escolha de métodos e procedimentos analíticos é saber como lidar com as condições específicas de cada amostra. Sabe-se que, para o compartimento solo, a influência quantitativa dos seus constituintes sobre a retenção do contaminante é alta. A fase sólida do solo é composta por diferentes minerais, em quantidades variáveis, e por componentes orgânicos cuja reatividade dependerá da natureza e do grau de decomposição da matéria orgânica (Soares, 2004). Portanto, o acúmulo de elementos traço na fase sólida do solo pode ocorrer por

diferentes mecanismos e níveis energéticos (Matiazzo et al., 2001). Essa complexidade traz dificuldades para obtenção de resultados comparáveis, principalmente quando se utilizam métodos de extração pseudototal.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212p. (Série Tecnologia Mineral n° 66)
- ALIBO, D. S. & NOZAKI, Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63: 363-372, 1999.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros. In: Torrado-Vidal, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. eds. *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, SBCS, 2005. v.IV, p.1- 42.
- BIONDI, C.M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. 58p (Tese Doutorado)
- BOCK, R.A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. London: Blackie, 1979. 444p.
- BROWN, P. H.; RATHJEN, A. H.; GRAHAHM, R. D. & TRIBE D. E. Rare earth elements in biological systems. In: Gschneidner Jr. K. A., Eyring, Roy, L. eds., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, v. 13 e 92. Amsterdam, Oxford, Elsevier North-Holland,1990. p.423-453.
- CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade, 2009, 304p (Tese de Doutorado) UFV, Viçosa.
- CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M. & CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.34, p.547-557, 2003.
- CANTRELL, K. J. & BYRNE, R. H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51: 597-605, 1987.
- CHEN, M.; MA, L.Q. & HARRIS, W.G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal of Environmental Quality*, v.28, p.1173–1181, 1999.
- CLARK A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson, Ed. New York, Elsevier Science, 1984. p.33–54.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB.
Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001. 247 p. (Relatório Técnico)
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 420/2009. Disponível em
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm.htm>> Acesso em 20 de maio 2013.
- COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. John Wiley & Sons, 2006. 117p.
- DIRK, D.L., PETER, W.J. & KINGSTON, H.M. Development and Validation of the New EPA Microwave-Assisted Leach Method 3051A. *Environment. Science & Technology*, v.32, p.3628-3632, 1998
- DUBININ, A. V. Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*. 39: 289-307, 2004.
- ELDERFIELD, H., UPSTILL-GODDARD, R. & SHOLKOVITZ, E. R. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 54: 971-991, 1990.
- FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Concentrações naturais de elementos traço em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v.61, p.151-159, 2002.
- FEE, J. A., GAUDETTE, H. E., LYONS, W. B. & LONG, D. T. Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chemical Geology*. 96: 67-93, 1992.
- FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. *Boletim IG-USP. Série Científica*. 16: 15-31, 1985.
- FLEET, J. Aqueous and sedimentary geochemistry of rare earth elements. In: *Rare Earth Element Geochemistry*, P. Henderson, Ed. New York, Elsevier Science, 1984. p.333-373.
- GERASIMOVSKY V. I. Geochemistry of rare earth elements. *International Geology Review*, 1: 72-79, 1959.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. New York, Pergamon Press, 2nd ed. 1984. 1305p.
- GSCHNEIDNER JR, K. A. & EYRING, L. Preface. In: KARL A. GSCHNEIDNER, JR. & LEROY, E. (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier. 1978.

- GSCHEIDNER Jr., K. A. & EYRING, L. R., editors. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, volume 1 - 33. North Holland Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1978 - 2003.
- HEDRICK, J. & CASTOR, S. Rare earth elements. Industrial minerals and rocks. Society for mining, metallurgy, and exploration, 2006.p.769-792. (Industrial Minerals v. 7)
- HEDRICK, J. B & CORDIER, D. J. Rare earths. In: U.S. Geological Survey, 2010. Metals and Minerals U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, vol. 1, 2008.p.60.1-60.14.
- HENDERSON, P. Rare earth element geochemistry. Developments in Geochemistry. Amsterdam, Elsevier, 2th ed. 1984. 510p.
- HENDERSON, P. The rare earth elements: introduction and review. In Jones, A.P., Wall, F. & Williams, C.T. (eds.). Rare earth minerals-chemistry, origin and ore deposits. The Mineralogical Society, Series 7. New York, Chapman and Hall, 1996.p.1-20.
- HOYLE, J., ELDERFIELD, H., GLEDHILL, A. & GREAVES, M. The behaviour of the rare earth elements during mixing of river and sea waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48: 143-149, 1984.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G. & SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37:1381-1420, 2006.
- HUMPHRIS, T. E. The mobility of the rare earth elements in the crust. In: Rare Earth Element Geochemistry, P. Henderson, Ed. New York, Elsevier Science, 1984. p.33-54.
- ISO 11466 (International Organization Standardization). Soil quality-extraction of trace elements soluble in aqua-regia. Disponível em:
<http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=19418>. Acesso em fev. 2013.
- JOHANNESSON, K. H. & XIAOPING, Z. Geochemistry of the rare earth elements in natural terrestrial waters: A review of what is currently known. *Chinese Journal of Geochemistry*. 16: 20-42, 1997.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soils and Plants. New York, CRC Press, 3rd ed., 2001. 331p.
- KRUG, F.J. Métodos de prepare de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1.ed. Piracicaba, 2008. 340p.
- LIDE, D.R., Abundance of elements in the earth's crust and sea. In: Handbook of physics and chemistry, 78th ed., Florida, Boca Raton, CRC Press, 1997. 14p.

- LONG, K.R., VAN GOSEN, B.S., FOLEY, N.K., AND CORDIER, DANIEL. The principal rare earth elements deposits of the United States. A summary of domestic deposits and a global perspective: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010, 96 p. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2010/5220/.htm>> Acesso em 20 jun. 2013.
- MARTINS, T. S. & ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. Química Nova, 28: 111-117, 2005.
- MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de elementos traço potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (ed.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq: Fapesp: Potafos, 2001. 599p.
- McLENNAN, S. M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol. 21, p.169-200.
- MELLO, I. S. C.; JUNIOR, M. C.; MOTTA, J. F. M. Terras-raras no estado de São Paulo: avaliação da potencialidade geológica. Revista Brasileira de Geociências, 24: 203-222, 1994.
- MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Curitiba, PR, Mineropar, 2005. v.2p. 407p.
- MOELLER, T. The Chemistry of the Lanthanides. Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry. New York, Pergamon Press, vol. 26, 1975.
- PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E.I.F.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O; MELO, S.B. e FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.34, p.2041-2051, 2010.
- RONOV, A. B.; BALASHOV, Y. A. & MIGDISOV, A. A. Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. Geochemical International. 4: 1-17, 1967
- SANTOS, S.N. Valores de referência de metais em solos de Mato Grosso e Rondônia. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2011. 101p. (Dissertação de Mestrado)
- SCHÜLER, D.; BUCHERT, M. & MÖLLER, T. Study on rare earths and their recycling. The Chemistry of the Lanthanides, Gray, H.B.(Ed.). Therald Moeller .Reinhold Publishing Corporation, New York, London, 1963. 117p.
- SHOLKOVITZ, E. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. Aquatic Geochemistry. 1: 1-34, 1995.
- SOARES, M.R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2004. 202p. (Tese Doutorado)

- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- TAYLOR, S.R., & MCLENNAN, S.M. The continental crust, its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks: Blackwell Scientific, Oxford, 1985. 312p.
- TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: A review. *Plant and Soil*, 267:191-206, 2004.
- IUPAC (Union of Pure and Applied Chemistry). Nomenclature of inorganic chemistry. The Royal Society of Chemistry, 2005. Disponível em: <<http://old.iupac.org/publications/books/author/connelly.html>>(Acesso em 19 fev. 2013).
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). Soil screening guidance: technical background document. Washington, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.
- U.S.EPA (United States Environmental Protection Agency). Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Disponível em: <<http://epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/index.htm>>. (Acesso em 19 fev. 2013).
- VIERA, E. V. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1997. 53p. (Série Tecnologia Mineral n°73)
- WEEKS, M. E. & LEICESTER, H. M. Discovery of elements. *Journal of Chemical education*. Pennsylvania, Easton, 7th ed., 896p.

CAPÍTULO 1

CONTENT AND DISTRIBUTION OF THE RARE EARTH ELEMENTS IN BRAZILIAN SOILS

ABSTRACT

The content and distribution of Sc, Y and 14 rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) were investigated in 144 samples (topsoil and subsoil) from 88 sites distributed across Brazil. The total contents of rare earth elements (REEs) were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A wide range of natural variability in REE content was identified. Overall the REE median contents were relatively low compared with those reported in soils from other parts of the world, whereas average contents were higher than those reported by previous studies in Brazil. Light REEs were more abundant than heavy REEs both in topsoil and subsoil samples. REE content and distribution in soils is controlled basically by parent material and pedogenetic processes. Soils developed from alkaline igneous rocks showed the highest average content of REEs followed by sedimentary rocks, unconsolidated clay sediments, metamorphic rocks, basic igneous rocks, unconsolidated sand and silt sediments, and acid igneous rocks. REE contents showed significant correlation mainly with Fe, Mn and Ti oxides, as well as organic matter. Graphical inspection using exploratory data analysis tools such as Q-Q normal plot and boxplot was effective to recognize patterns and isolate population data, determine threshold values and thus define the range of the background REE variability. The data set generated in this study might be used as a preliminary reference for regulatory actions in the Brazilian environmental legislation.

Keywords: lanthanides, abundance, soil quality standards

1. INTRODUCTION

Natural contents of rare earth elements (REE) in soils are highly influenced by their parent materials, weathering state and pedogenetic processes, texture, and contents of organic matter and clay minerals (Hu et al., 2006). Furthermore, several studies have documented a gradual REEs increase in soils influenced by anthropogenic inputs (Zhang & Shan, 2001; Aubert et al., 2004; Hu et al., 2006). Industrial activities, agriculture and mining have been considered to be some of the major causes for the increase and redistribution of large quantities of these elements in soil.

In recent years, studies on trace elements including heavy metals, rare earth elements and radionuclides (Martin, 1997; Zhu & Shaw, 2000; Andersen et al., 2002; Doelsch et al., 2006; Li et al., 2008 and Matschullat et al., 2012) have gained public attention because many illnesses have been associated with high concentrations of these elements in food and water due to soil pollution. The threat that these elements pose to human and animal health is aggravated by their long-term persistence in the environment. Studies conducted in areas with high REEs concentrations reported that continuous exposure can cause damage to the circulatory, immunologic (Zhang et al., 2000), digestive (Zhang et al., 2000), respiratory (Censi et al., 2011), and nervous systems (Zhu et al., 2005 and He et al., 2008), as well as decrease the intelligence quotient in children (Fan et al., 2004), and increase the risk of developing arteriosclerosis and pneumoconiosis (Sabbioni et al., 1982).

Previous studies have identified significant occurrence of rare earth element deposits in several Brazilian regions. Placers alluvium and alkaline complexes constitute the major types of rare earth element deposits. Brazilian deposits account for about 1 % of the world reserve (DNPM, 2010). Considering the rapid increase in industrial REE usage, environmental contamination is also likely to increase in the near future. Under this scenario, it is necessary to establish the natural REEs concentration in soil in order to monitor the impacts of human activity and understand the extent of the anthropogenic influence on the environment.

Natural concentration of REEs in soils can be used to establish background levels, which allow identification of contaminated areas and contaminants in particular locations. These values are useful guidelines in studies of quantitative risk assessment and in the remediation, recycling and disposal of waste in soils (Gałuszka and Migaszewski, 2011). In Brazil, regional studies on the natural concentration of some trace elements in soils have been used to establish guideline values for environmental quality monitoring (CETESB, 2001; Fadigas et al., 2002; Caires, 2009; Paye et al., 2010 and Biondi et al., 2010). However, there have been very few studies on REEs in Brazilian soils (Pérez et al., 1997), and no REE background level has yet been determined.

The goal of the present study is to determine the natural REEs content and distribution in Brazilian soils at a national scale, investigate the relationship among elements distribution and soil properties, and establish natural backgrounds. Representative soil samples from different Brazilian regions were investigated.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Soil sample selection

Based on the natural occurrence of 11 soil orders and seven regional geology, a total of 144 samples were selected to represent the variability in soil types across the different geographic regions of Brazil, and to ensure that the wide range of physical, chemical and mineralogical characteristics would be covered in the sample set. Soil samples were collected from 88 sites (Fig. 1) during field surveys carried out by researchers from the Universidade Federal de Viçosa (UFV) and Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Sites near urban environments and industries were avoided. The samples included 77 surface horizons (A-horizon) and 67 subsurface horizons (B or C-horizon). These samples were classified according to the Brazilian Soil Classification System (EMBRAPA, 2006) and was made their equivalent to the World Reference Base for Soil Resources (IUSS, 2006). Surface horizons were defined here as topsoil samples and subsurface horizons as subsoil samples.

2.2 Sample preparation and characterization

All samples were air dried, gently ground, with the aid of a wooden rolling pin, manually homogenized in plastic bags, sieved through a 2.0 mm nylon mesh, and then stored in closed plastic containers. For REE analysis, a representative subsample of

approximately 5 g of each soil sample was ground in an agate mortar to less than 0,125-mm mesh, dried overnight in an electric oven at 80 °C, and stored in a desiccator prior to total digestion.

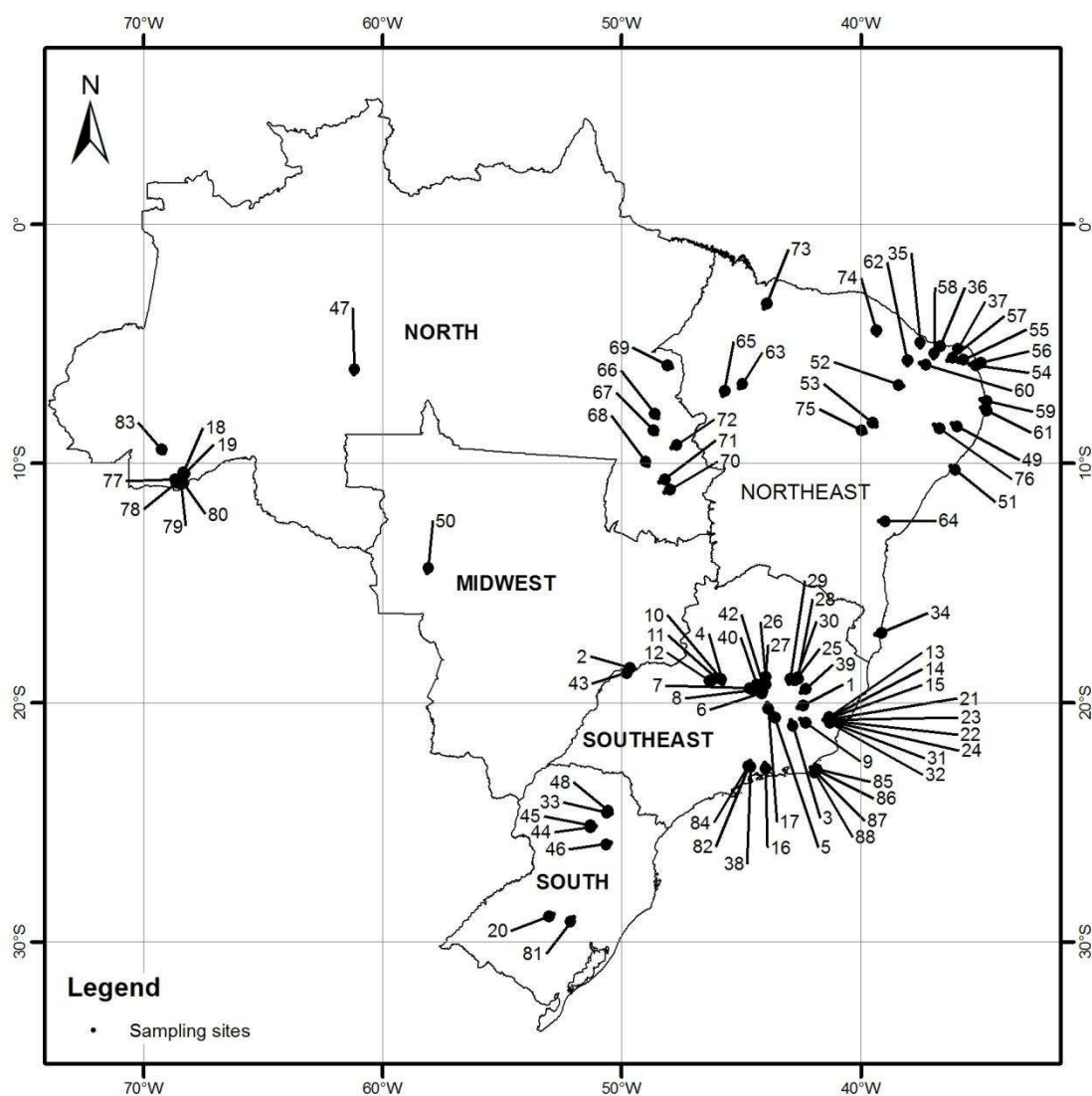


Fig. 1. Location of the sampling points in five Brazilian regions.

Physical and chemical properties of the soils were analyzed in the Geochemistry Laboratory at the UFV (Brazil), except for organic matter content, which was determined in the Geochemistry Laboratory of The University of Queensland-UQ (Australia). All soil property analyses were performed on air-dried soils sieved to less than 2 mm.

Soil pH was measured with a glass electrode in a 1:2.5 (v/v) soil:water ratio. Organic matter (OM) was determined by loss-on-ignition (LOI) at 430 °C for 16h (Nelson and Sommers, 1996). Effective cation exchange capacity (CEC_{eff}) and soil

weathering index (k_i values) were measured according to the procedure described by EMBRAPA (1997). Non-crystalline Fe (Fe_{ox}) was determined by extraction with oxalic acid-buffered at pH 3.25, from a 1:50 (w/v) soil:solution mixture, under dark conditions as described in Pansu and Gautheyrou (2006). Crystalline plus non-crystalline Fe (Fe_d) were extracted with dithionite-citrate-bicarbonate, (1:25 w/v soil:solution ratio), as described by Pansu and Gautheyrou (2006). Crystalline Fe (Fe_{cr}) was obtained by the difference between Fe_d and Fe_{ox} . Oxides of Al, Mn and Ti were determined after extraction with 1:1 (v/v) 98 % sulfuric acid:water ratio, according to the procedure described by EMBRAPA (1997). Iron, Al, Mn and Ti contents were determined by atomic absorption spectrophotometer AAS (AA240FS, Varian, USA). Particle size was determined by the modified pipette method (Ruiz, 2005).

2.3 Sample digestion procedure

Total digestion was performed on a hotplate. Subsamples of 0.1000 g were placed in 50 mL Teflon[®] vessel and pre-digested at 60 °C for 3 to 6 h with 3 mL of 1:1 (v/v) nitric acid:H₂O. Subsequently, 3 mL of hydrofluoric acid (40% HF) and 1 mL of nitric acid (70% HNO₃) were added. The vessels were capped and the suspension was refluxed at 120 °C for 24 h. Several times during this digestion step, the vessels were sonicated for 2 min in order to accelerate sample dissolution. Following acid digestion, the vessels were cooled to room temperature, uncovered, and the solutions were evaporated until near-dryness without boiling. If some solid residue remained at the bottom of the vessel, digestion was repeated (addition of 3 mL 40% HF and 1 mL 70% HNO₃) until a clear solution was observed. Following this step, 1 mL of nitric acid (70% HNO₃) was added, and the vessels were capped, and refluxed overnight to near-dryness without boiling. This step was repeated three times. Finally, samples were diluted with 10 mL of 2 % (v/v) nitric acid solution, transferred to 15 mL flasks and stored under refrigeration until analysis. Solutions were prepared using high purity reagents and ultrapure Milli-Q water (Millipore, Milford, MA). Throughout the total digestion procedure, all Teflon[®] vessels, pipette tips and polypropylene bottles used for analyses were cleaned according to the procedures described by Gasparon (1998).

2.4 REEs determination

Rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) and Sc and Y concentrations were determined by inductively coupled plasma mass

spectrometry (Thermo X7 ICP-MS). Samples preparation and analytical procedures were performed according to Eggins et al. (1997), except that Tm was not used as an internal standard. Certified samples W-2 and BIR-1 (U.S. Geological Survey Geochemical Reference Materials) were analyzed together with the soil samples at the beginning and the end of the run. The reference materials were also used for calibration purposes. Precision (as relative standard deviation) for the run, based on analyses of the duplicate extracts of W-2 and BIR-1 was $\leq 3\%$ for all elements. The detection limits (DL), estimated according to Miller and Miller (1993) were $\leq 1.0 \text{ ng L}^{-1}$ for all elements, except Sc (3.8 ng L^{-1}). All sample digestion steps and REEs analysis were carried out in the radiogenic isotope ultra-clean (Class 100) laboratory of the School of Earth Sciences, UQ.

2.5 Quality control

The quality of analytical procedures was checked using a procedural blank, a duplicate sample and a certified reference material-CRM (LKSD-2 from Canadian Certified Materials Project) for every 24 soil samples. Reproducibility was evaluated by RSD for duplicate and CRM sample. Accuracy was determined by comparing the measured content with the certified value for CRM expressed as the percentage recovery (% R). Analyses of procedural blanks were lower than DL for all REEs. Satisfactory reproducibility (% RSD < 8) was achieved for all elements in the CRM and duplicate sample. Accuracy of REEs for CRM varied between 90 % (Tb) to 106 % (Ce).

2.6 Statistical analysis

Descriptive statistical parameters such as average, median, minimum and maximum values, skewness, standard deviation (SDEV), median of the absolute deviations (MAD) and relative standard deviation (% RSD) were calculated from the geochemical dataset. Each soil property dataset was assessed in terms of median, minimum and maximum values. Crust-normalized REE patterns were used to evaluate REEs fractionation in topsoil and subsoil. Pearson's correlations analyses were performed to provide an overview on the relationships between REEs and chemical and physical soil properties. Assumptions of the geochemical data normality were evaluated using the Kolmogorov-Smirnov test ($p \leq 0.05$). A square root-transformation for the geochemical data was applied in order to reduce asymmetry of the empirical distribution and to approximate a normal distribution model. Threshold values and REE background

concentrations were determined by analyzing topsoil and subsoil samples data together. In that case, we opted for using bulk data (topsoil and subsoil samples data) because it includes higher sample set and the differences in REEs content between topsoil and subsoil samples were relatively small. Empirical cumulative probability normal plots (Q-Q normal plot) were used as a preliminary analysis to identify multiple populations and geochemical data that lie outside the expected distribution range. Boxplot upper and lower inner fence of each square root-transformed uni-elemental data subset was used as the cut-off level for the outlier values, as well as to determine threshold values and define the background for REEs (Reimann et al., 2005). The upper inner fence and lower inner fence are defined, respectively, as: $\sqrt{x_i} > \sqrt{(p75)} + 1.5 (\sqrt{(p75)} - \sqrt{(p25)})$ and $\sqrt{x_i} < \sqrt{(p25)} - 1.5 (\sqrt{(p75)} - \sqrt{(p25)})$ being x_i the outlier cut-off value, p25 and p75 the 25th and 75th percentile of the distribution.

