

LUÍS PAULO PATENTE TANURE

**ELEMENTOS TERRAS-RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM SOLOS TROPICAIS
COM USO DE FOSFOGESSO**

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
2016

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

Tanure, Luís Paulo Patente, 1982-
T169e Elementos terras raras, urânio e tório em solos tropicais
2016 com uso de fosfogesso / Luís Paulo Patente Tanure. – Viçosa,
MG, 2016.
viii, 112f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Jaime Wilson Vargas de Mello.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Solos - Análise. 2. Solos tropicais. 3. Metais de terra
rara. 4. Fosfogesso. 5. Geoquímica. 6. Plantas e solos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Solos.
Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas.
II. Título.

CDD 22. ed. 631.4

LUÍS PAULO PATENTE TANURE

**ELEMENTOS TERRAS-RARAS, URÂNIO E TÓRIO EM SOLOS TROPICAIS
COM USO DE FOSFOGESSO**

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: 22 de julho de 2016.



Dr. Juscimar da Silva



Prof. Edson Marcio Mattiello



Prof. Carlos Roberto Bellato



Prof. Walter Antônio Pereira Abrahão
(Coorientador)



Prof. Jaime Wilson de Vargas Mello
(Orientador)

Aos meus pais, Nagib e Dolores, pelo amor, apoio e confiança.

À minha irmã Ludmila e ao meu sobrinho Enzo.

Dedico

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.

Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

*“A adversidade desperta em nós capacidades que, em circunstâncias favoráveis,
teriam ficado adormecidas.”*

Quinto Horácio Flaco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela presença constante na minha vida, iluminando-me e conferindo-me persistência, sabedoria e discernimento.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais Nagib Eustáquio Tanure e Maria Dolores Patente Tanure pelo amor e abdicção nesse árduo processo, vibrando a cada vitória. À minha irmã Ludmila e ao meu cunhado Igor por se fazerem sempre presentes, apoiando em todos os momentos. Ao meu querido sobrinho Enzo por proporcionar amor e grande alegria. De maneira especial, gostaria de agradecer à tia Lula (In memoriam), pessoa alegre, sempre pronta para uma palavra amiga. Aos demais familiares pelas palavras de incentivo e motivação, obrigado.

À Maiara pelo companheirismo e compreensão, permanecendo sempre ao meu lado.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Solos, por possibilitarem a realização do meu aperfeiçoamento, proporcionando toda estrutura necessária.

Ao estimado professor Jaime Wilson de Vargas Mello, pela orientação, amizade, confiança e pelos valorosos ensinamentos que serão levados por toda uma vida.

Aos coorientadores professores Walter Antônio Pereira Abrahão e Massimo Gasparon, pelos auxílios e ensinamentos.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pelo auxílio e dedicação nas análises, disponibilizando o laboratório de química ambiental, transmitindo importantes conhecimentos.

Ao professor Edson Marcio Mattiello, não só pelas considerações e sugestões a respeito desta tese, mas pela confiança, auxiliando-me no meu encaminhamento profissional.

À Dra. Fernanda Vasconcelos Tavares, pela amizade e incentivo, para que tudo isso pudesse se realizar.

Ao professor Júlio César Lima Neves, pela contundente colaboração na confecção desta tese.

Ao Dr. Juscimar da Silva, pela contribuição na melhoria deste trabalho.

Ao professor Leônidas Carrijo Azevedo Melo, pela colaboração e contribuição desde o início deste trabalho.

Ao professor Liovando Marciano da Costa coordenador do Programa de Pós-Graduação em Solo e Nutrição de Plantas, pela amizade, colaboração e auxílio na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado,

À FAPEMIG pelo auxílio financeiro do projeto, que possibilitou a concretização deste trabalho.

À empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda., em nome dos engenheiros agrônomos Alessandro Silva de Oliveira e Joyce Cristina Costa, pela amizade e por permitirem a realização desta pesquisa, disponibilizando as áreas, auxiliando na logística, enfim, colocando toda a estrutura da empresa à disposição.

A todos os técnicos do Departamento de Solos, em especial à Zélia, Geraldo e Mário, pela amizade e auxílio na realização dos processos analíticos.

Aos secretários do Departamento de Solos Luciana, Nayan e Leiliane por toda ajuda e atenção.

Aos grandes amigos da pós-graduação Luiz Paulo, Silmara, Cristiano, Adriana, Renato, Luísa, Roberto, Pablo, Pedro e Yang pela amizade e apoio.

Ao amigo Luiz Guilherme pela amizade, apoio constante durante essa trajetória.

Enfim, a todos aqueles que participaram de forma direta ou indireta durante esse processo, dando uma palavra de incentivo, um gesto de apoio, o meu muito obrigado.

BIOGRAFIA

LUÍS PAULO PATENTE TANURE, filho de Nagib Eustáquio Tanure e Maria Dolores Patente Tanure, nasceu dia 11 de maio de 1982, no município de Araçuaí, Minas Gerais.

Graduado em Agronomia pela Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, em 2006, na cidade de Diamantina, Minas Gerais.

Em 2007 iniciou o curso de Mestrado em Produção Vegetal na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, sob a orientação do professor Enilson de Barros Silva, obtendo o título de Magister Scientiae em 2009.

Em junho de 2009, iniciou atividades como consultor técnico do Instituto de Desenvolvimento do Norte e Nordeste de Minas Gerais com atuação no escritório regional do médio Jequitinhonha (Araçuaí – MG). Transferido em junho de 2010 para a unidade regional do Alto Jequitinhonha (Diamantina – MG), sendo indicado para o corpo de conselheiros junto ao Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM. Pediu desligamento das funções em novembro de 2012.

Em novembro de 2012, iniciou o curso de Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas na Universidade Federal de Viçosa, sob a orientação do professor Jaime Wilson Vargas Mello, obtendo o título de Doctor Scientiae em julho de 2016.

Sumário

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	5
ARTIGO 1	6
Mobilidade de elementos terras-raras, urânio e tório em perfil de Latossolo em função do tempo de aplicação de fosfogesso	6
ARTIGO 2	47
Distribuição de elementos terras-raras, urânio e tório no perfil do solo em função de doses crescentes de fosfogesso	47
ARTIGO 3	81
Elementos terras-raras, urânio e tório em diferentes classes de solos com aplicação de fosfogesso	81
CONCLUSÕES GERAIS	111

RESUMO

TANURE, Luís Paulo Patente, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2016. **Dinâmica dos elementos terras-raras, urânio e tório pelo uso de fosfogesso em solos tropicais.** Orientador: Jaime Wilson de Vargas Mello. Coorientadores: Walter Antônio Pereira Abrahão e Massimo Gasparon.

A presente tese destina-se a compreensão da dinâmica dos elementos terras-raras (ETR's), urânio (U) e tório (Th) e suas concentrações em solos com uso de fosfogesso. Para o trabalho 1, 2 e 3 foram avaliadas amostras de solos em áreas com cultivo de café arábica (*Coffea arabica* L.) com histórico de aplicação de elevadas quantidades de fosfogesso, material rico em ETR's, U e Th. Objetivou-se avaliar a concentração e a mobilidade dos ETR's, U e Th em função do tempo, dose e pelo efeito de classe de solo. Os solos foram amostrados em sistema de trincheiras, em sete diferentes profundidades, totalizando 476 amostras. As amostras foram solubilizadas pelo método EPA 3051a e as concentrações determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Os resultados mostraram efeito significativo das fontes de variação para todas as variáveis avaliadas. Demonstrou-se, portanto, o efeito do uso de fosfogesso na concentração de ETR's, U e Th. Observou-se no trabalho 1, depleção da concentração dos elementos em função do tempo nas camadas, com aumento da concentração desses elementos no solo até os seis anos após a aplicação, quando comparado com a área de referência. A partir dos nove anos da aplicação, observou-se de maneira geral, valores inferiores aos de referência ao longo do perfil do solo. No trabalho 2, efeito dose, os resultados demonstraram haver perdas significativas para maioria dos elementos estudados em relação ao total adicionado ao solo. Elementos como cério, escândio, urânio e tório apresentaram acúmulo ao longo do perfil do solo. A área com uso de 24 t ha^{-1} apresentou os maiores inputs do ETR's, U e Th, sem, contudo, refletir nas maiores perdas percentuais. No trabalho 3, o Cambissolo e o Latossolo apresentaram depleções nas concentrações dos ETR's para todas as camadas, exceto 0-5 cm, enquanto que o Argissolo e o Nitossolo apresentaram acúmulos de ETR's em camadas pontuais e pequeno acúmulo de elementos terras-raras pesados (ETRP) em camadas profundas, principalmente no Argissolo. As áreas sem uso do fosfogesso apresentaram redução da concentração dos elementos ao longo do desenvolvimento pedogenético.

ABSTRACT

TANURE, Luís Paulo Patente, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2016. **Dynamics of rare-earth elements, uranium and thorium by the use of phosphogypsum in tropical soils.** Adviser: Jaime Wilson de Vargas Mello. Co-advisers: Walter Antônio Pereira Abrahão and Massimo Gasparon.

This thesis intended to understanding the dynamics of rare-earth elements (REE's), uranium (U) and thorium (Th) and their concentrations in soil with the use of phosphogypsum. For work 1, 2 and 3 soils samples were evaluated in areas with arabica coffee crop (*Coffea arabica* L.) with a history of applying elevated amounts of phosphogypsum which presented high contents of REE's, U and Th. This study aimed to evaluate concentration and mobility of of REE's, U and Th as a function of time, dose and soil classes. It was assessed the leachable amounts by soil samples collected in trench at seven distinct depths, totaling 476 samples. Samples were solubilized by EPA 3051a method and concentrations were determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). The results showed significant effect of the variation sources for all variables. Therefore, it was demonstrated effect of phosphogypsum application in REE's concentration, U and Th. It was observed in study 1, a depletion on concentration of elements as function of time in the layers, with increase of these elements concentration in soil until six years after application when compared to the reference area. From the nine years of phosphogypsum application, there were usually less REE's, U and Th contents than values of reference throughout the soil profile. In the work 2, the effect dose, results showed that there were significant losses for most elements studied in relation to total added to the soil. Elements such as cerium, scandium, uranium and thorium showed accumulation over soil profile. Area with use of 24 t ha⁻¹ showed the highest REE's, U and Th inputs, however, it was not reflect larger percentage losses. At work 3, Inceptisol and Oxisol showed depletions of REE's concentrations for all layers except 0-5 cm, while Ultisol and Alfisol showed REE's accumulations in punctual layers and slightly accumulation heavy rare earth elements (HREE) in deep layers. Areas without phosphogypsum application decreased concentration of elements along the pedogenetic development.

INTRODUÇÃO GERAL

São denominados elementos terras-raras (ETR's) o conjunto de 17 elementos, compostos por 15 lantanídeos (Ln) do Lantânio (La) ao lutécio (Lu), mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y). O urânio (U) e o tório (Th) são elementos do grupo dos actinídeos (Ac) normalmente presentes em minerais ricos em ETR's (IUPAC, 1990).

Os ETR's podem ser encontrados como constituintes das rochas carbonatíticas, fosfáticas, granitos, pegmatitos e em rochas silicatadas, em concentrações que variam de 6 a 300 mg g⁻¹ (Chakhmouradian e Wall, 2012).

Atualmente são conhecidos aproximadamente 250 minerais com concentrações variáveis de ETR's (Kanazawa e Kamitani, 2006). No entanto, somente em alguns desses minerais as concentrações de elementos terras-raras são suficientes para a exploração. São considerados raros devido à dificuldade de separação dos elementos, já que estão presentes em geral, em baixas concentrações na maioria dos minerais.

Os principais minerais que contêm ETR's são a monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita, apatita e argilas portadoras de terras-raras (Abrahão, 1994). Este último, explorados apenas na China, maior produtor de matérias-primas contendo ETR's, responsável por 95% da produção mundial.

Atualmente os ETR's são empregados em diversos produtos como motores híbridos, ligas metálicas, catalizadores para carros e refino do petróleo, discos rígidos, equipamentos de raio-X, monitores, super-imãs permanentes, turbinas eólicas, armamento militar, baterias recarregáveis, lasers, corantes, cerâmicas e insumos agrícolas, esse último utilizado basicamente na China.

Os principais estudos sobre os efeitos dos ETR's, U e Th na agricultura são encontrados na China, onde a biogeoquímica desses elementos é motivo de intensa pesquisa devido ao uso desses elementos na agricultura (Tyler, 2004). O aumento da contaminação do solo pela presença de elementos traço em insumos agrícolas já vem sendo amplamente debatidos há alguns anos.

Em todo o mundo são aplicados milhões de toneladas de adubos contendo ETR's no intuito de se elevar a produtividade. Devido às escassas informações a respeito desses elementos pelo uso agrícola, há a necessidade de se compreender o comportamento e a distribuição dos ETR's em diferentes tipos de solos e possíveis problemas ambientais ao longo do tempo pelo uso de grandes quantidades desses fertilizantes, demandando um vasto estudo sobre o comportamento e seus efeitos para agricultura e para o meio ambiente.

Nos últimos quinze anos, o consumo de ETR's aumentou cerca de três vezes. Ainda não se sabe os efeitos desses elementos na agricultura e no ambiente. As informações são incipientes e desconstruídas, havendo a necessidade de se compreender melhor o comportamento desses elementos no sistema solo-planta.

No Brasil os elementos terras-raras ocorrem em monazita, bastnaesita, xenotima e apatitas (Abrahão, 1994). Com exceção da bastnaesita, todos os demais minerais apresentam na sua estrutura o fósforo, elemento com grande afinidade com os ETR's.

A apatita é um importante mineral, rico em fósforo (P), amplamente explorado no mundo para produção de fertilizantes fosfatados e para indústria de alimentos. A apatita de origem ígnea é o principal mineral componente dos depósitos fosfáticos no Brasil, sendo o estado de Minas Gerais detentor de 67% destas reservas (Souza e Fonseca, 2009). O processamento deste mineral na indústria de fertilizantes visa obtenção do ácido fosfórico (H_3PO_4) e gera como subproduto o gesso agrícola, considerado um importante insumo para agricultura. Também referido como fosfogesso, este subproduto é composto basicamente por sulfato de cálcio e água. A várias décadas, o fosfogesso vem sendo utilizado na agricultura como condicionador de solo e fonte de Cálcio e Enxofre. Além disso, o fosfogesso, devido a sua mobilidade no solo, favorece a movimentação do cálcio em profundidade, redução da saturação de Al em subsuperfície e desenvolvimento radicular em profundidade, consequentemente, possibilitando a absorção de água e nutrientes, em camadas mais profundas, durante os períodos de estiagem. O fosfogesso também é utilizado em solos salinos para corrigir a saturação por sódio, potássio ou alumínio (Abril et al., 2008). Efeitos positivos do fosfogesso agrícola foram constatados nas mais variadas condições de solo e clima, conforme descrito nos estudos de Pavan et al. (1984) e Farina e Channon (1988), entre outros.

Para cada tonelada de ácido fosfórico obtido, outras 4,5 toneladas de gesso são produzidas. Este gesso apresenta solubilidade de $2,5g L^{-1}$, em média, o que favorece sua lixiviação ou penetração no perfil do solo (Ramos et al., 2006). O mecanismo que favorece a movimentação do Ca^{2+} em profundidade é a permanência do ânion acompanhante (SO_4^{2-}), evitando assim, que o cálcio seja retido na superfície de troca. Contudo, outros íons que apresentam características químicas semelhantes ao cálcio, quando presentes nos insumos agrícolas e/ou no solo, também podem apresentar comportamento semelhante.

Além dos elementos essenciais, o fosfogesso pode apresentar na sua composição outros elementos em menor concentração, chamados de elementos-traço. Entre esses elementos encontram-se os elementos terras-raras (ETR's), urânio (U), tório (Th), entre

outros, que podem apresentar características distintas quando presentes no solo. Assim, o aumento da presença de contaminantes no solo também pode ser atribuído à aplicação de condicionadores e fertilizantes (Otero et al., 2005).

As concentrações dos elementos traço nos solos podem estar associadas tanto a processos naturais quanto a intervenções antrópicas. Os processos naturais estão intimamente ligados à pedogênese, decorrente do intemperismo das rochas e às deposições atmosféricas naturais. Por outro lado, as fontes antropogênicas estão associadas a produtos, subprodutos e rejeitos de atividades como agropecuária, mineração e indústria. O crescente incremento e disseminação desses elementos químicos nos diversos ecossistemas terrestres têm sido motivo de preocupação com a qualidade ambiental dos ecossistemas. Observa-se na literatura grande variação entre as espécies vegetais quanto a sensibilidade das mesmas à presença de metais pesados, podendo variar o grau de sensibilidade dentro da espécie.

A identificação de contaminantes e a caracterização do comportamento desses elementos no solo torna-se importante para criação de políticas públicas de controle, normatização do uso dos insumos agrícolas bem como a supervisão dos mesmos.

O fosfogesso é comumente aplicado em solos do cerrado brasileiro, com objetivo de reduzir a toxicidade do alumínio em profundidade, contribuindo para o aumento da área a ser explorada pelo sistema radicular das plantas. O aumento radicular favorece a absorção de água e nutrientes do solo, resultando em maior resistência as adversidades provocadas pela variação climática.

Contudo, atualmente a utilização do fosfogesso tem se tornado uma operação rotineira em diversas áreas e culturas, com aplicação de elevadas quantidades, muito superiores às utilizadas nas décadas passadas, contribuindo para entrada de grandes quantidades de ETR's, U e Th nas áreas agrícolas.

Hoje a cafeicultura no Brasil é praticada em regiões distintas daquelas de origem, em regiões mais baixas e com menor precipitação. Devido às diferenças de nível tecnológico dos cafeicultores e também das variações edafoclimáticas pelas proporções continentais do país, faz com que a cafeicultura brasileira permaneça incessantemente a procura de novas técnicas para aumentar a produtividade e a resistência às variações climáticas comumente observadas no Brasil.

São vários os desafios encontrados pelos cafeicultores. As principais limitações ao bom desenvolvimento da cultura são atribuídas aos problemas de déficit hídrico e a baixa fertilidade dos solos, principalmente na região do Cerrado.

No Brasil, os principais estados produtores de café são Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Rio de Janeiro e Espírito Santo, onde ocorrem precipitações médias mensais de mais de 150 mm de chuva entre as fases de florescimento e maturação (Sediyama et al., 2001).

A região do Alto São Francisco, importante área da cafeicultura Mineira, apresenta restrições ao cultivo devido às limitações de precipitação. Por vezes tendo a sua viabilidade associada a recomendações de sistemas de irrigação (Karasawa et al., 2002). Com as alterações climáticas e limitação do uso das águas para suprir os sistemas de irrigação, o manejo do solo e das plantas são fundamentais para o desenvolvimento da cultura. Na busca por novas técnicas e maiores produtividades, Guimarães (1988) observou respostas positivas pelo uso do fosfogesso nas áreas cafeeiras, com aumento de 18 sacas por hectare em relação às áreas convencionais.

À procura de melhoras na cafeicultura, objetivando a sustentabilidade do agronegócio, os produtores tem se mostrado aberto às novas tecnologias. Nessa busca constante em aprimorar o manejo e adaptar as condições climáticas do alto São Francisco, pesquisadores que atuam na região desenvolveram o Sistema AP Romero, também conhecido como “irrigação branca”. Esse sistema tem como pontos principais o cultivo de café semiadensado (2,5 x 0,75 m), uso de elevadas quantidades de fosfogesso, variando de 10 a 28 t ha⁻¹ de fosfogesso, aplicado em linha de plantio consorciados com cultivo de *Brachiaria humidicola* ssp na entre linha. Além disso, o plantio é realizado em sulcos com revolvimento e correção da fertilidade do solo até 60 cm de profundidade, entre o fim de outubro e início de novembro utilizando variedades como Catucaí e Icatú, além de rigoroso monitoramento do estado nutricional das plantas.

O manejo desse sistema adapta-se as mais variadas condições, melhorando as condições físico-químicas do solo, favorecendo a conservação do solo, aumento da porosidade, ciclagem de nutrientes pelas gramíneas e o aprofundamento do sistema radicular do café, favorecendo a busca por água e nutrientes localizados em camadas mais profundas. Observa-se comumente vasto enraizamento da cultura do café até profundidades de 2 metros sob esse sistema.

Sob o ponto de vista prático, observou-se claro contraste entre o Sistema AP Romero e as demais lavouras da região, principalmente em anos agrícolas com elevada escassez hídrica. As áreas sob esse sistema apresentaram maior desenvolvimento vegetativo, maior resistência a déficit hídrico contribuindo para maior produtividade com média de 35 sacas por hectare ou mesmo redução de 50% das perdas em anos de estiagens severas em relação às lavouras convencionais.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq: 1994. 212 p.
- CHAKHOURADIAN, A. R.; WALL, F. 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8:333-340.
- FARINA, M.P.W.; CHANNON, P. 1988. Acid - subsoil amelioration. II Gypsun effects on growth and subsoil chemical properties. *Soil Science Society of America Journal*, 52: 175-180.
- GUIMARÃES, P.T.G. nutrição e adubação do cafeeiro. In: NUTRIÇÃO e adubação do cafeeiro. Machado: Fundação Cargil, ANDA, POTAFOS, ESCAMA, 1988. P. 123-166.
- IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Blackwell Scientific: Oxford, 1990, 43 p.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408:1339–1343.
- KARASAWA, S.; FARIA, M. A. de; GUIMARÃES, R. J. 2002. Resposta do cafeeiro cv. Topázio MG-1190 submetido a diferentes épocas de irrigação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 6:28-34.
- OTERO, N.; VITÓRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. 2005. . Fertiliser Characterisation: Major, trace and rare earth elements. *Applied Geochemistry*, 20: 1473-1488.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. 1984. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium and aluminium following lime and gypsum application on a brazilian oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48:33-38.
- RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDORFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. 2006. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30: 849-857.
- SEDIYAMA, G.C.; MELO JUNIOR, J.C.F.; SANTOS, A.R.; RIBEIRO, A.; COSTA, M.H.; HAMAKAWA, P.J.; COSTA, J.M.N.; COSTA, L.C. 2001. Zoneamento agroclimático do cafeeiro (*Coffea arábica* L.) para o estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, 9:501-509.
- SOUZA, A.E.; FONSECA, D.S. Mineração Para o Agronegócio. In: RODRIGUES, A.F.S. (Coord). *Economia Mineral do Brasil*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral. 2009. Cap. 7, p. 531 - 596.
- TYLER, G. 2004. Rare earth elements in soil and plant system – A review. *Plant and Soil*, 267: 191-206.

ARTIGO 1

Mobilidade de elementos terras-raras, urânio e tório em perfil de Latossolo em função do tempo de aplicação de fosfогesso

Luís Paulo Patente Tanure^{(1)*}, Jaime Wilson Vargas de Mello⁽²⁾, Walter Antônio Pereira Abrahão⁽²⁾, Carlos Roberto Bellato⁽⁴⁾, Massimo Gasparon⁽⁵⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽²⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽³⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽⁴⁾Universidade de Queensland, Earth Science School, Brisbane, Queensland, Austrália.

* Autor correspondente.

E-mail: tanurelp@hotmail.com

RESUMO

O uso de resíduos, subprodutos e rejeito de setores como mineração e indústria no solo pode potencialmente contribuir para o incremento de elementos traços no ambiente. Entre estes elementos estão os elementos terras-raras (ETR's), urânio (U) e tório (Th), encontrados amplamente no fosfогesso, subproduto da indústria de adubos fosfatados. O presente trabalho avaliou a mobilidade dos ETR's, U e Th no perfil de Latossolo Vermelho distrófico, em função do tempo de aplicação de fosfогesso. Para tanto, comparou-se a distribuição desses elementos no perfil do solo com uso de fosfогesso e em área de mata nativa. A amostragem foi em sistema de trincheira com delineamento de parcelas subdivididas com quatro tempos (parcelas), sete camadas (Subparcelas) e quatro repetições, em áreas com aplicação única de 28 t ha⁻¹ de fosfогesso em linha. Foram selecionadas áreas que receberam aplicação de fosfогesso nos anos de 2013, 2010, 2008 e 2005. As amostras foram submetidas ao processo de solubilização parcial (U.S.EPA 3051a) e suas concentrações determinadas no espectrofotômetro de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS. Teste de validação foram feitas com amostras certificadas, Spike e Check. Os resultados apresentaram elevada acurácia. A análise de variância para as concentrações de ETR's, U e Th revelou efeito significativo (p<0,01) para todas as variáveis, exceto o escândio, que não apresentou interação tempo x profundidade. De maneira geral houve depleção da concentração dos elementos terras-raras leves (ETRL) com o tempo, na camada 0-40 cm. A exemplo dos ETRL, os

elementos terras-raras pesados (ETRP) apresentaram concentrações maiores nas áreas com fosfogesso em relação à área de referência. No entanto, as variações significativas nas concentrações foram mais limitadas às camadas superficiais (0-10 cm) e são menores em relação aos ETRL. A dinâmica de movimentação dos ETR's U e Th nos perfil dos solos revelou aumento das perdas ou diminuição dos incrementos com o passar do tempo. Os ETR's, U e Th apresentaram as maiores concentrações no solo nos primeiros 06 anos após a aplicação. Os ETRL apresentaram as maiores concentrações entre todos os elementos estudados, sendo o cério o mais abundante no solo. Porém, também foram os que apresentaram as maiores perdas ao longo do perfil. Ainda, verificou-se um enriquecimento relativo de elementos terras-raras pesados ao longo dos anos em função do esgotamento dos elementos ETRL.

Palavras chave: Gesso agrícola, Lantanídeos, Actinídeos.

ABSTRACT

Residues, by products and rejects disposed from sectors as mining and industry affect the soils. This procedure potentially contributes to the addition of trace elements in soils, plants, water, sediments and living organisms. Those elements include the rare earth elements (REE), uranium (U) and thorium (Th) found widely in phosphogypsum, byproduct of the phosphate fertilizers industry. It was evaluated the REE, U and Th on Oxisol, as a function of phosphogypsum application time. For this purpose, it was compared the distribution of these elements in the soil profile that received phosphogypsum application with the same soil profile in the native forest area. The outlining method adopted in parcels that were subdivided with four repetitions, four times (parcels) and seven layers (subparcels), in areas with one application of 28 tons ha^{-1} of phosphogypsum in line. It were selected four areas that received in different moments (year of 2013, 2010, 2008 and 2005), phosphogypsum application. The samples were submitted to the digestion process (U.S.EPA 3051a) and their concentrations determined in the mass spectrophotometer with inductively coupled plasma. Furthermore, it were realized validation tests according to suggested by the Association of Analytical Communities. The results presented high level of accuracy. The analysis of variance for REE, U and Th concentrations revealed significant effect ($p < 0,01$) of the variation sources to all variables, except scandium that did not presented time versus depth interaction. In general, there was depletion of light rare earth elements (LREE) concentration with time, in the layer of 0-40 cm. As example of LREE, the

heavy rare earth elements (HREE) presented high concentrations in areas with phosphogypsum comparing to the reference area. However, significant variations of concentrations were more limited to superficial layers (0-10 cm) and are lower than LREE. The movement dynamics of REE, U and Th in the soil profiles revealed increase of losses or decrease of increments after over time. The REE, U and Th presented the highest concentrations in soil, in the first six years after application. LREE presented the highest concentrations between all elements studied, being cerium the most abundant in soil. Although, it presented the highest losses through the profile. It was still verified a relative enrichment of heavy rare earth elements through the years due to the depletion of elements LREE.

Keywords: Phosphogypsum, Lanthanides, Actinides.

INTRODUÇÃO

Em muitos países desenvolvidos e em desenvolvimento os solos são afetados pelo descarte de resíduos e também pela utilização de subprodutos de mineração e indústria. Tais procedimentos podem potencialmente contribuir para a entrada de elementos traços (ET) nos solos. Os elementos traços são definidos como aqueles presentes em baixas concentrações (da ordem de mg kg^{-1} ou menor) nos solos, plantas, água, sedimentos e organismos vivos.

Entre estes ET's encontram-se os elementos terras-raras (ETR's), urânio (U) e tório (Th). Os elementos terras-raras correspondem aos lantanídeos (Ln) do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$) (IUPAC, 1990; Chakhmouradian e Wall, 2012). O urânio (U, $Z = 92$) e o tório (Th, $Z = 90$), por sua vez, pertencem à série dos actinídeos (An), normalmente encontrados em minerais associados aos ETR's (Gooch e Bradsher, 2012).

De acordo com o número atômico, os ETR's são normalmente divididos em dois grupos: Elementos terras-raras leves (ETRL), grupo formado entre o La até o Gadolínio (Gd) e Elementos terras-raras pesados (ETRP) que incluem desde o Tórbio (Tb) até o Lu (Rosental, 2008), acrescidos do Y e Sc. O ítrio é considerado ETRP por apresentar raio iônico ($0,9 \text{ \AA}$) semelhante ao hólmio (Ho) (Castor e Hedrick, 2006). Já o Sc apresenta diferenças significantes em seu comportamento quando comparado com os ETR's, contudo, sua inclusão na série é justificada com base nas suas propriedades químicas, como estado de valência e proximidade do raio iônico com o último membro da série (Lu)

(Abrahão, 1994). Apesar da grande quantidade de ETR's, estes apresentam valência e raio iônico semelhante entre si.

Os ETR's possuem números de coordenações variando entre 6 a 11, sendo mais comum números de coordenação entre 8 e 9 para aqueles que ocorrem em rochas fosfatadas (Henderson, 1984; Kanazawa e Kamitani, 2006). Apresentam grande raio iônico, variando de 1,06 Å (La) a 0,84 Å (Lu) e estado de valência trivalente, exceto para cério (Ce) e európio (Eu), que também podem ser encontrados como Ce^{4+} e Eu^{2+} (Henderson, 1984). São elementos eletropositivos, semelhantes ao cálcio (Ca), sódio (Na) e estrôncio (Sr), e participam de ligações químicas predominantemente iônicas, podendo ocorrer ligações covalentes. A semelhança entre suas propriedades físico-químicas explicam a ocorrência generalizada na litosfera e também seu comportamento no ambiente (Tyler, 2004a; Hu et al, 2006a.).

Aproximadamente 200 espécies distintas de minerais contendo ETR's já foram descritos (Kanazawa e Kamitani, 2006). No Brasil estes elementos são encontrados em vários tipos de minerais, sendo que as principais fontes são a bastnaesita, monazita, xenotima e apatita (Rosental, 2008). Este último mineral apresenta relevante importância para o setor agrícola, sendo explorado em larga escala para suprir a demanda por insumos fosfatados.

A apatita é o principal mineral de depósitos fosfáticos no Brasil, sendo o estado de Minas Gerais detentor de 67% destas reservas (Souza e Fonseca, 2009). O processamento deste mineral, na indústria de fertilizantes, visa obtenção do ácido fosfórico, adubos fosfatados e gera como subproduto o gesso agrícola (Malavolta, 1979), considerado um importante insumo para agricultura. Também referido como fosfogesso, este subproduto é composto basicamente por sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e água.

Graças à sua mobilidade no solo, o fosfogesso favorece a movimentação do cálcio em profundidade, diminui a saturação de Al em subsuperfície, estimulando o desenvolvimento radicular em profundidade (Pavan et al., 1984; Malavolta, 1992; Caires et al., 1998; Demattê, 2004). Como consequência, favorece a absorção de água e nutrientes em camadas mais profundas durante os períodos de estiagem. O fosfogesso também é utilizado em solos salinos para corrigir a saturação por sódio ou potássio (Abril et al., 2008). Portanto, trata-se de um insumo importante para minimizar os efeitos da acidez dos solos em subsuperfície, caracterizando uma alternativa à aplicação de calcário em profundidade.

A preocupação com uso excessivo do fosfogesso e sua utilização em doses superiores às normalmente recomendadas (Ribeiro et al., 1999) se deve à presença de

elementos traços como os ETR's, U e Th. A origem destes elementos está na apatita, cujo arranjo estrutural permite ampla variação entre o Ca e os ETR's, U e Th por meio de substituições isomórficas (Rutherford et al., 1994).

Após o ataque da apatita pelo H_2SO_4 , o material filtrado no processo industrial, é separado do ácido fosfórico (H_3PO_4), depositando o $CaSO_4$, ETR's, U, Th e metais pesados em pilhas de rejeito. Para cada tonelada de H_3PO_4 obtido, outras 05 toneladas de fosfogesso são produzidas (Vitti, 2000).

O fosfogesso apresenta solubilidade de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ em média, o que favorece sua lixiviação ou penetração no perfil do solo (Raij, 2008; Ramos et al., 2006).

A movimentação do Ca em profundidade no perfil do solo ocorre devido à permanência do ânion acompanhante (SO_4^{2-}) na solução do solo (Pavan e Bingham, 1982). Tal mecanismo evita que o cálcio seja retido no complexo de troca. A movimentação do sulfato, dissociado nas camadas superiores do solo, acaba por arrastar não somente o cálcio presente no gesso, mas também o magnésio e o potássio, entre outros cátions (Ririe et al., 1952; Quaggio et al. 1982; Camargo e Raij, 1989; Syed-Omar e Summer, 1991). De forma análoga, os ETR's, U e Th, quando presentes nos insumos agrícolas e/ou no solo, também podem apresentar comportamento similar ao Ca. Portanto, estes elementos podem apresentar mobilidade no perfil do solo, a depender de suas características intrínsecas e do tempo de exposição. De modo geral, a movimentação de cátions no perfil é dependente da quantidade de fosfogesso aplicado, da capacidade de troca catiônica do solo, da condutividade elétrica da solução, da capacidade de adsorção de sulfato, da textura do solo e do volume de água incidente (Alvarez V. e Dias, 1994; Raij, 2008).

Apesar dos avanços técnicos e analíticos dos últimos anos, poucos trabalhos foram desenvolvidos para entender o comportamento e a mobilidade dos ETR's, U e Th no solo. Praticamente não existem trabalhos referentes à mobilidade destes elementos em solos altamente intemperizados, típicos de regiões tropicais, em condições de campo com aplicação de fosfogesso. Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a mobilidade dos elementos terras-raras, urânio, tório em perfil de Latossolo Vermelho distrófico, em função do tempo de aplicação de fosfogesso. Para tanto, comparou-se a distribuição desses elementos no perfil de um solo com aplicação de fosfogesso com solo em área de mata nativa.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de amostragem

As amostras foram coletadas em abril de 2014 nos municípios de São Roque de Minas e Piumhi em áreas georreferenciadas 20°15'S e 46°18'W; 20°11'S e 46°22'W; 20°23'S e 45°59'W de atuação da empresa Agropecuária Piumhi Ltda.

A geologia da região é caracterizada como formação Sete Lagoas, pertencente ao subgrupo Paraopeba, do grupo Bambuí (Brasil, 1982). As áreas de coleta apresentam relevo colinoso com vertentes convexas e topos convexizados ou tabulares, com declives entre 5 a 24°. As áreas encontram-se situadas na região fisiográfica do Alto São Francisco, centro-oeste do Estado de Minas Gerais (Figura 1). O clima da região é do tipo Cwa, segundo classificação Köppen-Geiger, com estação seca bem definida nos meses de maio a setembro, precipitação pluvial média de 1.300 mm ano⁻¹; temperatura média de 20,7 °C; umidade relativa aproximada de 60 % e altitude média de 900 m (Menegasse et al., 2002).

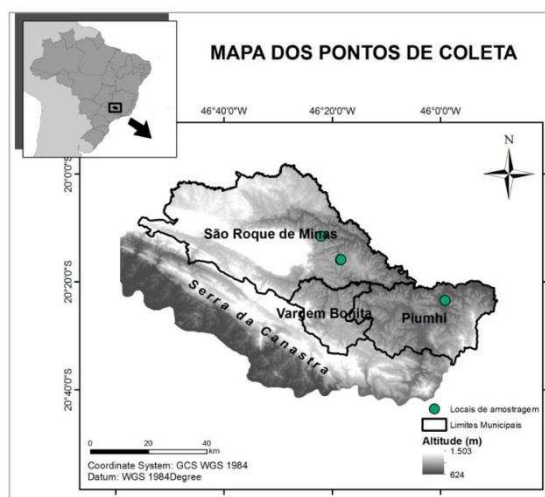


Figura 1. Mapa da região do Alto São Francisco indicando as áreas de estudos.

Foi considerada 01 área comercial estabelecida com cultivo de café (*Coffea arabica* L.), em Latossolo Vermelho distrófico para cada um dos anos (2005, 2008, 2010 e 2013), perfazendo um total de 04 áreas, que receberam na implantação da cultura, aplicação única de 28 t ha⁻¹ (7 kg m⁻¹) de fosfógeno de Araxá na linha de plantio.

Para o cultivo foram adotados os preparos com subsolagem a 0,6 m, seguida de uma cavadeira com enxada rotativa, revolvendo o solo numa faixa de 0,5 m de largura e 0,6 m de profundidade. Aproveitou-se de tal procedimento para realizar a mistura e consequente incorporação dos fertilizantes na linha de plantio conforme recomendação para cultura. Logo após o transplante das mudas, as áreas receberam aplicações de fosfógeno em superfície na linha de plantio, em faixa de 0,3 m.

As amostras foram coletadas em sistema de trincheira com dimensões 1,0 x 1,2 x 2,0 m, abertas nas entrelinhas a aproximadamente 15 cm do colo das plantas. Foi determinado o centro do perfil como área a ser amostrada e a ordem de coleta foi da amostra mais profunda para a mais superficial, de modo a evitar contaminação.

O delineamento experimental adotado foi de parcelas subdivididas com quatro repetições, sendo que os tempos (em anos decorridos após a aplicação do fosfógeno: 1, 4, 6 e 9) caracterizaram as parcelas e as profundidades amostradas consideradas subparcelas. Cada parcela foi amostrada em sistema de trincheiras, em sete profundidades (cm): 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200.

Análises Químicas, Físicas e Mineralógicas

As amostras, num total de 112, foram secas ao ar, peneiradas em malhas de 2 mm (TFSA), homogeneizadas, quarteadas e acondicionadas em frascos de polietileno. Em seguida, foram realizadas análises de caracterização das amostras. As análises químicas e físicas (Tabelas 1 e 2) seguiram os procedimentos de rotina (Alvarez V. et al., 2001; Jackson, 2005; Embrapa, 2011) dos laboratórios de Física e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da UFV.