3.0 RESULTS

3.1 Soil properties

The chemical and physical analyses revealed a wide variability of properties within the different soil samples (Table 1). Overall, topsoil and subsoil samples showed a relative enrichment in Fe, Mn and Al oxides, low CEC_{eff} and particle size loamy-sandy. In average, clay content was higher in subsoil samples. Soil pH_{H2O} were almost similar in both sample types and, in general, was acidic. The average contents of organic matter were high (> 4.5 %) and predominantly higher in topsoil samples. Soil ki values (< 2.2) indicated that the most of soil samples, both topsoil and subsoil, are highly weathered.

Table 1. Chemical and physical soil properties

	pH _{H2O}	Fe _{cr} ^a	Fe _{ox} ^b	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	clay	OM ^c	Ki ^d	CEC _{eff} ^e
		g kg ⁻¹		%						cmol _c dm ⁻³
Topsoil										
Average	5.5	32.16	0.83	10.60	0.06	0.88	33	5.66	1.49	5.77
Median	5.2	22.52	0.62	10.63	0.02	0.48	31	4.24	1.46	3.08
Minimum	3.9	0.20	0.02	0.41	0.00	0.01	0	0.51	0.16	0.46
Maximum	8.3	144.24	3.26	34.59	0.70	4.97	80	27.09	3.04	56.05
Subsoil										
Average	5.3	40.31	0.74	12.42	0.06	0.77	39	4.86	1.43	3.90
Median	5.1	30.60	0.40	12.38	0.02	0.55	41	3.40	1.48	1.64
Minimum	4.3	0.00	0.02	0.69	0.00	0.05	4	0.28	0.18	0.25
Maximum	8.6	160.66	2.84	33.58	0.39	3.78	84	20.92	3.09	56.21

^a Crystalline Fe; ^b non-crystalline Fe, ^c organic matter; ^d soil weathering index and ^e effective cation exchange capacity.

3.2 Content and distribution of REE in soils

Descriptive statistical parameters for Sc, Y and REEs content calculated for topsoil and subsoil are summarized in Table 2, together with the abundance of REEs in world soil (WS) (Bowen, 1979) and Upper Continental Crust (UCC) (Taylor and McLennan, 1985) for comparison.

The average content of REEs, Sc and Y between topsoil and subsoil samples determined this study ranged little. The REE average content were slightly higher in subsoil compared to the topsoil samples, except for Eu (Table 2). This trend were also found for Sc and Y. Overall, the median REEs values in topsoil and subsoil samples were lower than those reported for the WS median (Bowen,1979), whereas average values, solely for LREEs and Gd were higher than those reported by UCC (Taylor and McLennan, 1985). The average values also were higher than those reported by previous studies in Brazil (Pérez et al., 1997). Average content of Sc and Y in topsoil and subsoil samples were lower than those reported for the WS median and by UCC. Only median Sc values in both soil samples were higher than those reported for the WS median. LREEs account for 93 % of the total REE content determined in topsoil and subsoil, indicating that LREEs are more abundant in soils than heavy rare earth elements (HREEs: Gd to Lu), just as they are in the earth's crust (Laveuf & Cornu, 2009).

Soils that developed from alkaline igneous rocks showed the highest average content of REEs, followed by sedimentary rocks, unconsolidated clay sediments, metamorphic rocks, basic igneous rocks, unconsolidated sand and silt sediments, and acid igneous rocks (Table 3). With the exception of Tb, where the highest values were found in Luvisols (Luvisols), the highest average REE contents were found in the Vertissolos (Vertisols) and Nitossolos (Nitosols) (Table 4) developed from sedimentary and metamorphic rocks, respectively, whereas the lowest REE content were found in Plintossolos (Plinthosols), Planossolos (Planosols) and Espodossolos (Podzols) (Table 4) developed mostly from sandy sediments, metamorphic rocks and acid igneous rocks. These results are in agreement with findings from Earl-Goulet et al., (1997), Pérez et al. (1997) and Hu et al., (2006). In this study, REE abundances for in soil types decreased, generally, in the following order: Vertissolos (Vertisols) > Nitossolos (Nitosols) > Cambissolos (Cambisols) > Latossolos (Ferralsols) > Neossolos (Arenosols and Leptosols) > Luvisolos (Luvisols) > Gleissolos (Gleysols) > Argissolos (Acrisols) > Plintossolos (Plinthosols) > Planossolos (Planosols) > Espodossolos (Podzols).

Table 2. Descriptive statistics parameters for rare earth elements (REEs) content in topsoil, subsoil and

Element (mg kg ⁻¹)	n ^a	Average	Median	Minimum	Maximum	Skewness	SDEV ^b	MAD ^c	% RSD ^d	WS median	UCC average
Sc										7.00	16.00
Topsoil	76	11.578	9.131	0.556	46.622	1.37	9.41	5.87	81.29		
Subsoil	67	12.816	9.974	0.724	53.397	1.61	10.08	5.42	78.69		
Y										40.00	24.00
Topsoil	77	17.834	13.808	0.027	67.786	1.16	13.11	7.28	73.52		
Subsoil	67	18.112	15.746	3.233	44.492	0.55	10.25	8.23	56.62		
La										40.00	30.00
Topsoil	77	38.084	29.998	0.103	197.631	1.93	35.75	18.02	93.87		
Subsoil	67	40.993	33.132	3.479	167.861	1.72	33.55	15.69	81.84		
Ce										50.00	64.00
Topsoil	77	87.129	69.745	0.228	418.759	2.06	80.64	39.01	92.55		
Subsoil	67	99.932	81.610	8.186	541.512	2.65	94.94	37.74	95.00		
Pr										7.00	7.10
Topsoil	77	8.157	6.442	0.022	38.812	1.67	7.27	4.42	89.11		
Subsoil	67	8.581	7.108	0.612	38.353	1.73	6.77	3.74	78.88		
Nd										35.00	26.00
Topsoil	77	27.340	22.999	0.077	114.427	1.52	23.75	13.78	86.88		
Subsoil	67	28.480	24.167	2.091	117.721	1.43	20.97	13.07	73.65		
Sm										4.50	4.50
Topsoil	77	5.225	4.474	0.013	21.601	1.25	4.24	2.65	81.21		
Subsoil	67	5.342	4.657	0.463	22.472	1.49	3.82	2.58	71.49		
Eu										1.00	0.88
Topsoil	77	1.050	0.631	0.002	6.372	2.44	1.21	0.46	114.91		
Subsoil	67	1.038	0.776	0.081	6.800	3.17	1.03	0.43	99.51		

bulk data together with the abundance of REEs in world soil (WS) and Upper Continental Crust (UCC)

Table 2 (Continued).

Element (mg kg ⁻¹)	n ^a	Average	Median	Minimum	Maximum	Skewness	SDEV ^b	MAD ^c	% RSD ^d	WS median	UCC average
Gd										4.00	3.80
Topsoil	77	3.929	3.448	0.008	15.841	1.26	3.08	1.83	78.49		
Subsoil	67	3.971	3.617	0.517	14.643	1.21	2.60	1.71	65.53		
Tb										0.70	0.64
Topsoil	77	0.600	0.515	0.001	2.227	1.11	0.44	0.29	73.25		
Subsoil	67	0.613	0.568	0.113	1.969	0.97	0.37	0.24	60.18		
Dy										5.00	3.50
Topsoil	77	3.337	2.752	0.005	12.010	1.05	2.39	1.56	71.76		
Subsoil	67	3.426	3.055	0.712	9.781	0.77	1.97	1.37	57.54		
Ho										0.60	0.80
Topsoil	77	0.651	0.526	0.001	2.334	1.04	0.47	0.28	71.77		
Subsoil	67	0.670	0.610	0.141	1.650	0.59	0.38	0.25	56.47		
Er										2.00	2.30
Topsoil	77	1.834	1.511	0.002	6.303	0.95	1.29	0.81	70.17		
Subsoil	67	1.902	1.584	0.427	4.201	0.54	1.06	0.81	55.82		
Tm										0.60	0.33
Topsoil	77	0.280	0.224	< 0.001	0.891	0.84	0.19	0.11	68.59		
Subsoil	67	0.293	0.239	0.071	0.665	0.63	0.17	0.12	56.48		
Yb										3.00	2.20
Topsoil	77	1.807	1.462	0.002	5.630	0.86	1.21	0.70	66.75		
Subsoil	67	1.902	1.557	0.507	4.360	0.69	1.05	0.69	55.43		
Lu										0.40	0.32
Topsoil	77	0.274	0.215	< 0.001	0.845	0.88	0.18	0.10	65.61		
Subsoil	67	0.290	0.229	0.082	0.682	0.77	0.16	0.10	55.07		

WS world soil. cited from Bowen (1979); UCC upper continental crust cited from Taylor and McLennan (1985).

^a Number of samples; ^b standard deviation; ^c median of the absolute deviations; ^d relative standard deviation.

Table 3. Average, median and relative standard deviation (RSD) in bulk data (topsoil an subsoil) according to parent material ^a

Element (mg kg ⁻¹)	n ^b	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
AIR	5																
average		8.707	12.752	14.429	35.583	3.252	11.990	2.381	0.441	1.914	0.334	2.119	0.459	1.416	0.235	1.576	0.247
median		8.643	15.464	8.277	37.343	2.025	7.780	1.900	0.260	1.805	0.370	2.512	0.569	1.787	0.308	2.056	0.324
% RSD		79.32	65.62	117.14	87.14	119.89	119.76	107.69	125.95	88.87	73.92	67.73	64.86	62.59	61.19	59.56	59.19
BIR	12																
average		24.010	21.274	28.714	72.475	6.193	20.811	4.656	1.052	3.922	0.668	3.975	0.792	2.283	0.360	2.321	0.350
median		23.765	20.373	22.040	70.085	4.363	13.320	3.454	0.712	3.546	0.653	4.057	0.789	2.284	0.347	2.215	0.335
% RSD		57.71	46.29	62.71	43.71	61.70	64.09	67.25	88.10	63.98	53.90	50.29	49.02	47.73	46.70	45.33	46.06
AR	6																
average		6.280	33.467	138.790	267.921	30.140	95.920	16.842	5.260	11.098	1.505	7.561	1.336	3.339	0.437	2.823	0.404
median		6.611	31.854	120.352	236.472	26.956	99.939	15.911	4.918	11.138	1.504	7.630	1.387	3.441	0.436	2.824	0.388
% RSD		41.76	62.77	25.56	30.18	22.12	21.27	25.98	20.49	34.47	36.36	41.65	49.50	55.80	62.38	58.38	61.88
MR	52																
average		13.987	15.762	44.381	99.998	9.146	29.742	5.651	0.893	4.078	0.596	3.159	0.590	1.623	0.245	1.565	0.237
median		13.971	11.475	41.257	84.316	8.410	26.522	5.539	0.680	3.853	0.533	2.746	0.466	1.236	0.182	1.148	0.174
% RSD		75.69	66.57	64.70	78.62	60.07	58.48	57.42	77.82	58.46	58.70	61.31	64.11	65.05	67.00	65.97	65.63
SR	19																
average		16.321	25.131	47.852	133.087	10.100	34.754	6.411	1.301	4.927	0.782	4.478	0.897	2.568	0.397	2.542	0.383
median		18.352	23.802	38.492	96.174	9.682	30.660	7.400	1.485	4.995	0.751	3.854	0.843	2.636	0.424	2.717	0.416
% RSD		33.38	48.50	69.84	85.33	56.91	55.59	47.96	51.14	47.93	44.62	44.47	45.35	46.01	46.68	45.46	45.66
UCS	14																
average		11.266	21.476	40.931	118.637	8.732	29.461	5.552	1.045	4.169	0.676	3.932	0.797	2.306	0.362	2.321	0.348
median		11.362	21.009	33.540	85.820	7.571	27.832	5.373	1.017	4.046	0.653	3.672	0.749	2.182	0.345	2.217	0.329
% RSD		37.24	36.40	60.80	76.88	49.30	42.65	38.92	45.41	37.03	37.84	37.78	38.73	39.64	41.07	41.57	42.13
USS	36																
average		4.975	13.031	17.764	37.772	3.941	14.132	2.722	0.505	2.260	0.366	2.177	0.452	1.352	0.218	1.438	0.228
median		4.036	9.715	12.544	23.077	2.580	9.078	1.685	0.333	1.420	0.242	1.540	0.333	1.058	0.174	1.188	0.186
% RSD		61.83	75.48	80.88	83.31	85.76	87.44	91.37	92.58	90.00	82.47	77.83	75.00	72.13	70.02	67.77	65.66

^aAIR acid igneous rocks; BIR basic igneous rock ; AR alkaline rocks; MR metamorphic rocks; SR sedimentary rocks. UCS unconsolidated clay sediment; USS unconsolidated sand and silt sediments and ^b number of samples.

Table 4. Average, median and relative standard deviation (RSD) in bulk data (topsoil and subsoil) according to soil order ^a

Element (mg kg ⁻¹)	n ^b	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C	20																
Average		11.674	23.249	53.184	115.189	10.669	35.395	6.670	1.297	5.118	0.793	4.413	0.857	2.372	0.354	2.229	0.330
Median		10.413	23.915	38.091	76.229	7.705	26.500	5.087	0.898	3.863	0.583	3.777	0.834	2.517	0.340	1.958	0.271
% RSD		50.97	60.64	87.34	84.99	78.56	70.66	67.23	98.54	65.28	59.98	57.25	56.48	54.90	54.03	54.92	57.06
E	2																
Average		1.891	5.834	3.968	6.270	0.662	2.222	0.459	0.068	0.503	0.111	0.843	0.202	0.677	0.120	0.840	0.139
Median		1.891	5.834	3.968	6.270	0.662	2.222	0.459	0.068	0.503	0.111	0.843	0.202	0.677	0.120	0.840	0.139
% RSD		42.92	27.29	51.37	43.22	40.75	35.38	31.16	27.12	29.17	29.91	30.93	29.20	26.49	24.91	24.15	23.41
F	9																
Average		6.838	20.993	24.874	53.134	5.765	21.077	4.067	0.775	3.373	0.567	3.492	0.740	2.249	0.368	2.425	0.377
Median		7.737	18.123	25.737	54.932	6.049	20.444	3.439	0.633	2.719	0.475	2.970	0.639	2.013	0.350	2.327	0.361
% RSD		42.25	49.45	62.23	44.23	63.28	64.70	62.88	71.07	60.18	53.37	49.89	47.90	46.37	45.48	45.03	45.26
G	2																
Average		8.958	22.023	16.170	83.115	4.220	16.002	3.272	0.591	3.020	0.555	3.593	0.779	2.324	0.372	2.356	0.358
Median		8.958	22.023	16.170	83.115	4.220	16.002	3.272	0.591	3.020	0.555	3.593	0.779	2.324	0.372	2.356	0.358
RSD		16.03	10.84	11.12	13.74	8.79	9.04	7.78	8.90	10.70	10.55	10.51	11.20	10.82	12.34	11.59	12.65
L	44																
Average		19.318	18.617	42.129	119.580	8.830	28.020	5.522	0.987	4.054	0.633	3.570	0.703	2.024	0.318	2.058	0.311
Median		17.871	16.611	34.102	87.338	7.458	25.098	5.451	0.709	4.065	0.636	3.256	0.625	1.710	0.255	1.652	0.249
% RSD		54.77	57.07	73.98	92.97	63.83	59.47	52.84	73.05	48.78	47.35	50.90	55.08	58.17	61.10	60.80	61.46
N	2																
Average		22.432	44.161	54.912	133.719	12.854	45.093	9.727	1.817	7.913	1.253	7.290	1.480	4.217	0.634	3.907	0.572
Median		22.432	44.161	54.912	133.719	12.854	45.093	9.727	1.817	7.913	1.253	7.290	1.480	4.217	0.634	3.907	0.572
% RSD		6.92	1.06	3.57	1.32	1.56	13.28	0.40	0.40	0.18	0.64	0.80	0.21	0.53	0.63	0.57	1.08

Table 4 (Continued).

Element (mg kg ⁻¹)	n ^b	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P	23																
Average		10.270	14.805	27.072	64.479	6.012	20.838	4.071	0.695	3.133	0.483	2.725	0.536	1.522	0.236	1.522	0.234
Median		9.318	11.586	24.568	67.222	4.716	13.713	2.466	0.363	1.905	0.324	1.996	0.429	1.261	0.203	1.317	0.214
% RSD		94.90	71.81	77.97	66.56	83.18	82.77	85.89	111.30	85.67	79.54	75.31	71.37	65.87	60.66	57.44	54.48
R	24																
Average		5.681	12.721	41.876	80.474	8.927	29.358	5.124	1.333	3.477	0.507	2.670	0.491	1.333	0.198	1.324	0.201
Median		3.695	9.363	15.243	32.791	3.184	11.479	2.206	0.365	1.720	0.286	1.666	0.334	0.980	0.147	1.038	0.163
% RSD		108.44	79.87	115.36	115.38	121.67	120.20	119.40	150.79	112.89	101.53	93.68	86.77	76.35	65.27	61.13	56.66
S	6																
Average		4.853	8.962	33.895	63.348	6.412	21.711	3.386	0.932	2.348	0.321	1.654	0.311	0.846	0.119	0.790	0.126
Median		4.036	10.058	41.026	70.595	6.815	21.874	3.291	0.942	2.442	0.348	1.867	0.344	0.927	0.131	0.864	0.141
% RSD		29.12	59.01	59.11	60.01	59.16	59.25	59.02	70.44	59.59	60.63	60.50	59.21	57.43	56.07	53.11	51.44
T	9																
Average		6.880	17.846	39.211	77.254	8.782	31.545	6.097	1.103	4.695	0.652	3.332	0.611	1.648	0.246	1.590	0.255
Median		6.728	19.458	40.580	81.610	9.232	33.201	6.347	0.869	4.753	0.635	3.532	0.693	1.699	0.222	1.395	0.215
% RSD		63.51	52.80	57.08	55.82	58.40	59.75	57.68	61.70	56.27	53.38	52.79	53.39	53.63	53.87	51.39	49.10
V	3																
Average		16.674	36.499	67.922	141.641	14.571	52.728	9.515	1.864	7.592	1.170	6.528	1.280	3.524	0.521	3.205	0.479
Median		18.352	38.473	81.180	169.468	17.240	62.385	11.184	2.210	8.772	1.313	7.086	1.356	3.637	0.525	3.198	0.479
% RSD		19.90	10.77	35.64	35.64	33.38	33.40	31.32	33.23	28.53	22.04	16.54	12.09	7.34	2.92	0.92	1.05

^a Soil order according to Brazilian system of soil classification (EMBRAPA, 2006) and their equivalence to World Reference Base for Soil Resources (IUSS, 2006) in brackets. C = Cambissolo (Cambisols); E = Espodossolo (Podzols); F = Plintossolo (Plinthosols); G = Gleissolo (Gleysols); L = Latossolo (Ferralsols); N = Nitossolo (Nitolsols); P = Argissolo (Argisols); R = Neossolo (Arenosols and Leptosols); S = Planossolo (Planosols); T = Luvisolo (Luvisols); V = Vertissolo (Vertisols).

^b Number of samples.

The upper continental crust normalized patterns of the topsoil and subsoil samples revealed a different REE pattern of soil to REE contents in the average upper continental crust (Fig. 2). REE normalized patterns varied notably within each geological formation, except for soils derived from alkaline igneous rocks (Fig. 2). In general, REE normalized patterns of the topsoil and subsoil samples developed from these rocks are characterized by enrichment of all REEs (Fig. 2-e and f), especially of LREEs, in addition to a positive Eu-anomaly which is commonly found in syenite (Henderson, 1984). Only one topsoil and subsoil sample showed depletion of Ho, Er, Tm, Yb and Lu.

On the other hand, the REE normalized patterns of topsoil and subsoil samples derived from acid igneous rocks are characterized by a depletion of REEs besides a positive Ce and Sm-anomaly, and negative Eu-anomaly (Fig. 2-a and b). Only one subsoil sample shows enrichment. The most subsoil samples developed from basic igneous rocks show a depletion of all REEs, except Ce (Fig. 2-d). However, the most of topsoil samples show an enrichment of REEs (Fig. 2-c), mainly of some HREEs (Tb to Lu). Positive Ce and Eu-anomalies were found in topsoil and subsoil samples, in addition to a negative Ce-anomaly.

Soil samples developed from metamorphic rocks show REE normalized patterns highly varied (Fig. 2-g and h), mainly for subsoil samples. The most of topsoil and subsoil samples show enrichment of LREEs and Gd relative to HREEs. This trend was also found for soil samples developed from unconsolidated clay sediments (Fig. 2-k and l). For most topsoil and subsoil samples developed from sedimentary rocks there is an enrichment of all REEs (Fig. 2-i and j), while soil samples developed from unconsolidated sand and silt sediments show a depletion (Fig. 2-m and n). REE normalized patterns of some soil samples developed from metamorphic rocks, sedimentary rocks, unconsolidated clay sediments and unconsolidated sand and silt sediments show Ce-anomaly and Eu-anomaly sometimes positive, sometimes negative.