Para determinação das relações moleculares Ki e Kr utilizou-se o método químico com ataque sulfúrico, baseado no procedimento definido por Embrapa (2011).

Também foram retiradas amostras indeformadas com anel volumétrico nos horizontes A e Bw das trincheiras, visando determinar a condutividade hidráulica, macro e microporosidade do solo (Tabela 3). A determinação da densidade de partículas, densidade do solo, volume total de poros, condutividade hidráulica e a análise granulométrica (Tabelas 2 e 3) foram realizadas conforme metodologia recomendada por Embrapa (2011).

Para as análises mineralógicas, utilizaram-se duas amostras (TFSA) das profundidades 10-20 e 100-200 cm de um perfil representativo. Para obtenção da fração argila das amostras, procedeu-se a dispersão com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e solução de Na₂CO₃ a pH 9,5 (Jackson, 2005). Foram preparadas lâminas orientadas, por esfregação, com a argila em estado natural e desferrificada. Após secas ao ar, as lâminas foram submetidas à varredura em difratômetro de raios – X da marca PANalytical, modelo X' Pert Pro, com tubo de ânodo de cobalto, e unidade de força operada a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas (Figura 2) obtidos foram interpretados com base no Selected Powder Diffraction Data for Minerals.

Extração e análise de ETR's, U e Th

Após secas ao ar (TFSA), as amostras foram quarteadas, obtendo-se subamostras de 5 g cada. As subamostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas em malha de 200 mesh (0,074 mm) (Rocha et al., 2013). Todo o material foi transferido para tubos de polietileno previamente limpos.

Tabela 1. Caracterização química do perfil das áreas amostradas, coletadas em abril de 2014.

Camada cm	pH ⁽¹⁾	P ⁽²⁾	S ⁽⁶⁾	K ⁽²⁾	Ca ²⁺ ⁽³⁾	Mg ²⁺ ⁽³⁾	Al ³⁺ ⁽³⁾	H+Al ⁽⁴⁾	t	T	V	m	MO ⁽⁵⁾
	-----mg dm ⁻³ -----				-----cmolc dm ⁻³ -----				-----%-----			dag kg ⁻¹	
Ano da aplicação													
2005													
0 a 5	4,81	71,70	277,10	116,67	8,69	0,53	0,55	9,43	10,58	18,95	41,63	12,37	6,42
5 a 10	5,57	9,70	19,77	111,67	11,93	0,33	0,33	7,80	4,93	12,43	36,97	8,83	5,81
10 a 20	5,53	4,47	14,10	96,33	3,38	0,17	0,32	8,20	4,12	12,00	31,23	12,07	5,47
20 a 40	5,01	4,23	24,77	63,33	1,75	0,07	0,98	9,03	2,81	11,02	17,70	37,10	5,17
40 a 60	4,87	0,50	37,90	40,00	1,56	0,04	0,75	9,07	2,45	10,77	15,80	30,73	4,56
60 a 100	4,85	0,23	67,70	27,00	1,71	0,04	0,81	8,27	2,63	10,39	18,00	30,93	4,18
100 a 200	4,91	0,20	68,97	13,67	2,61	0,07	0,65	7,87	3,37	10,58	25,47	19,63	3,62
2008													
0 a 5	4,65	1,20	17,53	363,33	2,31	1,26	0,46	5,83	13,13	10,33	45,07	10,87	5,17
5 a 10	5,13	32,67	536,90	229,33	55,38	0,89	0,39	4,83	20,33	25,21	75,37	2,27	4,22
10 a 20	5,04	33,73	573,37	123,00	15,05	0,51	0,16	4,97	16,04	20,84	67,57	1,60	4,31
20 a 40	5,12	1,23	115,00	35,33	4,21	0,34	0,17	4,43	4,60	9,07	51,03	3,57	3,44
40 a 60	5,32	0,10	94,27	17,33	3,46	0,36	0,10	3,23	3,96	7,10	54,47	2,17	2,20
60 a 100	5,75	0,03	71,83	10,67	3,30	0,37	0,00	2,37	3,70	6,37	61,03	0,00	1,55
100 a 200	5,48	0,10	27,47	11,67	2,24	0,49	0,00	1,80	2,76	4,56	59,93	0,00	1,03
2010													
0 a 5	4,75	17,40	354,10	168,33	14,47	0,27	0,62	6,43	5,13	21,60	51,53	17,83	5,21
5 a 10	5,08	3,00	101,87	210,33	10,97	0,26	0,39	5,73	4,85	9,92	45,13	9,77	4,44
10 a 20	5,23	3,07	88,23	201,00	3,61	0,24	0,16	4,67	4,52	9,03	47,77	4,73	3,96
20 a 40	5,14	1,10	82,37	87,67	2,65	0,15	0,20	4,30	3,31	7,32	40,93	9,10	3,32
40 a 60	5,47	0,53	78,57	17,33	3,24	0,24	0,13	3,53	3,66	7,06	49,60	5,23	2,76
60 a 100	5,82	0,00	50,20	8,67	3,20	0,34	0,00	2,20	3,57	6,06	62,03	0,00	1,72
100 a 200	5,30	0,00	19,97	10,33	0,95	0,28	0,00	2,20	1,26	3,46	34,33	0,00	1,16
2013													
0 a 5	5,95	349,90	916,10	278,00	54,02	1,13	0,13	4,07	36,84	59,93	93,83	0,17	5,51
5 a 10	5,50	76,10	562,40	1065,33	46,08	1,21	0,33	5,27	19,63	24,84	69,17	4,23	4,44
10 a 20	5,59	32,33	245,03	817,33	5,25	1,62	0,13	4,47	9,09	13,43	65,57	2,50	4,39
20 a 40	5,31	1,17	23,10	362,67	3,28	1,05	0,23	4,47	4,70	9,72	53,40	7,23	3,45
40 a 60	5,19	0,27	26,73	118,33	1,86	0,60	0,20	4,33	2,96	7,10	40,00	8,87	2,75
60 a 100	5,10	0,73	19,30	96,00	1,43	0,47	0,13	4,63	2,27	6,67	31,77	5,23	2,28
100 a 200	4,69	0,77	15,67	70,00	0,58	0,24	0,13	4,73	1,13	5,73	17,13	12,00	1,85

⁽¹⁾ pH (H₂O), relação 1:2,5; ⁽²⁾ Extrator Mehlich⁻¹ (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹); ⁽³⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁴⁾ Extrator SMP; ⁽⁵⁾ MO: Oxidação com K₂Cr₂O₇ 2 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 2011); ⁽⁶⁾ Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O em HOAc 2 mol L⁻¹ (Alvarez V. et al., 2001).

Tabela 2. Análise textural e ataque sulfúrico para duas profundidades do Latossolo Vermelho distrófico estudado.

Profundidade cm	Areia	Silte	Argila	*SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki ⁽¹⁾	Kr ⁽²⁾
	g kg ⁻¹							
10-20	50	180	770	102	151,58	89,65	1,14	0,83
100-200	50	140	810	105	158,36	94,21	1,12	0,81

*Dado obtido a partir do trabalho de Ramos et al., 2013. ⁽¹⁾Ki: relação molecular 1,7 x SiO₂/Al₂O₃; ⁽²⁾Kr: relação molecular [1,7 x SiO₂/(Al₂O₃+ (0,64 x Fe₂O₃))] (EMBRAPA, 2011).

Tabela 3. Densidade das partículas (Dp), densidade do solo (Ds), volume total de poros (VTP) e condutividade hidráulica do Latossolo Vermelho distrófico avaliado.

Horizonte	Dp	Ds	VTP	Mi ⁽¹⁾	Ma ⁽²⁾	Ko ⁽³⁾
	g cm ⁻³		%			cm h ⁻¹
A	2,52	1,01	60,0	42,0	18,0	10,98
Bw	2,57	0,93	64,0	41,0	23,0	13,13

⁽¹⁾Mi: Microporosidade; ⁽²⁾Ma: Macroporosidade; ⁽³⁾Ko: Condutividade hidráulica (EMBRAPA, 2011).

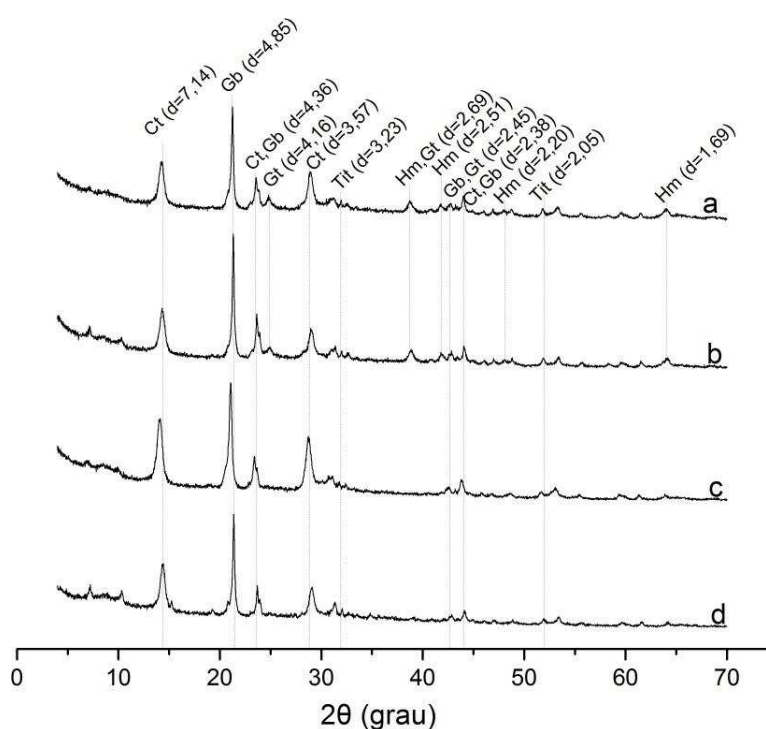


Figura 2: Difratoograma das profundidades 10-20 cm (a e c) e 100-200 cm (b e d) em lâminas naturais (a e b) e desferrificadas (c e d) em Latossolo Vermelho distrófico da área de estudo. Ct (Caulinita); Gb (Gibbsita); Tit (Titanita); Hm (Hematita).

As amostras foram secas a 40 °C, por 24 horas, em estufa de aço inox com circulação de ar forçada, e mantidas em dessecador até resfriamento à temperatura ambiente, para evitar a reabsorção de umidade (Rocha et al., 2013). Posteriormente, utilizou-se o método EPA 3051a, da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 2007), recomendada pela instrução normativa SDA n° 24 de 2007, para solubilização das amostras. As massas (500 ± 1 mg), foram pesadas em balança analítica e transferidas para tubos de Teflon[®] de 25 mL específicos para uso em forno de micro-ondas. Em seguida,

foram adicionados 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico, ambos bidestilados e P.A. da marca Merck. Utilizou-se forno de micro-ondas da marca CEM, modelo Mars 5, objetivando alcançar temperatura de 175 ± 5 °C. Para isso utilizou-se configuração de 1000 W de potência, tempo de rampa de 12 min e 30 s e tempo de “hold” de 4 min e 30 s.

Os extratos foram resfriados em capela de exaustão por 90 minutos. Posteriormente, as soluções foram filtradas ($\phi = 2 \mu$) e armazenadas em balões volumétricos de 50 mL devidamente aferidos, tendo o seu volume completado com água Milli-Q® (Millipore, Bedford, USA), ultrapura ($\leq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Após as diluições necessárias, os extratos foram acidificados com HNO_3 16 mol L^{-1} a 1% para a determinação das concentrações de ETR's, U e Th por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Utilizou-se equipamento da marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300D, localizado no laboratório de Química Ambiental no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Foram adicionados aos extratos $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de ródio (Rh) como padrão interno, visando melhor precisão instrumental (Prichard et al., 1996; Nixon e Moyer, 1996; Cuadros-Rodrigues et al., 2001; Grotti et al., 2003).

Para determinação da acurácia dos resultados, foram realizadas análises com amostra certificada SRM 2711a (Montana Soil II) e amostras fortificadas (spike) com adição $8 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão multielementar. Durante o procedimento de detecção, foram realizadas leituras de uma amostra check com concentrações previamente conhecidas, a cada 10 leituras, aceitando variação $\leq 5,0 \%$.

As taxas de recuperação (TR) dos testes de fortificação foram obtidas através da seguinte equação:

$$\text{TR} = \frac{C_f - C_i}{C_s} \times 100$$

Em que:

C_f = Concentração final obtida;

C_i = Concentração inicial previamente conhecida da amostra;

C_s = Concentração da solução padrão adicionada a amostra.

Todos os recipientes e vidrarias utilizadas foram limpos em banho ácido (HNO_3 10%) por no mínimo 12 horas e posteriormente lavados em água Milli-Q®.

Para obtenção da taxa de recuperação dos elementos foram usados métodos indiretos, visto que os elementos terras-raras não são certificados para o método de

abertura semi-total (EPA 3051a) (Mackey et al., 2010). Foram avaliadas 12 replicatas da amostra de referência SRM 2711a (Montana Soil II) do National Institute of Standards and Technology (NIST). Cada uma das amostras foi solubilizada e teve a sua concentração determinada. Os valores obtidos, com seus respectivos desvios padrões foram os seguintes (em mg kg⁻¹): Sc = 4,14 ± 0,16; Y = 15,71 ± 0,60; La = 24,74 ± 2,13; Ce = 46,29 ± 3,63; Pr = 6,47 ± 0,37; Nd = 22,55 ± 1,59; Sm = 4,69 ± 0,25; Eu = 1,46 ± 0,06; Gd = 5,50 ± 0,35; Tb = 1,78 ± 0,03; Dy = 4,79 ± 0,26; Ho = 1,73 ± 0,05; Er = 3,34 ± 0,05; Tm = 2,74 ± 0,02; Yb = 3,36 ± 0,27; Th = 4,68 ± 0,43 e U = 1,46 ± 0,08. Tais resultados atestam a precisão do processo analítico. Para Rocha et al. (2013), a precisão deve ser calculada pelo coeficiente de variação (CV) de sete replicatas dos padrões, sendo aceito $CV \leq 10\%$. Segundo Fajgelj e Ambrus (2000), documentos da AOAC/FAO/IAEA/IUPAC recomendam um CV máximo de 15%.

Tendo em vista a ausência de valores certificados para ETR's, U e Th pelo método 3051a, determinaram-se as concentrações de alguns elementos certificados pelo NIST para aferir a exatidão. Foram obtidas taxas de recuperação para vanádio (V) = 100,07%, cobalto (Co) = 97,78% e níquel (Ni) = 91,29%. Os valores encontrados estão em conformidade com a recuperação média esperada pelo NIST (Mackey et al., 2010). Como procedimento adicional de validação do processo analítico, relacionaram-se os valores individuais de cada um dos ETR's, U e Th, com os valores obtidos do cobalto, em cada replicata, obtendo-se uma razão entre eles. Após o cálculo das razões de cada um dos elementos nas 12 replicatas, obteve-se a razão média e seus respectivos desvios padrões para alguns dos elementos: Y/Co = 2,21 ± 0,03; La/Co = 3,48 ± 0,25; Ce/Co = 6,52 ± 0,42; Pr/Co = 0,91 ± 0,03; Nd/Co = 3,17 ± 0,16; Gd/Co = 0,77 ± 0,03; Er/Co = 0,48 ± 0,01; Th/Co = 0,66 ± 0,05. Os coeficientes de variação relativamente baixos, com CV = 4,60% na média, para as relações entre estes elementos e o Co, sugerem boa exatidão para a fração lixiviável dos ETR's, U e Th na amostra certificada. Deve-se, ainda, mencionar que, entre os elementos avaliados com resultado certificado pelo NIST, o Co é o que apresenta maior semelhança química e física com os ETR's, resultando na sua escolha.

O teste de fortificação (spyke) apresentou taxas de recuperação de 100% para Cério (Ce), 102% Praseodímio (Pr), 102,37% Gadolínio (Gd), 103,25% Lantânio (La) e 103,62% Disprósio (Dy). Tais resultados estão de acordo com as diretrizes da AOAC (recuperação aceitável de 80% -110%) (González, et al., 1999) para as concentrações trabalhadas, demonstram não haver influência da matriz do solo sobre a taxa de recuperação, permanecendo os elementos solubilizados no extrato.

Os resultados das amostras check a cada 10 leituras, revelaram variação $\leq 1,5\%$.

Os valores para limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) demonstram boa sensibilidade e robustez do método (Tabela 4).

Tabela 4. Limite de detecção (LD) e quantificação praticável (LQP) de ETR's, U e Th determinados em ICP-MS.

ETR	LD ⁽¹⁾	LQP ⁽²⁾
	$\mu\text{g L}^{-1}$	mg kg^{-1}
Sc	$3,76 \times 10^{-3}$	1,25
Y	$2,36 \times 10^{-3}$	0,78
La	$4,21 \times 10^{-3}$	1,40
Ce	$1,66 \times 10^{-2}$	5,53
Pr	$1,52 \times 10^{-3}$	0,51
Nd	$5,09 \times 10^{-3}$	1,69
Sm	$1,44 \times 10^{-3}$	0,48
Eu	$5,03 \times 10^{-4}$	0,16
Gd	$1,24 \times 10^{-3}$	0,41
Tb	$5,31 \times 10^{-4}$	0,17
Dy	$7,07 \times 10^{-4}$	0,23
Ho	$3,41 \times 10^{-4}$	0,11
Er	$7,6 \times 10^{-4}$	0,25
Tm	$4,79 \times 10^{-4}$	0,16
Yb	$6,17 \times 10^{-4}$	0,20
Lu	$3,02 \times 10^{-4}$	0,10
Th	$3,22 \times 10^{-3}$	1,07
U	$9,15 \times 10^{-4}$	0,30

LD⁽¹⁾ = $3 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1}$ e LQP⁽²⁾ = $10 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1} \times \text{FD}$. Onde: σ - desvio padrão da leitura de dez brancos; α - ângulo de inclinação da curva de calibração; FD - fator de diluição das amostras.

Análise das amostras de referência e fosfogesso

Para comparação dos resultados do efeito tempo, foram analisadas amostras de solos presente em área de mata nativa próxima aos locais de coleta, seguindo os mesmos parâmetros de amostragem, utilizando-as como amostras de referência (Tabela 5). Também foram avaliadas a contribuição do fosfogesso de Araxá na adição dos ETR's, U e Th no solo. Foram coletas amostras do material utilizado, seguindo procedimento adotado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (Tabela 6). Para determinação do Input estimado pelo uso do fosfogesso na camada superficial do solo (0-5 cm), levou-se em consideração a quantidade de fosfogesso aplicado, faixa de aplicação (30 cm), espessura da camada superficial (5 cm), densidade do solo, compreendidas em 1 metro da linha de cultivo. Os procedimentos de digestão e determinação das concentrações para ambas as amostras, seguiram os mesmos critérios utilizados para as demais amostras.

Estatística

Os resultados obtidos por ICP-MS para ETR's, U e Th foram submetidos à análise de variância e comparações das médias pelo teste de Tukey, adotando-se valores de $p < 0,05$ como critério de significância de F e de diferença entre médias. Para o fator tempo foram ajustadas regressões e os modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando o teste "t" ao nível de 5% de probabilidade.

Tabela 5. Concentração média dos elementos de interesse nas amostras de Latossolo Vermelho distrófico da área de referência.

Prof. cm	ETRL, U e Th								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Th	U
	-----mg kg ⁻¹ -----								
0-5	1,99	111,31	0,65	2,54	0,69	0,15	2,10	7,02	2,57
5-10	2,18	112,64	0,71	2,60	0,69	0,14	2,05	6,82	2,49
10-20	2,10	109,06	0,65	2,42	0,69	0,14	2,03	6,96	2,54
20-40	2,15	113,30	0,68	2,19	0,71	0,16	2,13	6,89	2,49
40-60	2,29	115,71	0,73	2,65	0,71	0,16	2,23	7,16	2,55
60-100	2,41	128,47	0,75	2,77	0,77	0,17	2,39	7,34	2,72
100-200	2,05	113,12	0,65	2,45	0,70	0,15	2,10	6,78	2,53
Média	2,17	114,80	0,69	2,52	0,71	0,15	2,15	7,00	2,55
Prof. cm	ETRP								
	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	-----mg kg ⁻¹ -----								
0-5	14,94	1,52	0,10	0,51	0,08	0,24	0,03	0,19	0,03
5-10	14,79	1,52	0,10	0,48	0,08	0,22	0,03	0,20	0,03
10-20	14,69	1,50	0,10	0,49	0,08	0,23	0,03	0,20	0,02
20-40	13,64	1,58	0,10	0,51	0,09	0,23	0,03	0,20	0,03
40-60	14,68	1,66	0,11	0,51	0,09	0,25	0,03	0,21	0,03
60-100	15,55	1,74	0,12	0,57	0,10	0,27	0,04	0,23	0,03
100-200	13,84	1,60	0,10	0,51	0,08	0,23	0,03	0,21	0,02
Média	16,02	1,59	0,10	0,51	0,09	0,24	0,03	0,21	0,03

Tabela 6. Concentração e incremento médio de ETR's, U e Th em 28 t ha⁻¹ de fosfógeno de Araxá aplicado em Latossolo.

Fosfógeno de Araxá																		
Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	Total
-----mg kg ⁻¹ -----																		
1,59	77,11	819,10	1505,57	194,19	712,79	102,88	26,51	94,91	8,23	29,16	3,85	9,02	0,67	2,90	0,31	13,89	1,31	3604,00
Adição estimada*																		
Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	Total
-----mg m ⁻¹ linear-----																		
11,12	539,78	5733,72	10539,01	1359,36	4989,53	720,16	185,55	664,36	57,60	204,10	26,97	63,11	4,72	20,33	2,14	97,25	9,18	25227,98
-----mg kg ⁻¹ de solo-----																		
0,74	35,99	382,25	702,60	90,62	332,64	48,01	12,37	44,29	3,84	13,61	1,80	4,21	0,31	1,36	0,14	6,48	0,61	1681,87

*Aporte estimado para camada 0-5 cm dos ETR's, U e Th, calculados com base nas concentrações encontradas em amostras de fosfógeno de Araxá.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância para as concentrações de ETR's, U e Th revelou efeito significativo ($p < 0,01$) para os fatores em estudo e todas as variáveis, exceto o Sc, que não apresentou interação tempo x profundidade (Tabela 7). Fica, portanto, demonstrado o efeito do tempo na mobilidade dos ETR's, U e Th e sua redistribuição no perfil do solo que recebeu adição destes elementos via aplicação de grandes quantidades de fosfogesso (Tabela 6).

Todos os elementos apresentaram ajustes para os modelos de regressão para os tempos avaliados, exceto o Y, apresentando elevado coeficiente de determinação (Figuras 3a e 3b). Os modelos variaram conforme o elemento e a profundidade. Observou-se de maneira geral, perdas mais acentuadas nas camadas superficiais (0-10 cm) e redução no decorrer do aumento da profundidade das camadas, variando de acordo com a mobilidade de cada elemento.

O fosfogesso proveniente da apatita de Araxá-MG apresentou valor de $3,60 \text{ g kg}^{-1}$ para o somatório das concentrações de ETR's, U e Th (Tabela 6). Este valor corresponde a 95,89% de ETRL, 3,69% de ETRP e 0,42% de U e Th. Valores semelhantes foram encontrados em estudo realizado com fosfogesso proveniente da cidade de Tapira-MG (Oliveira, 2012; Moreira, 2014; Dinali, 2014). Vários autores (Taunton et al, 2000; Aide e Pavich, 2002; Tyler, 2004a) já relataram a presença de ETR's, U e Th em minerais fosfatados, sendo as suas concentrações dependentes da origem dos fosfatos e sua gênese (Picard et al., 2002). De modo geral as concentrações de ETRL são maiores do que de ETRP nas rochas fosfatadas (Condie et al, 1995;. Frietsch e Perdahl, 1995).

A concentração de tório corresponde a 91,38% da concentração total dos actínídeos no fosfogesso. Resultados semelhantes foram obtidos por Belousova et al. (2002) em apatitas de Durango, Novo México. Segundo Mazzilli et al. (2000), minerais fosfatados de origem ígnea apresentam maiores concentrações de tório em relação ao urânio, porém, em materiais de origem sedimentar ocorre o contrário. Vale salientar que o fosfogesso de Araxá, utilizado no presente trabalho é proveniente de apatita de origem ígnea.

O intemperismo da apatita libera quantidades importantes de ETR's, U e Th e mesmo pequenas quantidades de apatitas intemperizadas podem influenciar na concentração e movimentação desses elementos no solo (Duddy, 1980; Bonnot-Courtois, 1981; Banfield e Eggleton, 1989; Soubiès et al., 1991; Galán et al., 2007).

Tabela 7. Resumo da análise de variância para variáveis elementos terras-raras, urânio e tório.

		QUADRADO MÉDIO								
		ETRL, U e Th								
FV	G.L	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Th	U
Bloco	3	14,93 ^{ns}	70,11 ^{ns}	0,46 ^{ns}	0,95 ^{ns}	0,008 ^{ns}	0,006 ^{ns}	0,70 ^{ns}	1,1071 ^{ns}	0,0927 ^{ns}
Tempo (T)	3	5842,36**	88547,41**	431,39**	5798,99**	106,56**	14,53**	107,63**	34,9947**	10,3427**
Err1	9	4,82	84,26	1,12	3,49	0,14	0,01	0,60	1,3690	0,0341
Camada (C)	6	16346,91**	54730,70**	895,57**	12641,54**	221,11**	14,23**	174,27**	3,4211**	0,0997*
Err2	18	4,69	77,64	0,34	2,26	0,02	0,02	0,43	0,96	0,03
T x C	18	7119,72**	22788,51**	408,15**	5941,64**	94,83**	5,96**	71,52**	2,4055**	0,0797**
Err3	54	4,51	72,73	0,58	4,04	0,10	1,50	0,50	0,8514	0,0287
C.V1(%)		9,13	6,81	16,93	8,40	10,77	7,48	17,16	13,25	7,31
C.V2(%)		9,01	6,54	9,32	6,77	4,48	11,50	14,61	11,12	7,14
C.V3(%)		8,78	6,26	13,09	9,68	10,21	10,51	16,08	10,21	6,55
Média Geral (mg kg⁻¹)		24,04	134,78	6,26	22,24	3,50	1,34	4,52	8,83	2,53
		ETRP								
FV	G.L	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Bloco	3	3,29 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,0062 ^{ns}	0,033 ^{ns}	0,0002 ^{ns}	0,0049 ^{ns}	0,0002 ^{ns}
Tempo (T)	3	125,88**	41,34**	13,58**	41,65**	11,02**	29,0613**	45,2502**	36,21**	45,1066**
Err1	9	1,37	0,18	0,18	0,02	0,04	0,18	0,0008	0,02	0,0002
Camadas (C)	6	9,91**	110,66**	1,18**	13,89**	0,23**	1,26**	0,0064**	0,1276**	0,0017**
Err2	18	1,42	0,27	0,14	0,05	0,02	0,13	0,0005	0,01	0,0001
T x C	18	2,38 ^{ns}	39,93**	0,47**	5,22**	0,08**	0,4539**	0,0020**	0,0454**	0,0005**
Err3	54	1,91	0,26	0,18	0,03	0,03	0,17	0,0008	0,0182	0,0002
C.V1(%)		5,98	12,84	36,42	6,91	18,90	25,37	1,55	7,88	0,77
C.V2(%)		6,10	15,76	31,74	10,22	15,75	21,05	1,19	6,29	0,59
C.V3(%)		7,08	15,48	37,60	8,00	18,82	25,53	1,60	7,73	0,81
Média Geral (mg kg⁻¹)		19,56	3,31	1,17	2,3	1,01	1,71	1,92	1,82	1,91

^{ns} não significativo; ** significativo a 1%, * significativo a 5 %; CV(%) – Coeficiente de variação.

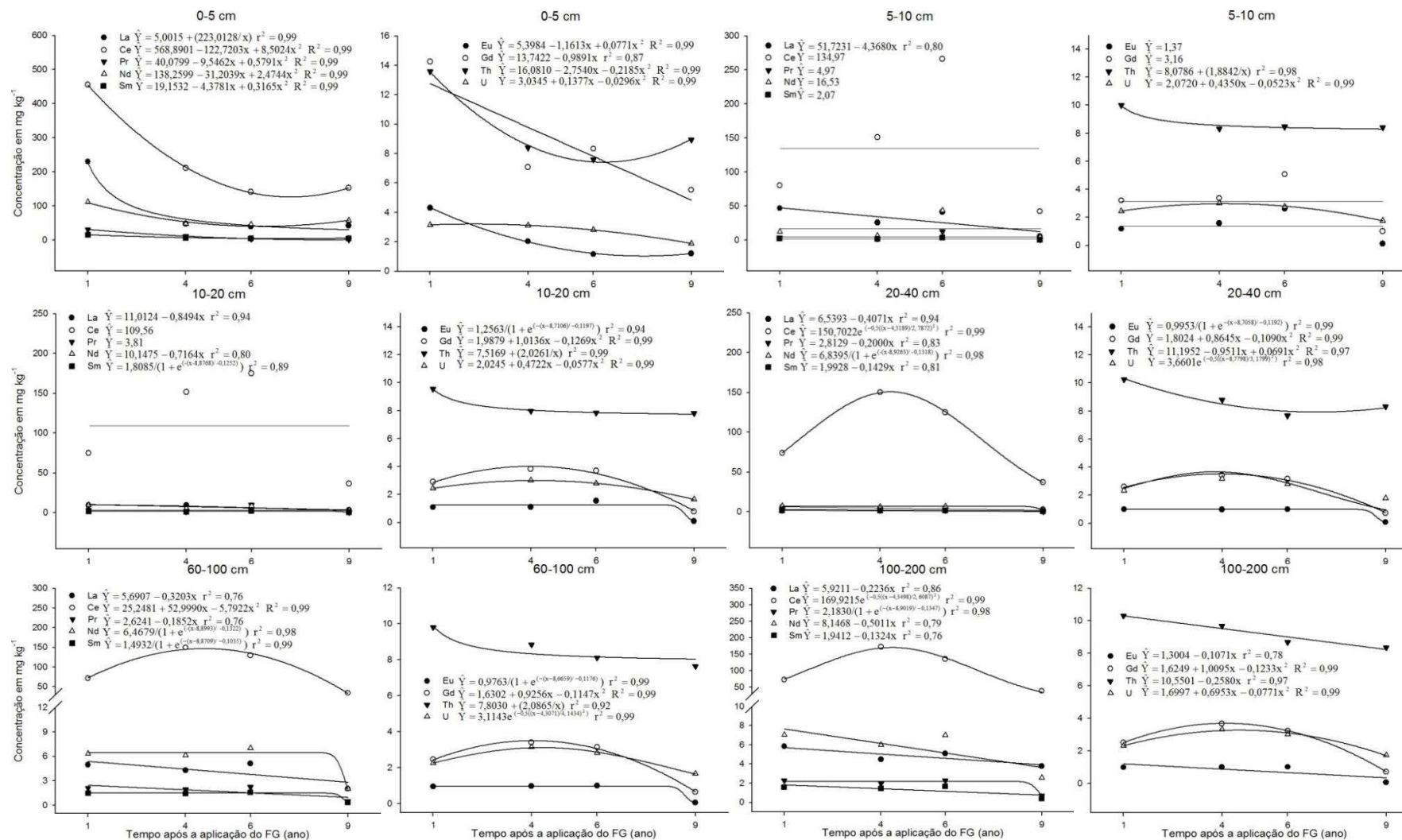


Figura 3a. Concentração dos ETRL, U e Th em função do tempo após a aplicação do fosfogesso (FG) (valores significativos ao nível de 5% de probabilidade pelo teste “t”). (Continua...)

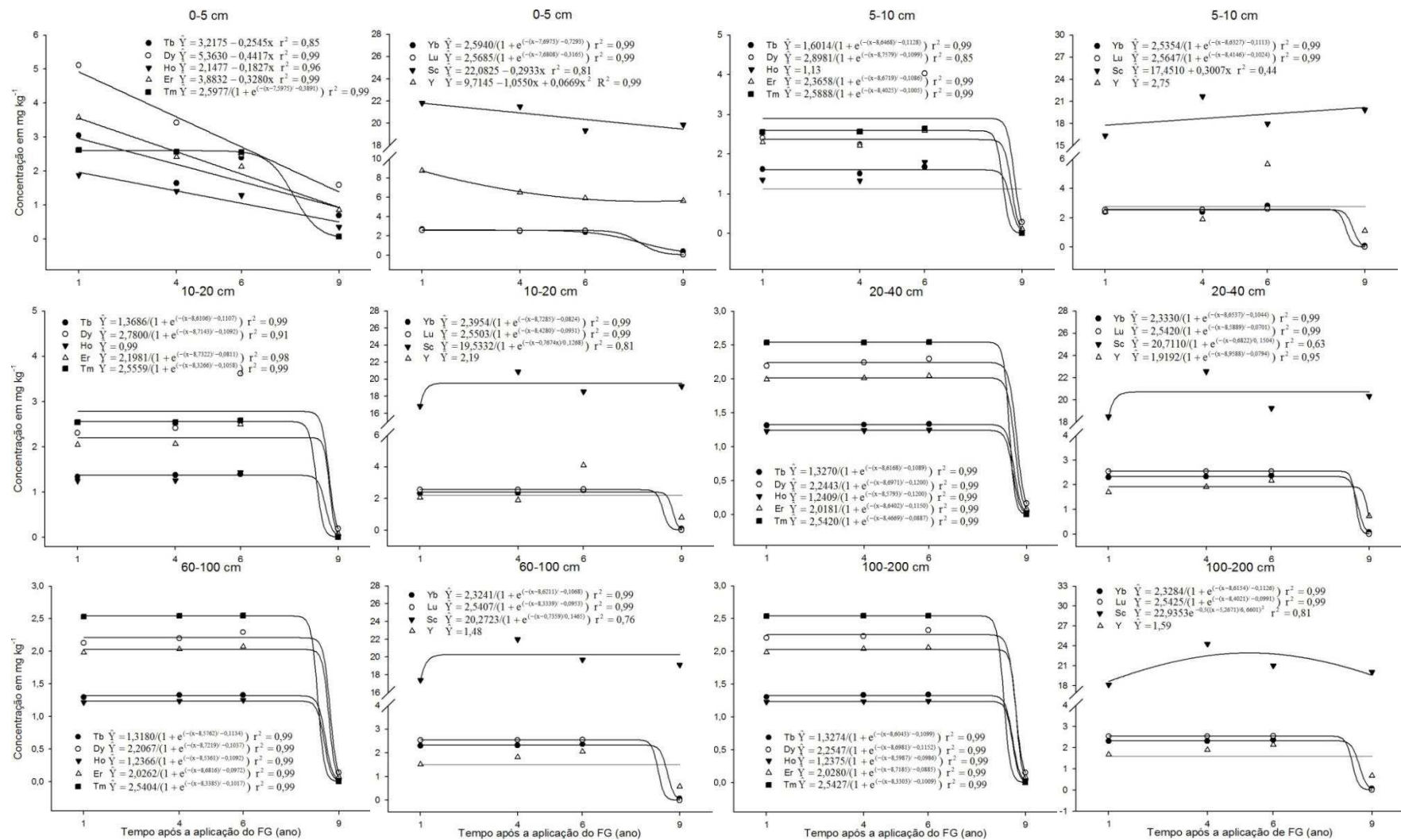


Figura 3b. Concentração dos ETRP, Sc e Y em função do tempo após a aplicação do fosfogesso (FG) (valores significativos ao nível de 5% de probabilidade pelo teste “t”). (Conclusão)

As amostras da área de referência, sem aplicação de fosfogesso, apresentaram concentrações de 409,96 mg kg⁻¹ para o somatório dos ETR's e de 28,4 mg kg⁻¹ para a soma de U e Th na profundidade 0-20 cm (Tabela 5). Segundo Tyler (2004a), Liang et al., (2005) e Hu et al., (2006), as concentrações de ETR's em solos preservados apresentam concentrações mínimas e máximas de 16 e 700 mg kg⁻¹, respectivamente, com média observada de 165 mg kg⁻¹. Portanto, os valores obtidos no presente trabalho podem ser considerados relativamente altos, o que se atribui ao material de origem dos solos da região do Alto São Francisco. O material de origem na área de estudo inclui rocha magmática alcalina ultrabásica (Chaves, 2008), com presença de titanita, ilmenita, micas entre outros, o que justifica a presença de alguns destes minerais no solo (Figura 2).

O município de São Roque de Minas encontra-se na área de abrangência da Serra da Canastra, tendo sua borda um dos principais domínios de ocorrência de intrusões de kimberlitos, material rico em micas, calcita, diopsídio, apatita e pegmatitos (Chaves et al., 2008; Benitez, 2009). Titanita, apatita e os pegmatitos são minerais que contêm ETR's, apresentando maiores concentrações de ETRL em relação aos ETRP (Fonseca et al., 2000; Best, 2003). O enriquecimento do solo com ETRL pode ser observado na presença do zircão. A titanita e apatita apresentam maiores quantidades de ETRL e também apresentam ETRP em menores concentrações. Por outro lado, minerais como a monazita e allanita apresentam maiores concentrações de ETRP em relação aos ETRL (Fonseca et al., 2000).

A área de referência apresentou somatório médio de 983,92 mg kg⁻¹ de ETR's e 66,84 mg kg⁻¹ de U e Th, no perfil do solo até a profundidade de 2 metros. Os percentuais entre os ETR's foram de 87,63% para os leves e 12,37% para os pesados. Os percentuais para os actinídeos revelam o predomínio de tório (73,26%) em relação ao urânio (26,74%). Estes resultados corroboram com a composição mineralógica prevista para os kimberlitos (Chaves et al., 2008; Benitez, 2009) e com a presença de titanita no solo da região (Figura 2). Ainda, é possível observar uma homogeneidade na distribuição dos elementos ao longo do perfil nas sete profundidades, atestando a origem geogênica destes elementos no solo (Tabela 5).

Fica claro, ainda, um aspecto importante da natureza do comportamento dos ETR's, conhecido como efeito Oddo Harkins, quando se observa a distribuição das concentrações destes elementos em função de seu número atômico (Z). Tal efeito se refere à maior abundância dos Lantanídeos com número atômico par em relação aos seus vizinhos com número atômico ímpar (Takahashi, 2002). Este comportamento foi observado em todas as áreas, sendo demonstrado aqui apenas para a área de referência

(Figura 4). O fenômeno se deve à maior estabilidade dos núclídeos de número atômico par durante a nucleossíntese.

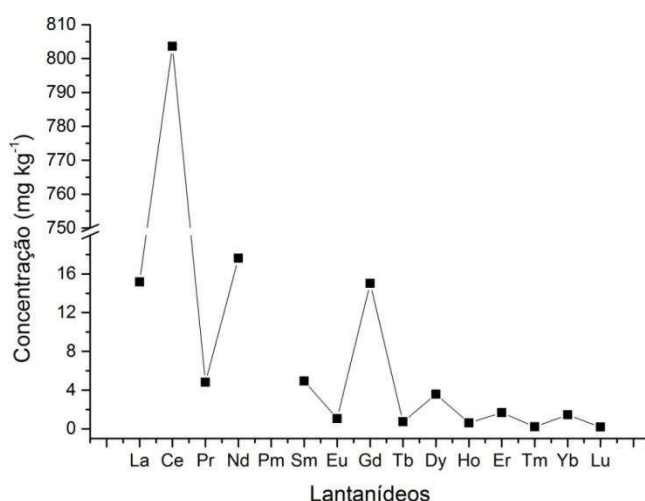


Figura 4. Efeito Oddo-Harkins na área de referência.

Aplicação de quantidades elevadas (7 kg m^{-1}) do fosfogesso de Araxá em cobertura na camada de 0-5 cm, resultou em entradas importantes ($1,68 \text{ g kg}^{-1}$) de ETR's, U e Th no solo. Tais valores representam um incremento teórico de mais de dez vezes em relação às concentrações na área de referência (Tabelas 6 e 7). De fato, a camada superficial (0-5 cm) apresentou as maiores concentrações de ETR's, U e Th (Figura 5). Isso devido à presença de material residual oriundo da aplicação do fosfogesso, visto que os tempos estudados não foram suficientes para solubilização completa, em razão do grande volume aplicado. Outros fatores que contribuíram para retenção destes elementos nas camadas superficiais são os altos teores de argila e matéria orgânica (Laveuf e Cornu, 2009), favorecendo uma CTC efetiva mais elevada (Tabela 1 e 2).

Os minerais de argila silicatadas são conhecidos por reter ETR's (Henderson, 1984; Li et al., 2006) e funcionam como transportadores destes elementos, notadamente em perfis de solos mais intemperizados (Condie et al, 1995; Öhlander et al., 1996; Gnandi e Tobschall, 2003;. Papoulis et al, 2004; Galán et al, 2007). Portanto, os minerais de argila controlam parcialmente os estoques de ETR's nos solos (Walter, 1991; Xing e Dudas, 1993; Ran e Liu, 1999).

As quantidades de ETR's ligados à matéria orgânica (MO) variam de acordo com o tipo, composição e conteúdo da MO, o pH do solo e a condição redox (Wang et al, 2001; Grybos et al., 2007). A matéria orgânica possui muitas cargas negativas por unidade de peso seco, e, assim, uma alta capacidade de complexar e adsorver ETR's (Tyler, 2004a; Tyler, 2004b; Pourret et al., 2007).

A área que recebeu aplicação de fosfogesso em 2008 apresentou, de forma geral, maiores concentrações de ETR's na camada de 5-10 cm. Durante o processo de coleta foi observado acumulado de fosfogesso a uma profundidade aproximada de 08 cm. Isso provavelmente é devido a uma prática cultural conhecida como amontoa, que requer aproximação do solo das entre linhas ao colo das plantas. Portanto, esta prática contribui para minimizar as perdas dos ETR's, U e Th por carreamento do fosfogesso aplicado.

Elementos Terra-Raras Leves (ETRL)

De maneira geral houve depleção da concentração dos ETRL com o tempo, na camada 0-40 cm (Figura 5). A maior movimentação nesta camada do perfil do solo se deve à maior concentração de SO_4^{2-} . Uma vez aplicado ao solo, o fosfogesso dissocia-se parcialmente, liberando o SO_4^{2-} que pode atuar como ânion acompanhante para formar pares iônicos (Sumner, 1985; Raji, 2008; Vitti et al., 2008). Os ETR's na forma de sulfatos simples ETRSO_4^+ (Migdisov et al., 2006; Migdisov e Williams-Jones, 2008) permanecem na solução do solo (Tyler e Olsson, 2002; Tyler, 2004a), podendo ser lixiviados por associação com sulfatos simples ou duplos de composição variável (Abrahão, 1994). Evans (1990) demonstrou que os sulfatos são mais solúveis que hidróxidos, carbonatos e fosfatos de ETR's, favorecendo assim, a mobilidade desses elementos até maiores profundidades do solo. Isso porque os lantanídeos são classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (Martins e Isolani, 2005).

Entre as camadas subsuperficiais 20-200 cm, não houve diferença significativa nas concentrações observadas entre as profundidades ou tempos avaliados, exceto para o ano de aplicação de 2005 (Tabela 8). Não obstante, ainda se verifica um enriquecimento para a maioria destes elementos em relação à área de referência (Tabela 5), exceto para a área que recebeu fosfogesso em 2005. Isto indica pelos tempos de aplicação do fosfogesso estudados neste trabalho, que até 6 anos após a aplicação do fosfogesso há redistribuição dos ETRL nas camadas do solo até 2 m de profundidade. Após cerca de 9 anos já se verifica lixiviação destes elementos para camadas mais profundas, com possibilidade de contaminação do lençol freático.

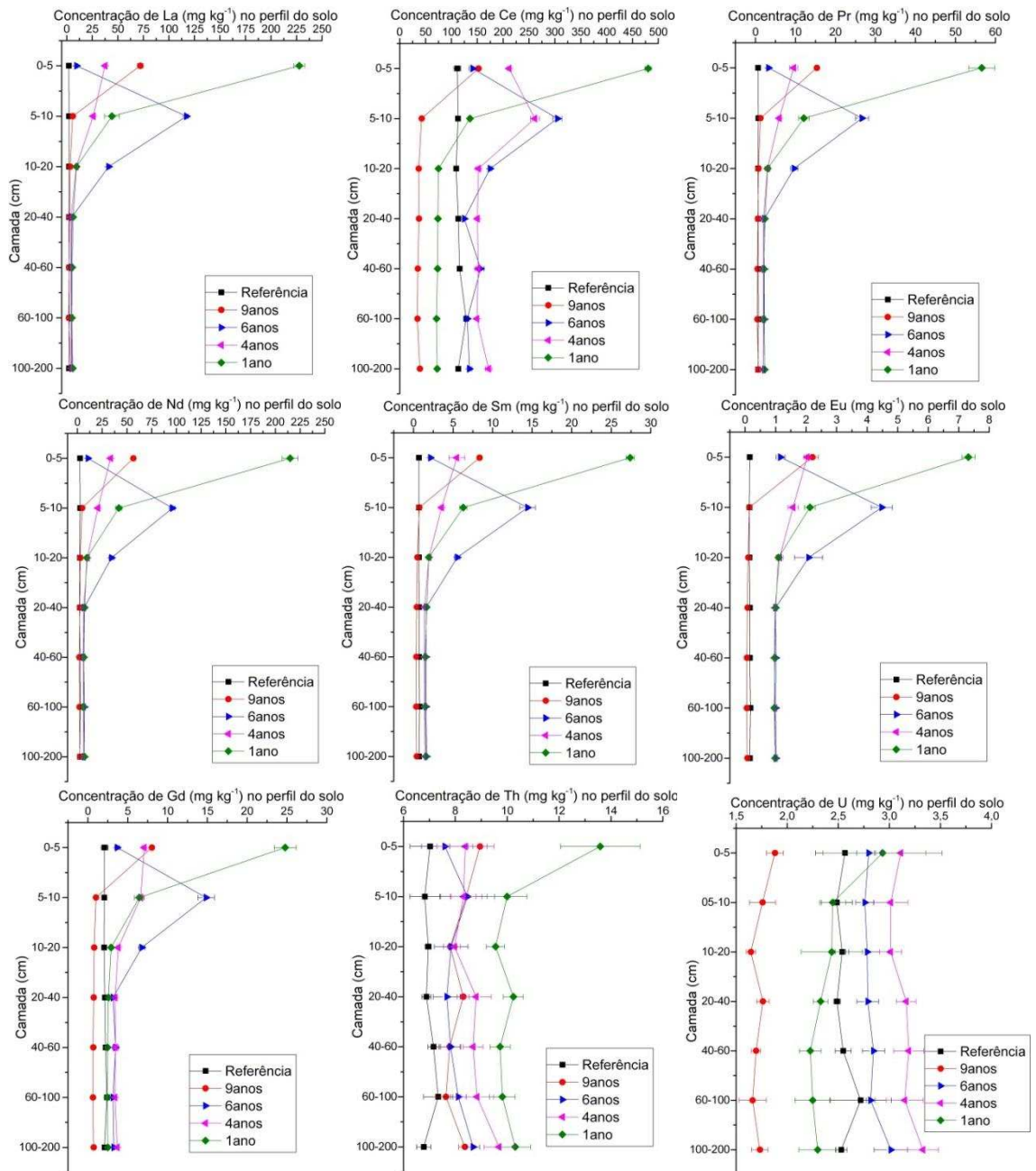


Figura 5. Distribuição dos ETRL, U e Th no perfil do solo anos após aplicação de fosfogesso.

Trabalhos como os de Nesbitt e Taylor (1979), Duddy (1980), Banfield e Eggleton (1989), Formoso et al., (1989), Wood (1990) e Gasparetto e Menegotto (1995), demonstram que os ETR's apresentam mobilidade relativamente alta no solo, sob condições intempéricas intensas. Portanto, ao considerar a condutividade hidráulica elevada (Tabela 3), associada a altas concentrações de SO_4^{2-} no solo e condições de altas precipitações pluviométricas da região estudada, justificam-se os resultados observados sugerindo depleção dos ETR's na área que recebeu fosfogesso em 2005.

Outros fatores que contribuem para a lixiviação destes elementos são algumas características como pH ácido e baixa CTC efetiva do solo. A adsorção e dessorção de

ETR's nos argilo-minerais são dependentes do pH (Ran e Liu, 1992; Diatloff, 1996; Aja, 1998; Coppin, 2002; Wen et al., 2002). Cao et al. (2001) observaram lixiviação gradual dos ETR's à medida que o pH do solo diminuía de 7,5 para 3,5, sendo os efeitos mais acentuados para os elementos La, Ce, Gd e Y.

A influência das altas quantidades de fosfógeno aplicadas sobre a movimentação dos cátions no perfil do solo, ao longo do tempo, pode ser verificada por comparação entre os valores de saturação por bases nos tempos avaliados. Houve uma redistribuição das bases no perfil, com o passar dos anos. A saturação por bases (V%) diminuiu de 93% para 45%, na camada de 0-5 cm; porém aumentou de 17% para 60%, na camada de 100-200 cm com o tempo de aplicação até o ano de 2008. Para a área com maior tempo de aplicação do fosfógeno (ano de 2005) há diminuição de V% tanto na superfície quanto em profundidade (Tabela 1). Estes resultados corroboram o comportamento observado para os ETR's em geral, U e Th. Vale lembrar que tais elementos possuem características químicas semelhantes ao cálcio, principalmente o raio iônico, potencial de ionização e eletronegatividade.

A mobilidade dos elementos terras-raras está relacionada com seus respectivos raios iônicos (Goldschmidt, 1958; Bregiroux et al., 2006; Laveuf e Cornu, 2009). Tal comportamento pôde ser observado na mobilidade dos ETRL. Ao avaliar a taxa de depleção dos elementos La (1,03 Å); Pr (0,99 Å); Nd (0,98 Å); Sm (0,96 Å) e Eu (0,94 Å), comparando os anos de 2013 e 2010, para a camada 20 - 200 cm, observou-se redução das concentrações de 21,98%, 11,25%, 10,2%, 9,02% e 0,26% respectivamente. Os valores observados na camada 0-20 cm não foram considerados para evitar que as concentrações resultantes do fosfógeno remanescente influenciassem nesta análise.

Os ETRL apresentaram comportamento semelhante quanto a sua distribuição no perfil do solo (Figura 5). Isto decorre da similaridade entre as propriedades físicas e químicas destes elementos, que caracterizam íons estáveis de tamanhos e configurações eletrônicas semelhantes (Henderson, 1984; Abrahão, 1994; Martins e Isolani, 2005).

Tabela 8. Médias da concentração de ETRL, U e Th distribuídos no perfil do solo em função de quatro épocas de aplicação⁽¹⁾.

Prof. (cm)	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013
	mg kg ⁻¹											
	-----La-----				-----Ce-----				-----Pr-----			
0-5	71,96bA	9,59dC	37,58cA	227,69aA	152,47cA	141,18cCD	211,52bB	480,30aA	15,32bA	3,27dC	9,57cA	56,57aA
5-10	5,83dB	117,17aA	25,81cB	44,28bB	42,35dB	304,87aA	261,41bA	142,04cB	1,24dB	26,63aA	5,93cB	12,10bB
10-20	3,32cB	41,10aB	9,28bC	9,46bC	36,77dB	174,88aB	151,59bD	75,00cC	0,74cB	9,69aB	3,03bC	3,04bC
20-40	2,69aB	4,97aD	4,38aD	6,23aC	37,31dB	125,01bD	150,24aD	73,90cC	0,62bB	2,23aC	2,01abC	2,37aC
40-60	2,23aB	4,69aD	4,24aD	5,27aC	34,96cB	156,30aC	151,69aD	73,30bC	0,52bB	2,20aC	1,94abC	2,12aC
60-100	2,01aB	4,80aD	4,29aD	4,94aC	34,27dB	129,92bD	149,37aD	71,25cC	0,47aB	2,23aC	1,96aC	2,11aC
100-200	3,79aB	5,10aCD	4,47aD	5,84aC	38,91dB	134,90bD	171,87aC	72,54cC	0,71bB	2,27aC	1,98abC	2,29aC
	Nd				Sm				Eu			
0-5	56,48bA	10,57dC	33,55cA	214,85aA	8,35bA	2,15dC	5,48cA	27,38aA	2,20bA	1,15cC	2,03bA	7,31aA
5-10	4,64dB	95,86aA	20,78cB	41,82bB	0,73dB	14,42aA	3,55cB	6,29bB	0,13dB	4,47aA	1,57cB	2,12bB
10-20	2,75aB	34,36aB	10,02bC	9,50bC	0,49cB	5,54aB	1,96bC	1,93bC	0,10cB	2,08aB	1,11bC	1,09bC
20-40	2,48bB	6,94aC	6,35aC	7,22aC	0,40bB	1,62aC	1,40aC	1,67aC	0,07bB	1,00aC	0,98aC	1,00aC
40-60	1,87bB	6,34aC	5,88aC	6,48aC	0,35bB	1,58aC	1,39aC	1,49aC	0,06bB	1,00aC	0,96aC	0,96aC
60-100	1,99bB	6,98aC	6,08aC	6,32aC	0,33bB	1,58aC	1,41aC	1,47aC	0,05bB	0,99aC	0,97aC	0,95aC
100-200	2,53bB	6,99aC	5,99abC	7,04aC	0,40bB	1,66aC	1,45aC	1,58aC	0,07bB	1,00aC	0,98aC	0,98aC
	Gd				Th				U			
0-5	8,02bA	3,69cC	7,08bA	24,76aA	8,94bA	7,59bA	8,38bA	13,58aA	1,87bA	2,79aA	3,11aA	2,93aA
5-10	1,01cB	14,83aA	6,61bA	6,44bB	8,41aA	8,46aA	8,31aA	9,99aB	1,75cA	2,75abA	3,01aA	2,44bB
10-20	0,78cB	6,77aB	3,82bB	2,92bC	7,80bA	7,83abA	7,96abA	9,55aB	1,64cA	2,78aA	3,01aA	2,43bB
20-40	0,73bB	3,16aC	3,42aB	2,58aC	7,67bA	8,30bA	8,79abA	10,23aB	1,76dA	2,78bA	3,16aA	2,32cB
40-60	0,66bB	3,35aC	3,46aB	2,48aC	7,78bA	7,81bA	8,68abA	9,72aB	1,69dA	2,84bA	3,18aA	2,22cB
60-100	0,64aB	3,14aC	3,40aB	2,46aC	7,63bA	8,11abA	8,83abA	9,81aB	1,66dA	2,81bA	3,14aA	2,24cB
100-200	0,72bB	3,24aC	3,68aB	2,51aC	8,36bA	8,68abA	9,68abA	10,30aB	1,73cA	3,01aA	3,32aA	2,29bB

⁽¹⁾Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e da mesma letra maiúscula na coluna, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

As diferenças entre os ETR's se devem a um pequeno, mas significativo, decréscimo no tamanho iônico com o aumento do número atômico, comportamento conhecido como contração lantanídea (Seth, 1995; Binnemans et al., 1999; Martins e Isolani, 2005). Ocorre o preenchimento regular da orbital f da antepenúltima camada, visto que todos apresentam a configuração $6s^2$ na última camada, sendo considerados metais de transição interna (Kanazawa e Kamitani, 2006).

O cério apresentou comportamento diferente em relação aos demais ETRL, apresentando maiores concentrações na área que recebeu fosfogesso em 2010, em relação àquela de 2013, para a camada de 20-200 cm. Tais resultados sugerem menor mobilidade do Ce em relação aos demais ETRL, apesar do raio iônico relativamente grande do Ce^{3+} (1,01 Å). Não obstante, deve-se considerar que este elemento também ocorre na forma tetravalente (Ce^{4+}), cujo raio iônico (0,87 Å) é menor do que os demais ETRL. A presença deste elemento na forma de cerianita- CeO_2 foi considerada como uma das causas de sua maior estabilidade no solo (Braun et al., 1990; Smedley et al., 1991, Cao et al., 2001).

Entre os ETR's, o cério foi o que apresentou maior concentração no solo (Figura 5), apresentando acúmulos ao longo de todo o perfil nas áreas que receberam aplicação de fosfogesso nos anos de 2010 e 2008, em relação à área de referência. Como já explicado anteriormente, o Ce é o único lantanídeo que pode ser encontrado nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , proporcionando a este elemento menor mobilidade no seu estado tetravalente em relação aos demais trivalentes (Braun et al., 1990; Smedley et al., 1991). Trabalhos realizados por Tananaev e Vasil'eva (1963), Tananaev e Petushkova (1967) e Jonasson et al. (1985) já demonstravam a menor solubilidade do cério entre todos os ETRL.

Urânio (U) e Tório (Th)

Os resultados encontrados demonstraram que o urânio apresentou baixa mobilidade no solo ao longo dos anos, sem, contudo, apresentar diferenças significativas entre as camadas estudadas (Tabela 8). A área que recebeu fosfogesso em 2010 apresentou as maiores concentrações, seguidas das áreas 2008, 2013 e 2005 (Figura 5). A área com maior tempo de aplicação do fosfogesso (2005) apresentou concentrações menores em relação à área de referência, sugerindo lixiviação do U nativo do solo. Deve-se ter em mente que a contribuição do fosfogesso para o U no solo é pequena em relação aos demais elementos, apenas $0,61 \text{ mg kg}^{-1}$. Chama a atenção a similaridade da ordem de distribuição, entre os anos, do U e o Ce para camada 10-200 cm, respeitando as proporcionalidades de concentração. Tal comportamento pode ser devido às semelhanças

entre características químicas e físicas destes elementos. O urânio, entre seus vários estados de valência, pode se apresentar como U^{3+} , com raio iônico de 1,03 Å, e U^{4+} , com raio iônico de 0,93 Å, assemelhando-se ao Ce^{3+} (1,01 Å) e Ce^{4+} (0,87 Å). Em estudos de extração de urânio e cério, Lobão (1979) verificou comportamento similar entre Ce^{+4} e actinídeos tetravalentes

A aplicação de fosfogesso aumentou as concentrações de tório nos solos, em relação à área de referência. As áreas que receberam aplicações de fosfogesso em 2013, 2010, 2008 e 2005 apresentaram somatórios maiores nas concentrações ao longo do perfil do solo, com incrementos de 49,43%, 23,81%, 15,94% e 15,56%, respectivamente. Houve diminuição das concentrações de Th com o tempo de aplicação, com maiores decréscimos nas camadas superficiais (0-20 cm) e uma pequena tendência de acúmulo, embora não significativa, em profundidade (Figura 5).

Os percentuais de acúmulo demonstram rápida depleção do Th, com o tempo, ao longo de todo o perfil, principalmente entre os anos de aplicação em 2013 e 2010. Chama à atenção as concentrações de Th na camada 100-200 cm da área com aplicação de fosfogesso em 2013. Esta apresenta incremento de 3,58 mg kg⁻¹ após 6 meses de aplicação do fosfogesso, o que representa um aumento de 51,91% na concentração de Th em relação à área de referência. Tais resultados não concordam com as observações de Pliler e Adams (1962) e Langmuir e Hermann (1980). Segundo estes autores, o tório se comporta como elemento pouco móvel no solo devido a sua baixa solubilidade. Não obstante, deve-se considerar que os autores se referem às concentrações naturais de Th em solos e água, ao passo que no presente trabalho a dose de Th aplicada foi muito mais elevada. Ferreira e Souza (2005) verificaram que a formação de complexos solúveis com sulfatos, nitratos, carbonatos, fosfatos, silicatos e compostos orgânicos aumentam a solubilidade e mobilidade tório em condições naturais.

Elementos Terras-Raras Pesados (ETRP)

Visando obter o padrão de normalização de distribuição dos ETR's no decorrer das épocas avaliadas, utilizou-se o sistema de fracionamento entre os grupos ETRL e ETRP (Bonnot-Courtois, 1981; Laveuf e Cornu, 2009). Os valores obtidos para o quociente $\Sigma ETRL/\Sigma ETRP$, nos anos de 2013, 2010, 2008 e 2005, foram de 6,83; 5,42; 5,93 e 3,69, respectivamente. Tais resultados demonstraram gradual esgotamento de ETRL no perfil do solo em relação aos ETRP com o passar dos anos após aplicação do fosfogesso. Os resultados encontrados devem-se a diferenças entre o comportamento dos ETRL e ETRP na solução do solo (Braun et al., 1990; Walter, 1991; Marker e De Oliveira,

1994; Condie et al., 1995; Braun et al., 1998; Panahi et al., 2000; Tyler, 2004a) proporcionando maior ou menor adsorção desses elementos pelo complexo de troca. Os ETRP são mais adsorvidos do que os ETRL em razão da contração lantanídea, (Goldschmidt, 1958). Para um mesmo estado de valência os elementos de raio iônico menor são mais adsorvidos do que aqueles com maior raio iônico. A mobilidade no perfil do solo entre ETRL e ETRP é controlada pela diferença entre o tamanho dos raios iônicos, presença de complexantes e as características químicas e físicas do meio de adsorção (Dia et al., 2000).

A exemplo dos leves, os ETRP também apresentaram concentrações maiores nas áreas com aplicação de fosfógeno em relação à área de referência (Figura 6). No entanto, as variações significativas nas concentrações dos ETRP estão mais limitadas às camadas superficiais (0-10 cm) (Tabela 9) e são menores em relação aos ETRL para todas as áreas com aplicação de fosfógeno. Além disso, as concentrações de ETRP nas camadas de 20 a 200 cm apresentaram diferenças significativas apenas para a área com maior tempo desde a aplicação de fosfógeno (2005) em relação às demais. Estas tendências são mais sutis na medida em que diminui o raio iônico dos ETRP do Tb ao Lu. Tais resultados reafirmam menor mobilidade para os ETRP, em relação aos ETRL, e sugerem uma tendência de movimentação cada vez mais lenta e gradual dos ETRP no sentido da contração lantanídea. A menor taxa de mobilidade dos ETRP de raio iônico menor é sugerida quando se observa, por exemplo, que as concentrações do elemento mais pesado (Lu) se mantiveram praticamente inalteradas, pelo menos nos últimos 6 anos (desde 2008 até a coleta em 2014), o que já não se verifica para o mais leve entre os ETRP (Tb) (Figura 6).

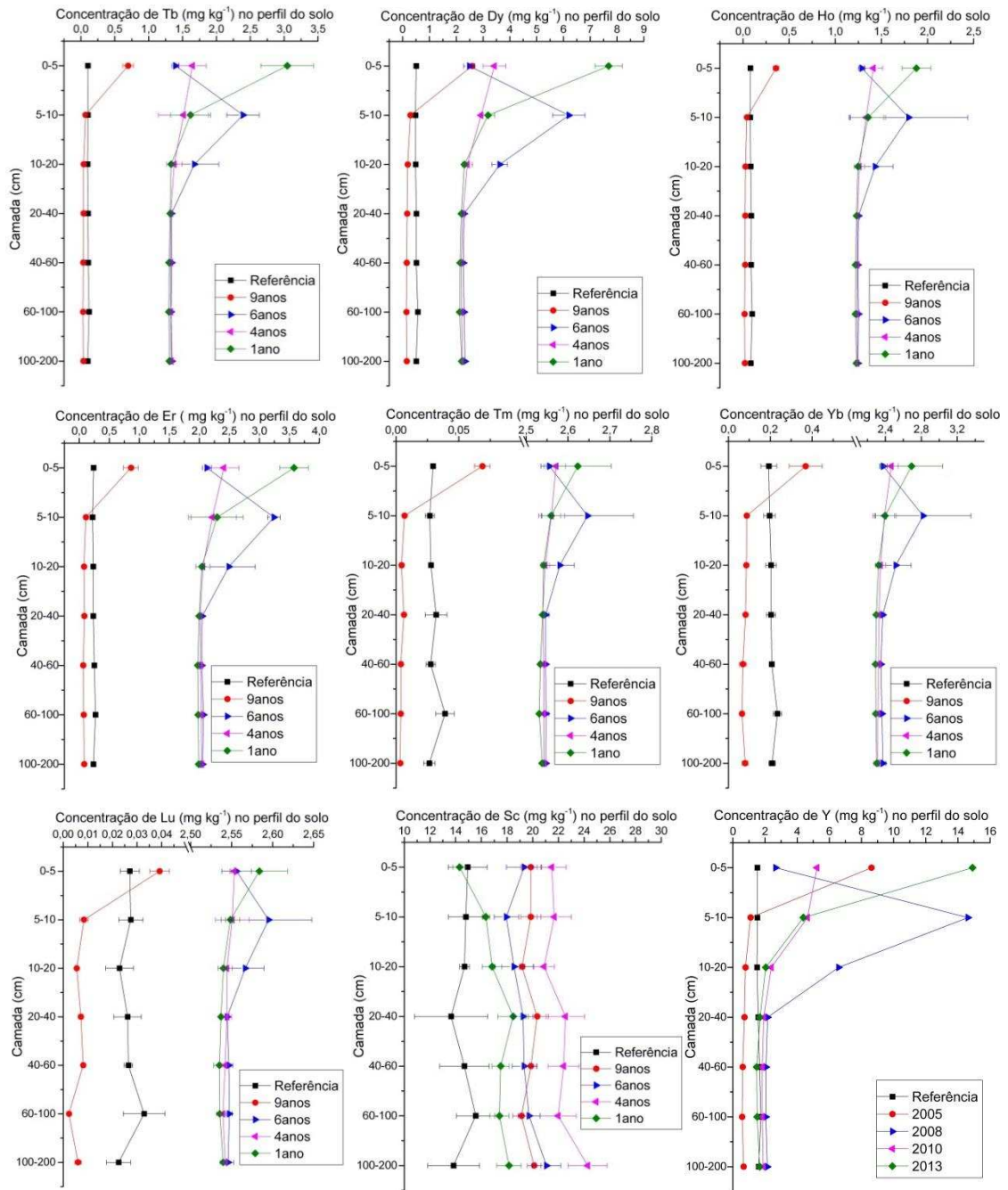


Figura 6. Distribuição dos ETRP no perfil do solo em áreas com aplicação de fosfogesso.

Tabela 9. Médias da concentração de ETRP distribuídos no perfil do solo em função de quatro épocas de aplicação⁽¹⁾.

Prof. (cm)	ETRP											
	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013
	-----mg kg ⁻¹ -----											
	Sc				Y				Tb			
0-5	19,84aA	19,33aAB	21,48aAB	14,30bB	8,61bA	2,66dC	5,23cA	14,91aA	0,69cA	1,39bcB	1,64bA	3,04aA
5-10	19,84abA	17,93bcB	21,68aAB	16,35cAB	1,09cB	14,62aA	4,64bA	4,38bB	0,06cA	2,39aA	1,51bA	1,61abB
10-20	19,16abA	18,54abAB	20,88aB	16,84bAB	0,78cB	6,57aB	2,39bB	2,04bC	0,03bA	1,67aAB	1,37aA	1,33aB
20-40	20,34abA	19,24bAB	22,54aAB	18,47bA	0,71bB	2,15aC	1,91aB	1,68aC	0,03bA	1,33aB	1,32aA	1,31aB
40-60	19,85abA	19,33bAB	22,40aAB	17,50bA	0,61bB	2,05aC	1,82aB	1,47abC	0,03bA	1,33aB	1,32aA	1,30aB
60-100	19,12bA	19,71abAB	21,97aAB	17,40bA	0,57bB	2,05aC	1,82aB	1,51abC	0,03bA	1,33aB	1,32aA	1,29aB
100-200	20,10bcA	21,06bA	24,28aA	18,14cA	0,66bB	2,14aC	1,88aB	1,67aC	0,03bA	1,34aB	1,33aA	1,30aB
	Dy				Ho				Er			
0-5	2,59cA	2,49cC	3,42bA	7,68aA	0,35cA	1,28bB	1,41bA	1,87aA	0,85cA	2,12bB	2,40bA	3,57aA
5-10	0,28cB	6,20aA	2,92bB	3,18bB	0,04cA	1,79aA	1,33bA	1,35bB	0,10cA	3,24aA	2,21bA	2,29bB
10-20	0,18cB	3,62aB	2,41bC	2,30bC	0,02bA	1,43aAB	1,25aA	1,24aB	0,07bA	2,49aAB	2,05aA	2,04aB
20-40	0,16bB	2,29aC	2,24aC	2,19aC	0,02bA	1,25aB	1,24aA	1,23aB	0,08bA	2,04aB	2,01aA	1,99aB
40-60	0,15bB	2,26aC	2,19aC	2,14aC	0,02bA	1,24aB	1,23aA	1,22aB	0,06bA	2,03aB	2,02aA	1,97aB
60-100	0,14bB	2,29aC	2,19aC	2,12aC	0,01bA	1,25aB	1,23aA	1,21aB	0,07bA	2,06aB	2,02aA	1,98aB
100-200	0,15bB	2,32aC	2,23aC	2,20aC	0,02bA	1,24aB	1,23aA	1,22aB	0,08bA	2,05aB	2,04aA	1,98aB
	Tm				Yb				Lu			
0-5	0,06cA	2,55bB	2,57abA	2,62aA	0,36cA	2,37bB	2,46abA	2,69aA	0,039cA	2,55bB	2,55bA	2,58aA
5-10	0,006cAB	2,64aA	2,56bA	2,55bB	0,09cAB	2,81aA	2,38bA	2,39bB	0,008cAB	2,59aA	2,55bA	2,54bB
10-20	0,004bB	2,58aB	2,54aA	2,54aB	0,08bAB	2,51aB	2,34aA	2,32aB	0,005bB	2,56aAB	2,54aA	2,54aB
20-40	0,006bB	2,54aB	2,53aA	2,53aB	0,08bAB	2,37aB	2,32aA	2,29aB	0,007bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB
40-60	0,003bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB	0,06bB	2,35aB	2,32aA	2,29aB	0,008bAB	2,54aB	2,54aA	2,53aB
60-100	0,003bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB	0,06bB	2,36aB	2,31aA	2,29aB	0,002bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB
100-200	0,003bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB	0,07bAB	2,37aB	2,31aA	2,30aB	0,006bB	2,54aB	2,54aA	2,53aB

⁽¹⁾Médias seguidas da mesma letra minúscula na linha e da mesma letra maiúscula na coluna, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

Dinâmica de incrementos e perdas de ETR's U e Th com a aplicação de fosfógeno

A dinâmica de movimentação dos ETR's U e Th nos perfis dos solos pode ser abordada a partir dos incrementos e perdas destes elementos ao longo do tempo. Para tanto, consideraram-se as concentrações de referência (Cr) destes elementos no solo (área de referência) (Tabela 5), os inputs teóricos (I), calculados a partir da contribuição do fosfógeno usado (Tabela 6) e as concentrações observadas nos solos (Co) após a aplicação do fosfógeno (Tabelas 8 e 9). Os resultados revelam um aumento das perdas ou diminuição dos incrementos com o passar do tempo (Tabela 10). Verifica-se ainda uma diminuição das perdas no sentido da contração lantanídea, sendo que há uma tendência geral de incrementos para os ETRP e perdas para os ETRL. As magnitudes de perdas e incrementos variam conforme a abundância natural do solo, seguindo uma alternância de número atômico, de acordo com o efeito Oddo Harkins (figura 4).

Elementos como o tório e escândio se acumularam no perfil do solo, semelhante ao observado para os ETRP, enquanto que o urânio e ítrio apresentaram perdas nas suas concentrações ao longo dos anos semelhantemente aos ETRL.

Tabela 10. Dinâmica de incrementos e perdas dos ETR's, U e Th ao longo do tempo no perfil do solo.

(Continua...)

Prof. (cm)	ETRL, U e Th											
	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013	2005	2008	2010	2013
	-----mg kg ⁻¹ -----											
	-----La-----				-----Ce-----				-----Pr-----			
0-5	-312,28*	-374,65	-346,66	-156,55	-661,44	-672,73	-602,39	-333,61	-75,95	-88,00	-81,70	-34,70
5-10	3,65	114,99	23,63	42,10	-70,29	192,23	148,77	29,40	0,53	25,92	5,22	11,39
10-20	1,22	39,00	7,18	7,36	-72,29	65,82	42,53	-34,06	0,09	9,04	2,38	2,39
20-40	0,54	2,82	2,23	4,08	-75,99	11,71	36,94	-39,40	-0,06	1,55	1,33	1,69
40-60	-0,06	2,40	1,95	2,98	-80,75	40,59	35,98	-42,41	-0,21	1,47	1,21	1,39
60-100	-0,40	2,39	1,88	2,53	-94,20	1,45	20,90	-57,22	-0,28	1,48	1,21	1,36
100-200	1,74	3,05	2,42	3,79	-74,21	21,78	58,75	-40,58	0,06	1,62	1,33	1,64
Σ	-305,58	-209,99	-307,36	-93,70	-1129,17	-339,15	-258,52	-517,88	-75,82	-46,92	-69,02	-14,84
	-----Nd-----				-----Sm-----				-----Eu-----			
0-5	-278,69	-324,60	-301,62	-120,32	-40,35	-46,55	-43,22	-21,32	-10,32	-11,37	-10,49	-5,21
5-10	2,04	93,26	18,18	39,22	0,04	13,73	2,86	5,60	-0,01	4,33	1,43	1,98
10-20	0,33	31,94	7,60	7,08	-0,20	4,85	1,27	1,24	-0,04	1,94	0,97	0,95
20-40	0,29	4,75	4,16	5,03	-0,31	0,91	0,69	0,96	-0,09	0,84	0,82	0,84
40-60	-0,78	3,69	3,23	3,83	-0,36	0,87	0,68	0,78	-0,10	0,84	0,80	0,80
60-100	-0,78	4,21	3,31	3,55	-0,44	0,81	0,64	0,70	-0,12	0,82	0,80	0,78
100-200	0,08	4,54	3,54	4,59	-0,30	0,96	0,75	0,88	-0,08	0,85	0,83	0,83
Σ	-277,51	-182,21	-261,60	-57,02	-41,91	-24,41	-36,32	-11,15	-10,76	-1,75	-4,84	0,97
	-----Gd-----				-----U-----				-----Th-----			
0-5	-38,37	-42,70	-39,31	-21,63	-1,31	-0,39	-0,07	-0,25	-4,57	-5,92	-5,13	0,07
5-10	-1,04	12,78	4,56	4,39	-0,90	-0,85	-1,00	0,68	1,59	1,64	1,49	3,17
10-20	-1,25	4,74	1,79	0,89	-1,69	-1,66	-1,53	0,06	0,84	0,87	1,00	2,59
20-40	-1,40	1,03	1,29	0,45	-1,71	-1,08	-0,59	0,85	0,78	1,41	1,90	3,34
40-60	-1,57	1,12	1,23	0,25	-1,93	-1,90	-1,03	0,01	0,62	0,65	1,52	2,56
60-100	-1,75	0,75	1,01	0,07	-2,43	-1,95	-1,23	-0,25	0,29	0,77	1,49	2,47
100-200	-1,38	1,14	1,58	0,41	-0,95	-0,63	0,37	0,99	1,58	1,90	2,90	3,52
Σ	-46,76	-21,14	-27,85	-15,17	-10,91	-8,45	-5,07	2,10	1,13	1,32	5,17	17,72

Tabela 10. Dinâmica de incrementos e perdas dos ETR's, U e Th ao longo do tempo no perfil do solo.