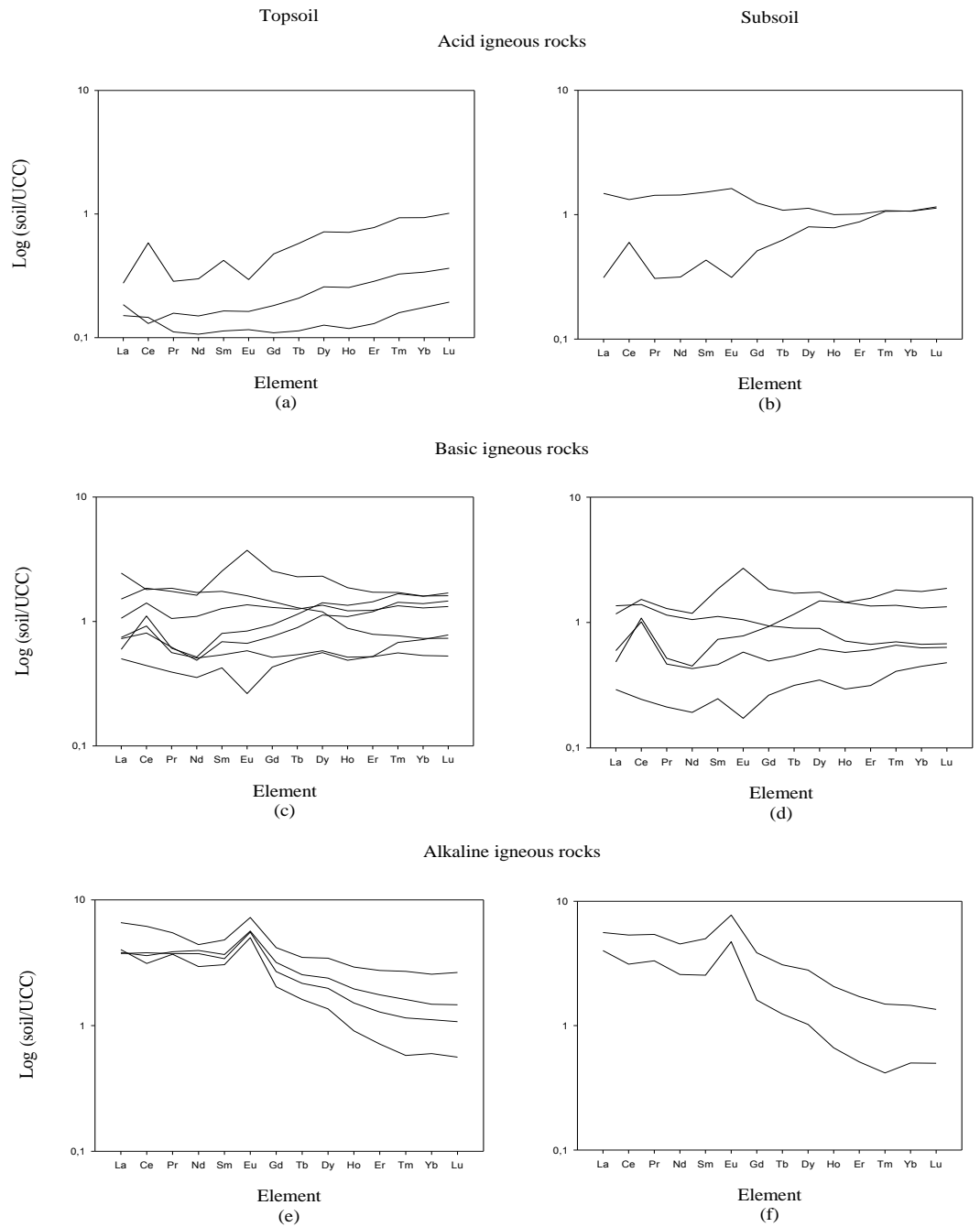


Fig. 2. Distribution patterns of UCC-normalized REE content for topsoil and subsoil samples developed from acid, basic and alkaline igneous rocks, metamorphic and sedimentary rocks, unconsolidated clay sediment and unconsolidated sand and silt sediments.

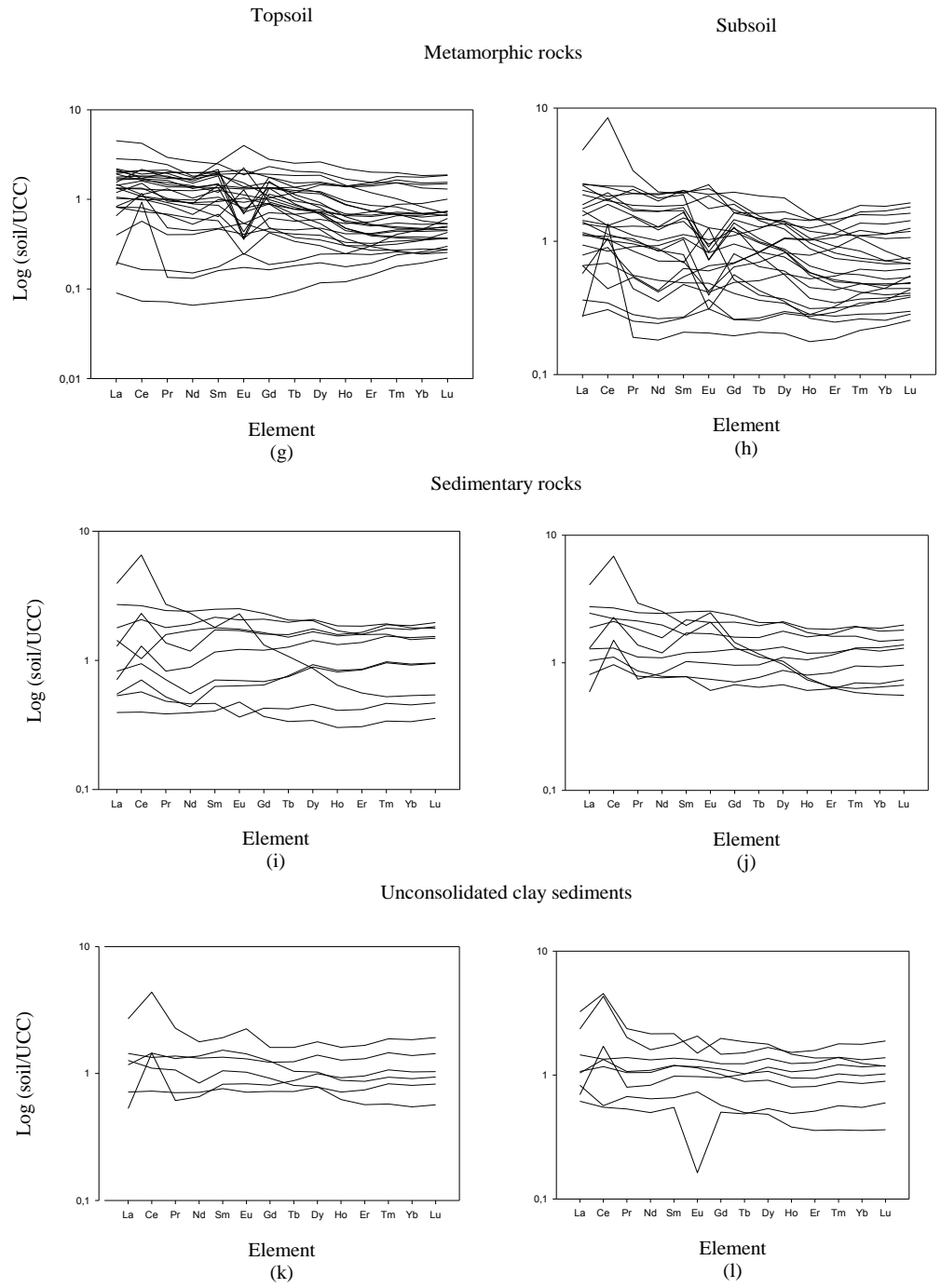


Fig. 2. (Continued).

Table 5. Correlation coefficient (r) between elemental content and soil properties in topsoil samples

TOP	OM	Clay	Fe _{cr}	Fe _{ox}	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ki	pH	CTC _{eff}
Sc	0.60*	0.74*	0.94*	0.74*	0.76*	0.60*	0.80*	-0.09 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.40*
Y	0.38*	0.46*	0.37*	0.49*	0.37*	0.63*	0.42*	0.33*	0.20 ^{NS}	0.38*
La	0.26 ^{NS}	0.20 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.41*	0.21 ^{NS}	0.48*	0.38*	0.27 ^{NS}	0.26 ^{NS}	0.27 ^{NS}
Ce	0.35*	0.28 ^{NS}	0.32*	0.37*	0.31*	0.41*	0.49*	0.06 ^{NS}	0.18 ^{NS}	0.19 ^{NS}
Pr	0.31*	0.24 ^{NS}	0.26 ^{NS}	0.42*	0.24 ^{NS}	0.56*	0.43*	0.31*	0.28*	0.32*
Nd	0.24 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.24 ^{NS}	0.38*	0.19 ^{NS}	0.57*	0.39*	0.37*	0.27 ^{NS}	0.34*
Sm	0.35*	0.31*	0.38*	0.50*	0.29*	0.67*	0.51*	0.33*	0.31*	0.38*
Eu	0.33*	0.23 ^{NS}	0.42*	0.44*	0.20 ^{NS}	0.72*	0.62*	0.36*	0.31*	0.35*
Tb	0.39*	0.42*	0.44*	0.54*	0.35*	0.71*	0.54*	0.34*	0.27 ^{NS}	0.42*
Gd	0.34*	0.34*	0.41*	0.52*	0.29*	0.72*	0.53*	0.36*	0.31*	0.42*
Dy	0.42*	0.47*	0.44*	0.54*	0.40*	0.68*	0.52*	0.31*	0.23 ^{NS}	0.40*
Ho	0.43*	0.49*	0.43*	0.52*	0.42*	0.64*	0.48*	0.29*	0.19 ^{NS}	0.38*
Er	0.43*	0.52*	0.40*	0.50*	0.44*	0.58*	0.44*	0.26 ^{NS}	0.15 ^{NS}	0.34*
Tm	0.44*	0.54*	0.38*	0.46*	0.46*	0.51*	0.39*	0.21 ^{NS}	0.10 ^{NS}	0.30*
Yb	0.44*	0.54*	0.37*	0.44*	0.46*	0.48*	0.38*	0.18 ^{NS}	0.07 ^{NS}	0.27 ^{NS}
Lu	0.43*	0.53*	0.35*	0.41*	0.45*	0.45*	0.36*	0.17 ^{NS}	0.06 ^{NS}	0.26 ^{NS}

*Significantly at level of $\alpha = 0.05$.

^{NS} Not significant.

Table 6. Correlation coefficient (r) between elemental content and soil properties in subsoil samples

SUB	OM	Clay	Fe _{cr}	Fe _{ox}	Al ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Ki	pH	CTC _{eff}
Sc	0.65*	0.61*	0.90*	0.65*	0.56*	0.30*	0.67*	-0.14 ^{NS}	-0.08 ^{NS}	0.08 ^{NS}
Y	0.34*	0.47*	0.32*	0.42*	0.38*	0.21 ^{NS}	0.23 ^{NS}	0.09 ^{NS}	0.22 ^{NS}	0.33*
La	0.36*	0.22 ^{NS}	0.36*	0.37*	0.17 ^{NS}	0.22 ^{NS}	0.43*	0.12 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.26 ^{NS}
Ce	0.48*	0.31*	0.44*	0.41*	0.24 ^{NS}	0.15 ^{NS}	0.50*	-0.04 ^{NS}	0.05 ^{NS}	0.09 ^{NS}
Pr	0.35*	0.23 ^{NS}	0.35*	0.36*	0.19 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.41*	0.12 ^{NS}	0.24 ^{NS}	0.29*
Nd	0.23 ^{NS}	0.18 ^{NS}	0.26 ^{NS}	0.29*	0.15 ^{NS}	0.20 ^{NS}	0.34*	0.20 ^{NS}	0.30*	0.36*
Sm	0.28*	0.26 ^{NS}	0.33*	0.34*	0.23 ^{NS}	0.22 ^{NS}	0.37*	0.15 ^{NS}	0.29*	0.34*
Eu	0.26 ^{NS}	0.26 ^{NS}	0.38*	0.29*	0.20 ^{NS}	0.21 ^{NS}	0.53*	0.18 ^{NS}	0.29*	0.32*
Tb	0.31*	0.40*	0.36*	0.40*	0.34*	0.25 ^{NS}	0.37*	0.14 ^{NS}	0.28*	0.36*
Gd	0.24 ^{NS}	0.29*	0.31*	0.34*	0.25 ^{NS}	0.23 ^{NS}	0.35*	0.19 ^{NS}	0.32*	0.38*
Dy	0.37*	0.47*	0.37*	0.43*	0.40*	0.24 ^{NS}	0.36*	0.09 ^{NS}	0.23 ^{NS}	0.33*
Ho	0.40*	0.50*	0.36*	0.43*	0.43*	0.22 ^{NS}	0.33*	0.05 ^{NS}	0.20 ^{NS}	0.31*
Er	0.42*	0.53*	0.35*	0.43*	0.46*	0.19 ^{NS}	0.30*	0.00 ^{NS}	0.15 ^{NS}	0.26 ^{NS}
Tm	0.45*	0.55*	0.34*	0.43*	0.48*	0.15 ^{NS}	0.27 ^{NS}	-0.05 ^{NS}	0.10 ^{NS}	0.22 ^{NS}
Yb	0.46*	0.54*	0.33*	0.42*	0.48*	0.13 ^{NS}	0.28 ^{NS}	-0.07 ^{NS}	0.08 ^{NS}	0.19 ^{NS}
Lu	0.45*	0.53*	0.30*	0.40*	0.46*	0.10 ^{NS}	0.26 ^{NS}	-0.08 ^{NS}	0.07 ^{NS}	0.18 ^{NS}

*Significantly at level of $\alpha = 0.05$

^{NS} Not significant.

3.4 Data distribution patterns and outlier detection

The average values were higher than the median values, even as SDEV values were higher than the MAD for all REEs, indicating an asymmetric data distribution pattern for both topsoil and subsoil samples (Table 2). Moreover, the high positive skewness values suggest that individual REE datasets were strongly right-skewed and that they did not follow a normal distribution model. According to the Kolmogorov-Smirnov test, none of the original variables showed a normal distribution ($p \leq 0.05$ for all REEs). The relative standard deviation (% RSD) values were high for all REE, particularly for light rare earth elements (LREEs: La to Eu) and Sc (Table 1).

The graphical inspection of original data distribution for all REEs in the Q-Q normal plot shows clear deviations from a normal distribution, with the possibility for at least two populations, together with some obvious data outliers (attached data). Boxplots detected 53 outlier values in the dataset, due to 16 anomalous soil samples (Table 7). Six of these samples derived from different soil orders (Cambissolos and Neossolos), but from the same parent material, namely alkaline rocks that have outlier values for all REEs except Sc (Table 7). Six anomalous samples of Latossolos and Cambissolos, derived from sedimentary rocks and unconsolidated clay sediments, have outlier values for La and Ce. Finally, two anomalous samples of Latossolos, derived from basic igneous rocks, and two samples of Latossolo and Argissolo derived from metamorphic rocks, have outlier values for Sc and Eu, and Sc, La, Ce and Eu, respectively.

3.5 Background determination

After identifying and removing outliers data, a new data subset was prepared for background determination. The use of square root–transformation reduced the deviation between average and median and SDEV and MAD of each uni-element data (Table 8), and had better symmetry compared to the respective raw data (Table 1). In addition, statistical test for normality showed that the square root–transformed uni-element data subsets were normally distributed for all REEs ($p > 20$), except for Yb and Lu which do not strictly follow a normal distribution model. The boxplot of each square root–transformed uni-element data subset did not show any outlier value. Finally, threshold values were determined and the range of background variability for each REE was defined (Table 8).

Table 7. Descriptive statistical parameters of uni-element data outliers according to parent material

Element (mg kg ⁻¹)	Outlier ^a	Average	Median	Minimum	Maximum
Alkaline rocks					
Y	1	67.785	67.785	67.785	67.785
La	4	151.548	144.177	120.210	197.630
Ce	4	283.645	270.986	199.278	393.330
Pr	4	31.731	32.276	23.563	38.811
Nd	6	95.920	99.938	66.993	117.721
Sm	4	17.307	17.661	11.436	22.471
Eu	6	5.260	4.917	4.159	6.800
Gd	2	15.242	15.242	14.642	15.841
Tb	1	2.226	2.226	2.226	2.226
Dy	1	12.010	12.010	12.010	12.010
Ho	1	2.333	2.333	2.333	2.333
Er	1	6.303	6.303	6.303	6.303
Tm	1	0.890	0.890	0.890	0.890
Yb	1	5.630	5.630	5.630	5.630
Lu	1	0.844	0.844	0.844	0.844
Basic igneous rocks					
Sc	1	46.622	46.622	46.622	46.622
Eu	1	3.284	3.284	3.284	3.284
Metamorphic rocks					
Sc	2	47.977	47.977	42.558	53.397
La	2	139.905	139.905	135.130	144.680
Ce	2	405.607	405.607	269.702	541.511
Eu	1	3.512	3.512	3.512	3.512
Sedimentary rocks					
La	1	122.105	122.105	122.105	122.105
Ce	2	428.766	428.766	418.759	438.773
Unconsolidated clay sediment					
Ce	3	282.072	279.483	276.297	290.435

^a Number of outlier values.

Table 8. Descriptive statistical parameters of square root–transformed uni-element data subset

Element (mg kg ⁻¹)	Average \sqrt{x}	Median \sqrt{x}	MAD ^a \sqrt{x}	SDEV ^b \sqrt{x}	Skewness \sqrt{x}	Threshold values \sqrt{x}	Background range $(\sqrt{x})^2$
Sc	3.135	3.065	0.98	1.26	0.12	0.745--6.310	0.555--39.816
Y	3.971	3.880	1.13	1.36	0.03	0.163--6.933	0.027--48.066
La	5.420	5.544	1.49	2.18	0.18	0.321--10.867	0.103--118.092
Ce	8.016	8.340	1.98	3.03	-0.22	0.477--15.588	0.228--175.748
Pr	2.562	2.548	0.77	1.06	0.13	0.149--5.239	0.022--24.030
Nd	4.639	4.696	1.37	1.85	-0.08	0.278--8.308	0.077--69.023
Sm	2.065	2.113	0.66	0.82	-0.06	0.112--4.064	0.013--11.601
Eu	0.838	0.805	0.27	0.35	0.12	0.040--1.544	0.002--2.384
Gd	1.822	1.873	0.50	0.69	-0.06	0.091--3.475	0.008--10.602
Tb	0.726	0.730	0.17	0.26	-0.03	0.033--1.403	0.001--1.621
Dy	1.722	1.723	0.46	0.60	-0.03	0.071--3.127	0.005--9.145
Ho	0.762	0.750	0.20	0.26	0.01	0.030--1.327	0.001--1.761
Er	1.285	1.238	0.35	0.43	0.03	0.049--2.154	0.002--4.640
Tm	0.505	0.479	0.12	0.17	0.08	0.018--0.816	< 0.001--0.666
Yb	1.296	1.230	0.30	0.40	0.26	0.432--2.088	0.187--4.360
Lu	0.506	0.469	0.11	0.15	0.31	0.174--0.826	0.030--0.682

^a Median of the absolute deviations and ^b standard deviation.

4.0 DISCUSSION

4.1 Soil properties

Brazil is characterized by a large diversity of soil types, resulting from the interaction of the different reliefs, climates, parent material, vegetation and associated organisms. The acidic character for most of the soil samples with relative enrichment in Fe, Mn, Al and Ti oxides and generally high weathering degree (ki values < 2.2) reflect conditions typical of tropical soils. Effective cation exchange capacities are mostly low, and are related to depletion of major cations, mainly alkaline and alkaline earth elements. Soil texture is dominated by clay (with predominance of kaolinite and iron oxides) and quartz-sand, with only minor amounts of silt. Characteristics similar were observed in previous studies in Brazilian soils (Paye et al., 2010; MINEROPAR, 2005; Matschullat et al., 2012). According to Tyler (2004) these soil properties are important factors influencing adsorption, solubility, vertical transport and amount of the REEs in soils.

4.2 Content and distribution of REE in soils

In our study, REE content varied notably within and among each geological formation due to soil formation factors. How a soil develops at a specific site depends on the relative importance of various soil-forming factors (i.e. climate, parent material, vegetation and fauna including man, topography, time) Sc, Y and REE content may differ considerably between soil samples. Furthermore, pedogenic processes may have fractionated and redistributed these elements through the weathering profile according to physical-chemical and biological processes resulting in depletion in some parts of the soil profile and enrichment in others (Laveuf & Cornu, 2009). However, the differences between average values for the topsoil and subsoil samples (topsoil/subsoil ratio) were relatively small. The high weathering stage of most of the samples (ki values < 2.2), similar clay and oxide contents (mainly Mn), and little differences in the physical-chemical characteristics (low pH and CEC) between topsoil and subsoil samples were likely the main factors that influenced these results (Middelbur et al., 1998; Minarik et al., 1998 and Laveuf & Cornu, 2009).

Parent material showed be a determinant factor for the REE contents, principally, for soils derived from alkaline rocks. This is because, topsoil and subsoil samples derived from alkaline igneous rock (all samples coming from nepheline-

syenite) showed highest REE contents and a enrichment of most of these elements relative to UCC, independent on the type of soil, weathering degree and soil physical-chemical characteristics (Fig. 2-e and f). These results may be explained by mineralogical composition of parent material, principally by accessory minerals rich in REEs and resistant to weathering (Clark, 1984). In these case, REE contents in soil are substantially influenced by solubility of mineral suites and the REE patterns inherited from the rock (Compton et al., 2003).

On the other hand, basic igneous rocks are, generally, poorest in REEs (Kabata-Pendias, 2001). Thus, it was expected that all soil samples normalized by crustal levels showed depletion in REEs. However, some soil samples derived these rocks showed lightly enriched (Fig. 2-c and d). This enrichment may be explained by mineralogical composition of the rocks (composed of basalts rich in mafic minerals) and characteristics of soils (clayey and rich principally in Fe and Mn oxides). Thus, weathering of primary minerals in basalts releases REEs as well as Mn^{2+} and Fe^{2+} into the soil solution. They may be lost from the weathering profile via the soil solution or incorporate, partially or totally, into secondary minerals or also precipitate as oxides. REEs can accumulate through one or a combination of the following mechanisms: coprecipitation, adsorption, surface complex formation, ion exchange, and penetration of the lattice (Laveuf & Cornu, 2009). Therefore, REEs associations with Mn and Fe oxides and others clay minerals protect them against leaching, while silica and bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Na^+) are easily lost by leaching, producing a relative concentration of REEs in soils derived from these rocks.

Acid igneous rocks usually include higher amounts of REEs compared with basic igneous rocks (Hu et al., 2006). Therefore, we expected that soils derived from these rocks showed higher contents of REEs. However, the most soil samples derived from acid rocks showed depletion in REEs (Fig. 2-a and b). This occurs once the REE distribution during pedogenesis is governed by both the weathering order and the relative concentrations of REEs in different silicates (Laveuf & Cornu, 2009). As a consequence quartz, which is REE poor, abundant in these rocks and relatively resistant to weathering, will act as a diluent in soils, as already observed for trace elements (Hardy & Cornu, 2006). Moreover, if quartz remains in the soil, REEs may be easily removed from the superficial erosion and percolating soil water in deeper. In this case, the process of leaching and erosion predominates over the relative enrichment performed by weathering. Possibly, this may have contributed greatly to most of topsoil

and subsoil samples depletion, especially in LREEs that are more mobilized than the HREEs during pedogenesis (Tyler, 2004).