(Conclusão)

	ETRP											
	Sc				Y				Tb			
0-5	4,16	3,65	5,80	-1,38	-28,89	-34,84	-32,27	-22,59	-3,25	-2,55	-2,30	-0,90
5-10	5,05	3,14	6,89	1,56	-0,43	13,10	3,12	2,86	-0,04	2,29	1,41	1,51
10-20	4,47	3,85	6,19	2,15	-0,72	5,07	0,89	0,54	-0,07	1,57	1,27	1,23
20-40	6,70	5,60	8,90	4,83	-0,87	0,57	0,33	0,10	-0,07	1,23	1,22	1,21
40-60	5,17	4,65	7,72	2,82	-1,05	0,39	0,16	-0,19	-0,08	1,22	1,21	1,19
60-100	3,57	4,16	6,42	1,85	-1,17	0,31	0,08	-0,23	-0,09	1,21	1,20	1,17
100-200	6,26	7,22	10,44	4,30	-0,94	0,54	0,28	0,07	-0,07	1,24	1,23	1,20
Σ	35,38	32,27	52,36	16,13	-34,07	-14,86	-27,41	-19,44	-3,67	6,21	5,24	6,61
	Dy				Ho				Tm			
0-5	-11,52	-11,62	-10,69	-6,43	-1,53	-0,60	-0,47	-0,01	-0,28	2,21	2,23	2,28
5-10	-0,20	5,72	2,44	2,70	-0,04	1,71	1,25	1,27	-0,02	2,61	2,53	2,52
10-20	-0,31	3,13	1,92	1,81	-0,06	1,35	1,17	1,16	-0,02	2,55	2,51	2,51
20-40	-0,35	1,78	1,73	1,68	-0,07	1,16	1,15	1,14	-0,03	2,51	2,50	2,50
40-60	-0,36	1,75	1,68	1,63	-0,07	1,15	1,14	1,13	-0,02	2,51	2,51	2,50
60-100	-0,43	1,72	1,62	1,55	-0,09	1,15	1,13	1,11	-0,04	2,50	2,50	2,49
100-200	-0,36	1,81	1,72	1,69	-0,06	1,16	1,15	1,14	-0,02	2,51	2,51	2,50
Σ	-13,53	4,29	0,42	4,63	-1,92	7,08	6,52	6,94	-0,44	17,41	17,30	17,31
	Er				Yb				Lu			
0-5	-3,60	-2,33	-2,05	8,02	-1,19	0,82	0,91	1,14	-0,13	2,38	2,38	2,41
5-10	-0,12	3,02	1,99	2,07	-0,11	2,61	2,18	2,19	-0,02	2,56	2,52	2,51
10-20	-0,16	2,26	1,82	1,81	-0,12	2,31	2,14	2,12	-0,02	2,54	2,52	2,52
20-40	-0,15	1,81	1,78	1,76	-0,12	2,17	2,12	2,09	-0,02	2,51	2,51	2,50
40-60	-0,19	1,78	1,77	1,72	-0,15	2,14	2,11	2,08	-0,02	2,51	2,51	2,50
60-100	-0,20	1,79	1,75	1,71	-0,17	2,13	2,08	2,06	-0,03	2,51	2,51	2,50
100-200	-0,15	1,82	1,81	1,75	-0,14	2,16	2,10	2,09	-0,02	2,52	2,52	2,51
Σ	-4,58	10,14	8,86	18,82	-2,00	14,34	13,64	13,77	-0,25	17,53	17,47	17,45

* Valores da camada 0-5 cm referem-se à diferença (d): $d = [Co - (Cr + I)]$, onde Co é a concentração obtida; Cr é a concentração na área de referência e I é o input pelo uso do fosfógeno para o elemento considerado. Para as demais camadas os resultados são a diferença: $d = (Co - Cr)$. Os valores positivos significam acúmulos e os negativos as perdas.

CONCLUSÃO

As concentrações dos ETR's, U e Th variaram significativamente em função dos tempos de aplicação do fosfógeno em Latossolo Vermelho distrófico, apresentando as maiores concentrações nos primeiros 06 anos após a aplicação.

Os ETRL apresentaram as maiores concentrações entre todos os elementos estudados, sendo o cério o elemento mais abundante no solo. Porém, os ETRL foram os que apresentaram as maiores perdas ao longo do perfil, devido a sua maior mobilidade. Estes elementos de maneira geral apresentaram redução da concentração no decorrer dos anos.

Os ETRP apresentaram as menores concentrações no solo. No entanto, as relações entre as concentrações de ETRL/ETRP diminuíram, indicando enriquecimento relativo dos ETRP ao longo dos anos em função do esgotamento dos ETRL. Entre todos os elementos estudados, estes foram os que apresentaram menor mobilidade ao longo do perfil, com redução da movimentação no sentido da contração lantanídea (Tb-Lu). O túlio e lutécio foram elementos com menor mobilidade no perfil do solo ao longo do tempo avaliado.

Apesar de serem considerados ETRP, escândio e ítrio apresentaram comportamentos distintos. O Sc acumulou-se ao longo do perfil de forma semelhante aos ETRP, sem no entanto, apresentar similaridades com os ETR's no padrão de distribuição no perfil do solo. O Y apresentou padrão de distribuição similar aos ETR's e dinâmica de movimentação semelhante aos ETRL.

De forma semelhante ao Sc e Y, o urânio e o tório também apresentaram comportamentos distintos. O Th apresentou acúmulo no solo, inclusive em profundidade, de forma semelhante aos ETRP. Por outro lado, o U apresentou perdas no perfil do solo semelhante aos ETRL. Em ambos os casos a dinâmica de movimentação no perfil do solo, ao longo do tempo, não segue a tendência geral verificada para os ETR's.

Agradecimentos:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos. À empresa AP

Agro Insumos Agrícolas Ltda. pelo apoio logístico e por permitir a realização desse trabalho em suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ABRAHÃO, A. 1994. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq. 212 p.
- ABRIL, J.M.; GARCÍA, T.R.; ENAMORADO, S.M.; HURTADO, M.D.; ANDREU, L.; DELGADO, A. 2008. The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils and tomato fruit. *Science of the total Environment*, 403: 80-88.
- AIDE, M., PAVICH, Z. 2002. Rare earth element mobilization and migration in a Wisconsin Spodosol. *Soil Science* 167: 680–691.
- AJA, S.U. 1998. The sorption of the rare earth element, Nd, onto kaolinite at 25 °C. *Clays and Clay Minerals*. 46: 103–109.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR., E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. 2001. Métodos de Análises de Enxofre em Solos e Plantas. Viçosa: UFV. 131 p.
- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E. 1994. Enxofre. Viçosa: ABEAS, Universidade Federal de Viçosa. 106p.
- BANFIELD, J.F. e EGGLETON, R.A. 1989. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation and fixation during weathering. *Clays Clay Miner*, 37: 113-127.
- BELOUSOVA, E.A.; GRIFFIN, W.L.; O'REILLY, S.Y.; FISHER, N.I. 2002. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: trace-element composition and their relationship to host rock type. *Journal of Geochemical Exploration*, 76: 5-69.
- BENITEZ, L. Províncias diamantíferas de Minas Gerais: Uma proposta para a caracterização de populações de diamantes típicas como subsídio à certificação Kimberley. 2009. 223f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais.
- BEST, M.G. 2003. Igneous and metamorphic petrology. 2. ed. Blackell Publishing. 753p.
- BINNEMANS, K.; VAN DEUN, R.; BRUCE, D.W.; GALYAMETDINOV, YU.D. 1999. Influence of the lanthanide contraction on the transition temperatures of rare-earth containing metallomesogens with Schiff base ligands. *Chemical Physics Letters*, 300: 509-514.
- BONNOT-COURTOIS, C. Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thesis of the University Paris Sud Orsay, Orsay, 1981. 217 p. (These Doc. Etat, Université de Paris XI).
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL : Folhas SF23/24. 1982. Rio de Janeiro. 660 p. (Levantamento de Recursos Naturais, v. 32).

- BRAUN J.J.; VIERS J.; DUPRE´ B.; POLVE´ M.; NDAM J.; MULLER J.P. 1998. Solid/liquid fractionation in the laterite system of Goyoum, East Cameroon: The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 62: 273–299.
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; MULLER, J.P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 781–795.
- BREGIROUX, D.B; LUCAS, S.; CHAMPION, E.; AUDUBERT, F.; BERNACHE-ASSOLLANT, D. 2006. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO₄ with RE = La, Ce or Y. *Journal of the European Ceramic Society*, 26: 279–287.
- CAIRES, E.F.; CHUERI, W.A.; MADRUGA, E.F. e FIGUEREDO, A. 1998. Alterações de características químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na superfície em sistema de cultivo sem preparo do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v.22, p.27-34.
- CAMARGO, O.A.; RAIJ, B. van. 1989. Movimento do gesso em amostras de Latossolo com diferentes propriedades eletroquímicas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, v.13, p.275-280.
- CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare Earth Elements. In: KOGEL, J. E.; TRIVERDI, N. C.; BARKER, J. M. (Eds.). 2006. *Industrial Minerals and Rocks*. p. 769-792.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, 8: 333-340.
- CHAVES, M.L.S.C.; ANDRADE, K.W.; BENITEZ, L.; BRANDÃO, P.R.G. 2008. Província diamantífera da serra da canastra e o kimberlito canastra-1: primeira fonte primária de diamantes economicamente viável do país. São Paulo, UNESP, *Geociências*, 27: 299-317.
- CONDIE, K.C., DENGATE, J., CULLERS, R.L. 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 279–294.
- COPPIN, F. Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25 °C. 2002. Thesis of the University Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 244 p.
- CUADRADOS-RODREGUEZ, L.; GAMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPES, E.M.; BOSQUE-SENDRA, J.M. 2001. Calibration in chemical measurements processes. II A methodological approach. *Trends in analytical chemistry*, 20:620-636.
- DEMATTE, J.L.I. 2004. Recuperação e manutenção da fertilidade dos solos. *Revista Visão Agrícola*, Ribeirão Preto, 1:49-52.
- DIATLOFF, E.; ASHER, C.J.; SMITH, F.W. 1996. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. *Australian Journal of Soil Research* 34:735–747.
- DIA, A.; GRUAU, G.; OLIVIÉ-LAUQUET, G.; RIOU, C.; MOLÉNAT, J.; CURMI, P. 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters assessing the role of sorce-rock composition, redox changes and coloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 64:4131-4135.

DINALI, G.S. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras.

DUDDY, I.R. 1980. Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology Journal*, 30:363-381.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. 2011. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed, Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 229p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. 2006. Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Rio de Janeiro. Embrapa Solos, 306 p.

EVANS, C.H. 1990. *Biochemistry of the Lanthanides*. Plenum Press: New York. 444 p.

FAJGELJ, A.; AMBRUS, A. 2000. *Principles and Practices of Method Validation – AOAC/FAO/IAEA/IUPAC – The Royal Society of Chemistry, Cambridge*. 20 p.

FERREIRA, F.J.F.; SOUZA, J.L. 2005. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, eU e eTh) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Geofísica*, 23:251-274.

FERREIRA, D.F. 2000. Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 5.1. In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria. Anais... São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, p. 255-258.

FONSECA, A.C.; BALESTRIERI, M.L.; BIGAZZI, G.; NORELLI, P. 2000. Apatite from an olivine pyroxenite of the Canaã valley. Espírito Santo, Brazil: fission-track age determination and confined track length measurements in order to establish an internal standard. *Revista Brasileira de Geociências, edição especial*, 30:208-210.

FORMOSO, M.L.L.; MELFI, A.J.; KRONBERG, B.I. Comportamento dos elementos terras raras no intemperismo tropical. In: FORMOSO, M.L.L.; NARDI, L.V.S. e HARTMANN, L.A., eds. 1989. *Geoquímica dos elementos terras raras no Brasil*. CPRM/DNPM/SBGq, p.109-120.

FRIETSCH, R.; PERDAHL, J.A. 1995. Rare earth elements in apatite and magnetite in Kirunatype iron ores and some other iron ore types. *Ore Geology Reviews* 9:489–510.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.; MIRAS, A.; APARICIO, P.; MÁRQUEZ, M.G. 2007. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Minerals* 42:341–352.

GASPARETTO, N.V.L.; MENEGOTTO, E. 1995. Comportamento dos elementos Terras Raras na intemperização de rochas vulcânicas ácidas em clima subtropical. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, 5.; Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, 3., Niterói, 1995. Resumos. Niterói, Sociedade Brasileira de Geoquímica.

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H.J. 2003. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoe-Kpogame, Togo. *Journal of African Earth Sciences* 37:1–10.

- GOLDSCHMIDT, V.M. 1958. *Geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, England. 730 p.
- GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A., ASUERO, A.G. 1999. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta* 48:729-736.
- GOOCH, L.; BRADSHER, K. Builder of Rare Earth Plant in Malaysia Counters Complaints. *The New York Times*, [S.l.], 19 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2012/04/20/business/global/builder-of-rare-earth-plant-in-malaysia-counters-complaints.html>>. Acesso em: 04 set. 2015.
- GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. 2003. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18:274-281.
- GRYBOS, M.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; PETITJEAN, P. 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314:490–501.
- HENDERSON, P. 1984. Rare earth element geochemistry. *Developments in Geochemistry*, vol, 2, Elsevier, Amsterdam, 510 p.
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. 2006. Rare earth elements in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 37:1381-1420.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY- IUPAC. 1990. *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Blackwell Scientific: Oxford, 43 p.
- JACKSON, M.L. 2005. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*. 2nd ed., 868p.
- JONASSON R. G., BANCOFT G. M., AND NESBIT H. W. 1985. Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and seawater concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49:2133-2139.
- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408:1339–1343.
- LANGMUIR D.; HERMANN J.S. 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44:1753-1766.
- LAVEUF, C.; CORNU, S. 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154:1-12.
- LI, X.; YANG, D.; CHEN, Y. 2006. REE geochemistry of Xiashu Loess in Zhenjiang, Jiangsu Province. *Acta Pedologica Sinica*, 43:1–7.
- LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H.T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. 2005. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, 27:301–311.
- LOBÃO, A.S.T. 1979. Estudo de extração urânio-cério e sua aplicação ao tratamento de urânio irradiado. 55f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.
- MACKEY, E.A.; CHRISTOPHER, S.J.; LINSTROM, R.M.; LONG, S.E.; MARLOW, A.F.; MURPHY, K.E.; PAUL, R.L.; POPELKA-FILCOFF, R.S.; RABB,S.A., SIEBER,

J.R.; SPATZ, R.O.; TOMLIN, B.E.; L.J.; WOOD, L.J.; YEN, J.H.; YU, L.L.; ZEISLER, R.; WILSON, S.A.; ADAMS, M.G.; BROWN, Z.A.; LAMOTHE, P.L.; TAGGART, J.E.; JONES, C.; NEBELSICK, J. 2010. Certification of three NIST renewal soil standard reference materials for element content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. National Institute of Standards and Technology. Special publication: 172-260.

MALAVOLTA, E. O gesso agrícola no ambiente e na nutrição da planta: perguntas e respostas. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DO GESSO NA AGRICULTURA, 1992. Uberaba. Anais... São Paulo: IBRAFOS p.41-66.

MALAVOLTA, E. 1979. Tecnologia de Fertilizantes para o Brasil. Palestra apresentada no In: SIMPÓSIO SOBRE TECNOLOGIA DA ACADEMIA DE CIÊNCIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, Anais... 24p

MARKER, A.; DE OLIVEIRA, J.J. 1994. Climatic and morphological control of rare earth element distribution in weathering mantles on alkaline rocks. CATENA, 21:179–193.

MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. 2005. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. Quim. Nova 28:111-117.

MAZZILLI, B.P.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M.B. 2000. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity 49:113-122.

MENEGASSE, L.N.; GONÇALVES, J.M.; FANTINEL, L.M. 2002. Disponibilidades hídricas na Província Cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto São Francisco, Minas Gerais, Brasil. Revista Água Subterrâneas, 16:1-19.

MIGDISOV ART, A.; WILLIAMS-JONES, A.E. 2008. A spectrophotometric study of Nd (III), Sm (III) and Er (III) complexation in sulfate-bearing solutions at elevated temperatures. Geochimica Cosmochimica Acta, 72:5291-5303.

MIGDISOV ART, A.; REUKOV V.V.; WILLIAMS-JONES A.E. 2006. A spectrophotometric study of neodymium (III) complexation in sulfate solutions at elevated temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70:983–992.

MOREIRA, C.G. Elementos terras-raras em solos agrícolas com aplicação de fertilizantes fosfatados e fosfogesso. 2014. 103f. Dissertação mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY – NIST. 2010. Certification of three NIST renewal soil standard reference materials for element content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. U.S. Department of Commerce, Special publication 172-260.

NESBITT, H.W. e TAYLOR, S.R. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, 279:206-210.

NIXON, D.E.; MOYER, T.P. 1996. Spectrochimica Acta Part B. 51:13-25.

ÖHLANDER, B., LAND, M., INGRI, J., WIDERLUND, A. 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. Applied Geochemistry 11:93–99.

- OLIVEIRA, K.A.P. 2012. Fator de transferência de elementos terras-raras em solos tropicais tratados com fosfogesso. 133f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais.
- PANAHI, A.; YOUNG, G.M.; RAINBIRD, R.H. 2000. Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archaean granite near Ville Marie, Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:2199–2220.
- PAPOULIS, D.; TSOLIS-KATAGAS, P.; KATAGAS, C. 2004. Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. *Applied Clay Science*, 24:271–285.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T.; PRATT, P.F. 1984. Redistribution of exchangeable calcium, magnesium and aluminium following lime and gypsum application on a brazilian oxisol. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 48:33-38.
- PAVAN, M.A.; BINGHAM, F.T. 1982. Toxicity of aluminium to coffee seedlings grown in nutrient solution. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 46:993-997.
- PICARD, S.; LECUYER, C.; BARRAT, J.A.; GARCIA, J.P.; DROMART, G.; SHEPPARD, S.M.F. 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology* 186:1–16.
- PLILER R.; ADAMS J.A.S. 1962. The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26:1137- 1146.
- POURRET, O.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A. 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*, 243:128–141.
- PRICHARD, E.; MACKAY, G.M. POINTS, J. 1996. Trace Analysis: A structured approach to obtaining reliable results. Bodmin: Crown, p.126-129.
- QUAGGIO, J.A.; DECHEN, A.R.; RAIJ, B. van. 1982. Efeitos da aplicação de calcário e gesso na produção de amendoim e na lixiviação de bases no solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, MG, 6:189-194.
- RAIJ, B. van. 2008. Gesso na agricultura. Campinas: Instituto Agronômico, 233p.
- RAMOS, B.Z.; TOLEDO, J.P.V.F.; LIMA, J.M.; SERAFIM, M.E.; BASTOS, A.R.R.; GUIMARÃES, P.T.G.; COSCIONE, A.R. 2013. Dose de gesso em cafeeiro: Influência nos teores de cálcio, magnésio, potássio e pH na solução de um Latossolo Vermelho distrófico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37:1018-1026.
- RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDORFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. 2006. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30:849-857.
- RAN, Y.; LIU, Z. 1999. Contents and distribution of rare earth elements in main types of soil in China. *Journal of Rare Earths*, 17:213–217.
- RAN, Y.; LIU, Z. 1992. Specific adsorption of trivalent La, Ce and Y by soils and ferromanganese oxides and its mechanism. *Pedosphere* 2:13–22.

RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. 1999. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª aproximação. Viçosa: CFSEMG, 360p.

RIRIE, D.; TOTH, S.J. e BEAR, F.E. 1952. Movement and effect of lime and gypsum in soil. *Soil Science*, Baltimore, 73:23-35.

ROCHA, O.G.F.; SILVA, J.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. 2013. Manual de procedimentos analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: FEAM, 33p.

ROSENTAL, S. 2008. Terras Raras. In: CETEM, Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações parte 2. Rio de Janeiro, p. 817-840.

RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of The Total Environment*, 149:1-38.

SETH, M.; DOLG, M.; FULDE, P.; SCHWERDTFEGGER, P. 1995. Lanthanide and actinide contractions: relativistic and shell structure effects. *Journal American Chemical Society*, 117:6597-6598.

SMEDLEY P.L. 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:2767–2779.

SOUZA, A.E.; FONSECA, D.S. Mineração Para o Agronegócio. In: RODRIGUES, A.F.S. (Coord). 2009. Economia Mineral do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral. Cap. 7, p. 531 - 596.

SOUBIÈS, F.; MELFI, A.J.; AUTEFAGE, F. 1991. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): A importância dos fosfatos. *Revista Brasileira de Geociências*, 21:3-16.

SYED-OMAR, S.R.; SUMNER, M.E. 1991. Effect of gypsum on soil potassium and magnesium status and growth of alfafa. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, Philadelphia, 22:2017-2028.

SUMNER, M.E. 1985. Amelioration of subsoil with minimum disturbance. In: JAYAWARDANE, N.S. e STEWART, B.A. (eds.) *Subsoil management techniques*. Athens, Lewis Publishers, p.147-185.

TAKAHASHI, Y. 2002. W and M-type tetrad effects in REE patterns for water–rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology*, 184:311–335.

TANANAIEV, I.V.; PETUSHKOVA, S.M. 1967. The reaction of gadolinium chloride with orthophosphate ions in aqueous solution at 25°C. *Russia Journal Inorganic Chemical*, 12:39-42.

TANANAIEV, I. V.; VASIL'eva, V.P. 1963. Lanthanum phosphates. *Russia Journal Inorganic Chemical*, 8:555-558.

TAUNTON, A.E.; WELCH, S.A.; BANFIELD, J.F. 2000. Geomicrobiological controls on light rare earth element. Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 303–304: 30–36.

- TYLER, G. 2004a. Rare earth elements in soil and plant systems - a review. *Plant and Soil* 267:191–206.
- TYLER, G. 2004b. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma* 119:277–290.
- TYLER, G.; OLSSON, T. 2002. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. *Journal of Plant Nutrition Soil Science*, 165:594–601.
- U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency, Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> Acesso em: 01 set., 2015.
- VITTI, G.C.; LUZ, P.H.C.; MALAVOLTA, E.; DIAS, A.S.; SERRANO, C.G.E. 2008. *Uso do gesso em sistemas de produção agrícola*. Piracicaba: GAPE, 104p.
- VITTI, G.C. 2000. *Uso eficiente do gesso agrícola na agropecuária*. Piracicaba: ESALQ/GAPE, 30p.
- WALTER, A.V. 1991. *Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil) - Comportement des terres rares dans les minéraux phosphates*. Thesis of the University of Aix-Marseille, Aix-Marseille, 1991. 247 p.
- 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.
- WEN, B.; SHAN, X.Q.; LIN, J.M.; TANG, G.G.; BAI, N.B.; YUAN, D.A. 2002. Desorption kinetics of Yttrium, Lanthanum, and Cerium from soils. *Soil Science Society of America Journal*, 66:1198–1206.
- WOOD, S.A. 1990. The aqueous geochemistry of the Rare-Earth Elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*. 82:159–186.
- 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.

ARTIGO 2

Distribuição de elementos terras-raras, urânio e tório no perfil do solo em função de doses crescentes de fosfógeno

Luís Paulo Patente Tanure^{(1)*}, Jaime Wilson Vargas de Mello⁽²⁾, Walter Antônio Pereira Abrahão⁽²⁾, Carlos Roberto Bellato⁽⁴⁾, Massimo Gasparon⁽⁵⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽²⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽³⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽⁴⁾Universidade de Queensland, Earth Science School, Brisbane, Queensland, Austrália.

* Autor correspondente.

E-mail: tanurelp@hotmail.com

RESUMO

Acredita-se que para o crescimento econômico da maioria dos países em desenvolvimento seja necessária uma agricultura produtiva. Para isso, é fundamental a utilização de fertilizantes e condicionadores de solo, contrapondo o empobrecimento do solo pelo uso contínuo. Entre os insumos, encontra-se o fosfógeno, utilizado em quantidades cada vez maiores, que apresenta na sua composição os elementos terras-raras (ETR's), urânio (U) e tório (Th). Objetivou-se avaliar a distribuição vertical dos ETR's, U e Th no perfil de um Latossolo em função de doses crescentes de fosfógeno. O delineamento experimental adotado foi de parcelas subdivididas com quatro repetições. As doses 0 (testemunha); 9,4 (3 kg m⁻¹); 16 (4 kg m⁻¹) e 24 t ha⁻¹ (6 kg m⁻¹) foram caracterizadas como parcelas e as camadas amostradas como subparcelas. Cada parcela foi amostrada em sete camadas (cm): 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200. O fosfógeno foi aplicado nas áreas no ano de 2003, em única aplicação na linha de plantio. As amostras foram submetidas ao processo de digestão (U.S.EPA 3051a) e suas concentrações determinadas no espectrofotômetro de massa com plasma indutivamente acoplado. O controle de qualidade incluiu uso de padrões internos e amostras certificadas, além de amostras "check", revelando elevada acurácia das análises. Os resultados revelaram efeito significativo (p<0,01) das doses de fosfógeno na mobilidade dos elementos e na redistribuição no perfil do solo. As áreas de estudo apresentaram elevadas concentrações dos ETR's, U e Th, principalmente na camada superficial. De modo geral,

houve perdas significativas para maioria dos elementos estudados em relação ao total adicionado ao solo. No entanto, elementos como cério, escândio, urânio e tório apresentaram acúmulo ao longo do perfil do solo. Assim, pode-se concluir que o uso de grandes quantidades de fosfogesso influenciam na mobilidade e conseqüentemente na concentração dos ETR's, U e Th ao longo do perfil do solo, podendo ter atingido profundidades superiores a 200 cm ou mesmo o lençol freático.

Palavras chave: Geoquímica, Mobilidade de ETR's, Lantanídeos.

ABSTRACT

It is believed an agreement that for economic growth of most of the developing countries must be necessary a productive agriculture. To this end, the use of fertilizers and soil-conditioner is essential, opposing the impoverishment of the soil by the continuous use. Between the agricultural supplies, there's the phosphogypsum. Agricultural supplies used in increasing amounts, which features in their composition the rare earths elements (REE), uranium (U) and thorium (Th). The objective was evaluate the vertical distribution of REE, U and Th of an Oxisol profile in function of increasing doses of phosphogypsum. The adopted experimental design was of split plot with four replication. The doses 0 (control); 9,4 (3 kg m⁻¹); 16 (4 kg m⁻¹) e 24 t ha⁻¹ (6 kg m⁻¹) were characterized as plot and the sampled layers as subplots. Each plot was sampled in seven layers (cm): 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200. The phosphogypsum was applied in the fields in 2003, in only one application in the planting line. The samples were subjected to digestion process (U.S.EPA 3051a) and their concentrations determined in the inductively coupled plasma mass spectrometry. The quality control included the use of internal standards, certified samples and "check" samples, revealing high accuracy of the analyzes. The results revealed a significant effect ($p < 0.01$) of the doses of phosphogypsum in mobility and redistribution of the elements in the soil profile. The study field showed high concentrations of REE's, U and Th, especially in the surface layer. In general, There were significant losses for most elements studied in relation to the total added to the soil. In general, there were significant losses for most elements studied in relation to the total added to the soil. However, elements such cerium, scandium, uranium and thorium presented buildup along the soil. Thus, it can be concluded that the use of large quantities of phosphogypsum influence the mobility and consequently the concentration of REE, U and Th along the soil profile, can be achieved depths greater than 200 cm or even ground water.

Key words: Geochemistry, REE mobility, Lanthanides.

INTRODUÇÃO

Elementos de terras-raras (ETR's), urânio (U) e tório (Th) são membros do grupo IIIB da tabela periódica. Os ETR's correspondem aos 15 lantanídeos (Ln) que incluem do Lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), acrescido do ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$) (IUPAC, 1990). Entre estes, o promécio (Pm) não é encontrado em ambientes naturais, devido sua instabilidade isotópica, sendo observado principalmente em subprodutos da fissão do urânio (Rosental, 2008). O Th ($Z = 90$) e o U ($Z = 92$) pertencem à série dos actinídeos (An), normalmente encontrados nos minerais que contêm ETR's (Gooch e Bradsher, 2012).

Os ETR's apresentam propriedades químicas e físicas muito semelhantes devido a sua configuração eletrônica. Estes elementos encontram-se no estado de oxidação trivalente, podendo o cério (Ce) e o európio (Eu) também ser encontrados como Ce^{4+} e Eu^{2+} (Tsoy, 2014). Os lantanídeos possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ com ocupação regular e crescente do nível 4f (Martins e Isolani, 2005; Martins et al., 2007). Os elétrons do orbital 4f encontram-se localizados na parte interna do átomo, protegidos pelos orbitais 5s e 5p, razão pela qual estes elementos apresentam extensão radial limitada (Martins e Isolani, 2005). Esta característica permite aos íons lantanídeos formarem complexos com alto caráter iônico (Lee, 1999).

Melhorias das técnicas e ferramentas analíticas nas últimas décadas permitiram análises mais precisas de todos os ETR's, U e Th (Lalonde e Dalton, 1982; Cao et al, 2000). Equipamentos de alto desempenho e precisão como o espectrofotômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) tem facilitado as análises de elementos em baixas concentrações com um elevado grau de seletividade (Tyler, 2004b). Mesmo assim, poucos estudos têm sido publicados sobre a distribuição desses elementos nos perfis de solos agrícolas, particularmente em Latossolos com aplicação de fosfógeno. Os latossolos são abundantes no Brasil, ocupando cerca de um terço da superfície, com ocorrência em todas as regiões do país sob diferentes condições climáticas, relevo e material de origem (Ker, 2013). Destacam-se como uma das principais classes de solos agrícolas do país.

Existe hoje uma ampla concordância de que a condição necessária para o crescimento econômico da maioria dos países em desenvolvimento seja uma agricultura produtiva. Para tanto, é fundamental a utilização de fertilizantes e condicionadores de solo.

O fosfogesso destaca-se como condicionador de solos que favorece a movimentação do cálcio, reduzindo a saturação por Al em profundidade, graças à mobilidade dos sulfatos. Com isso, promove o desenvolvimento radicular em profundidade (Malavolta, 1992; Demattê, 2004; Ramos et al., 2013), favorecendo a absorção de água e nutrientes em períodos de estiagem. Trata-se de um insumo importante para a neutralização da acidez dos solos em subsuperfície (Embrapa, 2010), atuando como alternativa a aplicação de calcário em profundidade (Van Raij, 2008).

O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados que visa à produção do ácido fosfórico a partir da apatita (Papastefanou et al., 2006). Apresenta 15-17% de umidade; 26-28% de CaO; 15-16% de S; 0,6-0,75% de P₂O₅; 1,26% de SiO₂ insolúveis; 0,63% de Fluoretos; 0,37% de óxidos de Fe e Al e 0,8% de outros (Vitti et al., 1985). Na produção uma tonelada de ácido fosfórico são geradas outras 5 toneladas de fosfogesso (Papastefanou et al., 2006; Nisti et al., 2015) com solubilidade de 2,5 g L⁻¹ em média, o que favorece sua lixiviação no solo (Ramos et al., 2006).

Além dos elementos considerados essenciais, o fosfogesso apresenta na sua composição os ETR's, U e Th, que são potencialmente tóxicos (Venugopal e Luckey, 1978) e perigosos ao meio ambiente. Porém, ainda são incipientes as informações sobre os efeitos desses elementos sobre o solo, plantas, microbiota e a água. Segundo Smuc et al. (2012), os ETR's não se enquadram como elementos essenciais e tampouco como elementos altamente tóxicos.

A presença destes elementos na apatita se deve à alta afinidade dos mesmos com compostos fosfatados (Tyler, 2004a), cujo arranjo estrutural permite ampla variação entre o cálcio e ETR's, U e Th através de substituições isomórficas (Rutherford et al., 1994; Gaft et al., 2001; Kanazawa e Kamitani, 2006).

As concentrações dos ETR's U, e Th nos solos podem estar associadas tanto a processos naturais quanto a intervenções antrópicas. Variações nos teores totais em solos dependem do tipo de solo, do material de origem a partir do qual são originários (Liu, 1988; Hu et al., 2006) e da aplicação de rejeitos e insumos contendo esses elementos (Henderson, 1984). As fontes antropogênicas estão associadas a produtos, subprodutos e rejeitos de atividades como indústria, mineração e saneamento, com ênfase especial aos fertilizantes (Zhang et al., 2001; Wang et al., 2004; Oliveira, 2012).

A preocupação com uso excessivo do fosfogesso e sua utilização em doses superiores às normalmente recomendadas (Ribeiro et al., 1999) decorre da presença dos ETR's, U e Th. As crescentes quantidades aplicadas contribuem para o incremento e disseminação desses elementos nos diversos ecossistemas terrestres, podendo acarretar

problemas ao meio ambiente. Atualmente os órgãos reguladores brasileiros permitem o uso de fosfogesso apenas na agricultura e na indústria cimenteira (CNEN, 2013). Segundo Dinali (2014), as maiores concentrações de ETR's entre os diversos produtos da indústria de fertilizantes fosfatados, foi observada em amostras de fosfogesso.

Sendo assim, o trabalho teve como objetivo avaliar a distribuição vertical dos elementos terras-raras, urânio e tório no perfil de um Latossolo Vermelho em função de doses crescentes de fosfogesso aplicadas em cobertura. Avaliou-se, ainda, os incrementos e perdas desses elementos em áreas de cultivo a partir das doses aplicadas no solo e do background geoquímico em áreas preservadas.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de amostragem

As amostras foram coletadas em abril de 2014 nos municípios de São Roque de Minas e Piumhi - MG, georreferenciadas entre 20°18'S e 46°21'W; 20°23'S e 45°01'W, em áreas de atuação da empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda.

A geologia da região é caracterizada como formação Sete Lagoas, pertencente ao subgrupo Paraopeba, do grupo Bambuí (Brasil, 1982). As áreas de coleta apresentam relevo colinoso com vertentes convexas e topos convexizados ou tabulares, com declives entre 5 a 24°. As áreas encontram-se situadas na região fisiográfica do Alto São Francisco, centro-oeste do Estado de Minas Gerais (Figura 1). O clima da região é do tipo Cwa, segundo classificação Köppen-Geiger, com estação seca bem definida nos meses de maio a setembro, precipitação pluvial média de 1.300 mm ano⁻¹; temperatura média de 20,7 °C; umidade relativa aproximada de 60 % e altitude média de 900 m (Menegasse et al., 2002).

Foram consideradas áreas estabelecidas com cultivo de café (*Coffea arabica* L.) em Latossolo Vermelho distrófico com uso de fosfogesso em cobertura.

O preparo do solo para o cultivo incluiu subsolagem, seguida de uma cavadeira com enxada rotativa, revolvendo o solo numa faixa de 0,5 m de largura x 0,6 m de profundidade. Logo após o transplântio das mudas, as áreas receberam aplicações de fosfogesso em superfície na linha de plantio, em faixas de 0,3 m.

As amostras foram coletadas em trincheiras com dimensões 1,0 x 1,2 x 2,0 m, abertas nas entrelinhas a aproximadamente 15 cm do colo das plantas. Foi determinado o centro do perfil como área a ser amostrada e a ordem de coleta foi da amostra mais profunda para a mais superficial, de modo a evitar contaminação.

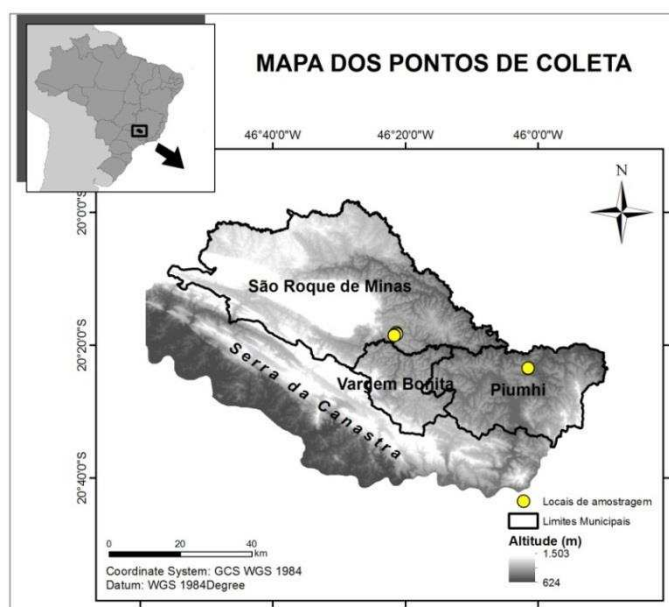


Figura 1. Mapa da região do Alto São Francisco indicando as áreas de estudos.

O delineamento experimental adotado foi de parcelas subdivididas com quatro repetições. As doses 0 t ha^{-1} (testemunha); $9,4 \text{ t ha}^{-1}$ (3 kg m^{-1}); 16 t ha^{-1} (4 kg m^{-1}) e 24 t ha^{-1} (6 kg m^{-1}) foram caracterizadas como parcelas e as profundidades amostradas consideradas subparcelas. Cada parcela foi amostrada em sete camadas (cm): 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200. Diferentes áreas de produção comercial receberam no ano de 2003, as quantidades de fosfógeno (Araxá) em única aplicação na linha de plantio.

Análises Químicas, Físicas e Mineralógicas

As amostras, num total de 112, foram secas ao ar, peneiradas em malhas de 2 mm (TFSA), homogeneizadas, quarteadas e acondicionadas em frascos de polietileno. Em seguida, foram realizadas análises de caracterização das amostras. As análises químicas e físicas (Tabelas 1, 2 e 3) seguiram os procedimentos de rotina (Alvarez V. et al., 2001; Ruiz, 2005; Jackson, 2005; Embrapa, 2011) dos laboratórios de Física e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da UFV.

Também foram retiradas amostras indeformadas com anel volumétrico nos horizontes A e Bw das trincheiras, visando determinar a densidade de partículas, densidade do solo e volume total de poros do solo (Tabela 2). Com amostras deformadas foram realizadas as análises granulométricas das camadas (Tabela 3). As análises físicas seguiram os procedimentos de rotina dos laboratórios de Física do Solo do Departamento de Solos da UFV (Ruiz, 2005; Embrapa 2011).

Para as análises mineralógicas, utilizaram-se duas amostras (TFSA) das profundidades 10-20 e 100-200 cm de um perfil representativo. Para obtenção da fração argila das amostras, procedeu-se a dispersão com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e solução de Na₂CO₃ a pH 9,5 (Jackson, 2005). Foram preparadas lâminas orientadas, por esfregaço, com a argila em estado natural e desferrificada.

Após secas ao ar, as lâminas foram submetidas à varredura em difratômetro de raios – X da marca PANalytical, modelo X' Pert Pro, com tubo de ânodo de cobalto e unidade de força operada a 40 kV e 40 mA. Os difratogramas (Figura 2) obtidos foram interpretados com base no selected powder diffraction data for minerals.

Tabela 1. Caracterização química do perfil das áreas amostradas, coletadas em abril de 2014.

Prof. cm	pH ⁽¹⁾	S ⁽⁶⁾	P ⁽²⁾	K ⁽²⁾	Ca ²⁺ (3)	Mg ²⁺ (3)	Al ³⁺ (3)	H+Al ⁽⁴⁾	t	T	V	m	MO ⁽⁵⁾ dag kg ⁻¹
		-----mg dm ⁻³ -----			-----cmolc dm ⁻³ -----				----%----				
Testemunha													
0 a 5	4,68	14,57	1,37	86,67	0,11	0,12	3,01	11,50	3,31	11,94	3,63	87,33	6,66
5 a 10	4,67	13,17	0,70	59,67	0,30	0,08	2,74	9,33	3,08	10,07	3,33	89,27	5,06
10 a 20	4,85	13,83	0,47	44,33	0,07	0,07	2,81	8,73	3,07	8,99	2,87	91,20	4,45
20 a 40	5,13	13,43	0,20	26,67	0,05	0,04	1,42	6,17	1,49	6,33	2,37	87,63	2,77
40 a 60	5,12	13,50	0,07	15,67	0,05	0,03	1,19	5,07	1,31	5,19	2,33	90,77	2,16
60 a 100	5,25	15,17	0,10	17,67	0,06	0,04	1,06	4,83	1,20	4,06	3,33	85,10	1,94
100 a 200	5,52	16,93	0,00	8,00	0,05	0,01	1,09	3,27	1,17	3,35	2,47	93,37	0,39
Dose 9,4t ha⁻¹													
0 a 5	5,05	41,80	9,13	214,33	2,32	0,55	0,29	6,97	4,12	10,38	32,40	9,07	4,22
5 a 10	5,12	35,43	3,57	355,33	5,79	0,43	0,59	5,57	3,86	8,81	36,50	22,13	3,83
10 a 20	5,22	32,33	1,33	276,00	1,83	0,35	0,55	5,63	3,44	8,52	34,23	23,37	3,58
20 a 40	5,27	35,50	0,40	218,33	1,47	0,25	0,10	4,13	2,32	6,41	35,50	5,77	2,58
40 a 60	5,46	36,17	0,10	140,67	1,78	0,23	0,00	3,07	2,37	5,44	43,50	0,00	2,07
60 a 100	5,70	25,80	0,03	47,67	2,18	0,20	0,00	3,27	2,50	5,86	43,43	0,00	1,68
100 a 200	5,08	16,60	0,03	11,00	1,54	0,37	0,00	1,97	1,93	3,90	49,20	0,00	1,29
Dose 16t ha⁻¹													
0 a 5	5,35	19,13	15,80	270,00	2,61	0,52	0,13	5,43	3,95	9,26	41,30	3,29	4,84
5 a 10	5,42	18,50	8,43	296,00	1,71	0,27	0,10	5,03	2,83	7,77	35,21	3,41	4,02
10 a 20	5,84	10,87	0,80	240,00	2,53	0,25	0,00	3,90	3,40	7,30	46,54	0,00	4,10
20 a 40	5,27	25,00	0,27	125,67	1,35	0,11	0,07	4,33	1,85	6,12	29,18	3,60	2,94
40 a 60	5,60	27,03	0,20	79,67	1,53	0,10	0,00	3,17	1,83	5,00	36,68	0,00	2,08
60 a 100	5,92	29,27	0,10	78,67	1,75	0,12	0,00	2,77	2,07	4,84	44,29	0,00	1,21
100 a 200	6,17	31,80	0,07	29,67	2,19	0,16	0,00	1,73	2,43	4,16	58,36	0,00	0,91
Dose 24t ha⁻¹													
0 a 5	5,31	45,70	11,80	191,33	3,27	0,93	0,20	5,90	4,89	10,59	44,29	5,10	5,10
5 a 10	4,73	44,03	3,80	241,33	0,79	0,20	1,02	7,30	2,63	8,91	18,06	38,88	4,10
10 a 20	4,58	46,57	1,50	95,67	0,70	0,11	1,12	7,53	2,18	8,59	12,25	51,64	4,27
20 a 40	5,19	31,80	0,40	115,67	1,50	0,15	0,23	4,83	2,17	6,78	28,68	10,58	3,46
40 a 60	5,33	30,90	0,17	109,00	1,39	0,12	0,03	4,07	1,82	5,85	30,48	1,84	2,51
60 a 100	5,72	23,30	0,10	124,33	1,45	0,08	0,00	3,23	1,85	5,09	36,42	0,00	1,64
100 a 200	6,19	27,30	0,10	79,33	2,14	0,13	0,00	2,17	2,47	4,63	53,24	0,00	1,16

⁽¹⁾pH (H₂O), relação 1:2,5; ⁽²⁾ Extrator Mehlich⁻¹ (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹); ⁽³⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁴⁾ Extrator SMP; ⁽⁵⁾ MO: Oxidação com K₂Cr₂O₇ 2 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 2011); ⁽⁶⁾ Ca(H₂PO₄)₂.H₂O em HOAc 2 mol L⁻¹ (Alvarez V. et al., 2001).

Tabela 2. Densidade das partículas (Dp), densidade do solo (Ds), volume total de poros (VTP) e condutividade hidráulica (K) do Latossolo Vermelho distrófico avaliado.

Horizonte	Testemunha						Área com fosfogesso					
	Dp	Ds	VTP	Mi ⁽¹⁾	Ma ⁽²⁾	Ko	Dp	Ds	VTP	Mi ⁽¹⁾	Ma ⁽²⁾	K
	----- cm ⁻³ -----		-----%-----			cm ha ⁻¹	----- cm ⁻³ -----		-----%-----			cm s ⁻¹
A	2,57	1,04	59,63	46,49	13,14	7,6	2,74	0,91	66,73	35,4	31,33	137,16
Bw	2,91	1,03	64,5	41,29	23,21	16,04	2,67	0,92	65,56	37,97	27,59	52,77

⁽¹⁾Mi: Microporosidade e ⁽²⁾Ma: Macroporosidade (EMBRAPA, 2011).

Tabela 3. Análise granulométrica dos perfis amostrados em área de Latossolo Vermelho distrófico.

Prof. cm	Testemunha			9,4t ha ⁻¹			16t ha ⁻¹			24t ha ⁻¹		
	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
	-----g kg ⁻¹ -----											
0-5	80	120	800	60	120	820	60	190	750	80	200	720
5-10	80	110	810	50	120	830	60	180	760	80	200	720
10-20	70	140	790	40	140	820	60	180	760	80	190	730
20-40	70	180	750	40	150	810	50	180	770	70	220	710
40-60	70	140	790	40	160	800	60	200	740	70	220	710
60-100	70	150	780	40	160	800	50	130	820	70	200	730
100-200	80	270	650	40	130	830	60	180	760	70	150	780

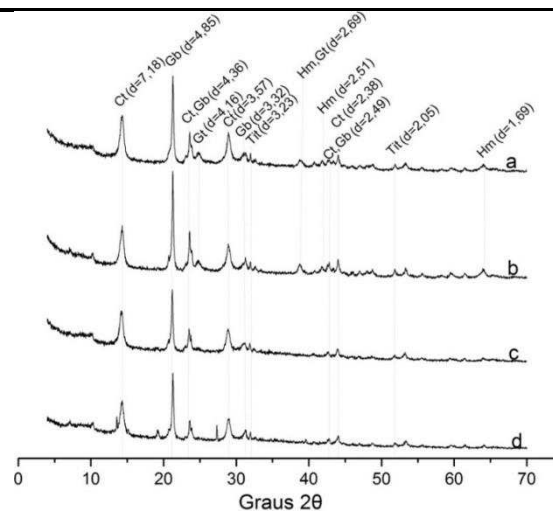


Figura 2: Difratograma da argila nas profundidades 10-20 cm (a e c) e 100-200 cm (b e d) em lâminas naturais (a e b) e desferrificadas (c e d) da área de estudo. Ct (Caulinita); Gb (Gibbsita); Tit (Titanita); Hm (Hematita); Gyp (Gipsita).

Foram realizadas, na fração argila, análises para determinação das concentrações de óxidos de ferro e alumínio extraíveis por ditionito citrato bicarbonato com quatro extrações sequenciais (Mehra e Jackson, 1960) e amorfos por extração com oxalato de amônio 0,2 mol L⁻¹ (Mckeague e Day, 1966), nos horizontes A e Bw (Tabela 4).

Tabela 4. Teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ na fração argila obtidos em quatro extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), oxalato de amônia, e relação Feo/Fed.

Horizontes	Extrações				
	DCB (Fed)	Oxalato (Feo)	Feo/Fed	DCB (Al)	Oxalato (Al)
	dag/kg			dag/kg	
A	6,19	0,23	0,04	0,90	0,36
Bw	5,97	0,16	0,03	0,89	0,32

Fed: Fe₂O₃ cristalino; Feo: Fe₂O₃ amorfo.

Extração e análise de ETR's, U e Th

As amostras (TFSA) foram quarteadas, obtendo-se subamostras de 5 g cada. As subamostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas em malha de 200 mesh (0,074 mm) (Rocha et al., 2013). Todo o material foi transferido para tubos de polietileno previamente limpos.

As amostras foram secas a 40 °C, por 24 horas, em estufa de aço inox com circulação de ar forçada, e mantidas em dessecador até resfriamento à temperatura ambiente, para evitar a reabsorção de umidade (Rocha et al., 2013). Posteriormente, utilizou-se o método EPA 3051a, da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 2007), recomendada pela instrução normativa SDA nº 24 de 2007, para a abertura das amostras.

As massas (500 ± 1 mg), foram pesadas em balança analítica e transferidas para tubos de Teflon[®] de 25 mL específicos para uso em forno de micro-ondas. Em seguida, foram utilizados 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico P.A da marca Merck. Todos os ácidos utilizados foram previamente bidestilados. A abertura das amostras foi realizada em forno de micro-ondas da marca CEM, modelo Mars 5 com temperatura de 175 ± 5 °C. Para isso utilizou-se configuração de 1000 W de potência, tempo de rampa de 12 min. e 30 seg. e tempo de espera de 4 min. e 30 seg.

Os extratos foram resfriados em capela de exaustão por 90 minutos. Posteriormente, as soluções foram filtradas ($\phi = 2 \mu$) e armazenadas em balões volumétricos de 50 mL devidamente aferidos, tendo o seu volume completado com água Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, USA), ultrapura ($\leq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Após as diluições necessárias, os extratos foram acidificados com HNO₃ 16 mol L⁻¹ a 1% para a determinação das concentrações de ETR's, U e Th por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Utilizou-se equipamento da marca Perkin Elmer, modelo NexIon 300D, localizado no laboratório de Química Ambiental no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Foram adicionados aos extratos 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de ródio (Rh) como padrão interno, visando melhor precisão

instrumental (Cuadros-Rodrigues et al., 2001; Grotti et al., 2003).

Para determinação da acurácia dos resultados, foram realizadas análises com amostra certificada SRM 2711a (Montana Soil II) e amostras fortificadas (spike) com adição de 2 e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão multielementar. Durante o procedimento de detecção, foram realizadas leituras de uma amostra check com concentração previamente conhecida, a cada 10 leituras, aceitando-se variações $\leq 2,0\%$.

As taxas de recuperação (TR) dos testes de fortificação foram obtidas através da seguinte equação:

$$\text{TR} = \frac{C_f - C_i}{C_e} \times 100$$

Onde:

Cf = Concentração final obtida;

Ci = Concentração inicial previamente conhecida da amostra;

Ce = Concentração da solução padrão adicionada a amostra.

Todos os recipientes e vidrarias utilizadas foram limpos em banho ácido (HNO_3 10%) por no mínimo 12 horas e posteriormente lavados em água Milli-Q[®].

Para o processo de obtenção da taxa de recuperação dos elementos foram utilizados métodos indiretos, considerando que os ETR's não são certificados para o método de abertura semi-total (EPA 3051a) (NIST, 2010). Foram avaliadas 12 replicatas da amostra de referência Montana Soil II (SRM 2711a) do National Institute of Standards and Technology (NIST). Cada uma das amostras foi solubilizada e teve a sua respectiva concentração determinada em dias diferentes. Alguns valores, com seus respectivos desvios padrões foram (em mg kg^{-1}): Y = $17,93 \pm 2,43$; La = $22,52 \pm 2,19$; Ce = $43,95 \pm 4,88$; Nd = $19,44 \pm 2,33$; Eu = $2,04 \pm 0,21$. Os resultados comprovaram a precisão do processo analítico. Para Rocha et al. (2013), a precisão deve ser calculada pelo coeficiente de variação (CV) de sete replicatas dos padrões, mantendo o $\text{CV} \leq 10\%$. Ainda segundo Fajgelj e Ambrus (2000), a AOAC/FAO/IAEA/IUPAC recomendam um CV máximo de 15%.

Pela ausência de valores certificados para os ETR's, U e Th pelo método EPA 3051a, determinaram-se as concentrações de alguns metais certificados pelo NIST com o objetivo de aferir a exatidão. Foram obtidas taxas de recuperação para vanádio (V) = 111,44%, prata (Ag) = 108,68%, cádmio (Cd) = 101,33%, chumbo (Pb) = 98,35%, níquel (Ni) = 96,06% e cobalto (Co) = 93,88%. Os valores recuperados estão em conformidade com a média definida pelo NIST para a amostra SRM 2711a (Montana Soil II) (NIST, 2010). Como procedimento adicional de validação do processo analítico, relacionaram-se os valores individuais de cada um dos elementos com os valores obtidos do cádmio

(Cd), em cada replicata, obtendo-se uma razão entre eles. Após o cálculo das razões de cada um dos elementos de interesse pelo Cd, em cada uma das 12 replicatas, obteve-se a razão média e seus respectivos desvios padrões para alguns dos elementos: Y/Cd = $0,31 \pm 0,009$; La/Cd = $0,36 \pm 0,016$; Ce/Cd = $0,73 \pm 0,042$; Pr/Cd = $0,05 \pm 0,006$; Nd/Cd = $0,30 \pm 0,001$; Eu/Cd = $0,03 \pm 0,002$; Er/Cd = $0,08 \pm 0,006$; Tb/Cd = $0,02 \pm 0,0007$; Yb/Cd = $0,32 \pm 0,029$; Th/Cd = $3,26 \pm 0,17$. Os baixos coeficientes de variação para as relações entre estes elementos e o Cd, sugerem uma estreita relação no processo de solubilização entre o cádmio e os ETR's. Conclui-se assim, que houve uma boa solubilização dos ETR's tanto quanto ocorrido com o cádmio. Portanto, estima-se que houve exatidão no processo de solubilização da fração lixiviável dos ETR's, U e Th na amostra certificada, conferindo exatidão ao processo. Deve-se ainda, mencionar que, entre os resultados obtidos com certificação pelo NIST, o Cd ($0,95 \text{ \AA}$) é o que apresenta maior semelhança química e física com os ETR's.

Os testes de fortificação (spike) apresentaram taxas de recuperação satisfatória e pequena variação entre as concentrações avaliadas (Tabela 5). Tais resultados estão de acordo com as diretrizes da AOAC com recuperação aceitável de 80% - 110% (González, et al., 1999) para as concentrações trabalhadas, e demonstram não haver influência da matriz do solo sobre a taxa de recuperação.

Tabela 5. Teste de recuperação das amostras fortificadas com adição de solução padrão.

	2 $\mu\text{g L}^{-1}$			8 $\mu\text{g L}^{-1}$		
	*Conc. Final	*Conc. Inicial	**TR(%)	*Conc. Final	*Conc. Inicial	**TR(%)
	----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----			----- $\mu\text{g L}^{-1}$ -----		
Sc	2,31	0,40	95,50	8,45	0,40	100,63
Y	2,06	0,05	100,50	8,20	0,05	101,88
La	3,26	1,07	109,50	9,36	1,07	103,63
Ce	6,93	4,46	123,50	12,82	4,46	104,50
Pr	2,38	0,25	106,50	8,57	0,25	104,00
Nd	2,98	0,87	105,50	9,31	0,87	105,50
Sm	2,20	0,11	104,50	8,48	0,11	104,63
Eu	2,12	0,03	104,50	8,38	0,03	104,38
Gd	2,24	0,12	106,00	8,53	0,12	105,13
Tb	2,13	0,01	106,00	8,39	0,01	104,75
Dy	2,14	0,03	105,50	8,34	0,03	103,88
Th	2,34	0,16	109,00	8,62	0,16	105,75

*Concentração. **Taxa de recuperação (TR), $TR = [(Cf-Ci)/Cp]*100$ onde: Cf = concentração final obtida; Ci = concentração inicial conhecida e Cp = concentração da solução padrão adicionada.

Os valores para limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) demonstram boa sensibilidade e robustez do método (Tabela 6).

Estatística

Os resultados obtidos para as concentrações de ETR's, U e Th no solo foram submetidos à análise de variância. Foram ajustadas regressões para as concentrações dos elementos em função da dose de fosfogesso aplicada e os modelos foram escolhidos baseados na significância dos

Tabela 6. Limite de detecção (LD) e quantificação praticável (LQP) determinados em ICP-MS para os ETR's, U e Th.

Elementos	LD ⁽¹⁾	LQP ⁽²⁾
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Sc	$4,14 \times 10^{-3}$	1,38
Y	$3,79 \times 10^{-3}$	1,26
La	$2,86 \times 10^{-3}$	0,95
Ce	$2,50 \times 10^{-2}$	8,34
Pr	$1,14 \times 10^{-3}$	0,38
Nd	$3,77 \times 10^{-3}$	1,25
Sm	$2,22 \times 10^{-3}$	0,74
Eu	$5,69 \times 10^{-4}$	0,19
Gd	$1,29 \times 10^{-3}$	0,43
Tb	$4,46 \times 10^{-4}$	0,15
Dy	$1,17 \times 10^{-3}$	0,39
Ho	$3,81 \times 10^{-4}$	0,12
Er	$8,4 \times 10^{-4}$	0,28
Tm	$5,68 \times 10^{-4}$	0,19
Yb	$1,10 \times 10^{-3}$	0,37
Lu	$4,83 \times 10^{-4}$	0,16
Th	$3,76 \times 10^{-3}$	1,25
U	$3,36 \times 10^{-3}$	1,12

LD⁽¹⁾ = $3 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1}$ e LQP⁽²⁾ = $10 \sigma (\text{tg}\alpha)^{-1}$. FD Onde: σ - desvio padrão da leitura de dez brancos; α - ângulo de inclinação da curva de calibração; FD - fator de diluição das amostras.

coeficientes de regressão utilizando o teste “t” ao nível de 5% de probabilidade. Para tanto utilizou-se os softwares SISVAR 5.1 (Ferreira, 2000) e SIGMAPLOT 10.0 (Systat Software Inc.).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância revelou efeito significativo ($p < 0,01$) das doses de fosfogesso, das profundidades e da interação doses x profundidades para todos os elementos estudados (Tabela 7). Isto indica que as doses de fosfogesso aplicadas ao solo influenciaram na mobilidade e na redistribuição dos ETR's, U e Th no perfil do solo. Tais resultados têm um significado temporal bastante expressivo, posto que se referem a análises realizadas decorridos 11 anos após a aplicação do fosfogesso. Os melhores ajustes para os modelos de regressão testados foram obtidos na camada superficial (0-5

cm) (Figuras 3a e 3b), o que pode ser atribuído à presença residual do fosfogesso, bem como à maior capacidade de adsorção nessa camada.

Os resultados ainda revelam um comportamento diferenciado entre ETR's leves e pesados no que se refere à sua distribuição no perfil do solo, sobretudo nas camadas subsuperficiais. Verificou-se que os resultados de elementos terras-raras pesados (ETRP), U e Th se ajustaram a modelos de regressão para todas as camadas abaixo de 5 cm de profundidade (Figuras 3a e 3b), porém não houve ajuste para a maior parte dos elementos terras-raras leves (ETRL) (Figura 3a) a despeito do efeito de doses ter sido significativo para todos os elementos (Tabela 7). Não foram demonstradas as regressões da camada 40-60 cm, devido à mesma apresentar o mesmo comportamento observado nas camadas 20-40 e 60-100 cm. O melhor ajuste para os ETRP, U e Th é decorrente da menor mobilidade e conseqüente maior permanência desses elementos no solo. Ao contrário, os ETRL apresentaram maior mobilidade, sofrendo maiores perdas por lixiviação ao longo do perfil do solo após 11 anos da aplicação do fosfogesso.

A adsorção e mobilidade dos ETR's, U e Th são influenciados pelos teores de argila (Minarik et al., 1998; Dong et al., 2001) e de matéria orgânica (Wu et al., 2001) nos solos. Neste particular, destaca-se a influência dos óxidos de Fe e Mn (Zhang e Shan, 2001; Cao et al., 2001). Segundo Taunton et al. (2000), as camadas superficiais tendem a apresentar menor concentração de ETR's com enriquecimento das camadas subsuperficiais, na medida em que o intemperismo avança (Braun et al., 1993; Ma et al., 2002). Tal comportamento, entretanto, não foi observado no solo em estudo apesar do mesmo se tratar de um Latossolo, em estágio avançado de intemperismo. A distribuição dos elementos apresentou-se relativamente uniforme ao longo do perfil do solo que não recebeu fosfogesso (testemunha).

O fosfogesso de Araxá-MG apresentou concentração de $3,62 \text{ g kg}^{-1}$ para o somatório de ETR's, U e Th (Tabela 8). Este valor corresponde a 95,34% de ETRL, 3,66% de ETRP e 1,00% de U e Th. Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira (2012), Moreira (2014) e Dinali (2014) para materiais de Tapira e Araxá-MG. As concentrações de ETR's, U e Th observadas no fosfogesso são reflexos da abundância desses elementos na apatita. O fosfato de Araxá apresenta uma apatita de carbonatito associada a maciços alcalinos, enriquecida com ETR's em relação às demais apatitas (Dutra e Formoso, 1996).

As concentrações observadas no fosfogesso (Tabela 8) apresentaram diferença de $2,41 \text{ g kg}^{-1}$ em comparação aos valores encontrados nas apatitas de Araxá-MG, cujo

Tabela 7. Resumo da análise de variância para variáveis elementos terras-raras leves (ETRL), tório (Th), urânio (U), e elementos terras-raras pesados (ETRP).

		QUADRADO MÉDIO								
		ETRL, U e Th								
FV	G.L	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Th	U
Bloco	3	5,88 ^{ns}	129,86 ^{ns}	0,27 ^{ns}	2,43 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,003 ^{ns}	0,15 ^{ns}	0,24 ^{ns}	0,02 ^{ns}
Dose (D)	3	5652,08**	116447,80**	236,40**	3947,77**	55,99**	3,59**	76,37**	85,76**	10,76**
Err1	9	4,91	115,01	0,35	2,44	0,28	0,01	0,26	0,74	0,04
Profundidade (P)	6	12448,04**	65372,65**	587,06**	9048,34**	139,36**	7,62**	109,00**	10,40**	0,16**
Err2	18	3,72	66,27	0,15	2,81	0,27	0,0059	0,11	0,27	0,02
D x P	18	5604,52**	33225,78**	244,16**	4114,25**	59,62**	3,73**	58,57**	5,68**	0,04**
Err3	54	2,59	73,77	0,23	3,53	0,29	0,0064	0,18	0,30	0,03
C.V 1 (%)		14,31	7,71	17,34	11,70	25,83	22,63	16,60	4,86	7,11
C.V 2 (%)		13,38	5,85	11,48	12,55	25,26	16,89	10,65	2,95	5,20
C.V 3 (%)		11,15	6,17	14,14	14,07	26,16	17,56	13,58	3,11	6,51
Média Geral (mg/kg)		14,43	139,14	3,45	13,36	2,07	0,46	3,12	17,77	2,71
		ETRP								
FV	G.L	Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Bloco	3	1,57 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,0004 ^{ns}	0,0026 ^{ns}	0,0013 ^{ns}	0,0024 ^{ns}	0,0001 ^{ns}	0,0006 ^{ns}	0,000043 ^{ns}
Dose (D)	3	858,16**	10,44**	0,28**	1,85**	0,03**	0,14**	0,0015**	0,0170**	0,0008**
Err1	9	3,23	0,07	0,0006	0,0131	0,0003	0,0031	0,000044	0,0006	0,000066
Profundidade (P)	6	11,66**	36,16**	0,55**	5,28**	0,1010**	0,44**	0,0014**	0,0235**	0,0004**
Err2	18	1,05	0,02	0,0003	0,0030	0,0005	0,0014	0,000059	0,0004	0,000047
D x P	18	6,26**	12,97**	0,27**	2,43**	0,0367**	0,20**	0,0005**	0,0120**	0,0001**
Err3	54	0,91	0,05	0,0004	0,0079	0,0004	0,0021	0,000057	0,0003	0,000027
C.V 1 (%)		9,13	14,00	13,87	17,06	17,41	20,27	17,80	13,24	26,73
C.V 2 (%)		5,20	6,67	9,53	8,21	22,31	13,77	22,30	10,31	22,96
C.V 3 (%)		4,86	11,91	11,56	13,26	19,30	16,89	21,80	9,42	16,95
Média Geral (mg/kg)		19,70	1,99	0,18	0,67	0,10	0,27	0,03	0,19	0,03

^{ns} não significativo; ** significativo a 1%; CV(%) – Coeficiente de variação.

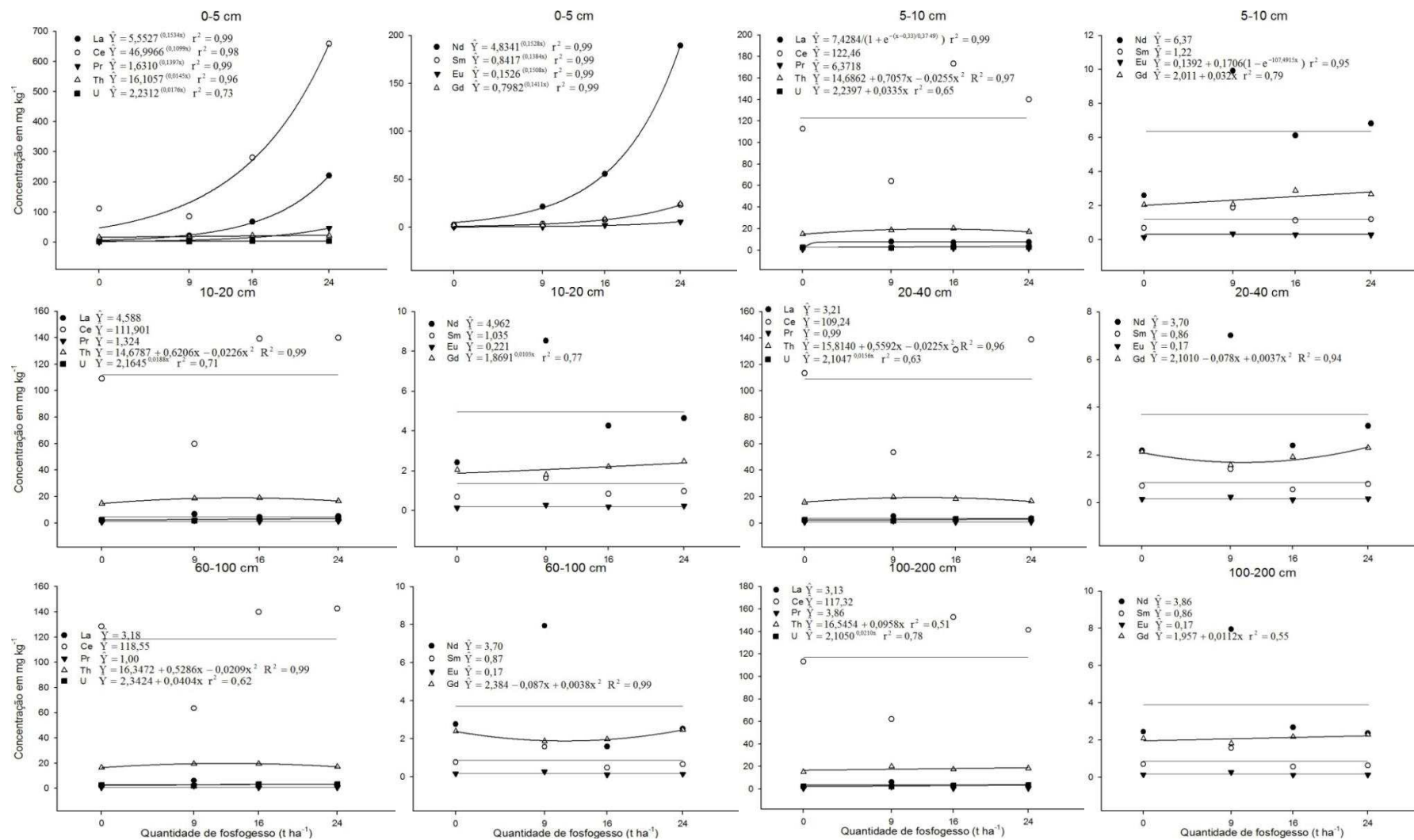


Figura 3a. Valores ajustados da concentração dos ETRL, U e Th em função das doses de fosfógeno (valores significativos ao nível de 5% de probabilidade pelo teste “t”).

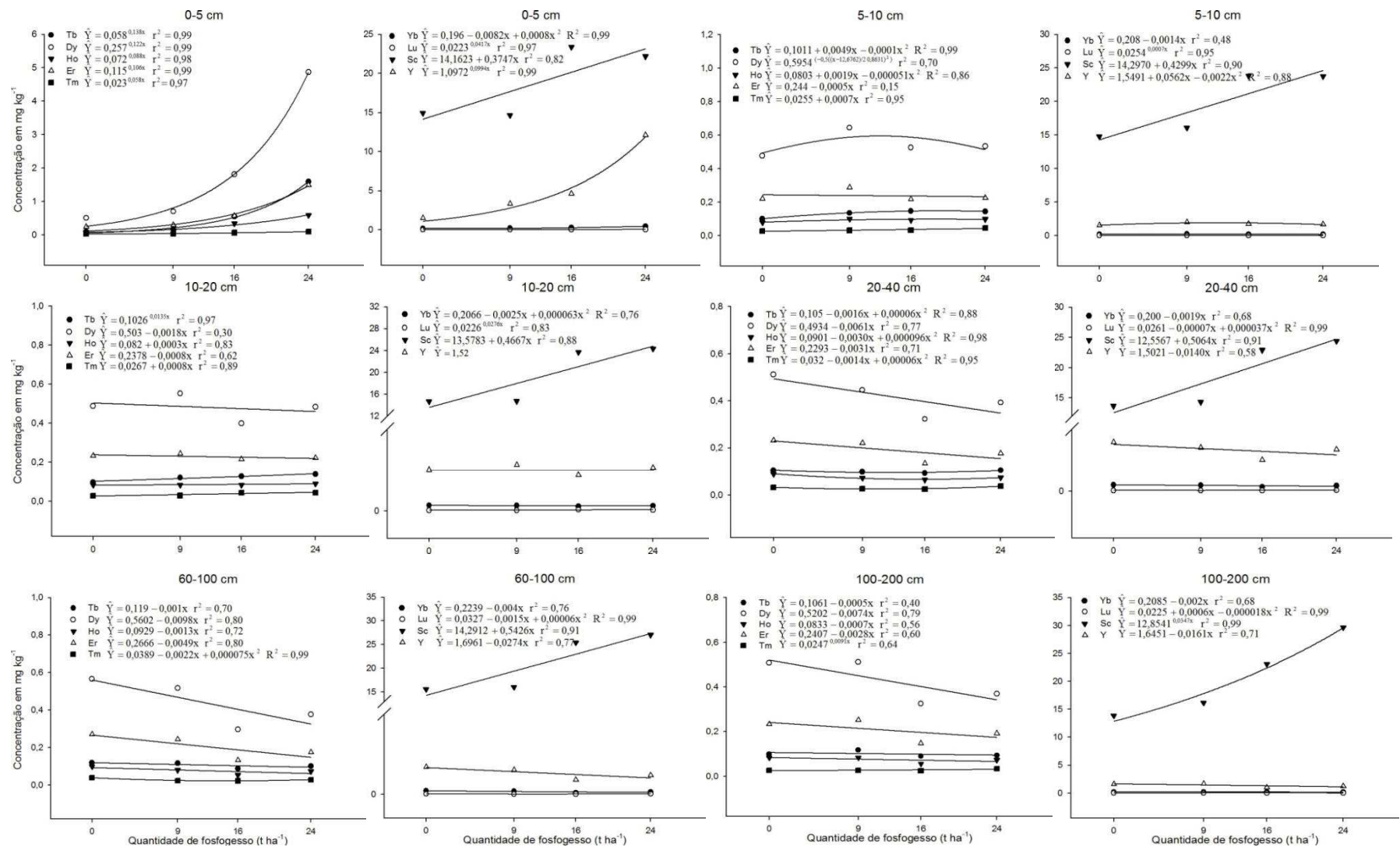


Figura 3b. Valores ajustados da concentração dos ETRP, Sc e Y em função das doses de fosfogesso (valores significativos ao nível de 5% de probabilidade pelo teste “t”).

Tabela 8. Concentração dos elementos terras-raras, urânio e tório e incremento teórico pelo uso de diferentes quantidades de fosfógeno.

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	U	Total
Fosfógeno de Araxá																		
-----mg kg ⁻¹ -----																		
1,59	77,11	819,10	1505,57	194,19	712,79	102,88	26,51	94,91	8,23	29,16	3,85	9,02	0,67	2,90	0,31	34,94	1,31	3625,04
9,4t ha⁻¹ (3kg m⁻¹)																		
-----mg kg ⁻¹ de solo-----																		
0,35	16,95	180,02	330,89	42,68	156,66	22,61	5,83	20,86	1,81	6,41	0,85	1,98	0,15	0,64	0,07	6,98	0,29	796,03
16t ha⁻¹ (4 kg m⁻¹)																		
-----mg kg ⁻¹ de solo-----																		
0,47	22,60	240,03	441,19	56,91	208,88	30,15	7,77	27,81	2,41	8,54	1,13	2,64	0,20	0,85	0,09	9,31	0,38	1060,98
24t ha⁻¹ (6 kg m⁻¹)																		
-----mg kg ⁻¹ de solo-----																		
0,70	33,90	360,04	661,79	85,36	313,31	45,22	11,65	41,72	3,62	12,82	1,69	3,96	0,30	1,28	0,13	13,97	0,58	1592,04

*Valor do input teórico de ETR's, U e Th no solo pelo uso do fosfógeno na camada 0-5 cm.

somatório das concentrações de ETR's chega a $6,0 \text{ g kg}^{-1}$ (Dutra e Formoso, 1996). Pode-se inferir que a diferença de concentração é devido ao processo industrial, justificando a presença destes elementos em fertilizantes fosfatados, conforme foi demonstrado em diversos trabalhos (Volokh et al., 1990; Turra et al., 2011; Dinali, 2014). Todorovsky et al. (1997) encontram em adubos fosfatados oriundo da apatita da Península de Kola concentrações de $2,6 \text{ g kg}^{-1}$ para o somatório de ETR's no produto final. Outras possíveis perdas estão nas pilhas de fosfogesso, sujeitas à lixiviação pela exposição às intempéries. Pilhas de fosfogesso podem representar riscos ao ambiente, mas são poucos os estudos realizados para quantificar a influência do material sobre a concentração de elementos traço no solo (Bourlegat, 2010).

Embora o uso de fosfogesso tenha contribuído para o aumento das concentrações de ETR's, U e Th no solo, não influenciou o comportamento natural dos lantanídeos, conhecido como efeito Oddo Harkins (Figura 4). Esse efeito se refere à maior abundância dos Lantanídeos com número atômico par em relação aos seus vizinhos com número atômico ímpar (Takahashi, 2002), também conhecido como efeito ímpar-par (Taylor e McLennan, 1988). As doses utilizadas contribuíram apenas para elevação das concentrações, sem, contudo, alterar o padrão de distribuição.

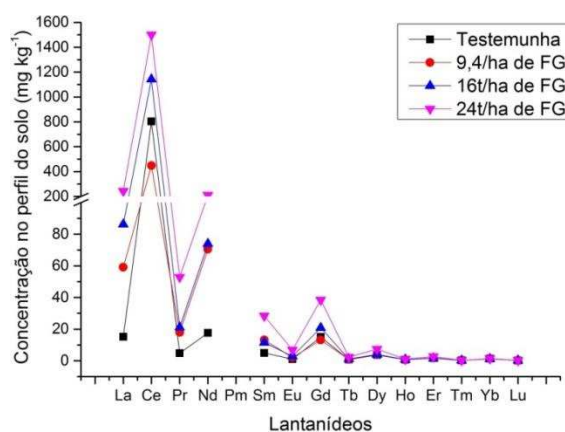


Figura 4. Efeito Oddo Harkins na concentração de lantanídeos nas áreas com uso de doses crescentes de fosfogesso (FG).

Concentrações médias de $137,45 \text{ mg kg}^{-1}$ de ETR's foram observadas na área testemunha (Tabelas 9 e 10). As médias mundiais observadas são de 165 mg kg^{-1} , com valores mínimos e máximos de 16 e 700 mg kg^{-1} , respectivamente (Liang et al., 2005 e Hu et al., 2006).

As áreas avaliadas encontram-se no entorno da Serra da Canastra, área conhecida pela ocorrência de intrusões de kimberlitos (Brasil, 1982). Esta rocha é constituída de material rico em micas, calcita, diopsídio, apatita e pegmatitos (Benitez, 2009), minerais

ricos em ETR's, U e Th, que apresentam maior abundância de ETRL em relação à ETRP (Best, 2003).

Avaliou-se a contribuição do fosfógeno nas concentrações de ETR's, U e Th a partir da diferença entre a área controle (background) e as áreas que receberam aplicação de fosfógeno, na camada 0-5 cm. Assim, obteve-se acúmulos de 22,83 mg kg⁻¹, 334,75 mg kg⁻¹ e 1.078,42 mg kg⁻¹ para as doses 9,4; 16; 24 t ha⁻¹, respectivamente. No entanto, estes valores representam apenas 2,88%, 31,69% e 68,07% do aporte teórico calculado para esta camada (Tabela 8). A diferença se deve ao processo de lixiviação dos elementos para camadas mais profundas e o carreamento do fosfógeno. As perdas acompanharam o gradiente de declividade da área, apresentando maior lixiviação dos elementos em áreas mais planas. Isso devido a sua maior taxa de infiltração em relação a áreas declivosas. A declividade da área apresenta influência sobre a lixiviação dos elementos presentes no solo (Bertol et al., 1997), uma vez que, áreas mais declivosas aumenta o escoamento superficial, diminuindo a taxa de infiltração (Barcelos et al., 1999; Schick et al., 2000).

Tabela 9. Concentração de elementos terras-raras leves, urânio e tório ao longo do perfil do solo pelo uso de diferentes doses de fosfogeno.