UCC-normalized patterns of topsoil and subsoil samples developed from unconsolidated sand and silt sediments also suggest that the process of leaching and erosion predominates over the relative enrichment (Fig. 2-m and n) by weathering of primary and secondary minerals. In this case, the most of these soil samples shows greater amounts of quartz-sand and low content of organic material, Mn and Fe oxides, in addition to a high weathering degree (k_i values < 2.2 for all samples). In such conditions, REEs released during weathering of minerals are not protected from leaching and preserved in the soil through association with clay minerals and oxides. On the other hand, the patterns of topsoil and subsoil samples derived from sedimentary rocks (Fig. 2-i and j) and clay sediments (Fig. 2-k and l) suggest a relative enrichment of REEs. Overall, these soil samples show high contents of clay, Fe and Mn oxides, as well as high values of pH and CEC. Tyler (2004) and Laveuf & Cornu (2009) claims that these conditions influence retention of a individual REE or group of REEs in soils.

In general, the results obtained here show that the total content of REE in topsoil and subsoil samples basically depend on the mineralogy of the parent material, while that the immobilization and fractionation of individual REE depend on the soil characteristics (mainly texture, clay composition and physical-chemical characteristics of soils) that are influenced by pedogenic processes. This explains the different REE pattern of soils within each geological formation and the apparent contradictory REE-patterns described in the literature for geological samples derived of different kinds of igneous and metamorphic rocks. On the other hand, the most striking feature of the behavior of REE in samples derived from sedimentary materials, principally coarse texture materials, is the uniformity of the patterns of abundance. This indicates that predominate homogenization processes of the patterns rocks submitted to weathering and erosion of the various geological types (Figueiredo, 1985).

The LREEs and HREEs anomalies in soils has been attributed to mineralogical composition and relative mineral stability in geogenic materials, as well as the properties of the different REEs in solution and association with secondary minerals (Xing & Dudas, 1993 and Laveuf & Cornu, 2009). Therefore, it is probably the composition in primary minerals and the interaction between REEs and secondary minerals that accounts for differential mobilization of REE or group of REEs in soils. Soils derived from rocks rich in feldspars and plagioclases display a positive Eu-

anomaly, as well as micaceous soils can display either a positive or a negative Eu-anomaly (Laveuf and Cornu, 2009). The same comportment can happen for oxidic soils depending on soil pH (Cao, et al., 2001). According to Ma et al. (2002) amorphous or crystalline Fe and Mn oxides tends to retain until 70 % of total Ce in soils and may display a positive Ce-anomaly in soils rich in these oxides (Xing & Dudas, 1993 and Leybourne & Johannesson , 2008).

4.3 Correlation study

Clay and organic matter content, Fe and Mn oxide content, pH and CEC are among the main soil properties influencing the content of REEs (Hu et al., 2006). However, the influence of soil properties over the distribution of REEs may be different depending on the soil type, clay minerals, chemical element and pedogenetic processes (Tyler, 2004). According to Peng & Wang (1995) is common that these factors are partly associated with physical and chemical differences among soil horizons, and may reflect variations in geochemical behavior and distribution of REEs.

In the current investigation, contents of the Fe, Mn and Ti oxides, as well as organic matter were the main variables significantly correlated with the contents of REEs in topsoil (Table 5). This same trends was observed to subsoil samples, excepted to Mn content (Table 6). This suggest that Mn oxides has little influence in amounts of REEs at depth and, therefore, others clay minerals appears to be more associated with the amounts of REEs in this horizon. This result corroborates some studies on the affinity of REEs to oxides (Palumbo et al., 2005) where it was reported that Fe, Al and Mn (hydr) oxides can co-precipitate, adsorb and incorporate various REEs in their structure, in amounts varying with type (Wang et al., 2001), depth (Yan et al., 1999) and soil pH (Hu et al., 2006), and sometimes without correlation with Fe and Mn contents (Yan et al., 1999). Organic matter also has a high capacity to retain REEs, because it complex, adsorb or chelate positively charged REEs, in amounts varying with the type, composition and content of OM, the soil pH and redox conditions (Pourret et al., 2007). The adsorption of REEs increases with increasing soil pH and CEC values because the surface of soil particles charged with OH^- increases as the soil pH increases, thus increasing CEC values. In addition, CEC is mainly affected by the content and composition of clay, organic matter, and weathering intensity of soils. Although the weathering index (ki values) di not show significant correlation coefficients with most REEs in topsoil samples, the REE-pattern distributions (Fig. 2) already indicated that

process mobilization/immobilization of individual REE contents in this horizon are more affected by weathering intensity and leaching. Similar results were found by Minarik et al. (1998) and Middelburg et al. (1998) when they studied the REE distribution during process of soil development.

4.4 Outlier detection and background determination

According to Reimann et al. (2005) outlier values must be removed, especially if they can be grouped in a separate population, because they result in changes on estimates of the descriptive statistics and potentially affect the asymmetry of the empirical distribution of the elemental dataset. Therefore, the threshold values and the background range were defined separately for these values (Table 8). The concept of transforming data in order to reduce asymmetry of an empirical density distribution has been widely suggested in geochemical data analysis (Campbell, 1982 and Sinclair, 1983). Log-transformation of data is the most common numerical transformation used for geochemical or environmental dataset (Reimann and Filzmoser, 2000). However, in this study, the square root-transformed uni-elemental data subset better adjusted to the normal distribution compared to the log-transformation (data not shown). The REEs data obtained in this study for topsoil and subsoil is the first set of reference data for REEs distribution in Brazilian soils. The data did not show evidence of anthropogenic influence at any of the selected sites, demonstrating that the site selection was suitable to the establishment of reliable natural background data at non-contaminated sites. It is therefore recommended that threshold values and the range of the background variability determined in this work be adopted as a preliminary regulatory reference for REEs in Brazilian soils.

5. CONCLUSIONS

The average and median values for REEs were lower than the world median and higher than the average values reported by previous studies in Brazil. Nevertheless, the relative abundance of REE was consistent with REEs in the Upper Continental Crust.

Total content of REE in topsoil and subsoil samples basically depend on the parent material, while that the immobilization and fractionation of the individual REEs depend on the soil characteristics that are partly influenced by pedogenic process.

LREEs are more abundant than HREEs both in topsoil and subsoil samples and the distribution patterns of UCC-normalized REE content shows, in general, major depletion of LREEs than HREEs in soils.

Iron, Mn and Ti oxides, as well as organic matter were the main variables significantly correlated with REE contents in soils.

Cumulative probability normal (Q-Q Normal) plot and boxplots showed to be a powerful tool to discriminate different populations of samples, outlier detection, and determine REEs threshold values and thus define their range of background variability.

6. REFERENCES

ANDERSEN, M.K., RAULUND RASMUSSEN, K., HANSEN, H. C. B. & STROBEL, B. W. 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science*, 53, 491-502.

AUBERT, D., PROBST, A. & STILLE, P. 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, 19, 899-916.

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

BOWEN H.J.M. 1979. *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 333p.

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

CAMPELL, N.A., 1982. Statistical treatment of geochemical data. In: R.E. Smith (Editor), *Geochemical Exploration in Deeply Weathered Terrain*. CSIRO Institute of Energy and Earth Resources, Floreat Park, W.A., pp. 141-144.

CAO, X., CHEN, Y., WANG, X., DENG, X., 2001. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere*, 44, 655-661.

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

- CLARK A. M. Mineralogy of the rare earth elements. In: Rare Earth Element Geochemistry, P. Henderson, Ed. New York, Elsevier Science, 1984. p.33–54.
- COMPTON, J. S., WHITE, R. A. & SMITH, M. 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, 201, 239-255.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2003. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo : CETESB, 2001. 247p. (in Portuguese)
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. 2010. Terras raras. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2004/TERRAS%20RARAS%202004.pdf> (last search 03.05.2013).
- DOELSCH, E., VAN DE KERCHOVE, V. & SAINT MACARY, H. 2006. Heavy metal content in soils of Réunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134, 119-134.
- EARL-GOULET, J. R., MAHANEY, W. C., HANCOCK, R. G. V. & MILNER, M. W. 1997. Geochemistry of Spodosols formed in holocene till, Norra Storfjället Massif, northern Sweden. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 219, 7-17.
- EGGINS, S. M., WOODHEAD, J. D., KINSLEY, L. P. J., MORTIMER, G. E., SYLVESTER, P., MCCULLOCH, M. T., HERGT, J. M. & HANDLER, M. R. 1997. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. 1997. Manual de métodos de análises de solos, 2nd ed. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro, 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. 2006. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 2nd ed. Brasília; Embrapa Informação Tecnológica, 306p.
- FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. 2002. Concentrações naturais de elementos traço em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61,151-159. (in Portuguese with English abstract)
- FAN, G., YUAN, Z., ZHENG, H. & LIU, Z. 2004. Study on the effects of exposure to rare earth elements and health-responses in children aged 7-10 years. *Wei Sheng Yan Jiu*, 33, 23-28.
- FIGUEIREDO, M. C. H. 1985. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. *Boletim IG-USP*. 16, 15-31.

- GALUSZKA, A. & MIGASZEWSKI, Z. 2011. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, 42, 7-17.
- GASPARON, M. 1998. Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. *Environmental Geology*, 36, 207-214.
- HARDY, M. & CORNU, S. 2006. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. *Geoderma*, 133, 295-308.
- HE, X., ZHANG, Z., ZHANG, H., ZHAO, Y. & CHAI, Z. 2008. Neurotoxicological Evaluation of Long-Term Lanthanum Chloride Exposure in Rats. *Toxicological Sciences*, 103, 354-361.
- HENDERSON, P. Rare earth element geochemistry. 1984. *Developments in Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, 2th ed. 510p.
- HU, Z., HANEKLAUS, S., SPAROVEK, G. & SCHNUG, E. 2006. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37, 1381-1420.
- IUSS. 2006. World reference base for soil resources. Rome, FAO, 145p. (World Soil Resources Reports, 103)
- KABATA-PENDIAS, A. Trace Elements in Soils and Plants. New York, CRC Press, 3rd ed., 2001. 331p.
- LAVEUF, C. & CORNU, S. 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154, 1-12.
- LEYBOURNE, M. I. & JOHANNESSON, K. H. 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe-Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE + Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 5962-5983.
- LI, C., KANG, S., WANG, X., AJMONE-MARSAN, F. & ZHANG, Q. 2008. Heavy metals and rare earth elements (REEs) in soil from the Nam Co Basin, Tibetan Plateau. *Environmental Geology*, 53, 1433-1440.
- MA, Y.-J., HUO, R. -K, LIU, C.-Q. 2002. Speciation and fractionation of rare earth elements in a lateritic profile from southern China: identification of the carriers of Ce anomalies. *Proceedings of the Goldschmidt Conference*, Davos, Switzerland.
- MARTIN, C. W. 1997. Heavy metal concentrations in floodplain surface soils, Lahn River, Germany. *Environmental Geology*, 30, 119-125.
- MATSCHULLAT, J., HÖFLE, S., DA SILVA, J., MELLO, J., MELO, G., PLEBOW, A. & REIMANN, C. 2012. A soil geochemical background for northeastern Brazil. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 12, 197-209.

- MIDDELBURG, J. J., VAN DER WEIJDEN, C. H. & WOITTEZ, J. R. W. 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, 68, 253-273.
- MILLER, J. & MILLER, J. 1993. *Statistics for analytical chemistry*, 3rd ed. London: Ellis-Horwood, 233p.
- MINAŘÍK, L., ŽIGOVÁ, A., BENDL, J., SKŘIVAN, P. & ŠT'ASTNÝ, M. 1998. The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. *Science of The Total Environment*, 215, 101-111.
- MINEROPAR. 2005. *Minerais do Paraná S. A. Geoquímica de solo - Horizonte B*. In: Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná, v.2, Mineropar, Curitiba; 407p. (in Portuguese)
- NELSON, D.W. and L.E. SOMMERS. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2*, 2nd ed., A.L. Page et al., Ed. Agronomy. 9:961-1010. Am. Soc. of Agron., Inc. Madison, WI.
- PALUMBO, B., BELLANCA, A., NERI, R. & ROE, M. J. 2001. Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chemical Geology*, 173, 257-269.
- PANSU, M. & GAUTHEYROU, J. 2006. *Mineralogical Separation by Selective Dissolution*. Handbook of Soil Analysis. Springer Berlin Heidelberg.
- PAYE, H. D. S., MELLO, J. W. V. D., ABRAHÃO, W. A. P., FERNANDES FILHO, E. I., DIAS, L. C. P., CASTRO, M. L. O., MELO, S. B. D. & FRANÇA, M. M. 2010. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 2041-2051.
- PENG, A., & WANG, Z. J. 1995. Recent research progress on environmental chemistry of rare earth elements. *Advances in Environmental Science*, 3, 22–32.
- PÉREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. C.; MENEGUELLI, N. A.; MOREIRA, J. C; VAITSMAN, D. S. 1997. *Geoquímica de alguns solos brasileiros*. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, 4,1-14.
- POURRET, O., DAVRANCHE, M., GRUAU, G. & DIA, A. 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*, 243, 128-141.
- REIMANN, C. & FILZMOSER, P. 2000. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*, 39, 1001-1014.
- REIMANN, C., FILZMOSER, P. & GARRETT, R. G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of The Total Environment*, 346, 1-16.

- RUIZ, H. A. 2005. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (Silte + Argila). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29, 297-300.
- SABBIONI, E., PIETRA, R., GAGLIONE, P., VOCATURO, G., COLOMBO, F., ZANONI, M. & RODI, F. 1982. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis A case report as investigated by neutron activation analysis. *Science of The Total Environment*, 26, 19-32.
- SINCLAIR, A.J., 1983. Univariate analysis. In: R.J. Howarth (Editor), *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting. Handbook of Exploration Geochemistry*, Vol. 2. Elsevier, Amsterdam, pp. 59-81.
- STEINNES, E., NJÅSTAD, O. 1995. Enrichment of metals in the organic surface layer of natural soil: Identification of contributions from different sources. *Analyst* 120, 1479 - 1483.
- TAYLOR, S.R., MCLENNAN, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33, 611–627.
- TYLER, G. 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267, 191-206.
- WANG, Q., HUANG, B., GUAN, Z., YANG, L. & LI, B. 2001. Speciation of rare earth elements in soil by sequential extraction then HPLC coupled with visible and ICP-MS detection. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370, 1041-1047.
- XING, B. & DUDAS, M. J. 1993. Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P.R. China. *Geoderma*, 58, 181-199.
- YAN, X.-P., KERRICH, R. & HENDRY, M. J. 1999. Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada: implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology*, 158, 53-79.
- ZHANG, H., FENG, J., ZHU, W., LIU, C., XU, S., SHAO, P., WU, D., YANG, W. & GU, J. 2000. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings. *Biological Trace Element Research*, 73, 1-17.
- ZHANG, S. & SHAN, X.-Q. 2001. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environmental Pollution*, 112, 395-405.
- ZHU, W., XU, S., SHAO, P., ZHANG, H., WU, D., YANG, W., FENG, J. & FENG, L. 2005. Investigation on liver function among population in high background of rare earth area in South China. *Biological Trace Element Research*, 104, 1-7.
- ZHU, Y. G. & SHAW, G. 2000. Soil contamination with radionuclides and potential remediation. *Chemosphere*, 41, 121-128.

CAPÍTULO 2

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS PARA EXTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLO: PSEUDOTOTAL VS TOTAL

RESUMO

A escolha de um método de extração de elementos traço (ET) em solos é uma etapa crítica na avaliação da contaminação e poluição de uma área. Dois métodos de extração comumente utilizados em estudos ambientais, EPA 3050B (extração pseudototal) e $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ em chapa aquecedora (extração total) foram comparados. Para tanto, foi utilizado um material de referência certificado (MRC) e 30 amostras de solos coletadas em várias regiões do Brasil. Dez elementos traço (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn) foram analisados utilizando espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). A precisão e a exatidão dos métodos foram analisadas, respectivamente, pelo coeficiente de variação (CV %) e pela percentagem de recuperação dos elementos (% R). Os teores extraídos foram comparados pelo teste-t ($p < 0,05$) e os métodos por meio da análise de regressão linear para cada elemento. Os dois métodos apresentaram alta precisão para todos os elementos ($\text{CV} < 4\%$), sendo a precisão média (0,58 %) do método de extração total superior para os 10 elementos. Quanto à exatidão, altas % R (91 – 103 %) para todos os elementos traço, exceto Sb (83 %) e Mo (47 %), foram obtidos para o MRC pelo método de extração total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$). Entretanto, as % R para os mesmos elementos, pelo o método EPA 3050B, foram baixas (4 – 79 %). Em média, os teores extraídos pelo método de extração total foram significativamente superior ($p < 0,05$) aos extraídos pelo método pseudototal para as 30 amostras de solo. A análise de regressão linear confirmou que os métodos diferiram estatisticamente, confirmando que o método 3050B é diferente do método $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ em chapa aquecedora, muito embora, sejam altamente correlacionados para todos os elementos, exceto para Ba. Os valores de referência de qualidade (VRQs) obtidos pelo método de extração total foram superiores aos obtidos pelo método pseudototal, além de apresentar um maior número de VRQs para ET superiores aos valores de prevenção (VP) estabelecidos pela resolução CONAMA 420/2009.

Palavras chave: Metais pesados, padrões de qualidade, solos tropicais

ABSTRACT

The choice of an extraction method for trace elements in soil is a critical step in environmental studies. Two commonly used extraction methods in environmental studies, EPA 3050B (pseudo-total extraction) and hotplate HNO₃+HF (total extraction), were compared for digestion of one standard reference material-SRM and 30 Brazilian soil samples. Ten trace elements (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) were analyzed using an inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Precision and accuracy of methods were analyzed by coefficient of variation and by elemental recovery (% R), respectively. The extracted contents were analyzed by t test ($p < 0,05$) and the methods were compared through regression analysis for each element. Precise analysis was achieved for all elements for both methods in SRM (coefficient of variation < 4 %), with the total digestion method having better precision (0.58 %) averaged over all elements. Regarding to accuracy, high recoveries (91 – 103 %) for all trace elements, except Sb (83 %) and Mo (47 %), were obtained by hotplate HNO₃+HF method in the MRC. However, elemental recoveries for EPA 3050B method, generally, were low (4 – 79 %). Significant differences were observed between content of all elements extracted for hotplate HNO₃ + HF method and EPA 3050B in soil samples. The hotplate HNO₃ + HF method was capable to extract the largest amounts of trace elements. The methods differed statistically ($p < 0.05$) by the use of linear regression, although they are correlated for all elements, except Ba. Quality reference values (QRV) established from hotplate HNO₃ + HF dataset were above of the obtained by EPA 3050B for all TE. In addition, several quality reference values (QRV) showed themselves above the prevention values established by Brazilian environmental legislation.

Keywords: heavy metals, quality standart, tropical soils

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental, realizaram-se alguns levantamentos dos teores naturais de elementos traço (ET) em solos, com vistas a estabelecer valores de referência de qualidade (VRQs) para algumas regiões (CETESB, 2001; Fadigas et al., 2002; Campos et al., 2003; MINEROPAR, 2005; Caires, 2009; Paye et al., 2010; Biondi et al., 2010 e Santos, 2011). Todavia, o sucesso desse tipo de estudo depende, em parte, de métodos analíticos adequados para determinar o potencial de contaminação de ET em solos sob as mais variadas condições ambientais (Dirk et al., 1998).

Métodos analíticos que fazem uso de extratores químicos e de técnicas de digestão total e parcial de amostras têm sido os mais empregados para a determinação de valores orientadores para elementos traço em solos. Nos Estados Unidos são utilizados os métodos EPA 3050B, 3051 e 3051A para determinar ET em solos e em lodos de esgoto com a finalidade de definir concentrações de background (background concentration) e estabelecer padrões de qualidade do solo (soil quality standard) para esses elementos (Chen & Ma, 1998). A União Européia, por sua vez, regulamentou o procedimento de extração em água-régia (ISO/DIS 12914), como sendo o método padrão para avaliação da qualidade ambiental dos solos. Recentemente o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução 420/2009 (CONAMA, 2013), estabeleceu os métodos EPA 3050 e EPA 3051 ou suas atualizações (EPA 3050B e 3051A), como padrão para avaliação de áreas contaminadas e estabelecimento de VRQs para solos brasileiros. Segundo Dirk et al. (1998), Chen & Ma (2001) os leach methods (EPA 3050, 3050B, 3051, 3051A e água régia) refletem com maior aproximação a biodisponibilidade de elementos traço em solos. Por isso, a obtenção dos teores pseudo-totais tem sido preferida, ao invés do total, visando à avaliação da qualidade dos solos e o gerenciamento de áreas contaminadas. Entretanto, esses métodos são mais suscetíveis às variações do sistema analítico (natureza da amostra, solução extratora, técnica de digestão, tempo, temperatura e pressão de digestão da amostra, relação solo: solução etc.) quando comparados aos métodos de digestão total das amostras que envolvem adição de ácido fluorídrico (HF) para extração dos elementos (Chen & Ma, 2001 e Krug, 2008).

A diversidade de métodos e procedimentos analíticos utilizados para determinação de elementos traço e estabelecimento de VRQs pode levar a interpretações inadequadas, principalmente pensando numa base de dados em nível nacional. Até o momento,

poucos estudos procuraram verificar a suscetibilidade dos métodos de extração pseudototal às variações do sistema analítico e as implicações do uso de dados obtidos de métodos de extração total para determinação de VRQs para elementos traço nos solos brasileiros. Neste contexto, se faz necessário conhecer a eficiência analítica desses métodos e entender suas limitações, tendo em vista o estabelecimento de padrões de qualidade ambiental para elementos traço em solos. O objetivo desse trabalho foi comparar dois métodos de extração, o método EPA 3050B (extração pseudototal) e o $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ em chapa quente (extração total) para a determinação de 10 elementos traço em um material de referência certificado e em 30 amostras de solo coletadas em várias regiões do Brasil. Os resultados desse trabalho poderão elucidar algumas dúvidas quanto ao uso de teores totais ou pseudototais de ET para o estabelecimento de VRQs para solos do Brasil.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Seleção e preparo das amostras

Foram selecionadas 30 amostras de solos coletadas dos horizontes A ou B, em perfis de 10 classes de solos e provenientes de vários materiais de origem (Tabela 1). Depois de coletadas as amostras foram secas ao ar, destorroadas, homogeneizadas e passadas em peneira de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). A partir da TFSA foi retirada uma sub-amostra de aproximadamente 5 g de cada amostra, moída em gral de ágata e passada em peneira de 0,125 mm de malha. Essas amostras foram secas em estufa a 70 °C, por 24 horas e, em seguida, armazenadas em um dessecador. Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). As amostras foram coletadas em várias regiões do país, em locais distantes de centros urbanos e indústrias e apresentavam mínima ação antrópica.