Prof. (cm)	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹
	-----mg kg ⁻¹ -----											
	La				Ce				Pr			
0-5	1,99A	21,04A	67,20A	220,30A	111,31AB	85,25A	280,55A	657,70A	0,65A	5,70A	15,83A	46,53A
5-10	2,18A	7,84B	7,18B	7,26B	112,64AB	64,02B	173,12B	140,10B	0,71A	2,47B	1,83B	1,86B
10-20	2,10A	6,74B	4,42CB	5,10CB	109,06B	59,64B	139,12DC	139,79B	0,65A	2,14B	1,19CB	1,32CB
20-40	2,15A	5,26B	2,03C	3,39C	113,30AB	53,55B	131,25D	138,88B	0,68A	1,76B	0,62C	0,91CB
40-60	2,29A	5,96B	1,83C	2,57C	115,71AB	60,60B	126,13D	140,82B	0,73A	1,90B	0,57C	0,75C
60-100	2,41A	6,12B	1,68C	2,54C	128,47A	63,45B	139,78DC	142,53B	0,75A	2,01B	0,52C	0,74C
100-200	2,05A	6,12B	1,90C	2,44C	113,12AB	62,12B	152,75C	141,29B	0,65A	1,99B	0,59C	0,69C
	Nd				Sm				Eu			
0-5	2,54A	21,40A	55,66A	189,39A	0,69A	3,60A	7,38A	23,35A	0,15A	0,42A	1,85A	5,67A
5-10	2,60A	9,92B	6,13B	6,83B	0,69A	1,88B	1,13B	1,24B	0,14A	0,35BA	0,29B	0,28B
10-20	2,42A	8,53B	4,26BC	4,64CB	0,69A	1,63B	0,85B	0,97B	0,14A	0,29BA	0,20CB	0,24B
20-40	2,19A	7,01B	2,39BC	3,22CB	0,71A	1,41B	0,55B	0,78B	0,16A	0,24B	0,13CB	0,18B
40-60	2,65A	7,74B	1,29BC	3,09CB	0,71A	1,51B	0,52B	0,70B	0,16A	0,26BA	0,11C	0,15B
60-100	2,77A	7,94B	1,59C	2,52C	0,77A	1,59B	0,48B	0,65B	0,17A	0,27BA	0,11C	0,14B
100-200	2,45A	7,95B	2,68C	2,37C	0,70A	1,56B	0,57B	0,64B	0,15A	0,27BA	0,12CB	0,14B
	Gd				U				Th			
0-5	2,10A	2,18A	7,91A	23,96A	2,57A	1,99A	3,25A	3,43BA	15,59BA	18,49CB	21,46A	22,10A
5-10	2,05A	2,06A	2,88B	2,67B	2,49A	1,99A	3,07A	3,06B	14,83B	18,47C	20,09B	16,75C
10-20	2,03A	1,81A	2,20CB	2,47B	2,54A	1,87A	2,99A	3,13B	14,69B	18,43C	18,90DCB	16,52C
20-40	2,13A	1,58A	1,91C	2,30B	2,49A	1,74A	2,95A	3,13B	15,66BA	19,68BA	18,35EDC	16,45C
40-60	2,23A	1,82A	1,79C	2,36B	2,55A	1,85A	3,05A	3,22B	14,87B	18,57CB	17,80ED	16,72C
60-100	2,39A	1,87A	1,98CB	2,46B	2,72A	1,96A	3,25A	3,44BA	16,35A	19,44CBA	19,49CB	17,00C
100-200	2,10A	1,81A	2,18CB	2,30B	2,53A	1,93A	3,04A	3,61A	15,27BA	19,85A	17,48E	18,29B

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

Tabela 10. Concentração de elementos terras-raras pesados ao longo do perfil do solo pelo uso de diferentes doses de fosfógeno.

Prof. (cm)	0t ha ⁻¹				9,4t ha ⁻¹				16t ha ⁻¹				24t ha ⁻¹			
	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹	0t ha ⁻¹	9,4t ha ⁻¹	16t ha ⁻¹	24t ha ⁻¹
	-----mg kg ⁻¹ -----															
	Sc				Y				Tb							
0-5	14,94A	14,64A	23,40BA	22,19D	1,52A	3,33A	4,61A	12,10A	0,10A	0,16A	0,55A	1,60A				
5-10	14,79A	16,08A	23,82BA	23,74DC	1,52A	1,99B	1,77B	1,66B	0,10A	0,14BA	0,15B	0,14B				
10-20	14,67A	14,71A	23,66BA	24,31C	1,50A	1,69CB	1,31CB	1,58B	0,10A	0,12BA	0,13CB	0,14CB				
20-40	13,64A	14,30A	22,91B	24,39C	1,58A	1,40C	1,00C	1,34C	0,10A	0,10B	0,10DC	0,104DCB				
40-60	14,68A	15,14A	23,85BA	25,09CB	1,66A	1,46C	0,91C	1,16C	0,11A	0,11B	0,08D	0,096DC				
60-100	15,55A	16,00A	25,39A	27,03B	1,74A	1,54CB	0,91C	1,22C	0,12A	0,12BA	0,09DC	0,102DCB				
100-200	13,84A	16,18A	23,06B	29,61A	1,60A	1,63CB	0,99C	1,22C	0,10A	0,12BA	0,09DC	0,093D				
	Dy				Ho				Er							
0-5	0,51A	0,70A	1,81A	4,87A	0,08A	0,11A	0,35A	0,62A	0,24A	0,30A	0,57A	1,49A				
5-10	0,48A	0,64BA	0,53B	0,53B	0,08A	0,10A	0,09B	0,10B	0,22A	0,29A	0,22B	0,23B				
10-20	0,49A	0,55CBA	0,40CB	0,48B	0,08A	0,08A	0,08B	0,09B	0,23A	0,24A	0,21B	0,22B				
20-40	0,51A	0,45C	0,32C	0,39B	0,09A	0,07A	0,06B	0,07B	0,23A	0,22A	0,13B	0,19B				
40-60	0,51A	0,50CB	0,31C	0,37B	0,09A	0,08A	0,06B	0,07B	0,25A	0,24A	0,15B	0,19B				
60-100	0,57A	0,52CBA	0,30C	0,38B	0,10A	0,08A	0,05B	0,07B	0,27A	0,24A	0,13B	0,18B				
100-200	0,51A	0,51CBA	0,33C	0,37B	0,08A	0,08A	0,06B	0,07B	0,23A	0,25A	0,15B	0,18B				
	Tm				Yb				Lu							
0-5	0,03A	0,03A	0,06A	0,10A	0,19B	0,21A	0,26A	0,46A	0,03A	0,03A	0,04A	0,06A				
5-10	0,026A	0,031A	0,038CB	0,05B	0,20BA	0,22A	0,16CB	0,18B	0,03A	0,03A	0,03BA	0,044B				
10-20	0,03A	0,03A	0,04B	0,04B	0,20BA	0,20A	0,17B	0,19B	0,02A	0,02A	0,04A	0,040CB				
20-40	0,03A	0,03A	0,02C	0,04B	0,20BA	0,19A	0,14DCB	0,17B	0,03A	0,02A	0,02B	0,03DC				
40-60	0,03A	0,03A	0,03C	0,03B	0,21BA	0,19A	0,13DC	0,15B	0,03A	0,03A	0,02B	0,02D				
60-100	0,04A	0,02A	0,02C	0,03B	0,23A	0,20A	0,11D	0,16B	0,03A	0,02A	0,02B	0,03DC				
100-200	0,03A	0,03A	0,02C	0,03B	0,21BA	0,21A	0,14DCB	0,17B	0,02A	0,03A	0,02B	0,02D				

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Scott-Knott a nível de 5% de probabilidade.

Elementos Terras-Raras Leves, Urânio e Tório

Os ETRL mostraram comportamento semelhante entre si (Figura 5), com exceção do Ce. Nas áreas com uso de fosfógeno foram observadas as maiores concentrações na camada 0-20 cm em relação à testemunha com diferenças significativas entre as doses ao longo do perfil (Tabela 9). Em profundidades superiores a 20 cm do perfil do solo as concentrações de ETRL nas áreas com aplicação de fosfógeno foram semelhantes à área testemunha e por vezes menores, como é o caso do Ce, Gd e U na área com dose aplicada de 9,4 t ha⁻¹ de fosfógeno.

A maior concentração na camada 0-20 cm pode ser explicada pelo acúmulo residual de fosfógeno, mesmo após 11 anos da aplicação. Outros fatores como matéria orgânica apresentam importante atuação na adsorção e quelatação dos ETR's (Pourret et al., 2007; Grybos et al., 2007), por contribuir com cargas negativas (Wu et al., 2001), principalmente em solos caulíníticos (Ciotta et al., 2003).

As menores concentrações nas camadas subsuperficiais (20-200 cm) em relação à área testemunha podem estar relacionadas à maior condutividade hidráulica nas camadas subsuperficiais das áreas cultivadas. A área com aplicação de 24 t ha⁻¹ de fosfógeno apresentou condutividade hidráulica cerca de três vezes maior do que a observada na área testemunha (Tabela 2), justificando a diferença entre as concentrações. Áreas com maior condutividade hidráulica ficam sujeitas a um maior processo de lixiviação (Queiroz, 2011).

A maior concentração de ETRL na subsuperfície foi observada na área com aplicação de 9,4 t ha⁻¹, mesmo tendo recebido as menores adições teóricas desses elementos (Tabela 8). Em parte isto pode ser devido aos teores de argila ligeiramente inferiores nos perfis das áreas que receberam doses de 16 e 24 t ha⁻¹, em relação à área com aplicação de 9 t ha⁻¹ de fosfógeno (Tabela 3). Também se pode supor que as perdas por lixiviação foram maiores nas áreas com maior aporte de fosfógeno por efeito de saturação dos sítios de troca.

De modo geral, houve perdas dos ETRL (Tabela 11) em relação às quantidades aplicadas (Tabela 8). Tais perdas foram proporcionalmente maiores para as menores doses aplicadas de fosfógeno, de modo que às áreas com uso de 9,4 e 16 t ha⁻¹ apresentaram perdas percentuais semelhantes entre si, e maiores do que à área com

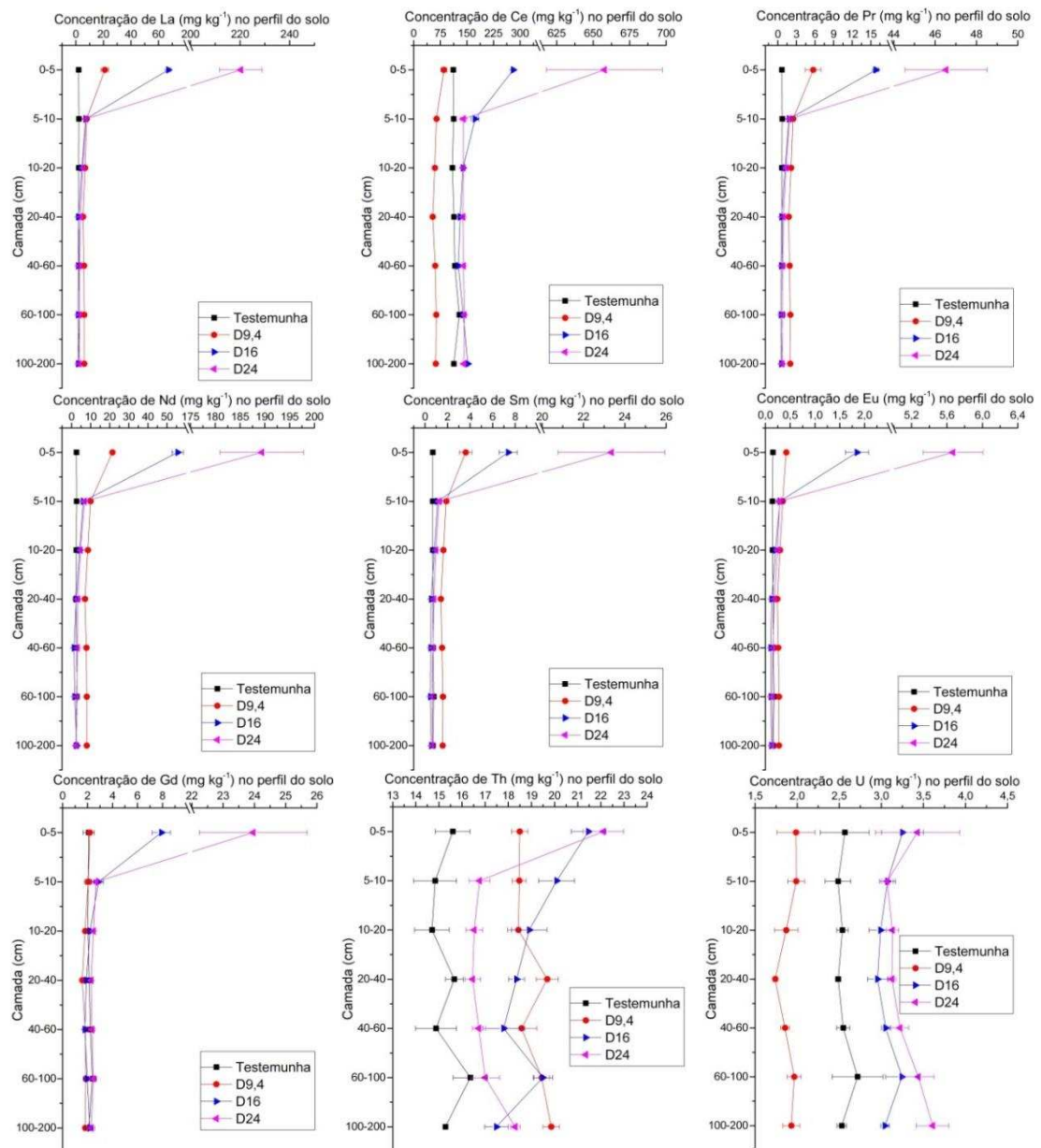


Figura 5. Distribuição de ETRL, U e Th ao longo do perfil do solo para diferentes doses de fosfógeno aplicadas.

aplicação de 24 t ha⁻¹ de fosfógeno. Este comportamento pode ser atribuído à maior concentração de fosfógeno residual na área com maior dose aplicada. Neste sentido, é lícito supor que a mobilidade dos ETRL no solo será tanto maior quanto maior for a solubilização do fosfógeno aplicado.

As exceções observadas foram o Ce, U e Th, que apresentaram menores perdas ou até mesmo ganhos ao longo do perfil do solo. Na área com menor aplicação (dose 9,4 t ha⁻¹) Ce e U apresentaram perdas, mas com a elevação das doses de fosfógeno houve acúmulo desses elementos no perfil do solo, em relação às quantidades aplicadas. Para o Th, não se verificou perdas, mas acúmulos para todas as doses aplicadas (Tabela 11 e Figura 5). No capítulo 1, foram observados comportamentos semelhantes entre Ce e U, com acúmulos ao longo do tempo. O que distingue esses dois elementos é que, ao

contrário dos demais ETRL, eles podem apresentar mais de um estado de valência e raios iônicos semelhantes entre si: Ce³⁺ (10,1 Å), Ce⁴⁺ (8,7 Å), U³⁺ (10,3 Å) e U⁴⁺ (9,3 Å). Portanto, ambos deverão apresentar menor mobilidade no estado tetravalente, em razão da maior densidade de carga e, conseqüentemente, maior adsorção.

Comportamento similar entre Ce⁴⁺ e actínídeos tetravalentes foi observado por Lobão (1979) em trabalho de extração de urânio e cério. Entre os ETRL, o Ce apresenta menor solubilidade (Jonasson et al., 1985), mantendo sua solubilidade em função do pH (Tyler e Olsson, 2001). Segundo Laveuf et al. (2008), a dissolução de minerais contendo Ce, em solos, liberam a fração Ce³⁺ que pode ser oxidada a Ce⁴⁺, o qual é muito menos móvel devido à forte interação com óxidos de Fe e Mn (Koppi et al., 1996; Coelho e Vidal-Torrado, 2000 e Neaman et al., 2004).

Tabela 11. Balanço estimado de elementos terras-raras leves (ETRL) e pesados (ETRP), urânio (U) e tório (Th) na camada 0-200 cm, com perdas¹ (-) / ganhos² (+) ao longo de 11 anos, em áreas com uso de diferentes doses de fosfógeno.

Trat.	ETRL, U e Th									
	La		Ce		Pr		Nd		Sm	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
9,4	-136,17	69,76	-685,86	60,46	-29,52	62,15	-103,77	59,55	-14,38	52,17
16	-168,95	66,20	-102,11	8,20	-40,57	65,73	-152,49	67,33	-23,63	67,31
24	-131,62	35,08	+35,72	2,44	-37,39	41,46	-118,86	35,92	-21,86	43,57
Trat.	Eu		Gd		U		Th			
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%		
	9,4	-4,78	69,43	-22,74	63,38	-4,83	26,59	+18,69	16,36	
16	-6,02	68,13	-21,98	51,30	+3,36	18,43	+17,00	14,58		
24	-5,91	46,50	-18,24	32,13	+4,58	24,82	+2,60	2,14		
Trat.	ETRP									
	Tb		Dy		Ho		Er		Tm	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
9,4	-1,68	66,07	-6,10	61,11	-0,84	58,03	-1,87	51,21	-0,16	44,83
16	-1,96	62,41	-8,12	67,03	-0,98	56,52	-2,75	63,58	-0,16	40,25
24	-2,08	47,69	-8,99	54,87	-1,22	53,11	-2,96	52,58	-0,19	38,25
Trat.	Yb		Lu		Sc		Y			
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%		
	9,4	-0,67	31,98	-0,08	29,84	+4,57*	4,45*	-15,01	53,48	
16	-1,19	51,79	-0,05	17,72	+63,49*	61,89*	-22,20	65,84		
24	-1,24	45,65	-0,05	16,58	+73,53*	71,50*	-24,73	54,94		

¹Perdas por processos de lixiviação, erosão e absorção pelas plantas; ²Ganhos pelo processo de aplicação de outros insumos. *Valores referentes a acúmulo no perfil do solo. Para o cálculo de perda (P) e/ou ganho (G), utilizou-se as concentrações do input teórico (Ci); da área testemunha (Ct) e dos valores observados (Co) para cada elemento. $P/G(\text{mg kg}^{-1}) = [Co - (Ci + Ct)]$. A porcentagem calculada foi obtida pela comparação entre os valores perdidos ou acumulados e os valores totais iniciais.

As doses de fosfógeno utilizadas contribuíram para o aumento da concentração do U e do Th no solo, com concentrações ligeiramente superiores nas camadas de 0-5 cm

e 60-200 cm (Tabela 9). Pode-se afirmar que houve movimentação e acúmulo do U e Th nas camadas mais profundas do solo, visto que nas áreas com aplicação de fosfogesso (camada 100-200 cm) houve aumento de 42,68% e 29,99% para U e Th em relação à mesma camada na área testemunha (Tabela 9).

O U e o Th tendem a concentrar-se em solos oriundos do intemperismo de rochas básicas, mais desenvolvidos e argilosos (Souza e Ferreira, 2005), permanecendo o Th adsorvido mesmo sobre fortes processos intempéricos. Para Becegato e Ferreira (2005) e Santos et al. (2008), as concentrações de actínídeos nas camadas superficiais do solos deve-se aos maiores teores de matéria orgânica (M.O) e capacidade de troca catiônica (CTC).

Elementos Terras-Raras Pesados

De forma análoga aos ETRL, os ETRP demonstraram comportamento semelhante entre si (Figuras 6), com exceção do Sc. Os maiores acúmulos foram observados na camada 0-5 cm, com aumento das concentrações em função das doses de fosfogesso. De maneira geral, observou-se redução das concentrações dos ETRP ao longo do perfil do solo. As camadas mais profundas (20-200 cm) apresentaram concentrações iguais ou inferiores às encontradas na área testemunha (Figura 3b).

O Tm e o Lu apresentaram as menores perdas no perfil do solo em relação ao input teórico (Tabela 11). Esses elementos formam complexos estáveis no solo, além de serem os mais escassos na natureza entre os lantanídeos (Tyler, 2004a). Houve aumento da concentração desses elementos na área com aplicação de 24 t ha⁻¹, com diferenças significativas nas camadas mais superficiais (0-40 cm). A menor mobilidade do Tm e Lu é consequência da contração lantanídea, que pode ser atribuída aos pequenos raios iônicos em relação aos demais ETR's.

O Sc e o Y apresentaram concentrações e comportamento de distribuição distinto entre si. As concentrações desses elementos foram superiores às encontradas para os demais ETRP, tanto nas áreas com aplicação de fosfogesso quanto na área testemunha. O Sc acumulou ao longo perfil do solo (Figura 6), com maior concentração na camada 100-200 cm na área com 24 t ha⁻¹, inclusive superando a camada superficial (0-5 cm). Já o Y apresentou perdas significativas ao longo do solo similares aos ETRP.

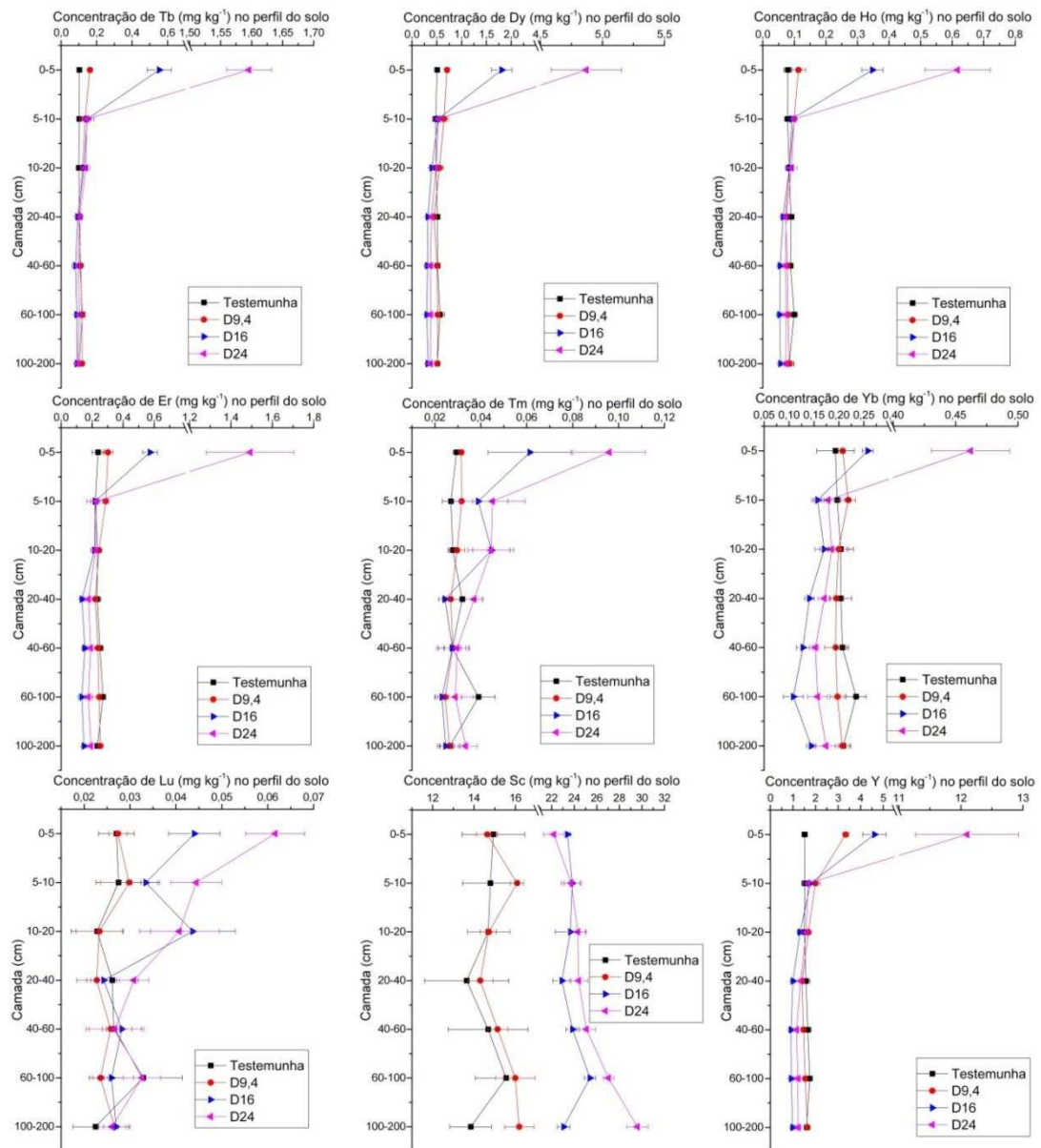


Figura 6. Distribuição de ETRP, Sc e Y ao longo do perfil do solo para diferentes doses de fosfogeno aplicadas.

As maiores concentrações destes elementos foram observadas na camada superficial (0-5 cm), com reduções significativas a partir de 20 cm de profundidade.

Da mesma forma que os ETRL, de modo geral, houve perdas dos ETRP em relação ao input teórico; no entanto, não há grandes diferenças nos percentuais de perdas em relação ao total aportado (Tabela 11). Isto pode ser atribuído à maior estabilidade desses elementos no solo, dada sua menor mobilidade em relação aos ETRL. A reduzida mobilidade dos ETRP no solo decorre de sua maior capacidade de adsorção em relação aos ETRL (Goldschmidt, 1958). Além disso, são elementos mais facilmente complexados devido à maior dessolvatação em comparação aos ETRL (Coppin, 2002). Nesse sentido, o Sc difere dos demais, pois não sofreu perdas; pelo contrário, apresentou acúmulo em

relação ao total aportado pelo fosfogesso, muito embora a IUPAC o inclua entre os ETRP por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao Lu.

CONCLUSÃO

O uso de fosfogesso promoveu acúmulos significativos de ETR's, U e Th no perfil do solo, principalmente nas camadas superficiais (0-20 cm), mesmo 11 anos após a aplicação.

De modo geral, as áreas com uso de fosfogesso apresentaram perdas significativas dos ETR's e U em relação ao total adicionado, com maiores perdas para o lantânio e menores para o lutécio. Nesse sentido, escândio e tório apresentaram comportamento discrepante, com acúmulos no perfil em relação ao input teórico pelas doses de fosfogesso aplicadas. O cério apresentou acúmulo apenas para a maior dose aplicada (24 t ha^{-1}) e o urânio apresentou acúmulos para as duas maiores doses aplicadas (16 e 24 t ha^{-1}).

A área com uso de 24 t ha^{-1} apresentou as maiores concentrações para todos os elementos terras-raras, urânio e tório. Não obstante, as maiores perdas em relação ao total adicionado se verificaram para as menores doses aplicadas ($9,4$ e 16 t ha^{-1}), o que revela um efeito residual do fosfogesso, mesmo 11 anos após sua aplicação.

As maiores concentrações dos ETR's foram observadas nas camadas superficiais do solo, com diminuição a maiores profundidades, chegando a atingir valores similares, e por vezes menores, em relação à área sem aplicação de fosfogesso. Os ETRL se acumularam mais na camada de 0-5 cm, porém de modo geral apresentaram perdas ao longo do perfil em relação ao total aportado pelo fosfogesso. Já os ETRP se concentraram mais na camada de 0-20 cm, com menores perdas em relação aos ETRL.

Agradecimentos:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos. À empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda. pelo apoio logístico e por permitir a realização deste trabalho em suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR., E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. 2001. Métodos de Análises de Enxofre em Solos e Plantas. Viçosa: UFV, 131 p.
- BARCELOS, A.A.; CASSOL, E.A.; DENARDINI, J.E. 1999. Infiltração de água em um Latossolo vermelho-escuro sob condições de chuva intensa em diferentes sistemas de manejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23: 35-43.
- BECEGATO, V.A.; FERREIRA, F.J.F. 2005. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do estado do Paraná. *Revista Brasileira de Geofísica*, 23: 371-405.
- BENITEZ, L. 2009. Províncias diamantíferas de Minas Gerais: Uma proposta para a caracterização de populações de diamantes típicas como subsídio à certificação Kimberley. 223f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais.
- BERTOL, I.; COGO, N.P.; LEVIEN, R. 1997. Erosão hídrica em diferentes preparos do solo logo após a colheita de milho e trigo, na presença e ausência de resíduos culturais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21: 409-418.
- BEST, M.G. 2003. *Igneous and metamorphic petrology*. 2. ed. Blackell Publishing, 753p.
- BOURLEGAT, F.M.L. 2010. Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura. 87f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. 1982. Projeto RADAM BRASIL : Folhas SF23/24. Rio de Janeiro, 660 p. (Levantamento de Recurso Naturais, v. 32).
- BRAUN, J.J.; PAGEL, M.; HERBILLON, A.; ROSIN, C. 1993. Mobilization and redistribution of REEs and Thorium in a syenitic lateritic profile—a mass-balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4419-4434.
- 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.
- CAO, X.D., CHEN, Y., GU, Z.M., WANG, X.R. 2000. Determination of trace rare earth elements in plant and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 76: 295-309.
- CHAVES, M.L.S.C.; ANDRADE, K.W.; BENITEZ, L.; BRANDÃO, P.R.G. 2008. Província diamantífera da serra da canastra e o kimberlito canastra-1: primeira fonte primária de diamantes economicamente viável do país. São Paulo, UNESP, *Geociências*, 27: 299-317.
- CIOTTA, M.N.; BAYER, C.; FONTOURA, S.M.V.; ERNANI, P.R.; ALBUQUERQUE, J.A. 2003. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. *Ciência Rural*, 33: 1161-1164.

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear. Nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira. 2013. Resolução nº 147, publicado no Diário Oficial da União (DOU).

COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P. 2000. Cerium (Ce) in some nodular ferricretes developed in soils of the Adamantina Formation. *Scientia Agricola*, 57: 329-336.

COPPIN, F. 2002. Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25 °C. Thesis of the University Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 244 p.

CUADRADOS-RODREGUEZ, L.; GAMIZ-GRACIA, L.; ALMANSA-LÓPES, E.M.; BOSQUE-SENDRA, J.M. 2001. Calibration in chemical measurements processes. II A methodological approach. *Trends in Analytical Chemistry*, 20:620-636.

DEMATTE, J.L.I. 2004. Recuperação e manutenção da fertilidade dos solos. *Revista Visão Agrícola, Ribeirão Preto*, 1:49-52.

DINALI, G.S. 2014. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras.

DONG, W.M.; WANG, X.K; BIAN, X.Y.; WANG, A.X.; DU, J.Z.; TAO, Z.Y. 2001. Comparative study on sorption/desorption of radioeuropium on alumina, bentonite and red earth: effects of pH, ionic strength, fulvic acid, and iron oxides in red earth. *Applied Radiation Isotopes*, 54: 603-610.

DUTRA, C.V.; FORMOSO, M.L.L. 1996. Considerações sobre elementos terras-raras em apatitas. *Geochimica Brasiliensis*, 9: 185-199.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. 2011. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed, Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 229p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRADE PESQUISA AGROPECUARIA. Milho e Sorgo. Sistema de Produção, cultivo de milho. Versão eletrônica, 2010. Disponível em: http://www.cnpms.embrapa.br/publicacoes/milho_6_ed/fercalagem.htm

FAJGELJ, A.; AMBRUS, A. 2000. Principles and Practices of Method Validation – AOAC/FAO/IAEA/IUPAC – The Royal Society of Chemistry, Cambridge. 20 p.

FERREIRA, D.F. 2000. Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 5.1. In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria. Anais... São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, p. 255-258.

GAFT, M.; PANCZER, G.; REISFELD, R.; USPENSKY, E. 2001. Laser-induced time-resolved luminescence as a tool for rare-earth element identification on minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28: 347-363.

GOLDSCHMIDT, V.M. 1958. *Geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, England. 730 p.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A., ASUERO, A.G. 1999. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta*, 48:729-736.

GOOCH, L.; BRADSHER, K. Builder of Rare Earth Plant in Malaysia Counters Complaints. The New York Times, [S.l.], 19 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.nytimes.com/2012/04/20/business/global/builder-of-rare-earth-plant-in-malaysia-counters-complaints.html>>. Acesso em: 04 set. 2015.

GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. 2003. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18:274-281.

GRYBOS, M., DAVRANCHE, M., GRUAU, G., PETITJEAN, P. 2007. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314: 490-501.

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

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

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. 1990. *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Blackwell Scientific: Oxford, 43 p.

JACKSON, M.L. 2005. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*. 2nd ed. 868 p.

JONASSON R. G., BANCOFT G. M., AND NESBIT H. W. 1985. Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and seawater concentrations. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 49:2133-2139.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. 2006. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408: 1339–1343.

KER, J.C. 2013. Latossolo do Brasil: Uma Revisão. *Geonomos*, 5:17-40.

KOPPI, A.J.; EDIS, R.; FIELD, D.J.; GEERING, H.R.; KLESSA, D.A.; COCKAYNE, D.J.H. 1996. Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from Koongarra, Northern Territory, Australia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60:1695–1707.

LALONDE, C.R.; DALTON, J.L. 1982. The determination of the individual rare-earth elements, Yttrium and Thorium by X-ray-fluorescence analysis using a double dilution technique. *Canadian Journal of Spectroscopy*, 27:163–170.

LAVEUF, C.; CORNU, S.; JUILLOT, F. 2008. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *Geoscience*, 340:523-532.

LEE, J.D. 1999. *Química Inorgânica não tão Concisa*. Tradução: TOMA, H.E.; ROCHA, R.C. Edgard Blüncher Ltda.: São Paulo, Cap.29.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H.T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. 2005. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, 27:301–311.

- LIU, Z. Rare earth elements in soil. In: GUO, B.S.; ZHU, W.M.; XIONG, B.K.; JI, Y.J.; LIU, Z.; WU, Z.M. (Eds.), 1988. Rare Earth Elements in Agriculture (in Chinese). China Agricultural Science and Technology Press, Beijing, p. 22–44.
- LOBÃO, A.S.T. 1979. Estudo de extração urânio-cério e sua aplicação ao tratamento de urânio irradiado. 55f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Universidade de São Paulo.
- 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.
- MALAVOLTA, E. 1992. O gesso agrícola no ambiente e na nutrição da planta: perguntas & respostas. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DO GESSO NA AGRICULTURA. Uberaba. Anais... São Paulo: IBRAFOS p.41-66.
- MARTINS, T.S.; HEWER, T.L.R.; FREIRE, R.S. 2007. Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientes. Química Nova, 30:2001-2006.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. 2005. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. Química Nova 28:111-117.
- McKEAGUE, J.A.; DAY, J.H. 1966. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. Canadian Journal of Soil Science, 46:13-22.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: CLAYS & CLAY MINERAL CONFERENCE, 7., London, 1960. Proceedings. London, v.7, p.317-327.
- MENEGASSE, L.N.; GONÇALVES, J.M.; FANTINEL, L.M. 2002. Disponibilidades hídricas na Província Cárstica de Arcos-Pains-Doresópolis, Alto São Francisco, Minas Gerais, Brasil. Revista Água Subterrâneas, 16:1-19.
- MINARIK, L.; ZIGOVA, A.; BENDL, J.; SKRIVAN, P.; ST'ASTNY, M. 1998. The behaviour of rare earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. Science of the Total Environment, 215: 101-111.
- MOREIRA, C.G. 2014. Elementos terras-raras em solos agrícolas com aplicação de fertilizantes fosfatados e fosfogesso. 103f. Dissertação mestrado (Programa de pós graduação em ciência do solo) – Universidade Federal de Lavras.
- NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. 2010. Certification of three NIST renewal soil standard reference materials for element content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. U.S. Department of Commerce, Special publication 172-260.
- NEAMAN, A.; MOUÉLÉ, F.; TROLARD, F.; BOURRIÉ, G. 2004. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. Applied Geochemistry, 19:973–979.
- NISTI, M.B.; SAUEIA, C.R.; MALHEIRO, L.H.; GROppo, G.H.; MAZZILLI, M.P. 2015. Lixiviation of natural radionuclides and heavy metals in tropical soils amended with phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity, 144:120-126.

- OLIVEIRA, K.A.P. 2012. Fator de transferência de elementos terras-raras em solos tropicais tratados com fosfogesso. 133f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais.
- PAPASTEFANOU, C.; STOULOS, S.; IOANNIDOU, A.; MANOLOPOULOU, M. 2006. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. *Journal of Environmental Radioactivity*, 89:188-198.
- POURRET, O.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A. 2007. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chemical Geology*, 243:128-141.
- QUEIROZ, G.M.P.; SILVA, M.R.; BIANCO, R.J.F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. 2011. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Química Nova*, 34:190-195.
- RAMOS, B.Z.; TOLEDO, J.P.V.F.; LIMA, J.M.; SERAFIM, M.E.; BASTOS, A.R.R.; GUIMARÃES, P.T.G.; COSCIONE, A.R. 2013. Dose de gesso em cafeeiro: Influência nos teores de cálcio, magnésio, potássio e pH na solução de um Latossolo Vermelho distrófico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37:1018-1026.
- RAMOS, L.A.; NOLLA, A.; KORNDORFER, G.H.; PEREIRA, H.S.; CAMARGO, M.S. 2006. Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30:849-857.
- RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. 1999. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª aproximação. Viçosa: CFSEMG, 360p.
- ROCHA, O.G.F.; SILVA, J.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. 2013. Manual de procedimentos analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: FEAM, 33p.
- ROSENTAL, S. Terras Raras. In: ADÃO, B.L.; FREITAS, A, editores. 2008. Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações parte 2. Rio de Janeiro: CETEM, p. 817-840.
- RUIZ, A.H. 2005. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila). *Revista Brasileira Ciência do Solo*, 29:297-300.
- RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J.; SAMEK, R.A. 1994. Environmental impacts of phosphogypsum. *The Science of The Total Environment*, 149:1-38.
- SANTOS, A.C.L.; MENEZES, P.T.L.; NASCIMENTO, C.T.C. 2008. Gamaespectrometria aplicada em solo agrícola no noroeste do Estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Geofísica*, 26:181-194.
- SCHICK, J.; BERTOL, I.; BATISTELA, O.; BALBINOT JÚNIOR, A.A. 2000. Erosão hídrica em Cambissolo Húmico álico submetido a diferentes sistemas de preparo e cultivo do solo: I. Perdas de solo e água. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24:427-436.
- SMUC, N.R.; DOLENEC, T. SERAFIMOVSKI, T.; DOLENEC, M.; VRHOVNIK, P. 2012. Geochemical characteristics of rare Earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of kocani field, Republico of Macedonia. *Geoderma*, 183-184:1-11.

- SOUZA, J.L.; FERREIRA, F.J.F. 2005. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, eU e eTh) da Quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Geofísica*, 23:251–274.
- TAKAHASHI, Y. 2002. W and M-type tetrad effects in REE patterns for water–rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology*, 184:311–335.
- TAUNTON, A.E.; WELCH, S.A.; BANFIELD, J.F. 2000. Geomicrobiological controls on light rare earth element. Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 303–304:30–36.
- TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M. 1988. The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. Chapter 79 In: GSCHENEIDNER JR, K.A; EYRING, L. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol.11. Elsevier Science Publishers, p. 486-574.
- TODOROVSKY, D.S.; MINKOVA, N.L.; BAKALOVA, D.P. 1997. Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. *Science of the Total Environment*, 203:13-16.
- TSOY, K.S. 2014. Rare earth elements as geochemical criteria of the oil-bearing capacity of formations. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 11:93-108.
- TURRA, C.; FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A. 2011. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3:86-92.
- TYLER, G.; OLSSON, T. 2001. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science*, 52:151-165.
- TYLER, G. 2004a. Rare earth elements in soil and plant systems—a review. *Plant and Soil*, 267:191–206.
- TYLER, G. 2004b. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma* 119:277–290.
- U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency, Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> Acesso em: 01 set., 2015.
- VAN RAIJ, B. 2008. Gesso na agricultura. *Informações agrônômicas*, 122:26-27.
- VENUGOPAL, B.; LUCKEY, T.D. 1978. Metal toxicity in mammals. *Chemical toxicity of metals and metalloids*. New York: Plenum Press. 409 p.
- VITTI, G.C.; FERREIRA, M.E.; MALAVOLTA, E. 1985. Respostas de culturas anuais e perenes. In: *Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura*, Anais. Brasília: IBRAFOS, p. 17-44.
- VOLOKH, A.A.; GORBUNOV, A.V.; GUNDORINA, S.F.; REVICH, B.A.; FRONTASYEVA, M.V.; CHEN SEN PAL. 1990. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Science of the Total Environment*, 95:141-148.

WANG, L.; LIANG, T.; DING, S.; ZHANG, C.; ZHANG, G.; WANG, X. 2004. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. *Journal of Rare Earths* 22:701–706.

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

ZHANG, S.Z.; 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.

ARTIGO 3

Elementos terras-raras, urânio e tório em diferentes classes de solos com aplicação de fosfogesso

Luís Paulo Patente Tanure^{(1)*}, Jaime Wilson Vargas de Mello⁽²⁾, Walter Antônio Pereira Abrahão⁽²⁾, Carlos Roberto Bellato⁽⁴⁾, Massimo Gasparon⁽⁵⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽²⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Solos, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽³⁾Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

⁽⁴⁾Universidade de Queensland, Earth Science School, Brisbane, Queensland, Austrália.

* Autor correspondente.

E-mail: tanurelp@hotmail.com

RESUMO

Apesar da demanda por elementos terras-raras (ETR's) em produtos de alta tecnologia e da sua presença em insumos agrícolas, poucos estudos até o momento abordam o comportamento desses elementos nos solos de regiões tropicais. No presente trabalho objetivou-se determinar as concentrações e distribuição dos ETR's, U e Th no perfil de quatro diferentes classes de solo com aplicações de elevadas doses de fosfogesso. Foram coletadas amostras de Cambissolo Háptico Tb distrófico, Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, Nitossolo Vermelho distrófico, Latossolo Vermelho, em áreas de café com uso de 28 t ha⁻¹ (7 kg m⁻¹) de fosfogesso em cobertura. O delineamento experimental adotado foi de parcelas subdivididas em fatorial 4x2x7 com quatro repetições. As classes com e sem uso de fosfogesso caracterizaram as parcelas e as profundidades amostradas consideradas subparcelas. Cada parcela foi amostrada em sistema de trincheiras, em sete camadas: 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200 cm. Foi utilizado o método EPA 3051a para solubilização das amostras e as concentrações dos ETR's U e Th foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A análise de variância revelou efeito significativo (p<0,05) das fontes de variação para todas as variáveis avaliadas. As camadas superficiais (0-5 cm) das áreas que receberam o aporte de fosfogesso apresentaram maiores concentrações de ETRL em relação a suas respectivas testemunhas, exceto o Cambissolo. Entre as áreas sem

aplicação de fosfogesso o Cambissolo foi aquele que apresentou maiores concentrações de ETR's com menores concentrações para o Latossolo. Com aplicação de fosfogesso, o Argissolo e o Nitossolo apresentaram acúmulos significativos de ETR's em camadas específicas, com aumento da concentração de ETRP em camadas profundas. Por outro lado, o Cambissolo e o Latossolo apresentaram depleções nas concentrações dos ETR's para todas as camadas abaixo de 5 cm de profundidade. Houve aumento das concentrações de Sc, U e Th ao longo dos perfis de todos os solos pelo uso de fosfogesso.

Palavras chave: Distribuição, Lantanídeos e Solos Tropicais.

ABSTRACT

Despite the demand for rare earth elements (REE's) in high-tech products and its presence in agricultural inputs, there are few studies to broach the behavior of these elements at soils of tropical regions. This present study aimed to determine the concentrations and distribution of REE's, U and Th at soil profile of four different soil classes, which were applied high doses of phosphogypsum. Samples were collected from Dystrophic Haplic Cambisol (Inceptisol), Dystrophic Red Yellow Podzol (Ultisol), Dystroferric Red Nitisol (Alfisol), Red Ferralsol (Oxisol), at coffee areas where were applied 28 t ha⁻¹ (7 kg m⁻¹) of phosphogypsum by coverage. The experimental design was the factorial 4x2x7 with four replications. The parcels were the classes with and without use of phosphogypsum and the sub parcels were the different depths of sampling. Each parcel was sampled in trench system at seven layers: 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 and 100-200 cm. It was used the EPA 3051a method to extract of the samples and the concentrations of ETR's U and Th were determined by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Analysis of variance revealed a significant effect ($p < 0.05$) of the variation sources for all variables evaluated. The surface layer (0-5 cm) of the areas that received the phosphogypsum intake presented higher light REE's concentrations compared to their respective witnesses except Inceptisol. Among the areas without phosphogypsum application, the Inceptisol presented higher ETR's concentrations, while the Oxisol showed lower concentrations. At the soils with application of phosphogypsum, Ultisol and Alfisol showed significant accumulation of REE's in specific layers, with increasing of heavy REE's concentrations in deeper layers. On the other hand, the ETR's concentrations showed depletion for all layers below 5 cm depth in Inceptisol and Oxisol. There was increasing of the Sc, U and Th concentrations along the profiles of all soils by the use of phosphogypsum.

Key words: Distribution, Lanthanides and Tropical Soils.

INTRODUÇÃO

A mobilidade dos elementos químicos nos diferentes tipos de solo pode ser influenciada pelo clima, relevo, porosidade, pH, potencial redox, ação de microrganismos, além do uso de fertilizantes e corretivos, entre outros. Essa mobilidade pode ser definida como a facilidade com que o elemento é disperso num determinado ambiente (Levinson, 1974) ou mesmo permanecer na solução após a sua dissolução (Cortecci et al., 2009), mensurada através do seu potencial iônico, resultante da carga iônica e do raio iônico.

Interações entre compostos é outro fator relevante na mobilidade no solo, seja através da coprecipitação ou da formação de pares iônicos. Levinson (1974) por exemplo, relata que fosfatos aluminosos podem imobilizar elementos por precipitação com chumbo (Pb), bário (Ba) e os lantanídeos (Ln). Por outro lado, os sulfatos promovem maior mobilidade dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} no perfil do solo (Pearson et al., 1962; Oliveira et al., 2002).

Os elementos terras-raras (ETR's) correspondem aos lantanídeos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$) (IUPAC, 1990; Chakhmouradian e Wall, 2012). São subdivididos dois grupos: elementos terras-raras leves (ETRL) do La ao gadolínio (Gd) e em elementos terras-raras pesados (ETRP) do térbio (Tb) ao Lu, além do Y e do Sc. Apesar do nome, esses elementos apresentam relativa abundância na crosta terrestre, com concentrações maiores do que elementos como cádmio (Cd), prata (Ag), ouro (Au) e platina (Pt). Outros elementos como o urânio (U, $Z = 92$) e o tório (Th, $Z = 90$), pertencentes à série dos actinídeos (An), são normalmente encontrados em minerais associados aos ETR's (Abrahão, 1994; Viera e Lins, 1997).

Aproximadamente 200 espécies distintas de minerais contendo ETR's já foram descritos (Kanazawa e Kamitani, 2006). No Brasil estes elementos são encontrados em vários tipos de minerais, sendo bastnaesita, monazita, xenotima e apatita as principais fontes a (Rosental, 2008). Este último mineral apresenta relevante importância para o setor agrícola, sendo explorado em larga escala para suprir a demanda por insumos fosfatados.

A apatita é o principal mineral de depósitos fosfáticos no Brasil, sendo o estado de Minas Gerais o principal detentor de reservas (Souza e Fonseca, 2009). O processamento deste mineral, na indústria de fertilizantes, visa obtenção do ácido

fosfórico e gera como subproduto o fosfogesso (Malavolta, 1979), considerado um importante insumo para agricultura principalmente em solos do cerrado brasileiro. Na produção de uma tonelada de ácido fosfórico outras 5 toneladas de fosfogesso são produzidas (Papastefanou et al., 2006; Nisti et al., 2015).

O fosfogesso apresenta na sua composição 15-17% de umidade; 26-28% de CaO; 15-16% de S; 0,6-0,75% de P₂O₅; 1,26% de SiO₂ insolúveis; 0,63% de Fluoretos; 0,37% de óxidos de Fe e Al e 0,8% de outros (Vitti et al., 1985), entre outros os ETR's, U e Th.

A presença dos ETR's, U e Th no fosfogesso causa preocupação quanto ao input provocado pela aplicação de grandes quantidades no solo. Atualmente os órgãos reguladores brasileiros permitem o uso de fosfogesso apenas na agricultura e na indústria cimenteira (CNEN, 2013). As maiores concentrações de ETR's em produtos da indústria fosfatada, foram observadas em amostras de fosfogesso (Dinali, 2014).

A China é o hoje o país com maior reserva mundial de ETR's, sendo também o país com maior emprego desses elementos na agricultura. No entanto, resultados do uso agrícola de ETR's não são bem documentados na literatura científica. Apesar da presença dos ETR's, U e Th em insumos agrícolas e também da crescente demanda pela indústria de produtos de alta tecnologia, até o momento são poucos os estudos sobre o comportamento e efeitos desses elementos no ambiente. Nesse sentido, são conflitantes os resultados observados na literatura. Por um lado, Meehan et al. (1993) relataram efeitos positivos do La em solução (390 µM) para o enraizamento de trigo (*Triticum aestivum* L.). Por outro lado, Delhaize et al. (1993) relataram que a presença de 2 µM La no ambiente radicular promoveu toxicidade em plantas de trigo. Segundo Asher (1991), os relatos de uso agrícola desses elementos carecem de detalhes importantes para uma avaliação crítica dos resultados devido à falta de informações a respeito dos métodos experimentais e ausência de tratamentos estatísticos. Chama a atenção em especial, a falta de padronização ou de uma melhor descrição dos processos analíticos adotados. Ressalta-se a omissão dos resultados de validação dos procedimentos, sendo estes altamente relevantes à análise da acurácia dos procedimentos.

Do exposto, objetivou-se determinar as concentrações e a distribuição dos ETR's, U e Th em perfis de diferentes classes de solo pelo uso de elevadas doses de fosfogesso.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de amostragem

As amostras foram coletadas em abril de 2014 em áreas pertencentes à Empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda. Os solos classificados como Cambissolo Háplico Tb distrófico e Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico foram amostrados no município de Vargem Bonita – MG, coordenadas 20°22'22"S/46°23'37"W e 20°22'35"S/46°23'45"W respectivamente. O Nitossolo Vermelho distrófico e o Latossolo Vermelho distrófico foram amostrados no município de São Roque de Minas – MG, nas coordenadas 20°19'44"S/46°18'19"W e 20°19'32"S/46°18'26" respectivamente.

A geologia da região é caracterizada como formação Sete Lagoas, pertencente ao subgrupo Paraopeba, do grupo Bambuí (Chaves et al., 2008). As áreas de coleta apresentam relevo colinoso com vertentes convexas e topos convexizados ou tabulares, com declives entre 5 a 24° (Brasil, 1982). As áreas encontram-se situadas na região fisiográfica do Alto São Francisco, centro-oeste do Estado de Minas Gerais (Figura 1). O clima da região é do tipo Cwa, segundo classificação Köppen-Geiger, com estação seca bem definida nos meses de maio a setembro, precipitação pluvial média de 1.300 mm ano⁻¹ e temperatura média de 20,7 °C.

Foram consideradas quatro classes de solos cultivadas com café arábica (*Coffea arabica* L.), nas quais foram aplicados 28 t ha⁻¹ (7 kg m⁻¹) de fosfógeno em cobertura no ano de 2007. Para cada uma das classes, foram coletadas amostras em áreas protegidas ou minimamente alterada, sem histórico de uso do condicionante (testemunhas).

Para o plantio da cultura foram adotadas práticas de subsolagem, seguidas de incorporação dos corretivos e fertilizantes com enxada rotativa, conforme recomendado para cultura em cada uma das áreas. Logo após o transplante das mudas, as áreas receberam aplicações de 7 kg m⁻¹ de fosfógeno em faixas com 0,3 m de largura na superfície da linha de plantio.

As amostras foram coletadas em sistema de trincheira com dimensões 1,0 x 1,2 x 2,0 m, abertas nas entrelinhas do café aleatoriamente a aproximadamente 15 cm do colo das plantas. Nas áreas testemunhas, teve-se o cuidado de evitar pontos com cupinzeiros, carreadores ou quaisquer outros fatores que pudessem comprometer a representatividade da área. A coleta das amostras ocorreu sempre da mais profunda para a mais superficial, para evitar contaminação.

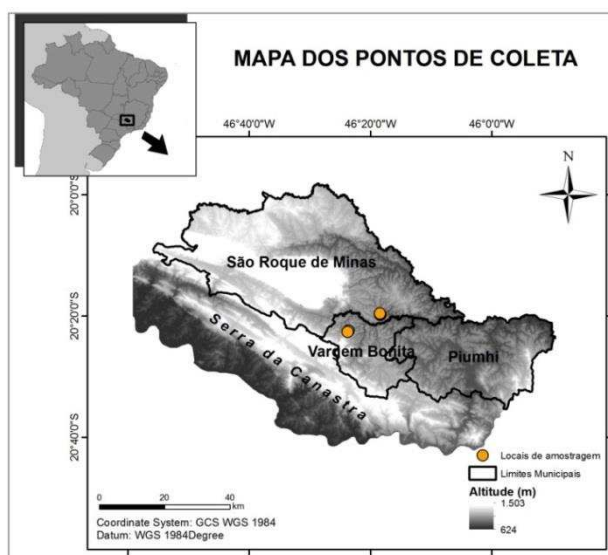


Figura 1. Mapa da região do Alto São Francisco indicando as áreas de estudos.

O delineamento experimental adotado foi de parcelas subdivididas em fatorial 4x2x7 com quatro repetições. As quatro classes com e sem uso de fosfogesso caracterizaram as parcelas e as profundidades amostradas foram consideradas subparcelas. Cada parcela foi amostrada em sete camadas (cm): 0-5; 5-10; 10-20; 20-40; 40-60; 60-100 e 100-200.

Análises Químicas, Físicas e Mineralógicas

As amostras, num total de 224, foram secas ao ar, peneiradas em malhas de 2 mm (TFSA), homogeneizadas, quarteadas e acondicionadas em frascos de polietileno. Em seguida, foram realizadas análises de caracterização química e física das amostras (Tabelas 1 e 2), conforme os procedimentos de rotina (Alvarez V. et al., 2001; Jackson, 2005; Embrapa, 2011) dos laboratórios de Física e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da UFV.

Para as análises mineralógicas, utilizaram-se amostras (TFSA) de cada uma das classes com uso de fosfogesso, na profundidade 10-20 cm. Para obtenção da fração argila, procedeu-se a dispersão com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e solução de Na₂CO₃ a pH 9,5 (Jackson, 2005). Foram preparadas lâminas orientadas da fração argila, em estado natural, por esfregaço. Após secas ao ar, as lâminas foram submetidas à varredura em difratômetro de raios – X da marca PANalytical, modelo X' Pert Pro, com tubo de ânodo de cobalto, e unidade de força operada a 40 kV e 40 mÅ. O difratograma obtido foi interpretado com base no selected powder diffraction data for minerals (Figura 2).

Análises de ETR's, U e Th

Após secas ao ar (TFSA), as amostras foram quarteadas, obtendo-se subamostras de 5 g cada. As subamostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas em malha de 200 mesh (0,074 mm) (Rocha et al., 2013). Todo o material foi transferido para tubos de polietileno previamente limpos. Essas subamostras foram secas a 40 °C, por 24 horas, em estufa de aço inox com circulação de ar forçada, e mantidas em dessecador até resfriamento à temperatura ambiente, para evitar a reabsorção de umidade (Rocha et al., 2013). Posteriormente, utilizou-se o método EPA 3051a, da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 2007), recomendada pela instrução normativa SDA nº 24 de 2007, para a abertura das amostras. As massas (500 ± 1 mg), foram pesadas em balança analítica e transferidas para tubos de Teflon[®] de 25 mL. Foram utilizados 9,0 mL de ácido nítrico e 3,0 mL de ácido clorídrico P.A. da marca Merck, previamente bidestilados, para a abertura das amostras em forno de micro-ondas da marca CEM, modelo Mars 5, a 175 ± 5 °C por 4 min. e 30 s. Para isso utilizou-se configuração de 1000 W de potência, com tempo de rampa de 12 min. e 30 s.

Os extratos foram resfriados em capela de exaustão por 90 minutos. Posteriormente, as soluções foram filtradas ($\phi = 2 \mu$) e armazenadas em balões volumétricos de 50 mL, tendo o seu volume completado com água Milli-Q[®] (Millipore, Bedford, USA), ultrapura (≤ 18 M Ω cm⁻¹). As concentrações de ETR's, U e Th foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) nos laboratórios de Geoquímica da School of Earth Science – The University of Queensland (UQ) e de Química Ambiental da UFV, utilizando equipamentos Thermo X7 e Perkin Elmer NexIon 300D, respectivamente.

Para validação dos métodos e dos resultados, foram utilizadas amostras certificadas pelo United States Geological Survey (USGS) (W-2 e BIR-1). Também foi analisada uma mistura de elementos (ME) em diferentes concentrações, utilizados para monitorar elementos com baixas concentrações nas amostras certificadas. As amostras W-2, BIR-1 e ME apresentaram, em média, taxas de recuperação de 100%, 102% e 100% respectivamente, para todos os elementos avaliados.

Foram realizadas ainda, leituras de amostras em duplicata e em amostras fortificadas (spike) com adição de 2 e 8 μ g L⁻¹ (Tabela 3) de solução padrão multielementar. Durante o procedimento de detecção, foram realizadas leituras de uma amostra check com concentrações previamente conhecidas, a cada 10 leituras, aceitando-se variações $\leq 2,0$ %.

Tabela 1. Caracterização química do perfil das diferentes classes de solo com (Gesso) e sem uso de fosfogesso (Test.). (Continua...)

Classe	Trat.	Camada (cm)	pH H ₂ O ⁽¹⁾	P ⁽²⁾	K ⁽²⁾	S ⁽⁵⁾	Ca ²⁺⁽³⁾	Mg ²⁺⁽³⁾	Al ³⁺⁽³⁾	t	T	V	MO ⁽⁴⁾
			mg dm ⁻³					Cmolc dm ⁻³			%	dag kg ⁻¹	
Cambissolo	Gesso	0 a 5	5,85	18,55	339,00	24,15	5,24	1,26	0,00	6,85	9,62	76,96	3,79
		5 a 10	5,67	6,20	290,00	17,63	3,62	0,72	0,00	5,09	7,49	67,94	3,32
		10 a 20	5,05	1,53	210,33	27,53	2,42	0,23	0,68	3,87	7,23	43,71	2,76
		20 a 40	5,07	0,50	114,00	31,70	1,58	0,15	0,72	3,00	5,19	39,18	1,90
		40 a 60	5,11	0,20	50,33	87,43	1,89	0,12	0,98	3,11	5,10	42,09	1,16
		60 a 100	5,22	0,20	16,00	89,87	2,18	0,11	0,59	2,91	4,82	49,65	0,56
	Test.	100 a 200	4,92	0,47	20,00	86,70	1,43	0,10	1,04	2,62	5,22	36,58	0,39
		0 a 5	4,79	1,23	73,67	21,60	0,36	0,20	1,59	2,13	7,09	10,80	4,13
		5 a 10	5,00	0,53	43,00	16,37	0,16	0,07	1,66	2,00	5,58	6,27	2,37
		10 a 20	5,11	0,30	31,33	16,90	0,14	0,05	1,59	1,86	4,50	6,05	1,81
		20 a 40	5,34	0,17	22,67	13,70	0,09	0,02	1,04	1,06	3,09	5,16	0,95
		40 a 60	5,52	0,57	22,33	14,03	0,09	0,02	1,01	1,17	2,93	5,60	0,61
		60 a 100	5,58	1,30	19,67	11,93	0,11	0,02	0,98	1,16	2,51	7,30	0,22
		100 a 200	5,62	5,30	24,33	10,87	0,08	0,01	0,88	1,03	2,26	6,89	0,13
Argissolo	Gesso	0 a 5	4,52	15,84	173,67	27,23	1,13	0,13	2,41	4,08	10,40	15,79	4,39
		5 a 10	4,49	2,53	151,33	24,67	1,45	0,11	2,53	4,48	10,55	17,91	4,30
		10 a 20	4,60	0,93	132,33	24,40	1,50	0,10	2,50	4,45	10,31	19,46	4,56
		20 a 40	4,60	0,55	143,67	33,73	2,04	0,09	2,24	4,65	8,93	28,26	3,32
		40 a 60	4,85	0,53	125,33	27,40	2,24	0,10	1,50	4,16	7,73	34,76	2,28
		60 a 100	4,82	0,13	41,67	75,73	3,19	0,21	1,11	4,61	7,05	48,55	1,12
	Test.	100 a 200	4,63	0,10	15,00	51,30	1,03	0,23	1,79	3,09	5,70	22,16	0,43
		0 a 5	5,20	1,35	139,67	15,47	2,10	0,76	1,07	4,10	11,41	28,36	6,29
		5 a 10	4,91	1,00	151,67	12,47	0,97	0,32	2,44	4,12	11,21	14,94	5,21
		10 a 20	4,80	0,43	74,33	11,40	0,59	0,16	2,47	3,41	9,51	10,04	4,39
		20 a 40	4,90	0,00	50,33	19,37	0,57	0,14	2,18	2,78	7,54	11,65	3,06
		40 a 60	5,22	0,00	33,33	15,90	0,29	0,08	1,63	2,08	5,79	7,94	1,85
		60 a 100	5,23	0,00	28,33	21,43	0,14	0,07	1,17	1,45	4,62	6,52	1,25
		100 a 200	5,50	0,07	22,33	16,87	0,08	0,07	2,24	2,45	4,94	4,24	0,56

⁽¹⁾pH (H₂O), relação 1:2,5; ⁽²⁾ Extrator Mehlich⁻¹(HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹); ⁽³⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁴⁾ MO: Oxidação com K₂Cr₂O₇ 2 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 2011); ⁽⁵⁾ Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O em HOAc 2 mol L⁻¹ (Alvarez V. et al., 2001).

Tabela 1. Caracterização química do perfil das diferentes classes de solo com (Gesso) e sem uso de fosfogesso (Test). (conclusão)

Classe	Trat.	Camada (cm)	pH H ₂ O	P	K	S	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	t	T	V	MO
			-----mg dm ⁻³ -----				-----Cmolc dm ⁻³ -----				%	dag kg ⁻¹	
Nitossolo	Gesso	0 a 5	4,56	6,33	222,00	24,33	0,53	0,27	2,11	3,58	11,17	12,28	4,88
		5 a 10	4,81	23,00	147,50	17,53	1,76	0,26	1,49	3,88	10,36	23,09	4,19
		10 a 20	5,31	17,50	128,00	12,30	5,08	0,36	0,40	6,16	11,93	48,09	4,02
		20 a 40	5,34	1,30	33,00	31,87	3,35	0,17	0,49	3,95	9,08	41,39	3,93
		40 a 60	5,24	0,27	18,67	42,37	2,82	0,13	0,56	3,55	7,46	41,14	2,64
		60 a 100	5,42	0,17	16,00	82,13	2,48	0,31	0,20	3,03	6,48	47,07	1,34
		100 a 200	4,85	0,17	10,67	56,80	0,87	0,41	0,40	1,71	4,71	28,63	0,48
	Test.	0 a 5	4,81	1,27	69,67	16,00	0,27	0,18	2,34	2,73	10,56	5,92	5,96
		5 a 10	4,83	1,23	67,00	14,60	0,21	0,13	2,58	3,09	10,18	4,96	5,79
		10 a 20	4,96	0,70	64,00	15,10	0,09	0,07	2,62	2,94	9,66	3,43	4,66
		20 a 40	5,05	0,43	35,00	14,47	0,07	0,05	2,15	2,22	7,77	2,65	3,46
		40 a 60	5,24	0,13	22,33	15,33	0,15	0,04	1,39	1,63	6,28	3,37	2,37
		60 a 100	5,46	0,10	19,33	8,50	0,07	0,02	0,89	1,03	4,34	3,57	1,25
		100 a 200	5,48	0,17	15,67	12,03	0,07	0,02	0,79	0,92	3,33	3,81	0,48
Latossolo	Gesso	0 a 5	5,78	19,70	259,33	6,87	3,87	0,81	0,03	5,21	11,18	48,51	4,84
		5 a 10	6,14	8,60	256,00	30,73	4,12	0,59	0,00	5,36	8,53	62,94	3,80
		10 a 20	6,39	5,67	309,33	17,63	4,36	0,61	0,00	5,76	8,09	71,02	3,76
		20 a 40	6,24	3,53	132,67	7,40	3,80	0,46	0,00	4,23	7,70	60,75	3,80
		40 a 60	5,66	0,60	42,00	48,30	2,75	0,23	0,03	3,12	6,52	48,10	2,77
		60 a 100	5,49	0,20	39,67	54,27	2,23	0,14	0,00	2,48	6,07	42,68	2,03
		100 a 200	5,91	0,10	5,00	59,10	2,95	0,31	0,00	3,27	5,44	60,03	1,38
	Test.	0 a 5	5,92	3,67	177,67	8,77	5,67	2,37	0,00	7,47	11,96	70,63	7,06
		5 a 10	6,22	1,10	135,67	5,87	5,05	2,01	0,00	7,40	10,30	72,11	5,47
		10 a 20	6,58	0,83	187,00	6,53	5,09	1,89	0,00	7,46	9,42	79,17	4,74
		20 a 40	6,86	0,47	176,67	8,60	3,92	1,29	0,00	5,11	6,80	83,43	3,40
		40 a 60	6,77	0,27	85,00	8,60	3,26	1,00	0,00	4,47	5,97	74,40	3,14
		60 a 100	6,32	0,17	17,03	11,00	1,93	0,73	0,00	2,70	5,00	71,77	2,03
		100 a 200	5,19	0,10	14,33	11,77	0,92	0,66	0,00	1,62	3,02	52,94	0,82

⁽¹⁾pH (H₂O), relação 1:2,5; ⁽²⁾ Extrator Mehlich⁻¹(HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹); ⁽³⁾ Extrator KCl 1 mol L⁻¹; ⁽⁴⁾ Extrator SMP; ⁽⁵⁾ MO: Oxidação com K₂Cr₂O₇ 2 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ (EMBRAPA, 2011); ⁽⁶⁾ Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O em HOAc 2 mol L⁻¹ (Alvarez V. et al., 2001).

Tabela 2. Análise textural, volume total de poros (VTP) e teores de Fe₂O₃ na fração argila das diferentes classes de solo.

Classe	Tratamento	Camada cm	Areia -----%-----	Silte	Argila	Horiz.	VTP	Mi ⁽¹⁾ -----%-----	Ma ⁽²⁾	Fed ⁽³⁾ --dag kg ⁻¹ --	Feo ⁽⁴⁾
Cambissolo	Gesso	0 a 5	13,00	19,50	67,50	A	62,41	38,95	23,46	5,42	0,11
		5 a 10	13,50	18,50	68,00						
		10 a 20	17,00	21,00	62,00						
		20 a 40	24,00	19,00	57,00						
		40 a 60	31,00	18,00	51,00	B	60,91	34,91	26,01	7,02	0,10
		60 a 100	12,50	33,50	54,00						
		100 a 200	9,00	39,50	51,50						
	Testemunha	0 a 5	22,00	19,00	59,00	A	62,47	40,49	21,98		
		5 a 10	15,50	26,50	58,00						
		10 a 20	10,00	30,00	60,00						
		20 a 40	16,00	27,00	57,00						
		40 a 60	10,50	32,50	57,00	B	64,21	40,66	23,55		
		60 a 100	11,50	38,00	50,50						
		100 a 200	8,00	41,00	51,00						
Argissolo	Gesso	0 a 5	8,00	33,50	58,50	A	65,78	38,52	27,26	4,46	0,16
		5 a 10	9,00	17,00	74,00						
		10 a 20	7,50	18,50	74,00						
		20 a 40	8,00	19,50	72,50						
		40 a 60	7,00	23,50	69,50	B	58,78	48,19	10,59	3,90	0,20
		60 a 100	8,00	21,50	70,50						
		100 a 200	8,00	28,50	63,50						
	Testemunha	0 a 5	9,00	13,50	77,50	A	58,80	52,82	5,97		
		5 a 10	8,50	13,00	78,50						
		10 a 20	9,50	15,00	75,50						
		20 a 40	8,50	17,00	74,50						
		40 a 60	6,50	15,50	78,00	B	64,64	42,93	21,71		
		60 a 100	7,00	14,50	78,50						
		100 a 200	8,00	19,00	73,00						
Nitossolo	Gesso	0 a 5	8,50	11,50	80,00	A	65,05	38,51	26,54	5,00	0,13
		5 a 10	7,50	11,00	81,50						
		10 a 20	8,00	12,00	80,00						
		20 a 40	8,00	13,50	78,50						
		40 a 60	8,00	13,00	79,00	B	62,03	49,89	12,13	5,52	0,11
		60 a 100	7,50	15,50	77,00						
		100 a 200	6,00	27,50	66,50						
	Testemunha	0 a 5	8,00	15,00	77,00	A	62,34	48,82	13,52		
		5 a 10	8,50	12,00	79,50						
		10 a 20	8,50	15,00	76,50						
		20 a 40	8,50	16,00	75,50						
		40 a 60	7,50	21,50	71,00	B	62,27	43,99	18,28		
		60 a 100	12,50	15,00	72,50						
		100 a 200	12,00	27,00	61,00						
Latossolo	Gesso	0 a 5	5,50	20,00	74,50	A	60,04	42,17	19,67	6,97	0,20
		5 a 10	5,00	21,00	74,00						
		10 a 20	5,50	23,50	71,00						
		20 a 40	5,00	22,50	72,50						
		40 a 60	4,50	18,00	77,50	B	63,79	40,94	29,09	5,71	0,18
		60 a 100	5,00	20,50	74,50						
		100 a 200	6,00	19,00	75,00						
	Testemunha	0 a 5	6,00	20,50	73,50	A	59,72	40,05	17,87		
		5 a 10	5,00	22,00	73,00						
		10 a 20	6,50	24,00	69,50						
		20 a 40	5,00	25,00	70,00						
		40 a 60	4,50	22,00	73,50	B	67,51	38,42	22,85		
		60 a 100	4,00	25,00	71,00						
		100 a 200	4,50	25,50	70,00						

⁽¹⁾Mi: Microporosidade e ⁽²⁾Ma: Macroporosidade (EMBRAPA, 2011); ⁽³⁾Fed: Quantidade de Fe₂O₃ total (Mehra & Jackson, 1960) e ⁽⁴⁾Feo: Quantidade de Fe₂O₃ amorfo (McKeague & Day, 1966).

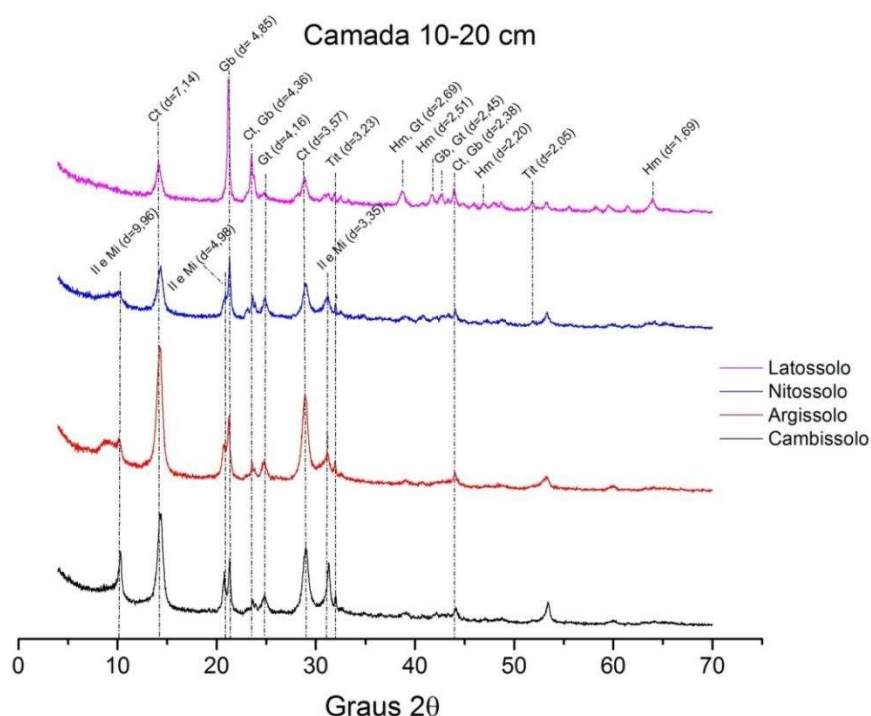


Figura 2: Difratogramas da fração argila das diferentes classes de solo. Ct (Caulinita); Gb (Gibbsita); Tit (Titanita); Hm (Hematita); Il e Mi (Ilita e Mica).

Tabela 3. Teste de recuperação das amostras fortificadas com adição de solução padrão.

	2 µg L ⁻¹			8 µg L ⁻¹		
	*Conc. Final	*Conc. Inicial	**TR(%)	*Conc. Final	*Conc. Inicial	**TR(%)
	-----µg L ⁻¹ -----			-----µg L ⁻¹ -----		
Sc	2,31	0,40	95,50	8,45	0,40	100,63
Y	2,06	0,05	100,50	8,20	0,05	101,88
La	3,26	1,07	109,50	9,36	1,07	103,63
Ce	6,93	4,46	123,50	12,82	4,46	104,50
Pr	2,38	0,25	106,50	8,57	0,25	104,00
Nd	2,98	0,87	105,50	9,31	0,87	105,50
Sm	2,20	0,11	104,50	8,48	0,11	104,63
Eu	2,12	0,03	104,50	8,38	0,03	104,38
Gd	2,24	0,12	106,00	8,53	0,12	105,13
Tb	2,13	0,01	106,00	8,39	0,01	104,75
Dy	2,14	0,03	105,50	8,34	0,03	103,88
Th	2,34	0,16	109,00	8,62	0,16	105,75

*Concentração. **Taxa de recuperação (TR), $TR = [(Cf-Ci)/Cp]*100$ onde: Cf = concentração final obtida; Ci = concentração inicial conhecida e Cp = concentração da solução padrão adicionada.

Os valores para limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) demonstram boa sensibilidade e robustez do método (Tabela 4).

Tabela 4. Limite de detecção (LD) e quantificação praticável (LQP) de ETR's, U e Th determinados em ICP-MS.

ETR's	LD ⁽¹⁾ μg L ⁻¹	LQP ⁽²⁾ μg kg ⁻¹
La	2,67x10 ⁻³	0,89
Ce	7,03x10 ⁻³	2,34
Pr	1,01x10 ⁻³	0,34
Nd	4,39x10 ⁻³	1,46
Sm	1,21x10 ⁻³	0,40
Eu	4,06x10 ⁻⁴	0,14
Gd	7,51x10 ⁻⁴	0,25
Tb	2,23x10 ⁻⁴	0,07
Dy	7,71x10 ⁻⁴	0,26
Ho	3,31x10 ⁻⁴	0,11
Er	3,26x10 ⁻⁴	0,11
Tm	2,75x10 ⁻⁴	0,09
Yb	3,20x10 ⁻⁴	0,11
Lu	2,64x10 ⁻⁴	0,09
Sc	3,24x10 ⁻³	1,08
Y	2,26x10 ⁻³	0,75
U	5,15x10 ⁻⁴	0,17
Th	2,06x10 ⁻³	0,69

LD⁽¹⁾ = 3 σ (tgα)⁻¹ e LQP⁽²⁾ = 10 σ (tgα)⁻¹ x FD. Onde: σ - desvio padrão da leitura de dez brancos; α- ângulo de inclinação da curva de calibração; FD - fator de diluição das amostras.

Análise do fosfógeno

Foi avaliada a contribuição do fosfógeno de Araxá na adição dos ETR's, U e Th no solo (Tabela 5). Para isso, coletaram-se amostras do fosfógeno utilizado, seguindo procedimento adotado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Para determinação do Input estimado na camada superficial do solo (0-5 cm), levou-se em consideração a quantidade de fosfógeno aplicado (7 kg m⁻¹), faixa de aplicação (30 cm), espessura da camada superficial (5 cm), densidade média dos solos estudados. Os procedimentos de digestão e determinação das concentrações para as amostras de fosfógeno seguiram os mesmos critérios utilizados para as amostras de solo.