2.2 Caracterização química e física

As análises de caracterização física e química realizada em todas as amostras coletadas foram: textura e pH em H_2O (EMBRAPA, 1997), capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_{ef}) (EMBRAPA, 1999) e matéria orgânica (LOI) de acordo com Nelson & Sommers, (1996). Essas análises foram feitas no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal de Viçosa (Brasil), exceto a de matéria orgânica, realizada no Geochemistry Laboratory da The University of Queensland - UQ (Austrália). Todos os atributos químicos e físicos foram analisados na TFSA (Tabela 1.)

Tabela 1. Classe de solo, material de origem e alguns atributos químicos e físicos das amostras selecionadas

ID	Solo ¹	Hz	Material de origem	Areia	Silte	Argila	MO	pH _{H₂O}	CTC _{ef} ²	ki
1	Latossolo Vermelho	B	Calcário	11	22	67	5.82	5.3	3.83	1.52
2	Neossolo Regolítico	A	Granitos e Gnaise	90	6	4	1.18	6.9	3.37	1.51
3	Nitossolo Vermelho	A	Calcário	20	28	52	5.89	5.9	7.57	1.67
4	Espodossolo Ferrocárbico	A	NI ³	98	0	2	1.87	5	2.17	1.42
5	Latossolo Vermelho	A	Gnaise	32	29	39	20.26	5.6	4.60	0.43
6	Argissolo Vermelho Amarelo	B	Sedimentos aluviões	62	23	15	1.11	5	1.82	0.81
7	Latossolo Vermelho	A	Basalto	34	11	55	4.79	4.9	3.51	0.58
8	Latossolo Vermelho	A	Basalto	8	26	66	5.73	5.1	9.10	1.51
9	Neossolo Quartzarênico	B	Sed. argilosos, arenosos e cascalhos	80	7	13	2.37	5.1	0.97	0.83
10	Latossolo Vermelho	B	Basalto	12	33	55	6.58	4.9	9.96	1.76
11	Cambissolo Háplico	B	Sed. argilosos, arenosos e cascalhos	60	3	37	1.58	6.4	5.18	1.84
12	Latossolo Vermelho	B	Gnaise	26	5	69	4.93	4.7	0.86	1.37
13	Argissolo Vermelho Amarelo	B	Ortognaise	43	12	45	5.12	4.6	0.97	1.08
14	Cambissolo Háplico	A	Ortognaise	66	8	26	12.63	4.3	1.73	1.44
15	Argissolo Vermelho Amarelo	A	Gnaise	13	45	42	12.82	7.2	25.31	1.75
16	Argissolo Amarelo	A	Terraços Halocênicos	74	5	21	4.59	6.5	0.96	0.96
17	Latossolo Vermelho	B	Basalto	31	18	51	6.55	5.1	0.79	1.06
18	Latossolo Vermelho	B	Xisto	2	38	60	4.13	4.9	3.99	1.31
19	Luvissolo Crômico	B	NI	62	20	18	1.75	7.5	10.85	1.86
20	Vertissolo	A	Sienito	2	50	48	5.58	5.9	23.12	2.71
21	Cambissolo Háplico	A	Rochas pelíticas	10	51	39	3.84	5.1	3.08	1.73
22	Plintossolo Pétrico	B	Granitos e sequências de Rochas Verdes	36	14	50	5.35	5	0.25	1.06
23	Latossolo Vermelho	A	Basalto	20	17	63	12.34	5.8	6.84	0.82
24	Vertissolo Cromado	A	Sed. Argilocarbonáticos	9	33	58	3.87	8.3	56.05	3.04
25	Planossolo	A	Granito e Gnaise	72	15	13	3.02	5.9	6.38	2.42
26	Cambissolo Háplico	B	Ortognaise	66	8	26	10.67	4.7	0.90	0.47
27	Latossolo Vermelho	B	Itabirito	18	19	63	17.96	5.3	2.28	1.47
28	Luvissolo Crômico	A	Sed. arenosos e argilocarbonáticos	77	14	9	1.45	5.5	1.76	2.02
29	Latossolo Vermelho	B	Itabirito	18	21	61	14.40	5	1.42	0.51
30	Plintossolo Pétrico	A	Sed. argilosos arenosos e cascalhos	72	4	24	3.68	5.2	0.93	1.21

¹Classificação do 1º e 2º nível categórico (Embrapa, 2006); ²capacidade de troca de cátions efetiva (Embrapa, 1997) e ³não identificado.

2.3 Métodos de extração

Os elementos traço (ET) determinados nesse estudo foram selecionados com base na resolução nº 420/2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente que trata dos “critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas” (CONAMA, 2013).

As amostras finamente moídas ($\varnothing \leq 0,125$ mm) foram submetidas a um método de abertura total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$ concentrados) e um semi-total (EPA 3050B) para a extração dos ET. A decomposição completa das amostras (abertura total) foi obtida por ataque ácido em vasos de Teflon[®] de 50 mL sobre uma chapa aquecedora. Para isso, uma massa de 0,1000 g de cada amostra foi pré-digerida com 3 ml da mistura $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v) à temperatura de 60 °C durante 3 h. Durante essa etapa os vasos permaneceram abertos e, após esse período, as amostras foram arrefecidas à temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida, 3 ml de ácido fluorídrico (HF 40 %) e 1 ml de ácido nítrico (HNO_3 70 %) foram adicionados. Os vasos foram tampados e a suspensão foi submetida a refluxo a 120 ± 3 °C durante 24 h. Várias vezes, durante essa etapa, os vasos foram sonificados durante 2 minutos, a fim de acelerar o ataque ácido. Após a digestão, os vasos foram arrefecidos à temperatura ambiente, destampados, e a solução foi evaporada a 80 ± 3 °C até próximo à secura, sem ebulição. Se algum resíduo sólido permanecesse no fundo do recipiente, a etapa de digestão era repetida (adição de 3 mL de HF e 1 mL de HNO_3) até se observar uma solução límpida. Então, 1 mL de ácido nítrico (70 % de HNO_3) foi adicionado à solução, os vasos foram tampados e a solução submetida a refluxo a 120 °C durante 24 h. Novamente, a solução contida em cada vaso, foi evaporada a 80 ± 3 °C até próximo à secura, sem ebulição. Este último passo foi repetido três vezes a fim de eliminar o excesso de HF em solução. Por fim, o extrato foi vertido para frascos de 10 mL, completando-se o volume com solução de ácido nítrico (2 % v/v) sendo, posteriormente, armazenados sob refrigeração até a análise.

O método EPA3050B (U.S. EPA. 1996) prevê a digestão parcial ou semi-total da amostra, uma vez que nesse método não é utilizado HF. Para tanto, uma massa de 0,5000 g de cada amostra foi pré-digerida com 5 mL da solução $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v/v) em vasos de Teflon[®] de 50 mL submetida a refluxo a 95 ± 3 °C em chapa aquecedora por 10 minutos. Decorrido esse tempo, as amostras foram resfriadas por 15 minutos e foram então adicionados 5 mL de HNO_3 (70 %) e, novamente, aquecidas sob refluxo a 95 ± 3 °C por 2 horas. Após este período as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e então foram adicionados 1 mL de água destilada e 1,5 mL de H_2O_2 (30 % H_2O_2) em cada vaso. Após cessar a efervescência, foram

adicionados mais 5 mL de H₂O₂ e as amostras foram levadas novamente ao aquecimento por mais 2 horas a 95 ± 3 °C. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e os extratos foram filtrados em papel Whatman 41[®], lavando-se os filtros com 10 mL de uma solução de ácido nítrico (2 % v/v). Por fim, as soluções foram centrifugadas e uma alíquota de 10 mL foi transferida para frascos de 15 mL e armazenadas sob refrigeração até a análise.

2.4 Controle de qualidade

O controle de qualidade dos métodos analíticos foi avaliado por meio de um branco processual, uma amostra duplicada e um material de referência certificado – MRC para cada 15 amostras de solo. Para avaliação da precisão dos métodos, que diz respeito à repetibilidade dentro de uma série de análises, foi utilizada uma amostra duplicada e o MRC TILL-1 (Canadian Certified Materials Project). Para avaliar a exatidão, que se refere à medida da aproximação dos resultados médios obtidos, com o valor certificado, foi utilizado o MRC TILL-1.

2.5 Determinação de ET

Os elementos traço (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) foram determinados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Thermo X7 ICP-MS). A preparação das amostras e os demais procedimentos analíticos utilizados para fins de calibração e dosagem dos elementos por ICP-MS foram feitos de acordo com Eggins et al. (1997), exceto Tm que não foi utilizado como um padrão interno. A precisão, medida pelo coeficiente de variação dos resultados das determinações nos extratos das amostras W-2 e BIR-1 (U.S. Geological Survey Geochemical Reference Materials) foi ≤ 3 % para todos os elementos analisados. A exatidão, medida comparando o teor mensurado com o valor certificado (% R) foi ≥ 95 %. Os limites de detecção (LD), estimados de acordo com Miller & Miller (1993) foram ≤ 0,2 µg L⁻¹ para o método 3050B e ≤ 0,04 µg L⁻¹ para o método total para todos os elementos. As etapas de digestão das amostras e a dosagem dos elementos traço foram realizadas no Radiogenic Isotope Ultra-Clean Laboratory (Classe 100) da School of Earth Sciences, The University of Queensland (UQ). Todos os reagentes utilizados eram de elevada pureza e as soluções foram preparadas com água ultrapura obtida pelo sistema Milli-Q (Milipore . Milford. MA). Durante todo o processo de digestão das amostras, vasos de Teflon[®], pontas de pipetas e frascos de armazenamento de solução foram limpos de acordo com os procedimentos descritos por Gasparon (1998).

2.6 Análise estatística

Parâmetros descritivos como média e desvio padrão foram calculados para cada elemento a partir do banco de dados analítico. Além disso, foi calculado o coeficiente de variação (CV %), que representou a precisão, e a percentagem de recuperação (% R), que representou a exatidão dos métodos. Os teores médios obtidos foram analisados de forma pareada pelo teste “t” ($p < 0,05$). Os métodos foram comparados por meio do ajuste de regressão linear, $\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$, sendo os valores dos parâmetros “ β_0 ” (intersecção) e “ β_1 ” (declividade) contrastados com os valores ideais de 0 (zero) e 1, respectivamente, pelo teste do limite de confiança a 95 %, para os dois coeficientes (Miller & Miller, 1984). Assim, os métodos foram considerados estatisticamente iguais se, após o ajuste da regressão linear, $\beta_0 = 0$ e $\beta_1 = 1$, estando o valor de r próximo a 1. Os valores de referência de qualidade (VRQs) para os ET foram obtidos, a partir dos percentis 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados analíticos, conforme estabelece a resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2013).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Atributos químicos e físicos

Os resultados analíticos dos atributos químicos e físicos confirmam a alta variabilidade entre as amostras de solo e refletem as condições típicas de solos tropicais altamente intemperizados. Os valores de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ das 30 amostras de solo variaram de ácido a alcalino (4,3 a 8,3), embora a maioria das amostras tenham apresentado caráter ácido (mediana de 5,1). Os valores de k_i (0,43 a 3,04 e mediana de 1,43) e da $\text{CTC}_{\text{efetiva}}$ (0,25 a 56,05 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$ e mediana de 3,23 $\text{cmol}_c \text{dm}^{-3}$) confirmam o alto grau de intemperismo da maioria das amostras de solo e a acumulação relativa de minerais 1:1 e de óxidos Fe, Al e Mn ($k_i < 2,2$). A matéria orgânica dos solos apresentou teores variando de 1,11 a 20,26 dag kg^{-1} e mediana de 5,03 que representa teores relativamente altos para solos agrícolas no Brasil. Isso se deve, provavelmente, aos locais de amostragem que eram cobertos com vegetação secundária ou pastagens. A análise textural revelou que haviam amostras altamente arenosas a muito argilosas (de 2 a 69 %), embora os valores medianos (44 %) indicassem que, em geral, as amostras argilosas eram maioria.

3.2 Precisão e percentagem de recuperação (% R) de ET para o MRC

As análises dos brancos processuais referentes ao método EPA 3050B foram $\leq 3 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os elementos, exceto Cr ($6,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e Pb ($8,5 \mu\text{g L}^{-1}$). Para o método $\text{HNO}_3 + \text{HF}$

em chapa aquecedora o valor foi $\leq 0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os elementos, exceto para Pb ($1,43 \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn ($3,33 \mu\text{g L}^{-1}$). Essa diferença de valores, provavelmente, está relacionada aos reagentes utilizados como extratores. Para o método EPA 3050B foi utilizado peróxido de hidrogênio que, embora seja PA, ainda assim, apresenta um percentual de impurezas superior aos reagentes utilizados no método de extração total com $\text{HNO}_3 + \text{HF}$.

A precisão dos métodos de extração total e pseudototal para o MRC foi alta, tendo em vista os valores do CV inferiores a 4 % para todos os elementos analisados (Tabela 2). Para amostra em duplicata os CV variaram entre 4 a 6 %. O método de extração total foi mais preciso em relação ao método pseudototal para a maioria dos elementos analisados, exceto para Co e Zn. Além disso, quando se leva em consideração a precisão média de cada método para os 10 elementos, o método pseudototal foi menos preciso (CV % = 1,70) que o método de extração total (CV % = 0,58). Esses resultados corroboram com aqueles obtidos por Chen & Ma (2001). Esses autores obtiveram melhor precisão média para 16 elementos em três MRC por um método de extração total (3,6 %) comparado a um método pseudototal (5,2 %).

Tabela 2. Teores de 10 elementos traços em um material de referência certificado obtidos pelos métodos de extração pseudototal e total.

Elemento	Till-1 Valor certificado mg kg ⁻¹	Método 3050B (n = 2)			HNO ₃ + HF (n = 2)			P _{total} /T _{total} ¹ %
		Teor determinado mg kg ⁻¹	Exatidão % R	Precisão CV %	Teor determinado mg kg ⁻¹	Exatidão % R	Precisão CV %	
⁷⁵ As	18	12,975	72,09	1,71	17,195	95,53	0,61	-24,54
¹³⁵ Ba	702	67,889	9,67	1,51	717,136	102,16	0,17	-90,53
⁵⁹ Co	18	10,714	59,52	0,45	17,020	94,56	1,25	-37,10
⁵³ Cr	65	21,165	32,56	0,93	62,983	96,90	0,29	-66,40
⁶⁵ Cu	47	37,073	78,88	3,80	47,242	100,52	0,37	-21,53
⁹⁸ Mo	2	0,384	19,21	2,74	0,931	46,83	0,15	-58,92
⁶⁰ Ni	24	15,399	64,17	1,25	24,782	103,26	0,41	-37,86
²⁰⁷ Pb	22	11,090	50,41	2,10	20,681	94,01	0,74	-46,38
¹²¹ Sb	7,8	0,307	3,94	2,38	6,498	83,31	0,54	-95,27
⁶⁶ Zn	98	55,146	56,27	0,12	89,881	91,72	1,24	-38,65

¹Relação teor pseudototal e total [(pseudototal – teor total)/teor total] x 100

Em geral, os valores de precisão encontrados na literatura são bastantes variáveis para diferentes métodos de extração que utilizam a decomposição das amostras para a determinação de ET em solos. Para métodos de decomposição parcial das amostras (extração pseudototal) são comuns valores do CV variando de 10 a 30 % para o método EPA 3050 e de 6 a 10 % para o método EPA 3051 (Binstock et al., 1991 e Kane, 1995). Sastre et al. (2002) obteve valores do CV próximos de 10 % para Cu, Pb e Zn utilizando extração em água régia. Esses autores concluíram que os valores de precisão alcançados foram satisfatórios. Por outro lado, baixa precisão foi reportada por Chen & Ma (1998) apenas para Mo (CV = 24 %) pelo

método EPA 3050B, e para Sb (CV = 245 %) pelo método EPA 3051 para amostras de um MRC. Portanto, os CV obtidos neste estudo para o método EPA 3050B podem ser considerados baixos e a precisão do método satisfatória.

Por outro lado, os métodos de extração que utilizam a decomposição total das amostras (extração total), em geral, apresentam uma variação menor dos valores precisão. Vários estudos reportaram valores de precisão entre 1 a 11 % para ET (Batinelli et al. 1987; Chen & Ma, 1998; Batinelli et al., 2000 e Silva et al., 2014) e atribuem a precisão dos métodos analíticos às variações, mesmo que pequenas, nas etapas de preparo/digestão (tamanho de partícula da amostra analisada, massa de amostra, tempo de reação, temperatura, método de digestão etc.) e determinação (técnicas como ICP-OES, ICP-MS, GFAAS). Lorentzen & Kingston (1996) afirmam que o controle de temperatura é o principal responsável pela precisão do método EPA 3051. Chen & Ma (2001) verificaram diferenças na precisão a partir de métodos que utilizam diferentes procedimentos de aquecimento (chapa aquecedora ou microondas) e técnicas de determinação. Portanto, métodos de extração que utilizam técnicas de decomposição parcial das amostras para determinação de ET em solos são mais sensíveis às variações do sistema analítico quando comparados aos métodos totais. Por isso, geralmente, esses métodos apresentam-se menos precisos quando comparados aos métodos de digestão total das amostras, embora, muitas vezes, isso não signifique perda da qualidade analítica dos resultados obtidos. Qualquer que seja o método de análise escolhido, a qualidade dos resultados por ele fornecidos é substancialmente condicionada por todas as práticas laboratoriais seguidas pelo analista e pelas limitações de cada método.

Quanto à exatidão dos métodos, altas % R (91 – 103 %) para todos os elementos traço, exceto Sb (83 %) e Mo (47 %), foram obtidas pelo método de extração total, para o MRC (Tabela 2). Embora, a % R para Sb não tenha sido alta, está na faixa considerada satisfatória (80 – 120 %) para o método (Chen & Ma, 2001). Para o Mo a % R foi considerada baixa, o que pode estar relacionado a perdas por volatilização durante a etapa de decomposição das amostras, mesmo em sistemas sob refluxo (Melo & Silva, 2008). As % R dos ET obtidas pelo método pseudototal foram, em geral, baixas (4 – 79 %). Para os elementos Ba e Sb, somente uma pequena fração do teor total foi recuperada pelo método 3050B (Tabela 2). Outros estudos mostraram que a eficiência dos métodos de extração pseudototais, para os elementos Ba e Sb em amostras de solos e sedimentos certificadas ou não é baixa (Marr et al., 1995, Medved et al., 1998, Chen et al., 1998 e Biondi et al., 2010).

3.3 Método pseudototal vs total

A partir da análise de regressão linear e da relação dos teores extraídos pelos métodos pseudototal e total ($P_{\text{total}}/T_{\text{total}}$), as diferentes capacidades de extração dos métodos foram evidenciadas (Tabela 3). O método 3050B, em relação ao método total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), não apresentou erros sistemáticos ($\beta_0 = 0$) para a maioria dos elementos traço, exceto para Pb e Sb ($\beta_0 \neq 0$). Além disso, as diferenças entre os métodos de extração não ocorrem ao acaso ($\beta_1 \neq 1$), confirmando que o método 3050B é diferente do método de extração total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), muito embora sejam altamente correlacionados para todos elementos traço, exceto para Ba. A análise dos coeficientes angulares indicou que, na média, o método EPA 3050B tem menor capacidade de extração de ET. Esses resultados também são evidentes quando se observa a relação $P_{\text{total}}/T_{\text{total}}$.

Tabela 3. Comparação de dois métodos de extração para a determinação de ET em 30 amostras de solo

Elemento	3050B	Total	$P_{\text{total}}/T_{\text{total}}^1$	teste-t	B_0	B_1	Correlação (r)
	Teor extraído mg kg^{-1}	Teor extraído mg kg^{-1}					
⁷⁵ As	$3,57 \pm 5,59$	$8,39 \pm 11,70$	-57,45	*	-0,3327 ^{ns}	0,4653**	0,97**
¹³⁵ Ba	$81,58 \pm 107,54$	$304,89 \pm 352,45$	-73,24	*	33,4796 ^{ns}	0,1578**	0,52**
⁵⁹ Co	$8,39 \pm 11,12$	$13,03 \pm 15,62$	-35,61	*	-0,8158 ^{ns}	0,7061**	0,99**
⁵³ Cr	$61,60 \pm 66,09$	$110,98 \pm 113,73$	-44,49	*	-1,7824 ^{ns}	0,5711**	0,98**
⁶⁵ Cu	$37,67 \pm 44,72$	$70,83 \pm 77,13$	-46,83	*	-1,1283 ^{ns}	0,5477**	0,94**
⁹⁸ Mo	$0,28 \pm 0,15$	$1,31 \pm 0,74$	-78,63	*	0,0823 ^{ns}	0,1510**	0,74**
⁶⁰ Ni	$18,82 \pm 19,15$	$39,79 \pm 30,61$	-52,70	*	-3,6789 ^{ns}	0,5655**	0,90**
²⁰⁷ Pb	$13,59 \pm 7,42$	$20,89 \pm 13,61$	-34,94	*	4,5728**	0,4317**	0,79**
¹²¹ Sb	$0,01 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,92$	-98,31	*	0,0032**	0,0088**	0,88**
⁶⁶ Zn	$29,19 \pm 22,92$	$55,63 \pm 41,47$	-47,53	*	1,5001 ^{ns}	0,4977**	0,90**

ns, *, e **, denotam, respectivamente, não significativo e significativo ($\alpha = 0,05$ e $0,01$)

¹ Relação teor pseudototal e total [(pseudototal – teor total)/teor total] x 100

Os teores médios obtidos a partir das 30 amostras de solo pelo método de extração total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$) foram significativamente superiores ($p \leq 0,05$) aos obtidos pelo método 3050B para todos os elementos analisados (Tabela 3). Resultados semelhantes foram obtidos por Chen & Ma (1998) quando compararam os teores totais obtidos por digestão em microondas e pelos métodos 3050B, 3051 e 3051A para os elementos Mo, Ni, Pb, Sb e Zn em 40 amostras de solos da Florida. Alguns estudos mostraram que diferenças significativas entre os teores de elementos traço extraídos por métodos de extração total e pseudototal estão relacionadas ao uso de HF (Chen & Ma, 2001, Sastre et al, 2002 e Silva et al., 2014). Por outro lado, muitas variáveis estão relacionadas às diferenças nos teores extraídos por diferentes métodos de extração pseudototal. Entre as mais citadas estão as variações e, ou alterações nos métodos de decomposição das amostras, a composição mineralógica das amostras, teor e natureza da matéria orgânica dos solos e propriedades físico-químicas dos

elementos. (Scancar et al., 2000; Tighe et al., 2004 e Chander et al., 2008, Melo & Silva, 2008 e Santos et al., 2013).

A influência das características mineralógicas das amostras, bem como a do método de solubilização parcial das amostras sobre extração de ET em solos foi relatada por alguns autores. Chen & Ma (1998) verificaram que amostras de solo da Flórida (EUA), quando submetidas à extração pelo método 3051 reduzia cerca de 3 a 16 % sua massa e, apenas minerais refratários, alguns silicatos e quartzo permaneciam inalterados. Campos et al. (2007), analisando amostras de 19 Latossolos formados a partir de diferentes materiais de origem observaram decréscimos de cerca de 30 a 40 % na massa das amostras quando submetidas a extração pelo método 3051A. Análises de raios-x dos resíduos remanescentes desses solos apresentaram picos de caulinita. Pelozato et al. (2011) reportaram que a capacidade de extração de ET em solos pelo método 3050B está relacionado ao material de origem. Esse mesmo autor concluiu que o método 3050B solubilizava diferentes frações minerais, até mesmo silicatadas, como caulinita e parte dos feldspatos das amostras de Argissolos derivadas de basalto. Melo e Silva (2008) destacaram que teores variáveis de carbono orgânico total (COT) e diferentes graus de humificação implicam em diferentes graus de resistência a digestão da fração orgânica.

Neste estudo, também foram observados resíduos remanescentes após a decomposição das amostras pelo método 3050B. Entretanto, os mesmos não foram quantificados e qualificados, embora constatou-se visualmente que o resíduo que remanesceu apresentasse cor e quantidade variada entre as amostras. Logo, essas diferentes capacidades dos métodos de solubilizar a fração mineral e a orgânica, resultam em diferenças significativas nos teores extraídos. Essa complexidade traz dificuldades para obtenção de resultados equivalentes quando se utilizam métodos de digestão parcial das amostras. Portanto, a permissividade por se aceitar mais de um método de extração pseudototal de ET para o estabelecimento de VRQs e gerenciamento de áreas contaminadas, conforme estabelecido pelo CONAMA, pode levar a comparações equivocadas. Assim, a padronização de um método analítico é etapa crítica dentro de um processo visando o diagnóstico ambiental.

3.4 Análise das correlações

O estudo da correlação mostrou que existem várias correlações significativas ($p < 0,05$) entre ET e os atributos de solo, em maior ou menor intensidade, a depender do elemento (Tabela 4). Os teores de silte e argila das 30 amostras de solo mostraram ser as variáveis mais significativamente correlacionadas com os teores de ET extraídos pelo método EPA 3050B

(Tabela 4). Embora, não tenham sido feitas análises para qualificar essas frações texturais, sabe-se que ela é composta por diferentes minerais e óxidos, em quantidades variáveis e que os ET podem ocorrer associados a essas frações por diferentes mecanismos e níveis energéticos (Matiazzo et al., 2001). Óxidos de Fe, Al e Mn, em diferentes graus de cristalinidade, tem sido apontados como os principais responsáveis pelos teores de ET na fração argila dos solos sob clima tropical (Campos et al., 2007). De acordo com Alloway (1990) esses óxidos podem incorporar ET através de uma, ou de uma combinação de mecanismos como cooprecipitação, adsorção e incorporação na estrutura cristalina. A fração silte, por sua vez, é rica em feldspatos, micas e minerais mais resistentes ao intemperismo como óxidos de titânio e zircônio que podem conter, principalmente, em sua estrutura cristalina quantidades apreciáveis de ET (Alloway, 1990).

Tabela 4. Coeficientes de correlação entre o teores de 10 ET extraídos pelo método EPA 3050B e alguns atributos de solo

Elemento	Areia	Silte	Argila	MO	pH	CTC _{ef} ¹	ki ²
As	-0,37*	0,21 ^{NS}	0,39*	0,11 ^{NS}	-0,03 ^{NS}	-0,03 ^{NS}	-0,02 ^{NS}
Ba	-0,45*	0,63*	0,21 ^{NS}	0,10 ^{NS}	0,47*	0,67*	0,59*
Co	-0,51*	0,54*	0,35 ^{NS}	0,14 ^{NS}	0,50*	0,75*	0,44*
Cr	-0,40*	0,04 ^{NS}	0,54*	0,72*	-0,12 ^{NS}	-0,06 ^{NS}	-0,25 ^{NS}
Cu	-0,48*	0,48*	0,36*	0,19 ^{NS}	-0,01 ^{NS}	0,14 ^{NS}	0,05 ^{NS}
Mo	-0,05 ^{NS}	-0,14 ^{NS}	0,16 ^{NS}	0,48*	-0,13 ^{NS}	-0,15 ^{NS}	-0,22 ^{NS}
Ni	-0,42*	0,27 ^{NS}	0,40*	0,14 ^{NS}	0,46*	0,73*	0,36*
Pb	-0,51*	0,32*	0,50*	0,36 ^{NS}	-0,19 ^{NS}	0,10 ^{NS}	0,03 ^{NS}
Sb	-0,41*	0,23 ^{NS}	0,42*	0,34 ^{NS}	-0,11 ^{NS}	-0,12 ^{NS}	-0,09 ^{NS}
Zn	-0,58*	0,61*	0,41*	0,14 ^{NS}	0,45*	0,71*	0,40*

¹Capacidade de troca de cátions efetiva; ² índice de intemperismo do solo.

*Significativo ($p < 0,05$); ^{NS} não significativo.

A relação P_{total}/T_{total} para os elementos Ba e Sb no MRC (Tabela 2) e para as 30 amostras de solo (Tabela 3) indicaram que a maior parte desses metais não são extraídos pelo método EPA 3050B. Esses resultados sugerem que os elementos traço podem estar associados, principalmente, as frações silicatadas e, ou a materiais refratários, como óxido de Al, Ti e Zr, que necessitam de métodos que utilizam temperaturas mais altas e HF para serem extraídos. O estudo da correlação linear corroborou a relação positiva do Ba com a fração silte (Tabela 4), provavelmente, dominada por minerais silicatados ou materiais mais resistentes ao ataque químico. Segundo Alloway (1990) o Ba pode estar associado a feldspatos, micas e zircão que são minerais comumente encontrados na fração silte e argila dos solos. Além disso, o Ba pode ser encontrado concentrado em concreções de Mn ou fortemente adsorvidos por óxidos de Mn e Ti.

O Sb por sua vez, apresentou correlação positiva significativa somente com argila. Esse resultado indica que o Sb está associado principalmente às frações mais finas dos solos, provavelmente dominadas por caulinita, óxidos de Fe, Al e Mn. De acordo Alloway (1990) experimentos de extração sequencial evidenciaram que o Sb está presente no solo, principalmente, associado a óxidos de Fe, Mn e em menor quantidade a fração residual. Portanto, a associação do Sb com matérias refratárias presentes na fração argila, como óxidos de Al e Mn, podem influenciar os teores extraídos pelo método EPA 3050B. Para os demais elementos, a relação P_{total}/T_{total} para o MRC e para as 30 amostras de solo não apresentaram as mesmas tendências, indicando que em média os teores desses elementos estão associados as frações silte e argila em diferentes quantidades e, possivelmente, por diferentes mecanismos e níveis energéticos.

Os teores de matéria orgânica, embora tenham mostrado correlações significativas apenas com os teores pseudototais dos elementos Cr e Mo, podem apresentar estreita relação com os teores de outros ET em solos (Kabata-Pendias, & Pendias, 2002) principalmente quando são de origem antrópica (Williams et al., 1987). As baixas e poucas correlações significativas observadas, provavelmente, se devem às pequenas variações nos teores de MO na maioria das amostras. Os demais atributos avaliados apresentaram poucas correlações significativas e, portanto, a contribuição de cada um deles pode ser considerada secundária em relação as frações texturais, especialmente silte e argila. Estudos conduzidos por Fadigas et al. (2002) e Paye et al. (2012), em amostras de solos com características químicas e físicas semelhantes a este estudo, mostraram que os óxidos de Fe, Mn e Ti e os teores de silte e argila são os atributos que mais influenciam o conteúdo e a distribuição de ET em solo. Assim, a influência da composição mineralógica e das frações texturais sobre a retenção e disponibilidade desses elementos é sobretudo o que mais afeta a capacidade de extração dos ET em solos.

3.5 Estabelecimento de valores de referência: total vs pseudototal

Estabelecer valores de referência de qualidade para ET em solos tem sido um dilema para muitas agências reguladoras em todo mundo. Limitações na abordagem de avaliação de risco ambiental incluem, sobretudo, a dificuldade em distinguir entre ET adicionados e os de origem geogênica (natural), bem como estimar ou medir diretamente a biodisponibilidade de ET na fração geogênica. Essas limitações levaram vários países a adotar a abordagem de “risco total”, o que fundamenta a obtenção de valores de referência de qualidade a partir de teores totais ou pseudototais de ET em solos. Em termos gerais, essa abordagem caracteriza-

se por ser altamente conservacionista e visa excluir a ocorrência de qualquer tipo de efeito adverso, mesmo que seja em um nível de uso da terra menos impactante. Portanto, qualquer que seja o método de extração escolhido (total ou pseudototal) os teores obtidos representariam as concentrações de background ou “background concentration” e atenderiam a abordagem de risco total.

Compreende-se então que, para efeito de monitoramento e avaliação da contaminação de uma área, a utilização de métodos de extração “total ou pseudototal” de ET são aconselháveis. Entretanto, os teores de ET extraídos dos solos por esses métodos são pouco relevantes, dentro de uma perspectiva de avaliação de impacto ambiental. Isso porque, os teores extraídos por esses métodos ultrapassam à biodisponibilidade máxima de ET nos solos e, por conseguinte, não definem onde o risco é maior ou menor. Além disso, ocasionalmente são estabelecidos valores de referência de qualidade (VRQs) relativamente superiores aos valores de prevenção (VP) e, algumas vezes, até mesmo de intervenção (VI) estabelecidos pelo CONAMA. A fim de mitigar esse tipo de discrepância, muitos países vem adotando teores pseudototais para o estabelecimento de VRQs (soil quality standards).

A Tabela 5 mostra que os VRQs para ET estabelecidos a partir dos dados obtidos pelo método de extração total ($\text{HNO}_3 + \text{HF}$), para as 30 amostras de solo selecionadas para este estudo, produziu VRQs superiores aos obtidos pelo método EPA 3050B para todos os elementos. Além disso, vários VRQs determinados a partir de teores totais foram superiores aos VP, como para Cr (no caso do percentil 75 e 90), Co (percentil 90), Ni (percentil 75 e 90), Cu (percentil 90), As (percentil 90) e Ba (percentil 75 e 90) (Tabela 5). Por outro lado, apenas VRQs para Ba e Ni (ambos para o percentil 90) determinados a partir dos teores pseudototais foram superiores aos VP estabelecidos pela legislação brasileira. Esses resultados são semelhantes os de Dirk et al. (1998) e Chen & Ma (2001) que afirmaram que os teores de ET extraídos por leach methods (EPA 3050, 3050B, 3051, 3051A e água régia) refletem com maior aproximação a biodisponibilidade máxima de elementos traço nos solos, enquanto os teores obtidos pelos métodos que utilizam HF superestimam, ainda mais, os teores potencialmente biodisponíveis. No entanto, mesmo utilizando dados obtidos a partir de métodos de extração pseudototal de ET, ainda aparecem VRQs superiores aos VP estabelecidos pelo CONAMA (Tabela 5), confirmando que mesmo métodos de extração pseudototais são passíveis de superestimar a biodisponibilidade máxima de ET em solos e produzir valores superiores aos VP.

Tabela 5. Valores de referência de qualidade obtidos a partir dos percentis 75 e 90 da distribuição de frequência dos dados.

Pseudototal	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Pb	Sb
	mg kg ⁻¹									
P75	77,06	12,41	25,28	52,49	39,22	3,64	0,30	123,89	18,89	0,01
P90	123,20	25,77	37,31	91,98	63,23	7,50	0,51	223,09	22,85	0,03
Total										
P75	147,57	18,33	57,66	55,67	87,95	10,61	1,54	508,68	24,58	0,71
P90	213,61	38,17	77,56	168,61	101,97	22,74	2,27	610,44	31,69	1,87
VP ¹	75	25	30	60	300	15	30	150	72	2

¹Valores de prevenção extraídos da resolução CONAMA 420/2009 (CONAMA, 2013).

Portanto, independentemente do método de extração utilizado, o importante para a obtenção, implementação e compreensão dos VRQs é saber ajustar os teores extraídos para uma faixa de variação do background (talvez baseado em uma distribuição percentual menos conservativa, como o percentil 50) que reflete melhor a biodisponibilidade máxima de ET nos solos sob as condições ambientais mais adversas.

4. CONCLUSÕES

O método de extração total com a utilização de HNO₃ + HF apresentou melhor desempenho analítico em relação ao método EPA 3050B (pseudototal). O método total foi mais preciso e apresentou a maior taxa de recuperação (% R) de ET no material de referência certificado.

O método pseudototal apresentou menor capacidade de extração de ET em solos em comparação ao método total. Os resultados confirmaram que o método de extração pseudototal é significativamente diferente do método de total, embora sejam altamente correlacionados para todos os elementos, exceto para Ba.

A análise de correlação linear mostrou que a textura dos solos, especificamente o teor de silte, foi o atributo que mais correlacionou significativamente com os teores de ET extraídos pelo método EPA 3050B e, possivelmente, o que mais influenciou nos teores extraídos por esse método.

Teores totais de ET podem ser utilizados para a determinação de VRQs para solos, pois atendem a abordagem de risco total. Contudo, os teores devem ser ajustados para uma

faixa de variação do background (distribuição percentual dos teores de ET) menos conservativa.

5. REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. New York, Wiley, 1990. 339p.
- BETTINELLI, M., U. BARONI, & N. PASTORELLI. Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: Comparison of different decompose procedures. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v.2, p.485–489, 1987.
- BETTINELLI, M.; BEONE, G.M.; SPEZIA, S. & BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. *Analytical Chimica Acta*, v.424, p.289-296, 2000.
- BINSTOCK, D.A.; GROHSE, P.M.; GASKILL, A. JR.; SELLERS, C.; LUK K.K.; KINGSTON, H.M. & JASSIE, L.B. Development and validation of a method for determining elements in solid waste by microwave digestion. *Analytical Chemistry*, 74, 360-366, 1991.
- BIONDI, C.M. Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do Estado de Pernambuco. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. 58p (Tese Doutorado)
- CAIRES, S. M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade, 2009, 304p (Tese de Doutorado) UFV, Viçosa.
- CAMPOS, M. L.; PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J. G. S. M. & CURI, N. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.34, p.547-557, 2003.
- CHANDER, K.; HARTMANN, G.; JOERGENSEN, R. G.; KHAN, K. S. & LAMERSDORF, N. Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources. *Archives of Agronomy and Soil Science*, v.54, p.413-422, 2008.
- CHEN, M., & L.Q. MA. Comparison of four EPA digestion methods for metal analysis using certified and Florida soils. *Journal of Environmental Quality*, v.27, p.1294-1300, 1998.
- CHEN, M. & MA, L.Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.65, p.491-499, 2001.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001. 247p. (Relatório Técnico)
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Estabelecimento de diretrizes e procedimentos para gerenciamentos de áreas contaminadas. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/ctgt/gt.cfm.htm>> Acesso em 20 de jul. 2013.
- DIRK, D.L., PETER, W.J. & KINGSTON, H.M. Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach method 3051A. *Environment. Science & Technology*, v.32, p.3628-3632, 1998.
- EGGINS, S. M., WOODHEAD, J. D., KINSLEY, L. P. J., MORTIMER, G. E., SYLVESTER, P., MCCULLOCH, M. T., HERGT, J. M. & HANDLER, M. R.. A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326, 1997.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. 370p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Colos, 2ª ed. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 306p.
- FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Concentrações naturais de elementos traço em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, v.61, p.151-159, 2002.
- GASPARON, M. Trace metals in water samples: minimising contamination during sampling and storage. *Environmental Geology*, v.36, p.207-214, 1998.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- KANE, J.S. Leach data vs total: which is relevant for SRMs? *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 352, p.209-213, 1995.
- KRUG, F.J. Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. 1.ed. Piracicaba, 2008. 340p.
- LORENTZEN, E. M. L. & KINGSTON, H. M. Comparison of microwave-assisted and conventional leaching using EPA method 3050B. *Analytical Chemistry*, v. 68, p. 4316-4320, 1996.

- MARR, I.L.; KLUGE, P.; MAIN, L.; MARGERIN, V. & LESCOP, C. Digests or extracts? Some interesting but conflicting results for three widely differing polluted sediment samples. *Mikrochimica Acta*, v.119, p.219–232, 1995.
- MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de elementos traço potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. ed. *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq: Fapesp: Potafos, 2001. 599p.
- MEDVED, J., V. STRESKO, J. KUBOVA, AND J. POLAKOVICOVA. Efficiency of decomposition procedures for the determination of some elements in soils by atomic spectroscopic methods. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 360, p.219–224, 1998.
- MELO, L. C. A. & SILVA, C. A. Influência de métodos de digestão e massa de amostra na recuperação de nutrientes em resíduos orgânicos. *Química Nova*, v.31, p.556-561, 2008.
- MILLER, J. & MILLER, J. *Statistics for analytical chemistry*, 3rd ed. London, Ellis-Horwood, 1993. 233p.
- MINERAIS DO PARANÁ S.A. - MINEROPAR. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: *Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná*. Curitiba, PR, Mineropar, 2005. v.2. 407p.
- NELSON, D.W. & L.E. SOMMERS. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis, Part 2*, 2nd ed., A.L. Page et al., ed. Agronomy. v.9 p.961-1010. Am. Soc. of Agron., Inc. Madison, W.I., 1996.
- PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E.I.F.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O; MELO, S.B. & FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.34, p.2041-2051, 2010.
- PAYE, H.S; MELLO, J.W.V. & MELO, S.B. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos traço em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.36, p.1031-1041, 2012.
- PELOZATO, M.; HUGEN, C.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. DE; SILVEIRA, C. B. DA; MIQUELLUTI, D. J. & SOUZA, M. C. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, v.10, p.54-61, 2011.
- SANTOS, S. N. & ALLEONI, L. R. F. Methods for Extracting Heavy Metals in Soils from the Southwestern Amazon, Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution (on-line)*, v.224, p.1430, 2013.
- SANTOS, S.N. Valores de referência de metais em solos de Mato Grosso e Rondônia. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2011. 202p. (Dissertação de Mestrado)

- SASTRE, S., SAHUQUILLO, A., VIDAL, M. & RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Analytical Chimica Acta*, v.462, p.59-72, 2002.
- SCANCAR, J., MILACIC, S., & HORVAT, M. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water, Air, and Soil Pollution*, v.118, p.87–99, 2000.
- SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A. & BIONDI, C. M. Comparison of U.S.EPA digestion methods to heavy metals in soil samples. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 186, p.47-53, 2014.
- TIGHE, M., LOCKWOOD, P., WILSON, S., & LISLE, L. Comparison of digestion methods for ICP-OES analysis of a wide range of analytes in heavy metal contaminated soil samples with specific reference to arsenic and antimony. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.35, p.1369–1385, 2004.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. SW-846 Method 3050B, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, 3^a ed., update III; U.S. EPA, Washington, DC, 1996.
- WILLIAMS, D.E; VAMIS, J.; PUKITE, A.H.; COREY, J.E. Metal movement in sludge amended soils: a nine-year study. *Soil Science*, Baltimore, v.143, p.124-131, 1987.

APÊNDICES

APÊNDICE A

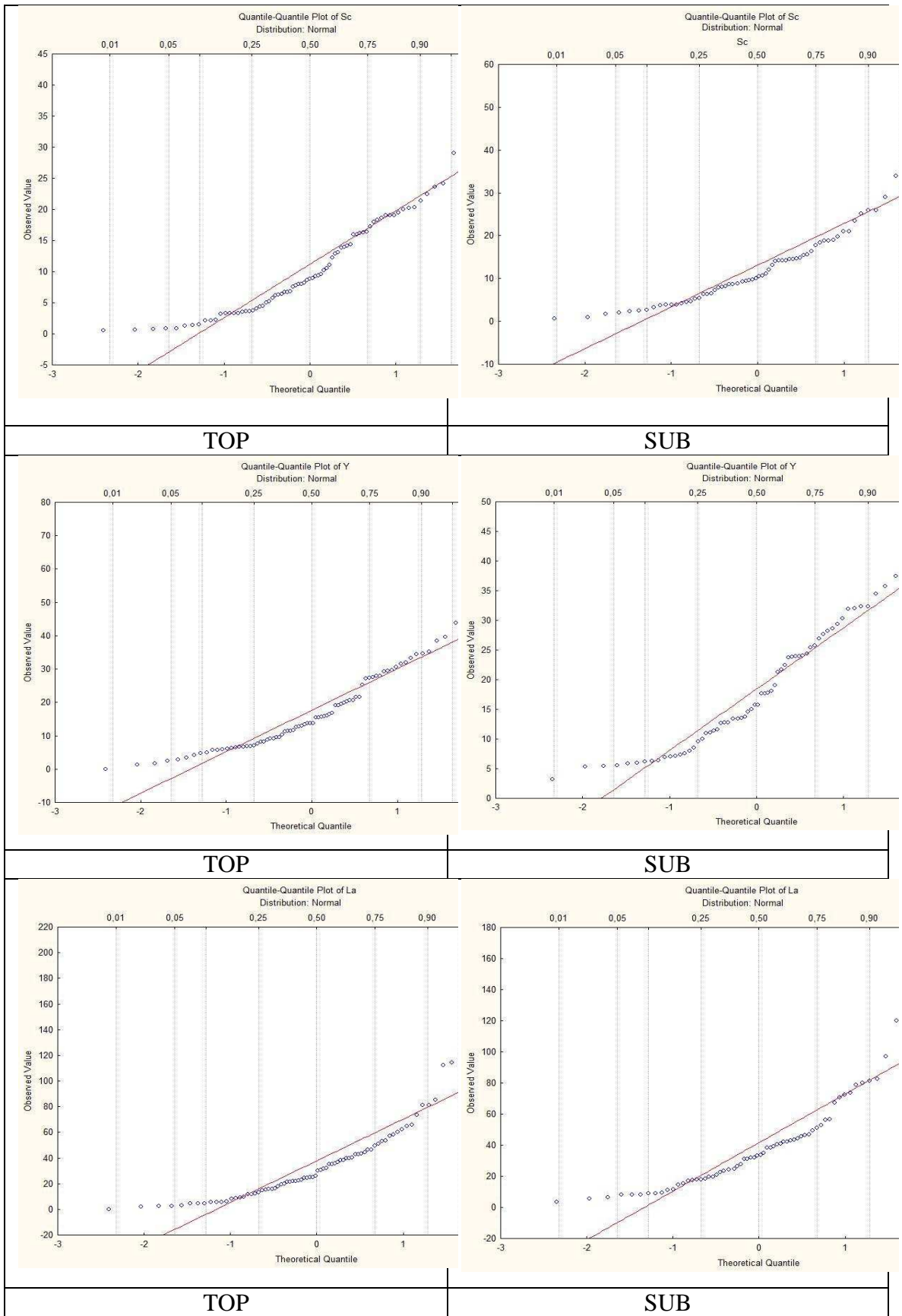


Fig 1A. Distribuição de probabilidade empírica cumulativa normal (Q-Q normal plot)

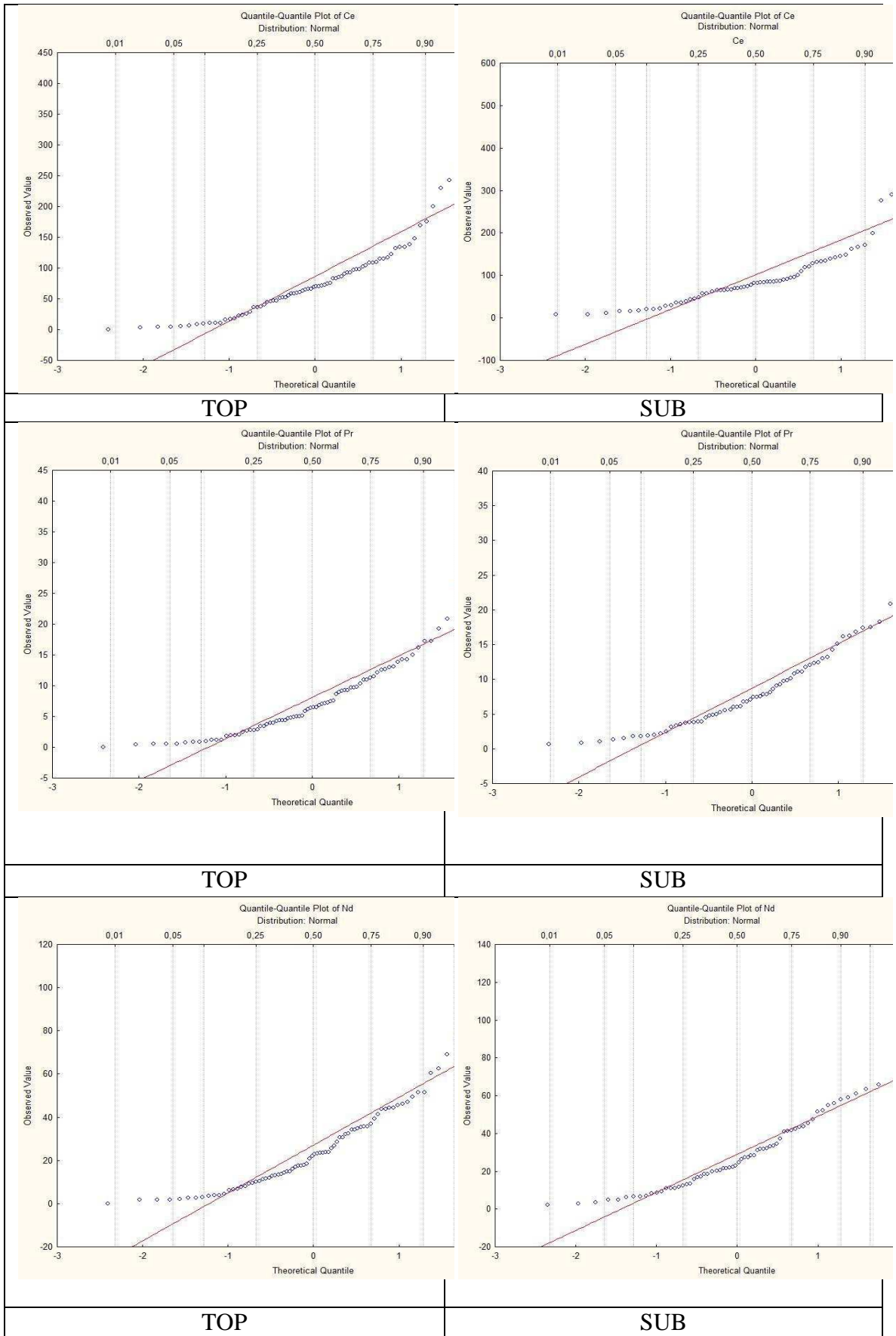


Fig 1 A. (Continuação)

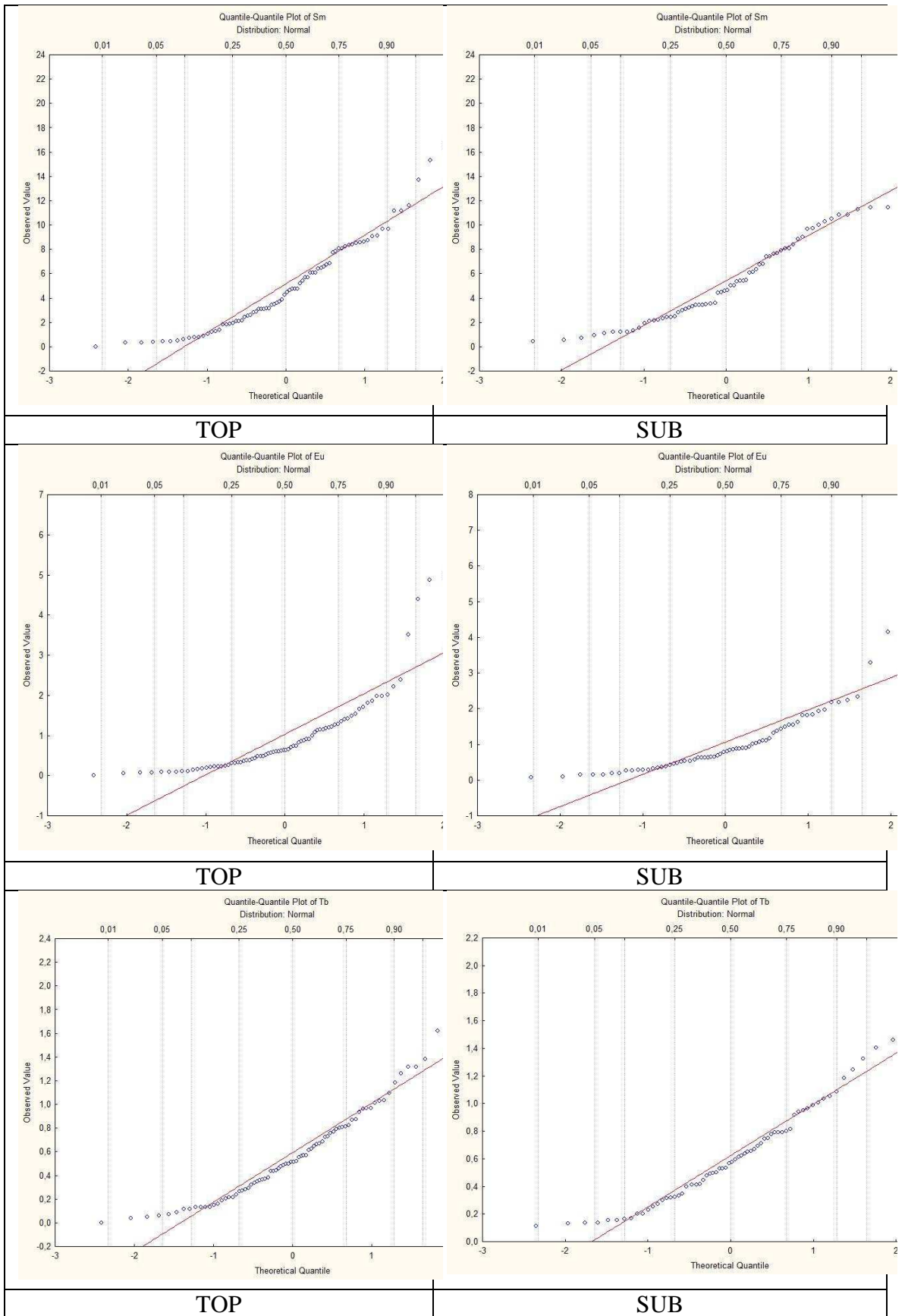


Fig. 1A (Continuação)

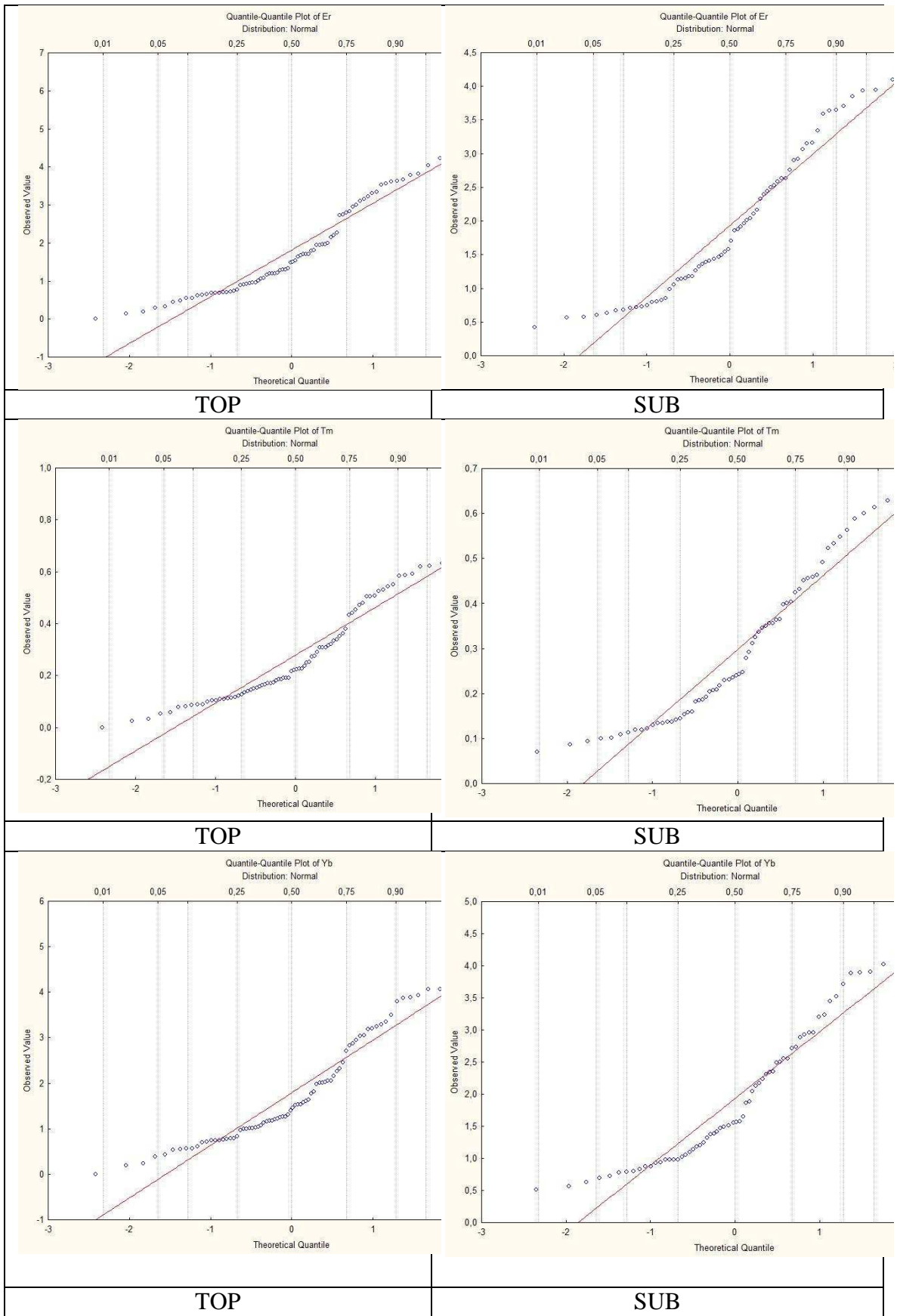


Fig. 1 A (Continuação)

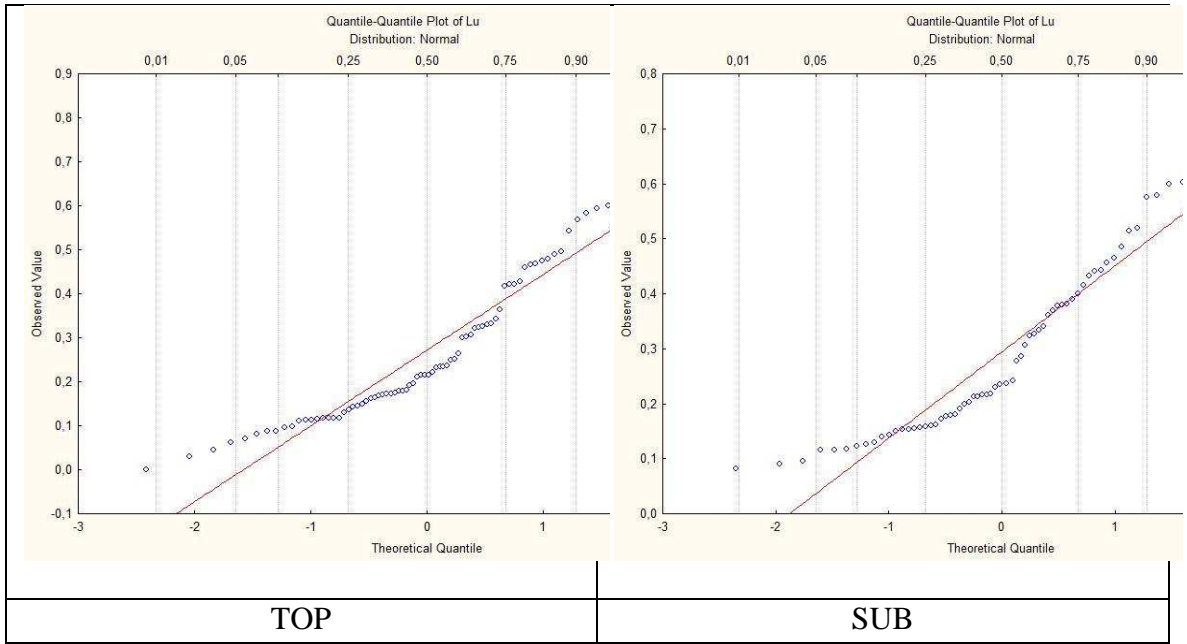


Fig. 1 A (Continuação)

APÊNDICE B

Table 1B. Teor total (mg kg⁻¹) de elementos terras raras (ETRs) em 77 amostras topsoil

ID	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	16,247	13,681	35,726	96,857	6,762	23,948	4,251	0,911	3,339	0,499	2,660	0,526	1,479	0,227	1,516	0,233
2	46,622	37,436	45,398	118,301	12,391	42,208	11,418	3,285	9,668	1,461	8,085	1,492	3,944	0,564	3,524	0,515
3	24,139	6,630	19,643	74,437	3,416	11,668	2,128	0,475	1,647	0,262	1,390	0,265	0,742	0,113	0,770	0,117
4	19,968	29,605	21,230	82,537	5,861	22,999	5,213	1,069	4,547	0,811	4,985	1,058	3,161	0,508	3,295	0,489
5	18,585	19,049	24,701	60,263	5,025	14,331	3,168	0,613	2,602	0,478	3,111	0,650	1,939	0,316	2,018	0,303
6	23,595	35,272	38,472	147,515	9,682	30,660	7,740	1,493	6,060	1,013	6,126	1,266	3,786	0,622	4,091	0,627
7	19,008	2,421	4,521	9,334	0,789	2,771	0,510	0,102	0,416	0,073	0,442	0,095	0,298	0,053	0,386	0,062
8	20,222	4,983	49,542	108,756	11,527	34,334	6,716	0,631	3,376	0,380	1,604	0,244	0,621	0,090	0,614	0,088
9	16,341	12,686	118,093	418,759	19,267	60,362	8,087	2,015	4,995	0,686	3,028	0,513	1,284	0,172	1,173	0,173
10	17,270	33,200	80,976	279,483	16,150	46,184	8,622	1,981	6,092	1,026	6,215	1,287	3,824	0,618	4,059	0,614
11	19,082	8,725	53,090	116,634	12,965	39,430	8,239	0,313	5,066	0,571	2,370	0,358	0,938	0,145	0,966	0,143
12	15,960	8,221	44,141	72,191	9,291	26,796	5,688	0,988	3,777	0,522	2,459	0,381	0,901	0,123	0,790	0,118
13	19,069	11,262	60,421	133,710	15,031	45,651	9,695	0,329	6,043	0,667	2,829	0,442	1,162	0,180	1,156	0,172
14	8,812	16,038	51,229	108,659	10,309	35,787	6,075	0,382	4,345	0,613	3,036	0,551	1,532	0,237	1,530	0,234
15	4,385	16,407	21,409	46,445	5,015	18,431	3,421	0,626	2,749	0,461	2,737	0,571	1,708	0,274	1,773	0,264
16	12,184	20,695	15,871	92,732	4,345	17,078	3,706	0,731	3,068	0,563	3,480	0,739	2,202	0,352	2,263	0,331
17	29,057	27,219	31,852	89,995	7,497	28,582	5,707	1,196	4,922	0,803	4,733	0,974	2,826	0,441	2,824	0,422
18	23,529	27,467	57,994	134,385	13,836	41,503	9,055	0,604	6,709	0,970	5,453	1,126	3,347	0,544	3,351	0,497
19	14,166	16,815	25,093	69,745	6,997	23,390	6,463	1,180	5,097	0,770	4,023	0,693	1,712	0,227	1,267	0,170
20	10,199	21,530	42,938	102,666	9,779	35,461	6,587	0,659	5,160	0,805	4,277	0,766	1,964	0,271	1,529	0,212
21	3,344	6,303	85,041	175,761	17,290	47,174	8,422	1,345	4,091	0,551	2,490	0,381	0,926	0,126	0,833	0,117
22	42,558	48,061	46,430	138,393	12,521	43,780	11,602	3,512	10,602	1,622	9,143	1,762	4,638	0,655	4,062	0,600
23	16,133	34,546	42,850	65,923	11,236	44,321	8,041	1,532	6,211	0,966	5,831	1,234	3,659	0,585	3,801	0,583
24	20,335	19,133	16,392	45,042	3,698	11,351	2,824	0,558	2,447	0,486	3,241	0,668	1,963	0,321	2,055	0,306
25	6,683	3,441	5,525	59,475	0,956	3,406	0,721	0,153	0,621	0,116	0,686	0,141	0,445	0,079	0,571	0,096

Table 1 B.(Continuação)

	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
26	19,439	11,586	24,568	51,763	4,716	13,713	3,067	0,322	2,344	0,364	2,091	0,429	1,292	0,216	1,462	0,236
27	11,052	39,514	135,131	269,702	20,855	69,025	11,175	1,655	8,827	1,318	7,026	1,344	3,565	0,504	2,947	0,417
28	9,573	11,365	64,693	109,643	14,239	51,587	8,705	1,206	5,839	0,722	3,213	0,511	1,210	0,162	1,044	0,156
29	15,929	27,301	62,124	114,698	12,179	43,770	8,570	1,715	7,237	1,181	6,491	1,147	2,726	0,335	1,819	0,222
30	4,424	9,212	15,930	36,475	3,429	11,951	2,089	0,320	1,619	0,269	1,591	0,328	0,958	0,153	0,993	0,150
31	2,129	7,108	9,374	17,861	1,929	6,802	1,364	0,114	1,115	0,189	1,156	0,241	0,715	0,116	0,735	0,114
32	5,026	67,785	197,631	393,330	38,811	114,427	21,601	6,372	15,841	2,227	12,010	2,334	6,303	0,891	5,630	0,845
33	14,348	12,811	37,989	70,439	7,554	21,860	4,724	0,901	3,477	0,515	2,752	0,499	1,306	0,190	1,200	0,181
34	21,335	43,829	53,526	132,473	12,713	49,328	9,699	1,812	7,923	1,259	7,249	1,477	4,233	0,631	3,923	0,567
35	7,606	6,524	11,834	25,408	2,729	10,192	1,819	0,418	1,394	0,215	1,197	0,241	0,705	0,112	0,738	0,114
36	18,034	30,688	17,908	70,806	4,325	13,440	3,607	0,736	3,562	0,729	4,943	1,079	3,306	0,550	3,504	0,542
37	13,041	25,145	21,779	51,606	4,402	12,670	3,095	0,587	2,875	0,570	3,932	0,874	2,753	0,471	3,055	0,467
38	13,933	31,636	30,733	64,426	6,126	17,627	4,474	0,816	3,929	0,757	5,081	1,123	3,536	0,593	3,877	0,593
39	0,719	5,784	5,542	8,334	1,118	3,892	0,740	0,143	0,691	0,133	0,901	0,204	0,657	0,108	0,746	0,117
40	0,556	6,074	24,492	46,730	4,856	15,934	2,595	0,214	1,613	0,217	1,064	0,198	0,557	0,085	0,548	0,088
41	0,813	2,819	2,704	4,684	0,510	1,711	0,317	0,066	0,305	0,060	0,410	0,096	0,328	0,059	0,429	0,071
42	1,317	4,709	2,527	4,354	0,471	1,666	0,358	0,055	0,399	0,087	0,658	0,160	0,550	0,099	0,697	0,116
43	18,352	38,473	81,180	169,468	17,240	62,385	11,184	2,210	8,772	1,313	7,086	1,356	3,637	0,525	3,179	0,474
44	9,309	29,370	46,550	98,147	10,962	34,968	8,496	1,397	6,855	0,961	5,152	0,991	2,800	0,433	2,708	0,422
45	4,036	13,784	21,834	40,504	4,755	17,406	3,478	0,607	2,920	0,444	2,445	0,473	1,328	0,192	1,215	0,191
46	2,146	6,904	4,468	10,291	0,861	3,021	0,618	0,094	0,628	0,134	0,972	0,227	0,773	0,139	1,012	0,174
47	< LD	0,026	0,103	0,228	0,022	0,077	0,012	0,002	0,008	0,001	0,005	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000
48	0,898	5,924	8,944	16,558	1,770	6,201	1,041	0,174	0,871	0,148	0,899	0,196	0,627	0,110	0,787	0,130
49	1,513	7,543	3,112	5,487	0,555	1,943	0,428	0,093	0,538	0,133	1,030	0,254	0,895	0,171	1,251	0,215
50	6,728	20,678	29,998	58,647	6,442	23,434	4,619	0,869	3,895	0,627	3,532	0,693	1,942	0,307	2,014	0,329
51	3,273	9,592	13,204	23,599	2,412	7,926	1,292	0,241	1,059	0,202	1,381	0,325	1,056	0,185	1,264	0,214
52	1,351	6,690	5,926	10,519	1,144	3,918	0,794	0,218	0,711	0,131	0,856	0,197	0,693	0,134	1,014	0,196
53	0,606	1,719	4,528	6,028	0,838	2,758	0,449	0,088	0,317	0,048	0,289	0,061	0,197	0,033	0,242	0,045

Table 1 B.(Continuação)

ID	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
54	6,420	6,901	40,118	68,966	6,523	20,893	2,888	1,125	1,839	0,240	1,232	0,243	0,697	0,104	0,765	0,137
55	6,763	4,185	5,432	10,378	1,215	4,382	0,897	0,190	0,689	0,116	0,718	0,154	0,482	0,081	0,567	0,098
56	3,290	5,642	8,750	16,216	1,916	6,663	1,192	0,222	0,937	0,159	0,968	0,204	0,683	0,104	0,707	0,110
57	3,265	9,541	11,883	22,554	2,687	9,558	1,835	0,384	1,659	0,281	1,661	0,338	1,006	0,164	1,065	0,164
59	2,253	1,218	1,981	3,518	0,486	1,760	0,311	0,066	0,221	0,036	0,215	0,045	0,142	0,026	0,187	0,030
60	8,643	15,464	8,277	37,343	2,025	7,780	1,900	0,260	1,805	0,370	2,512	0,569	1,787	0,308	2,056	0,324
61	7,943	20,336	14,898	75,041	3,958	14,979	3,092	0,553	2,792	0,513	3,326	0,718	2,146	0,339	2,163	0,326
62	6,162	13,808	19,589	46,247	4,304	14,710	2,551	0,475	2,046	0,361	2,290	0,490	1,511	0,249	1,642	0,252
63	6,324	34,397	36,473	65,943	8,660	32,281	6,406	1,279	5,612	0,932	5,676	1,193	3,606	0,586	3,879	0,602
64	3,207	8,232	31,727	62,868	7,122	25,559	4,759	0,701	3,448	0,434	1,877	0,292	0,682	0,087	0,539	0,082
65	7,998	19,458	65,664	122,179	14,207	51,516	9,118	1,868	6,673	0,868	4,162	0,703	1,699	0,222	1,395	0,215
66	3,745	13,422	15,031	28,249	2,779	9,224	1,908	0,232	1,632	0,322	1,965	0,390	1,201	0,224	1,574	0,249
67	10,539	19,835	35,056	92,528	9,300	35,713	6,868	1,257	4,748	0,665	3,592	0,705	1,992	0,308	2,004	0,300
68	13,818	29,300	43,109	85,682	9,736	34,347	6,051	1,147	4,656	0,793	4,884	1,018	3,006	0,480	3,042	0,459
69	22,420	15,601	73,273	115,238	13,122	44,370	7,858	1,416	5,487	0,825	4,183	0,704	1,814	0,253	1,606	0,234
70	34,223	11,513	22,300	58,861	3,989	13,200	2,422	0,511	1,957	0,346	2,033	0,413	1,199	0,184	1,170	0,169
71	3,564	12,945	57,343	104,294	10,947	36,845	5,390	1,978	3,543	0,495	2,506	0,462	1,196	0,157	1,028	0,145
72	12,852	31,972	39,982	83,371	8,956	32,400	6,074	1,149	5,092	0,872	5,283	1,102	3,228	0,504	3,198	0,479
73	8,202	43,934	114,401	229,962	27,443	102,810	16,514	4,968	12,079	1,625	8,338	1,566	4,035	0,531	3,248	0,468
74	8,952	9,185	11,976	36,488	2,864	10,535	2,099	0,359	1,781	0,292	1,671	0,330	0,954	0,151	1,000	0,161
75	3,646	15,547	39,910	85,239	7,265	23,143	3,857	0,473	2,697	0,435	2,544	0,529	1,670	0,290	1,982	0,322
76	9,347	27,926	112,145	242,982	26,469	97,068	15,308	4,868	10,198	1,384	6,922	1,208	2,948	0,380	2,450	0,343
77	3,643	15,834	120,494	199,673	26,199	76,501	13,721	4,394	7,734	1,032	4,746	0,726	1,638	0,191	1,315	0,179

Table 2 B. Teor total (mg kg⁻¹) de elementos terras raras (ETRs) em 67 amostras subsoil

ID	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	33,963	25,741	19,713	28,183	3,806	10,833	2,432	0,576	2,623	0,527	3,660	0,814	2,446	0,398	2,502	0,379
2	9,440	13,540	73,484	141,849	15,098	51,378	7,400	1,830	5,003	0,710	3,594	0,610	1,466	0,193	1,240	0,178
3	53,397	32,014	144,681	541,512	24,031	61,050	10,267	2,340	6,248	1,033	5,830	1,159	3,338	0,523	3,451	0,520
4	8,701	15,780	31,742	56,685	6,809	24,607	4,452	0,894	3,484	0,528	2,879	0,563	1,584	0,243	1,557	0,236
5	6,477	13,750	22,674	44,974	4,997	18,480	3,440	0,882	2,736	0,415	2,333	0,468	1,357	0,209	1,370	0,212
6	7,916	24,370	38,192	82,018	8,566	31,848	6,095	1,372	5,039	0,779	4,343	0,856	2,397	0,356	2,235	0,333
7	18,925	25,427	67,074	128,903	13,223	47,543	8,377	1,928	6,552	0,941	4,955	0,950	2,582	0,364	2,309	0,341
8	9,775	7,119	24,844	36,238	4,768	16,698	2,959	0,643	2,169	0,319	1,688	0,304	0,821	0,119	0,786	0,116
9	39,813	27,836	35,071	97,889	9,178	30,790	8,329	2,383	6,996	1,096	6,111	1,156	3,108	0,452	2,867	0,427
10	17,709	5,521	23,617	57,610	3,942	13,241	2,196	0,426	1,546	0,231	1,199	0,226	0,631	0,094	0,628	0,096
11	15,536	23,802	17,673	96,174	5,282	21,581	4,595	0,873	3,636	0,615	3,854	0,843	2,636	0,431	2,886	0,441
12	14,802	28,186	38,492	83,456	7,856	28,393	5,390	1,072	4,849	0,802	4,654	0,950	2,755	0,424	2,717	0,416
13	23,530	44,492	56,298	134,965	12,995	40,857	9,754	1,822	7,903	1,248	7,332	1,482	4,201	0,637	3,892	0,576
14	13,108	17,682	31,157	70,841	6,112	20,296	3,485	0,652	2,685	0,490	3,046	0,639	1,917	0,311	2,043	0,307
15	20,947	34,482	38,959	144,853	9,771	31,055	7,686	1,485	6,027	1,007	6,187	1,276	3,847	0,629	4,092	0,633
16	7,327	3,233	8,115	86,181	1,348	4,714	0,935	0,180	0,743	0,133	0,712	0,141	0,427	0,071	0,507	0,082
17	29,010	11,338	17,179	67,222	3,137	9,200	2,132	0,363	1,867	0,324	1,996	0,418	1,261	0,203	1,317	0,199
18	6,338	30,348	97,123	290,435	16,822	55,933	9,695	1,324	7,510	1,185	6,216	1,177	3,155	0,455	2,731	0,378
19	25,888	6,252	80,106	166,346	18,311	54,799	10,029	0,637	4,853	0,503	1,961	0,299	0,794	0,122	0,827	0,126
20	18,372	14,576	122,106	438,774	20,819	65,701	8,833	2,173	5,475	0,751	3,401	0,587	1,493	0,208	1,419	0,213
21	16,431	27,700	70,639	276,298	14,284	41,607	7,898	1,816	5,593	0,966	5,844	1,219	3,637	0,589	3,901	0,603
22	25,973	26,916	46,627	121,085	11,065	33,297	7,418	0,731	5,527	0,817	4,732	1,005	3,156	0,548	3,715	0,579
23	7,671	11,327	28,156	53,966	6,463	24,167	4,783	0,722	3,623	0,533	2,663	0,464	1,178	0,160	0,970	0,142
24	14,168	11,041	56,427	148,070	12,317	43,838	7,645	0,637	5,213	0,669	2,957	0,467	1,141	0,160	1,025	0,157
25	14,479	15,746	78,867	131,371	17,400	52,079	10,851	1,546	7,207	0,916	4,318	0,704	1,709	0,235	1,488	0,219
26	19,712	10,005	50,942	83,952	10,846	31,605	6,731	1,111	4,490	0,623	2,935	0,447	1,049	0,137	0,871	0,130
27	14,009	23,976	52,569	132,841	12,009	43,343	8,068	0,797	6,196	0,950	4,873	0,845	2,108	0,279	1,570	0,217
28	20,986	8,507	33,132	69,556	7,420	21,857	4,657	0,347	3,064	0,413	2,094	0,359	0,989	0,158	1,055	0,154
29	12,024	24,029	19,690	43,874	3,890	11,099	2,812	0,527	2,592	0,533	3,701	0,826	2,637	0,452	2,959	0,457
30	18,808	29,394	81,171	161,720	16,241	58,130	10,814	1,975	8,881	1,403	7,403	1,260	2,917	0,346	1,862	0,229

Table 2 B. (Continuação)

ID	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
31	15,386	32,348	14,559	69,365	3,684	11,676	3,302	0,687	3,529	0,745	5,199	1,157	3,590	0,600	3,887	0,599
32	14,131	31,893	43,045	84,681	7,864	26,249	5,049	0,903	4,202	0,793	5,194	1,142	3,645	0,613	4,020	0,622
33	4,554	22,394	44,462	84,607	10,146	37,327	6,818	1,427	4,709	0,694	3,944	0,800	2,323	0,356	2,342	0,361
34	8,868	13,355	24,201	61,788	5,577	19,783	3,506	0,534	2,559	0,411	2,353	0,485	1,439	0,229	1,508	0,236
35	4,110	11,618	18,432	35,203	3,782	12,965	2,466	0,143	1,905	0,311	1,880	0,392	1,176	0,187	1,206	0,191
36	0,724	6,422	33,838	64,950	6,791	22,248	3,577	0,271	2,137	0,273	1,238	0,211	0,569	0,086	0,561	0,091
37	2,704	6,172	8,258	19,659	1,786	6,282	1,196	0,274	0,982	0,163	1,007	0,218	0,677	0,114	0,773	0,122
38	2,465	6,960	5,409	8,186	0,853	2,777	0,560	0,081	0,607	0,134	1,027	0,244	0,804	0,141	0,983	0,162
39	18,818	39,052	82,604	172,084	17,516	63,398	11,286	2,234	8,912	1,324	7,214	1,382	3,707	0,533	3,237	0,484
40	11,146	32,357	49,184	100,257	11,759	45,350	9,006	1,538	7,341	1,053	5,631	1,093	3,068	0,463	2,955	0,465
41	2,822	9,839	8,797	13,900	1,401	4,730	0,926	0,115	0,995	0,200	1,419	0,329	1,060	0,177	1,196	0,199
42	2,081	5,802	3,479	8,353	0,612	2,091	0,463	0,092	0,517	0,113	0,827	0,196	0,674	0,120	0,869	0,150
43	3,887	12,727	42,038	93,870	9,117	32,188	5,446	0,776	3,814	0,497	2,443	0,438	1,127	0,153	0,934	0,142
44	0,889	5,437	8,825	17,153	1,867	6,617	1,184	0,179	0,949	0,153	0,884	0,186	0,578	0,100	0,721	0,118
45	1,685	5,935	6,400	10,513	1,079	3,674	0,694	0,142	0,671	0,135	0,929	0,216	0,712	0,130	0,926	0,159
46	5,483	12,758	26,575	48,062	4,858	15,802	2,453	0,457	1,713	0,302	1,971	0,440	1,409	0,239	1,650	0,277
47	2,328	7,052	10,876	22,015	2,000	6,818	1,212	0,320	0,985	0,170	1,038	0,225	0,745	0,134	0,979	0,177
48	6,360	7,389	41,934	72,224	7,108	22,855	3,104	1,108	1,963	0,253	1,290	0,250	0,728	0,108	0,794	0,139
49	9,638	5,268	8,108	16,070	1,800	6,477	1,295	0,268	0,944	0,154	0,938	0,194	0,599	0,101	0,691	0,116
50	4,637	7,572	11,368	20,443	2,473	8,599	1,536	0,282	1,180	0,202	1,268	0,273	0,856	0,144	0,984	0,155
51	3,849	10,986	15,455	29,095	3,504	12,422	2,313	0,473	1,998	0,334	1,945	0,391	1,145	0,182	1,180	0,181
52	10,614	17,696	9,344	38,296	2,180	8,181	1,939	0,275	1,947	0,400	2,796	0,627	2,013	0,350	2,351	0,370
53	9,974	23,710	17,441	91,189	4,482	17,025	3,452	0,628	3,249	0,596	3,860	0,841	2,502	0,404	2,549	0,390
54	8,724	18,123	27,868	64,917	6,049	20,444	3,439	0,633	2,719	0,475	2,970	0,639	1,967	0,325	2,124	0,324
55	8,068	39,630	46,572	77,586	11,047	41,367	8,044	1,619	6,821	1,087	6,548	1,367	4,099	0,665	4,360	0,682
56	5,236	15,054	40,580	81,610	9,232	33,201	6,347	0,835	4,753	0,635	3,055	0,523	1,326	0,185	1,141	0,172
57	14,618	21,723	72,393	139,048	16,173	59,141	10,524	2,181	7,598	0,990	4,689	0,779	1,880	0,247	1,567	0,242
58	3,758	8,031	8,755	15,598	1,505	4,991	1,109	0,152	1,001	0,201	1,216	0,236	0,723	0,134	0,984	0,153
59	9,318	21,323	32,025	74,859	7,433	27,305	5,353	1,028	4,250	0,655	3,752	0,758	2,161	0,337	2,171	0,327
60	10,479	17,759	31,103	85,458	7,587	28,358	5,393	1,006	3,842	0,568	3,182	0,639	1,860	0,292	1,879	0,286

Table 2 B. (Continuação)

ID	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
61	14,237	28,644	43,615	85,957	9,815	34,434	6,159	1,169	4,693	0,790	4,770	0,991	2,898	0,459	2,921	0,442
62	14,488	23,909	20,843	109,165	5,663	21,538	4,407	0,856	3,617	0,650	4,054	0,850	2,532	0,400	2,557	0,381
63	25,110	13,365	40,728	89,035	8,135	27,441	5,032	0,926	3,567	0,577	3,143	0,569	1,540	0,232	1,472	0,217
64	36,915	12,686	17,915	64,759	3,308	11,144	2,080	0,511	1,870	0,345	2,154	0,462	1,389	0,217	1,382	0,203
65	3,877	19,088	34,928	66,069	5,998	18,499	3,175	0,372	2,440	0,446	2,866	0,627	2,041	0,364	2,485	0,401
66	8,196	35,782	167,861	342,299	38,353	117,721	22,472	6,800	14,643	1,969	9,781	1,650	3,933	0,491	3,198	0,432
67	3,264	9,541	120,210	199,278	23,564	66,994	11,437	4,160	6,096	0,793	3,570	0,530	1,175	0,138	1,099	0,159

APÊNDICE C

Tabela 1 C. Limites de detecção (LD) para Sc, Y, elementos terras raras (ETRs) e elementos traço obtidos por ICP-MS

Elemento (ng L ⁻¹)	n ^a	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
HNO ₃ + HF	10	3,8	0,2	0,1	0,2	< 0,1	1,0	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
		As	Ba	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Zn						
HNO ₃ + HF	10	6,7	11,7	12,5	45,8	35,3	1,1	11,2	1,3	0,3	41,0						
EPA 3050B	10	40,5	66,0	85,7	221,1	96,1	16,0	149,3	76,0	16,0	116,0						

^aNúmero de amostras branco utilizadas para a determinação do LD.

APÊNDICE D

Quadro 1 D. Localização das amostras de solo

Local	Classificação dos solos	Amostras	Localização
1	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP e SUB	Ponte Nova - MG
2	Latossolo Vermelho distrófico	TOP e SUB	Centralina - MG
3	Latossolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP e SUB	Viçosa - MG
4	Latossolo Vermelho distrófico típico	TOP	Abaéte - MG
5	Latossolo Vermelho acriférrico	SUB	Ouro Preto - MG
6	Latossolo Vermelho	TOP e SUB	Lagoa Santa - MG
7	Latossolo Vermelho distrófico típico	TOP e SUB	Comunidade da Lontra - MG
8	Latossolo Vermelho distrófico	TOP	Sete Lagoas -MG
9	Latossolo Vermelho distrófico húmico	TOP e SUB	Araponga - MG
10	Latossolo Vermelho distrófico típico	TOP e SUB	Cedro do Abaéte - MG
11	Latossolo Vermelho distrófico	SUB	São Gotardo - MG
12	Latossolo Vermelho ácrico	TOP e SUB	Rio Paranaíba - MG
13	Latossolo Vermelho Amarelo	TOP e SUB	Alegre - ES
14	Latossolo Amarelo distrófico típico	TOP e SUB	Alegre - ES
15	Latossolo Amarelo	TOP e SUB	Alegre - ES
16	Latossolo Amarelo	TOP	Pinheiral - RJ
17	Latossolo Vermelho perférrico húmico	SUB	Nova Lima - MG
18	Latossolo Vermelho Amarelo plúntico	TOP	Xapuri - AC
19	Latossolo Vermelho distrófico típico	TOP	Xapuri - AC
20	Latossolo Vermelho	TOP	Espumoso - RS
21	Cambissolo Háplico distrófico típico	TOP e SUB	Alegre - ES
22	Cambissolo Húmico distrófico	TOP	Alegre - ES
23	Argissolo Vermelho Amarelo	TOP /SUB	Alegre - ES
24	Cambissolo	TOP /SUB	Alegre - ES
25	Argissolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP	Braúnas - MG
26	Cambissolo Háplico distrófico	TOP	Pedro Leopoldo -MG
27	Cambissolo Háplico distrófico	TOP	Pedro Leopoldo - MG
28	Argissolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP e SUB	Santana do Paraíso - MG
29	Argissolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP e SUB	Ferros - MG
30	Cambissolo Háplico eutrófico	TOP e SUB	Braúnas - MG
31	Argissolo	TOP e SUB	Alegre - ES
32	Cambissolo Háplico distrófico típico	TOP e SUB	Alegre - ES
33	Cambissolo Háplico distrófico típico	TOP e SUB	Tibagi - PR
34	Argissolo Amarelo distrófico típico	TOP e SUB	Prado - BA
35	Cambissolo Háplico	SUB	Mossoró - RN
36	Cambissolo Háplico	SUB	Alto dos Rodrigues - RN
37	Cambissolo Háplico	SUB	Jandaíra - RN
38	Cambissolo	TOP	Cabo Frio - RJ
39	Cambissolo Háplico distrófico	TOP e SUB	Coronel Fabriciano - MG
40	Cambissolo Háplico distrófico	SUB	Sete Lagoas -MG
41	Cambissolo Latossólico	SUB	Cascata - MG
42	Nitossolo Vermelho eutrófico típico	TOP e SUB	Lagoa Santa - MG
43	Neossolo Quartzarenico órtico	TOP	Capinópolis - MG
44	Latossolo Vermelho Escuro	TOP	Prudentópolis - PR
45	Latossolo	TOP e SUB	Prudentópolis - PR
46	Latossolo	TOP e SUB	São Mateus do Sul - PR
47	Plintossolo Pétrico concrecionário distrófico	TOP e SUB	Manicore - AM
48	Cambissolo Háplico distrófico típico	TOP e SUB	Tibagi - PR
49	Neossolo Regolítico pramítico fragipânico	TOP e SUB	São Caetano - PE
50	Argissolo Vermelho Amarelo distrófico	TOP e SUB	Tangará da Serra - MT
51	Espodossolo Ferrocárbico órtico dúrico	TOP e SUB	Coruripe - AL

Quadro 1 D. (Continuação)

Local	Classificação dos solos	Amostras	Localização
52	Vertissolo Cromado órtico típico	TOP e SUB	Sousa - PB
53	Luvissolo Crômico órtico típico	TOP e SUB	Cabrobó - PE
54	Planossolo Hidromórfico	TOP	São Gonçalo do Amarante - RN
55	Neossolo Quartzarênico	TOP e SUB	Santa Maria -RN
56	Planossolo Hidromórfico	TOP e SUB	Natal -RN
57	Neossolo Flúvico	TOP e SUB	Cerro Corá -RN
58	Argissolo Vermelho Amarelo	TOP e SUB	Açu - RN
59	Luvissolo Crômico	TOP	Alhandra - PB
60	Argissolo Vermelho Amarelo	TOP e SUB	Caraubas - RN
61	Luvissolo Crômico	TOP e SUB	Goiana - PB
62	Latossolo Amarelo	TOP	Taboleiro Grande - RN
63	Planossolo Háptico	TOP e SUB	Nossa Senhora do Socorro -SE
64	Latossolo Amarelo	TOP e SUB	Loreto - MA
65	Neossolo Quartzarênico	TOP e SUB	Santo Estêvão - BA
66	Neossolo Quartzarênico	TOP e SUB	São Raimundo das Mangabeiras - MA
67	Plintossolo Pétrico	TOP	Colinas do Tocantins - TO
68	Chernossolo Argilúvico	TOP	Guaraí - TO
69	Plintossolo Pétrico	TOP e SUB	Paraíso do Tocantins - TO
70	Gleissolo Háptico	TOP e SUB	Axixá do Tocantins - TO
71	Plintossolo Pétrico	TOP e SUB	Porto Nacional - TO
72	Plintossolo Háptico	TOP e SUB	Porto Nacional - TO
73	Luvissolo Crômico	TOP e SUB	Miracema do Tocantins - TO
74	Luvissolo Crômico	TOP e SUB	Vargem Grande - MA
75	Neossolo Litólico	TOP e SUB	Canindé - CE
76	Argissolo Vermelho Amarelo plíntico	SUB	Santa Maria da Boa Vista - PE
77	Argissolo Vermelho Latossólico	TOP e SUB	Pedra - PE
78	Argissolo Amarelo plíntico	TOP e SUB	Xapuri - AC
79	Latossolo Vermelho distrófico típico	SUB	Xapuri - AC
80	Neossolo Litólico eutrófico	TOP e SUB	Xapuri - AC
81	Latossolo Vermelho eutrófico	TOP e SUB	Xapuri - AC
82	Planossolo	TOP	Anta Gorda - RS
83	Vertissolo	TOP	Cabo Frio -RJ
84	Neossolo Litólico	TOP	Sena Madureira - AC
85	Neossolo Litólico	TOP	Cabo frio - RJ
86	Neossolo Litólico	TOP e SUB	Itatiaia - RJ
87	Neossolo Litólico	TOP e SUB	Itatiaia - RJ
88	Neossolo Litólico	TOP e SUB	Itatiaia - RJ
	Informações Gerais	Total	
	Locais de amostragem (sites)	88	
	Amostras TOPSOIL	78	
	Amostras SUBSOIL	66	
	Total de amostras	144	