Estatística

Os resultados obtidos para concentração de ETR's, U e Th foram submetidos à análise de variância (Tabela 6) e comparados pelo teste de Tukey, adotando-se valores de p < 0,05 como nível de significância. Os dados foram processados utilizando-se o software SISVAR 5.1 (Ferreira, 2000).

Tabela 5. Concentração dos elementos terras-raras, urânio e tório em amostras de fosfogesso e incremento teórico no solo.

ETRL, U e Th									
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	U	Th	Total
-----mg kg ⁻¹ de fosfogesso-----									
836,28	1422,48	192,32	595,25	97,77	49,84	64,19	1,65	34,94	3294,71
-----mg kg ⁻¹ de solo*-----									
390,26	663,82	89,75	277,78	45,62	23,26	29,95	0,77	16,31	1537,52
ETRP, Sc e Y									
Sc	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Total
-----mg kg ⁻¹ de fosfogesso-----									
2,18	76,71	7,82	26,00	4,50	14,16	0,78	2,60	0,34	135,08
-----mg kg ⁻¹ de solo*-----									
1,02	35,80	3,65	12,13	2,10	6,61	0,36	1,21	0,16	63,04

*Valor do input teórico de ETR's, U e Th no solo pelo uso do fosfogesso na camada 0-5 cm.

Tabela 6. Resumo da análise de variância para variáveis elementos terras-raras, urânio e tório.

		QUADRADO MÉDIO								
		ETRL, U e Th								
FV	GL	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Th	U
Bloco	3	27,54 ^{ns}	301,83 ^{ns}	3,12 ^{ns}	20,03 ^{ns}	0,55 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,24 ^{ns}	0,47 ^{ns}	0,02 ^{ns}
Classe (C1)	7	1131,31 ^{**}	7325,67 ^{**}	81,72 ^{**}	1050,01 ^{**}	28,66 ^{**}	0,89 ^{**}	9,78 ^{**}	112,93 ^{**}	1,85 ^{**}
Err1	21	16,51	1573,47	2,36	10,43	0,73	0,03	0,25	1,65	0,07
Camadas (C2)	6	624,75 ^{**}	2778,21 ^{**}	42,23 ^{**}	547,32 ^{**}	12,79 ^{**}	0,92 ^{**}	6,43 ^{**}	1,55 [*]	0,03 [*]
Err2	18	10,09	754,98	1,18	5,91	0,15	0,01	0,11	0,44	0,01
C1 x C2	42	274,94 ^{**}	3344,47 ^{**}	21,00 ^{**}	271,4 ^{**}	6,24 ^{**}	0,37 ^{**}	2,65 ^{**}	2,22 ^{**}	0,08 ^{**}
Err3	126	10,40	897,73	0,97	4,43	0,15	0,01	0,09	0,72	0,02
C.V1(%)		35,74	33,13	51,08	29,55	43,55	46,6	35,42	9,96	13,83
C.V2(%)		27,93	22,95	36,23	22,24	20,09	32,74	23,53	5,2	6,09
C.V3(%)		28,37	25,02	32,83	19,25	19,97	31,08	20,88	6,61	7,27
Média (mg kg ⁻¹)		11,37	119,73	3,01	10,93	1,96	0,39	1,43	12,9	1,96
		ETRP, Sc e Y								
FV	GL	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
Bloco	3	0,0027 ^{ns}	0,03 ^{ns}	0,0003 ^{ns}	0,0059 ^{ns}	0,000047 ^{ns}	0,0033 ^{ns}	0,000054 ^{ns}	3,35 ^{ns}	0,29 ^{ns}
Classe (C1)	7	0,1064 ^{**}	1,89 ^{**}	0,0511 ^{**}	0,4126 ^{**}	0,008613 ^{**}	0,2071 ^{**}	0,024260 ^{**}	1154,53 ^{**}	18,96 ^{**}
Err1	21	0,0047	0,04	0,0019	0,0194	0,000316	0,0071	0,000368	8,35	0,46
Camadas (C2)	6	0,0722 ^{**}	1,35 ^{**}	0,0315 ^{**}	0,1474 ^{**}	0,001543 ^{**}	0,0339 [*]	0,000686 ^{**}	22,13 ^{**}	16,44 ^{**}
Err2	18	0,0023	0,05	0,0020	0,0240	0,000299	0,0110	0,000067	3,49	0,75
C1 x C2	42	0,0257 ^{**}	0,43 ^{**}	0,0091 ^{**}	0,0401 ^{**}	0,000446 ^{**}	0,0131 ^{**}	0,000247 ^{**}	11,15 ^{**}	4,29 ^{**}
Err3	126	0,0015	0,03	0,0013	0,0145	0,000215	0,0071	0,000057	3,37	0,38
C.V1(%)		39,50	28,84	34,45	39,86	37,38	30,15	36,41	17,29	27,78
C.V2(%)		27,67	31,01	35,07	44,34	36,39	37,57	15,59	11,19	35,54
C.V3(%)		22,81	25,96	28,10	34,45	30,85	30,19	14,35	11,00	25,25
Média (mg kg ⁻¹)		0,17	0,76	0,13	0,35	0,05	0,28	0,05	16,71	2,44

^{ns} não significativo; ^{**} significativo a 1%; ^{*} significativo a 5 %; C.V(%) – Coeficiente de variação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As leituras em duplicatas das amostras apresentaram coeficientes de variações entre 0,1 a 2,0% para os elementos avaliados. Os resultados das amostras check, revelaram variação $\leq 1,5\%$, assegurando a calibração.

Os testes de fortificação (spike) apresentaram taxas de recuperação (TR) entre 95 e 106% (Tabela 3), com exceção do Ce, cuja TR chegou a 123%. Esses resultados estão de acordo com as diretrizes da The Association of Analytical Chemists (AOAC), que consideram satisfatórias TR entre 80 e 110% (González, et al., 1999) para as concentrações obtidas. Os resultados também demonstram não haver influência da matriz do solo sobre a taxa de recuperação.

A análise de variância revelou efeito significativo ($p < 0,05$) das classes de solo e das profundidades para todos os elementos (Tabela 6). Constatou-se, portanto, que o uso do fosfogesso afeta de maneira distinta as concentrações de ETR's, Sc, Y, U e Th nas diferentes classes de solo, bem como a mobilidade desses elementos nos perfis dos solos.

As áreas testemunhas apresentaram médias de 130 mg kg^{-1} para o somatório das concentrações de ETR's e 14 mg kg^{-1} para o somatório das concentrações de U e Th. Liang et al. (2005) e Hu et al. (2006), observaram valores entre 16 e 700 mg kg^{-1} , com média de 165 mg kg^{-1} para o somatório das concentrações de ETR's em solos preservados. Em levantamento geoquímico de solos brasileiros, Pérez et al. (1997) encontraram valores entre 0,06 a 152 mg kg^{-1} para o somatório das concentrações de ETR's, sendo tal variação atribuída aos distintos materiais de origem. Portanto, os valores obtidos neste trabalho podem ser considerados relativamente altos para o Brasil. Isso pode ser atribuído ao material de origem dos solos na área de estudo, que inclui rocha magmática alcalina ultrabásica, com presença de titanita, entre outros. A presença de titanita foi, inclusive, detectada nos solos estudados (Figura 2). Chaves et al. (2008) relatam a ocorrência de intrusões de kimberlitos no material de origem da borda da Serra da Canastra que, entre outros, possuem apatitas e pegmatitos na sua composição (Benitez, 2009), minerais ricos em ETR's (Best, 2003).

Do exposto, fica claro que os estudos realizados até então atribuem as variações nas concentrações dos ETR's ao material de origem, desconsiderando os efeitos dos demais fatores relacionados à gênese dos solos, que se refletem no seu grau de evolução ou intensidade de intemperismo. Nesse sentido a contribuição do presente trabalho foi de revelar os efeitos da pedogênese que se refletem nas diferenças entre classes de solos. Verifica-se que há um claro decréscimo nas concentrações dos ETR's presentes

naturalmente nos solos (nas áreas testemunhas) com o aumento do grau de desenvolvimento pedogenético das classes avaliadas (Tabelas 7 e 8). Vale destacar que as classes de solos avaliadas encontram-se a pequenas distâncias entre si, num raio de 5 km, o que não presume grandes diferenças entre materiais parentais. Comportamento semelhante quanto ao efeito do intemperismo nas concentrações de ETR's em perfis de solos já foi relatado por Bonnot-Courtois, 1981, Ohlander et al., 1996 e Taunton et al., 2000.

Elementos Terras-Raras Leve (ETRL)

A camada 0-5 cm das áreas com aplicação de fosfógeno apresentou, de maneira geral, maiores concentrações de ETRL em relação às áreas sem fosfógeno, exceto o Cambissolo, que apresentou concentrações semelhantes. Sete anos após a aplicação do fosfógeno, apenas 0,008% do total de ETRL adicionado permaneceu na camada superficial do Cambissolo, enquanto que o Nitossolo, Argissolo e Latossolo mantiveram 5,93, 9,04 e 9,25% respectivamente. A maior perda dos ETRL no Cambissolo pode ser resultado de maior macroporosidade, menor teor de argila e menor concentração de matéria orgânica ao longo do perfil desse solo (Tabelas 1 e 2). Além disso, os Cambissolos são muito instáveis, geralmente em relevos movimentados, com pequena espessura de solum (Resende et al., 1988; Oliveira et al., 1992) e, portanto, mais suscetíveis a perdas por erosão.

Para as demais camadas (5-200 cm), no Cambissolo e no Latossolo o uso de fosfógeno provocou depleção de ETRL em relação às respectivas áreas testemunhas com exceção do Ce (Figura 3). Do total de ETRL, exceto o Ce, aportado pelo fosfógeno houve perdas de 123% para o Cambissolo e cerca de 92,4% para o Latossolo (Tabela 7); ou seja a aplicação de fosfógeno provocou lixiviação de cerca de 49% dos ETRL originalmente presentes no Cambissolo e acúmulo de cerca de 76% no Latossolo, porém neste o acúmulo se limita à camada superficial de 0-5 cm. Portanto, além da perda dos ETRL aplicados via fosfógeno, observou-se lixiviação dos ETRL presentes naturalmente no solo. As perdas por lixiviação podem ser atribuídas às altas concentrações de SO_4^{2-} em profundidade (Tabela 1) e sua facilidade em formar pares iônicos (Vitti et al., 2008) na forma de sulfatos simples ETRSO_4^+ (Migdisov e Williams-Jones, 2008). Os pares iônicos permanecem na solução do solo (Tyler e Olsson, 2002), passíveis de lixiviação.

Tabela 7. Efeito na concentração e mobilidade de elementos terras-raras leve (ETRL) pelo uso de fosfógeno (FG) em diferentes classes de solos.

Camada	Cambissolo		Argissolo		Nitossolo		Latossolo	
	Test ¹	28 t ha ⁻¹ de FG	Test	28 t ha ⁻¹ de FG	Test	28 t ha ⁻¹ de FG	Test	28 t ha ⁻¹ de FG
La								
mg kg ⁻¹								
0-5	16,36bD	17,43bA	13,08bcA	44,76aA	5,18dA	17,01bB	7,4cdA	40,92aA
5-10	19,6bCD	17,84bA	7,73cA	8,16cC	6,44cA	34,42aA	6,16cA	4,49cB
10-20	20,0bCD	9,45cdB	6,28cdA	32,55aB	4,91dA	13,04bcB	4,67dA	3,32dB
20-40	21,1aCD	10,36bB	6,45bcA	7,03bcC	5,19bcA	3,98bcC	3,34bcA	2,32cB
40-60	25,37aBC	9,20bB	7,46bcA	8,33bcC	4,62bcA	4,01bcC	3,07bcA	1,65cB
60-100	29,0aAB	9,79bB	7,70bA	7,75bC	5,84bA	4,38bC	3,24bA	2,78bB
100-200	34,77aA	12,19bAB	7,11bcA	8,07bcC	7,68bcA	5,74bcC	3,87cA	1,83cB
Ce								
0-5	119,1abA	116,82abcB	97,11bcA	150,21abA	81,51cB	141,21abcAB	109,4abA	164,57aA
5-10	116,7abA	125,75abcB	84,58cA	103,63bcAB	153,8abA	177,31aA	104,7bcA	104,00bcAB
10-20	129,58aA	128,45aB	94,05aA	138,86aAB	91,5aAB	124,58aAB	113,79aA	104,58aAB
20-40	128,96aA	154,04aB	104,36aA	110,71aAB	107,1aAB	108,38aB	124,16aA	101,71aAB
40-60	100,00bA	278,35aA	115,22bA	150,87bA	104,2bAB	136,72bAB	116,64bA	97,58bB
60-100	93,83aA	104,98aB	121,42aA	113,43aAB	148,53aA	141,26aAB	110,49aA	101,70aAB
100-200	77,75bA	150,87aB	115,85abA	83,83bB	91,8abAB	126,84abAB	108,5abA	98,84abB
Pr								
0-5	4,20bD	4,29bAB	3,16bcA	12,39aA	1,32bA	4,61bB	1,77bA	11,06aA
5-10	5,09bCD	4,34bA	1,94cA	2,03cC	1,56cA	9,31aA	1,52cA	1,19cB
10-20	5,27bCD	2,45cdAB	1,67cdA	9,07aB	1,29cdA	3,1cBC	1,2cdA	0,93dB
20-40	5,45aCD	2,79bAB	1,73bA	1,82bC	1,38bA	1,18bC	0,94bA	0,69bB
40-60	6,88aBC	2,24bB	1,97bA	2,26bC	1,26bA	1,24bC	0,89bA	0,53bB
60-100	7,76aAB	2,49bAB	2,01bA	2,02bC	1,5bA	1,28bC	0,91bA	0,81bB
100-200	9,37aA	3,05bAB	1,93bcA	2,19bcC	1,74bcA	1,53bcC	1,08bcA	0,54cB
Nd								
0-5	15,23cdC	15,79cdA	11,55dA	44,7aA	4,74eA	16,55cB	6,64eA	39,84bA
5-10	18,48bC	15,81bA	7,13cAB	7,34cC	5,46cA	33,39aA	5,75cA	4,4cB
10-20	19,03bC	8,98cdB	6,23deB	32,86aB	4,69deA	11,19cC	4,61deA	3,55eB
20-40	19,68aC	10,28bB	6,35bcB	6,66bcC	5,03cA	4,3cD	3,67cA	2,64cB
40-60	24,84aB	8,06bB	7,27bAB	8,03bC	4,65bcA	4,53bcD	3,47bcA	2,07cB
60-100	27,97aB	9,16bB	7,48bcAB	7,39bcC	5,39bcA	4,64bcD	3,51cA	3,07cB
100-200	33,80aA	11,09bB	7,23bcAB	8,13bcC	5,96cdA	5,46cdD	4,17cdA	2,06dB
Sm								
0-5	2,79cdD	2,93cA	1,96deA	7,25aA	1,03fA	2,81cdB	1,2efA	6,17bA
5-10	3,37bD	2,68bAB	1,30cA	1,42cC	1,17cA	5,29aA	1,07cA	0,86cB
10-20	3,36bD	1,65cdCD	1,19cdeA	5,28aB	1,02deA	2,00cBC	0,90deA	0,72eB
20-40	3,41aCD	2,20bABC	1,19cA	1,41bcC	1,09cA	1,00cD	0,79cA	0,56cB
40-60	4,20aBC	1,37bD	1,36bA	1,56bC	0,98bcA	1,06bcD	0,77bcA	0,47cB
60-100	4,70aB	1,63bCD	1,41bcA	1,44bcC	1,13bcA	1,05bcD	0,77cA	0,66cB
100-200	5,70aA	1,99bBCD	1,42bcA	1,55bcC	1,20bcdA	1,18bcdCD	0,88cdA	0,47dB
Eu								
0-5	0,50bcC	0,56bAB	0,42bcdA	1,76aA	0,19dA	0,64bB	0,28cdA	1,51aA
5-10	0,60bBC	0,58bA	0,26cA	0,25cC	0,22cA	1,28aA	0,24cA	0,19cB
10-20	0,58bBC	0,31cdBC	0,22cdA	1,24aB	0,19cdA	0,43bcBC	0,19cdA	0,15dB
20-40	0,58aBC	0,45abABC	0,22bcA	0,23bcC	0,20bcA	0,17cC	0,16cA	0,12cB
40-60	0,70aABC	0,24bC	0,25bA	0,26bC	0,18bA	0,18bC	0,15bA	0,09bB
60-100	0,78aAB	0,33bABC	0,26bA	0,25bC	0,20bA	0,18bC	0,15bA	0,12bB
100-200	0,93aA	0,35bABC	0,27bcA	0,28bcC	0,22bcA	0,20bcC	0,17bcA	0,09cB
Gd								
0-5	1,88cdC	2,39cA	1,46deA	5,11aA	0,79fA	2,02cdB	1,01efA	4,22bA
5-10	2,25bBC	1,89bAB	1,01cA	1,11cC	0,99cA	3,76aA	0,92cA	0,74cB
10-20	2,18bBC	1,17cdC	0,92cdA	3,68aB	0,81dA	1,52cBC	0,78dA	0,64dB
20-40	2,20aBC	1,74aBC	0,93bA	1,05bC	0,88bA	0,82bD	0,73bA	0,53bB
40-60	2,52aB	1,12bC	1,06bcA	1,28bC	0,78bcA	0,87bcD	0,71bcA	0,46cB
60-100	2,77aAB	1,18bC	1,10bA	1,16bC	0,90bA	0,86bD	0,69bA	0,57bB
100-200	3,34aA	1,41bBC	1,13bA	1,20bC	0,87bcA	0,94bcdCD	0,76bcA	0,45cB

¹Testemunha. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e minúsculas na mesma linha, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

Tabela 8. Efeito na concentração e mobilidade de elementos terras-raras pesado (ETRP) pelo uso de fosfogesso (FG) em diferentes classes de solos.

	Cambissolo 28 t ha ⁻¹ de		Argissolo 28 t ha ⁻¹ de		Nitossolo 28 t ha ⁻¹ de		Latossolo 28 t ha ⁻¹ de	
	Test ¹	FG	Test	FG	Test	FG	Test	FG
Tb								
Camada mg kg ⁻¹								
0-5	0,22cdB	0,30cA	0,21dA	0,53aA	0,12eA	0,24cdB	0,11eA	0,42bA
5-10	0,26bAB	0,21bcBC	0,16cdA	0,13cdC	0,13cdA	0,41aA	0,10dA	0,08dB
10-20	0,25bB	0,14cdCD	0,14cdA	0,39aB	0,11cdA	0,18bcBC	0,09dA	0,07dB
20-40	0,25aB	0,23abAB	0,14bcA	0,14bcdC	0,12cdA	0,12cdC	0,08cdA	0,05dB
40-60	0,27aAB	0,11bcC	0,16bA	0,14bC	0,11bcA	0,12bcC	0,08bcA	0,05cB
60-100	0,29aAB	0,14bcCD	0,17bA	0,14bcdC	0,12bcA	0,12bcC	0,08bcA	0,06cB
100-200	0,35aA	0,16bcBCD	0,18bA	0,15bcC	0,13bcdA	0,13bcdC	0,09cdA	0,05dB
Dy								
0-5	0,95cA	1,55bA	0,84cdA	2,36aA	0,47dA	0,95cB	0,55cdA	1,78bA
5-10	1,14bA	1,00bcB	0,67cdA	0,71bcdC	0,54dA	1,68aA	0,53dA	0,39dB
10-20	1,06bA	0,70bcBC	0,62cA	1,73aB	0,47cA	0,74bcBC	0,44cA	0,34cB
20-40	1,05abA	1,10aB	0,61cA	0,66bcC	0,50cA	0,48cC	0,45cA	0,29cB
40-60	1,13aA	0,54bcC	0,68bA	0,71abC	0,43bcA	0,47bcC	0,44bcA	0,25cB
60-100	1,15aA	0,69cBC	0,72abA	0,72abC	0,48cA	0,46cC	0,43cA	0,33cB
100-200	1,26aA	0,80bBC	0,78bA	0,79bC	0,50bcA	0,53bcC	0,49bcA	0,25cB
Ho								
0-5	0,16cA	0,27bA	0,14cdA	0,35aA	0,08dA	0,16cB	0,09cdA	0,26bA
5-10	0,19abA	0,16bcBC	0,11cdA	0,12bcdC	0,09cdA	0,27aA	0,09cdA	0,06dB
10-20	0,18bA	0,12bcBC	0,10bcA	0,27aB	0,07cA	0,13bcB	0,07cA	0,05cB
20-40	0,17aA	0,17aB	0,10abA	0,11abC	0,08bA	0,09bB	0,07bA	0,05bB
40-60	0,18aA	0,09bcC	0,11abcA	0,13abC	0,07bcA	0,09bcB	0,07bcA	0,04cB
60-100	0,18aA	0,11abBC	0,12abA	0,12abC	0,08bA	0,09bB	0,07bA	0,06bB
100-200	0,20aA	0,13abBC	0,13abA	0,13abC	0,08bcA	0,10bcB	0,08bcA	0,04cB
Er								
0-5	0,48cdA	0,74abA	0,36cdA	0,80aA	0,25dA	0,48bcdAB	0,23dA	0,57abcA
5-10	0,55abA	0,42bcB	0,30bcA	0,32bcB	0,26cA	0,69aA	0,23cA	0,17cB
10-20	0,52abA	0,32bcdB	0,28bcdA	0,61aA	0,22cdA	0,42abcB	0,20cdA	0,15dB
20-40	0,52aA	0,46abB	0,29abcA	0,31abcB	0,23bcA	0,34abcB	0,21bcA	0,13cB
40-60	0,53aA	0,25bB	0,31abA	0,34abB	0,20bA	0,34abB	0,21bA	0,12bB
60-100	0,53aA	0,29abB	0,33abA	0,34abB	0,22bA	0,34abB	0,21bA	0,16bB
100-200	0,57aA	0,36abB	0,35abA	0,36abB	0,23bA	0,37abB	0,23bA	0,12bB
Tm								
0-5	0,070bcA	0,1019aA	0,0477cdA	0,0896abA	0,0367dA	0,0668bcAB	0,0300dA	0,0573cdA
5-10	0,0797aA	0,0541abB	0,0421bcA	0,0456bcB	0,0387bcA	0,0857aA	0,0311bcA	0,0237cB
10-20	0,0747aA	0,0447bcB	0,0400bcA	0,0702abAB	0,0317cA	0,0609abAB	0,0269cA	0,0217cB
20-40	0,0750aA	0,0645abB	0,0402bcA	0,0427bcB	0,0327bcA	0,0528abcB	0,0311cA	0,0191cB
40-60	0,0769aA	0,0356bcB	0,044abcA	0,0498abcB	0,0292bcA	0,0526abB	0,0292bcA	0,0182cB
60-100	0,0741aA	0,0406bB	0,0464abA	0,0482abB	0,0316bA	0,0523abB	0,0293bA	0,023bB
100-200	0,0806aA	0,0510bcB	0,0478bcA	0,0503bcB	0,0326bcA	0,0558abAB	0,0323bcA	0,0183cB
Yb								
0-5	0,36bcA	0,63aA	0,30bcA	0,48abA	0,21cA	0,29bcA	0,18cA	0,29bcA
5-10	0,41aA	0,34abcBC	0,27abcdA	0,30abcdAB	0,23bcdA	0,38abA	0,19cdA	0,15dAB
10-20	0,40aA	0,29abBC	0,26abA	0,39aAB	0,21bA	0,27abA	0,17bA	0,13bAB
20-40	0,39abA	0,41aB	0,26abcA	0,27abcB	0,22bcA	0,23abcA	0,19cA	0,12cAB
40-60	0,40aA	0,22abcC	0,28abcA	0,33abAB	0,20bcA	0,24abcA	0,19bcA	0,11cB
60-100	0,39aA	0,25abBC	0,29abA	0,30abAB	0,21abA	0,23abA	0,18bA	0,15bAB
100-200	0,40aA	0,33abBC	0,31abA	0,33abAB	0,22bcA	0,25abcA	0,21bcA	0,12cAB
Lu								
0-5	0,0946aB	0,0898aA	0,0432cdA	0,0617bA	0,0449bcA	0,0995aAB	0,0266dA	0,0384cdA
5-10	0,10aAB	0,0473bBC	0,0384bA	0,0426bB	0,0467bA	0,1088aA	0,0294bcA	0,0204cB
10-20	0,0983aB	0,0427bcBC	0,0377bcA	0,0527bAB	0,0307cdA	0,0969aAB	0,0254cdA	0,0189dB
20-40	0,0981aB	0,0576bB	0,0391cA	0,0427bcB	0,0326cdA	0,0930aB	0,0272cdA	0,0181dB
40-60	0,10aAB	0,0323bcC	0,0426bA	0,0432bB	0,0292bcA	0,0924aAB	0,0289bcA	0,0172cB
60-100	0,01aAB	0,0353bcC	0,0438bA	0,0444bB	0,0313bcA	0,0925aB	0,0271bcA	0,0228cAB
100-200	0,114aB	0,0460cdBC	0,0460cdA	0,0469cAB	0,0308cdA	0,0943bAB	0,0316cdA	0,0172dB

¹Testemunha. Médias seguidas da mesma letra maiúscula na coluna e minúscula na mesma linha, não diferem significativamente entre si pelo Teste de Tukey a nível de 5% de probabilidade.

Para as demais camadas (5-200 cm), no Cambissolo e no Latossolo o uso de fosfógeno provocou depleção de ETRL em relação às respectivas áreas testemunhas com exceção do Ce (Figura 3). Do total de ETRL, exceto o Ce, aportado pelo fosfógeno houve perdas de 123% para o Cambissolo e cerca de 92,4% para o Latossolo (Tabela 7); ou seja a aplicação de fosfógeno provocou lixiviação de cerca de 49% dos ETRL originalmente presentes no Cambissolo e acúmulo de cerca de 76% no Latossolo, porém neste o acúmulo se limita à camada superficial de 0-5 cm. Portanto, além da perda dos ETRL aplicados via fosfógeno, observou-se lixiviação dos ETRL presentes naturalmente no solo. As perdas por lixiviação podem ser atribuídas às altas concentrações de SO_4^{2-} em profundidade (Tabela 1) e sua facilidade em formar pares iônicos (Vitti et al., 2008) na forma de sulfatos simples ETRSO_4^+ (Migdisov e Williams-Jones, 2008). Os pares iônicos permanecem na solução do solo (Tyler e Olsson, 2002), passíveis de lixiviação.

Ao contrário do observado nas classes anteriores, o Nitossolo e o Argissolo apresentaram acúmulos significativos de ETRL na camada 5-10 e 10-20 cm respectivamente (Figura 3). Esse acúmulo pode ser associado às maiores concentrações de matéria orgânica, aos maiores teores de argila e a estrutura em blocos apresentada pelo horizonte B desses solos. As argilas retêm ETR's (Li et al., 2006) e favorecem o transporte desses elementos durante o processo de lessivagem no perfil (Galán et al., 2007) controlando parcialmente os estoques no solo (Ran e Liu, 1999). Segundo Alleoni et al. (2005), a matéria orgânica do solo se liga fortemente aos íons metálicos por meio da formação de complexos, exercendo forte influência na retenção dos ETR's (Miao et al., 2007).

Os ETRL apresentam comportamento semelhante entre si dentro de uma mesma classe de solo, exceto o cério (Ce). Houve aumento da concentração desse elemento ao longo dos perfis dos solos, com exceção do Latossolo, com forte acúmulo na camada 40-60 cm do Cambissolo (Figura 3). O Ce difere dos demais lantanídeos por se apresentar nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , com menor mobilidade no seu estado tetravalente em relação aos demais trivalentes (Smedley et al., 1991). Também apresenta menor solubilidade entre os ETRL (Jonasson et al., 1985).

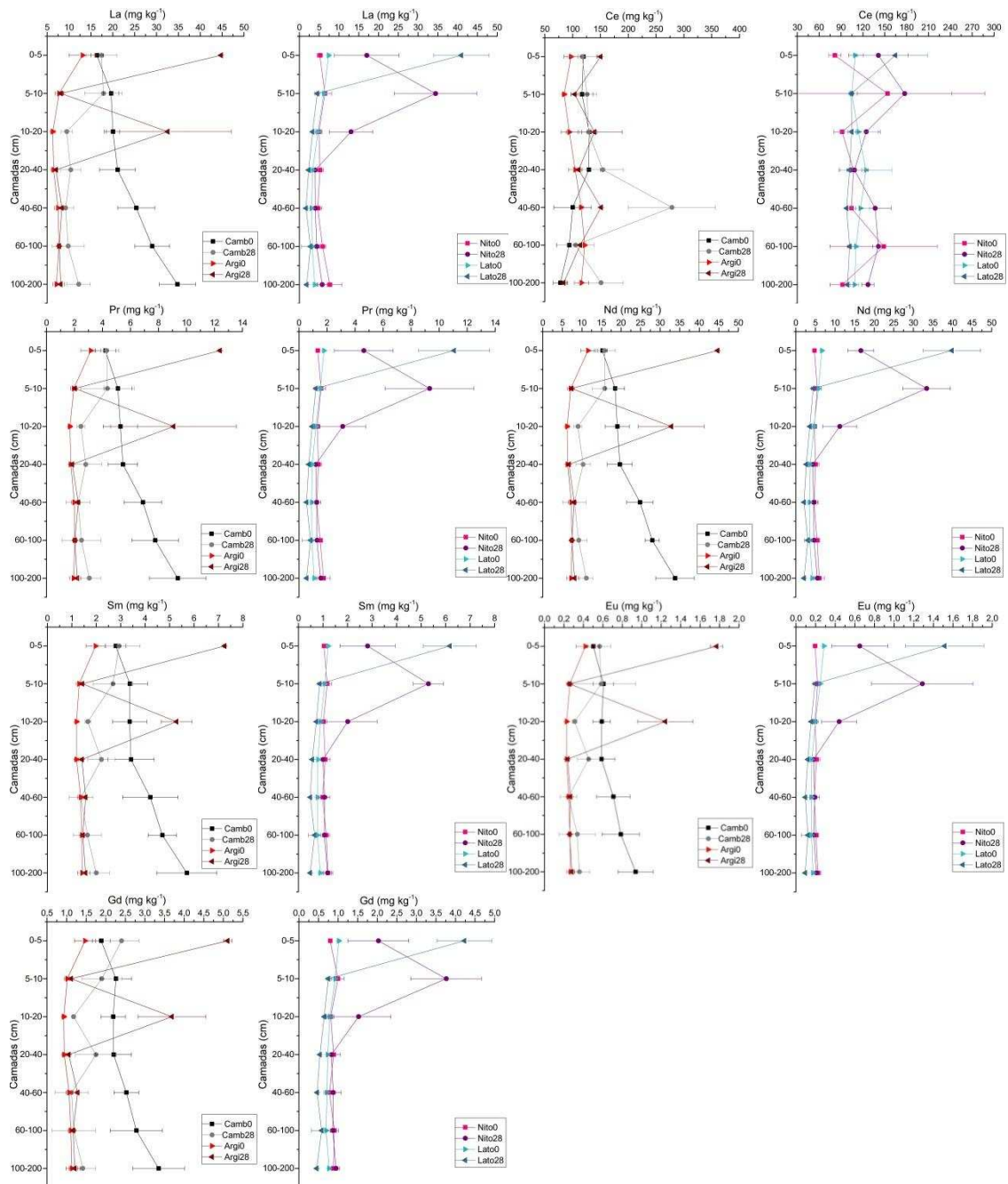


Figura 3. Distribuição dos ETRL no perfil de diferentes classes de solos com e sem uso de fosfogesso.

Elementos Terras-Raras Pesados (ETRP)

Os solos com uso de fosfogesso apresentaram maior percentual residual de ETRP (camada 0-5 cm) em relação aos ETRL, com destaque para o Cambissolo, que apresentou 0,008% do total de ETRL adicionados, contra 5% dos ETRP. Os ETRP apresentaram comportamento e distribuição semelhantes aos ETRL (Figura 4), exceto pela menor mobilidade no perfil do solo. A diferença de mobilidade entre os leves e os pesados pode ser atribuída a menor solubilidade dos ETRP em relação aos ETRL (Goldschmidt, 1958). Para Coppin (2002) os ETRP são menos móveis por serem mais facilmente complexados, o que se deve à liberação mais fácil de moléculas de água do poliedro de hidratação em relação aos ETRL (Cantrell e Byrne, 1987).

As camadas subsuperficiais dos perfis do Cambissolo e do Latossolo que receberam aplicação de fosfogesso apresentaram depleção das concentrações de ETRP em comparação com os perfis sem aplicação (Figura 4). O Cambissolo apresentou maior lixiviação entre todas as áreas estudadas com 114% do total aportado, contra 99,77% do Latossolo, 80,69% do Argissolo e 80,30% do Nitossolo. Houve acúmulos significativos de ETRP nas camadas 5-10 e 10-20 cm nos perfis de Nitossolo e Argissolo, respectivamente, inclusive em camada mais profundas, sem, contudo, apresentar diferenças significativas para a maioria das camadas (Tabela 8).

As menores taxas de lixiviação são esperadas no Nitossolo e no Argissolo devido à sua estrutura em blocos no horizonte B, com aumento do percentual de microporos e redução da velocidade no processo de drenagem quando comparado aos solos de estrutura granular. Assim, os ETRP na solução do solo, por maior tempo em contato com a fase sólida, tem a adsorção favorecida. Ling e Liu (2002) consideram a fase líquida do solo um importante meio de regulação da mobilidade dos ETR's.

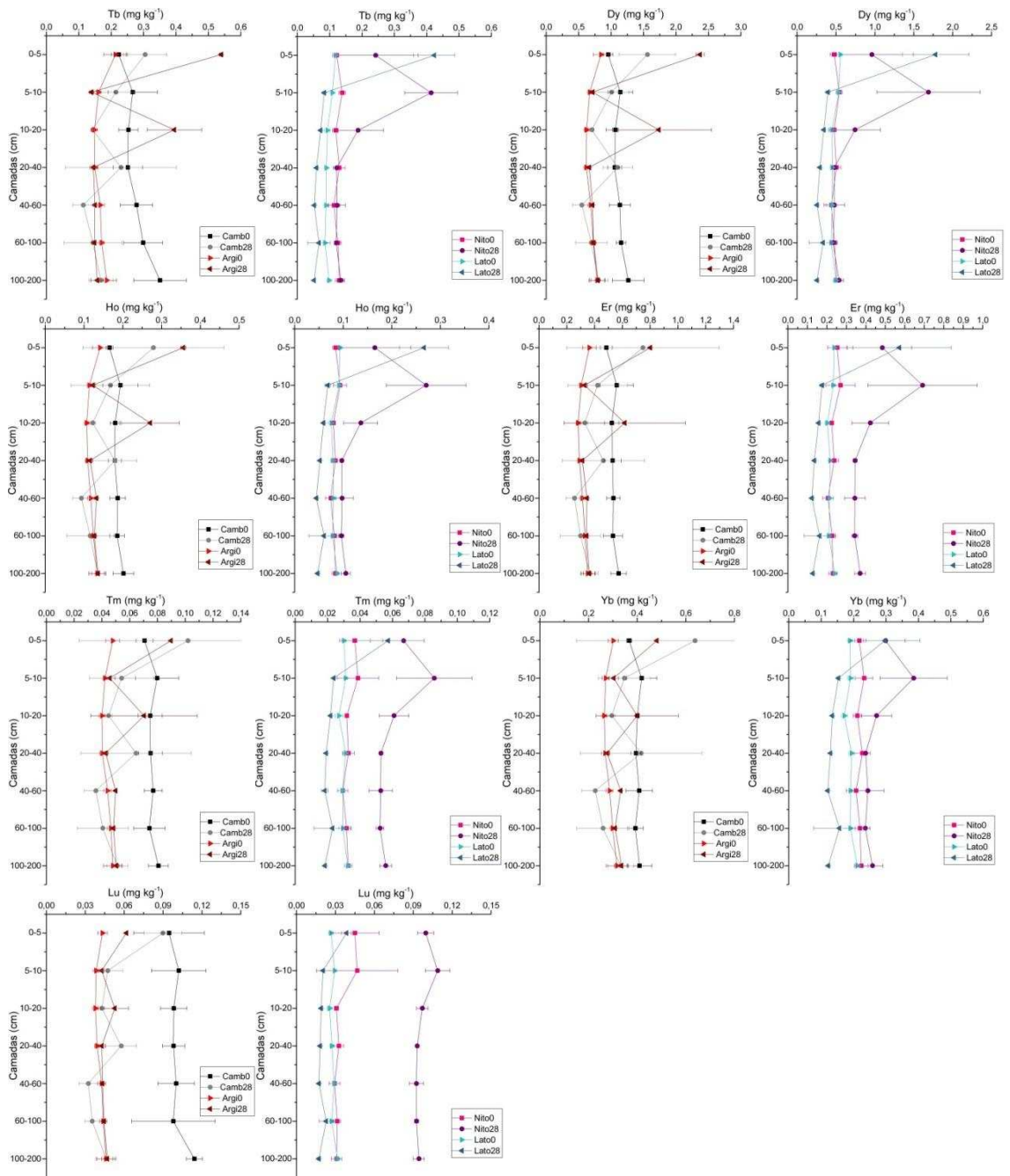


Figura 4. Distribuição dos ETRP no perfil de diferentes classes de solos com e sem uso de fosfógeno.

Escândio, Ítrio, Urânio e Tório

O Y apresentou distribuição similar aos ETRP nas classes avaliadas, com depleção no Cambissolo e Latossolo ao longo de todo o perfil pelo uso do fosfogesso e acúmulos significativos nas camadas 5-10 e 10-20 cm para o Nitossolo e Argissolo, em relação aos perfis sem uso de fosfogesso (Figura 5). Como observado para os ETRP nesses solos, o Y também apresentou pequeno acúmulo ao longo todo o perfil, apresentando diferenças significativas na camada 0-60 cm (Tabela 9). Para Bril et al. (1965), o ítrio apresenta similaridade química com os ETRP, assemelhando-se ao Tb^{3+} e Dy^{3+} (Abrão, 1994) com comportamento geoquímico de acúmulo e perdas equivalentes aos ETRP (Taylor e McLennan, 1988).

O escândio (Sc), também é considerado um ETR, porém apresentou comportamento completamente diferente daquele observado para todos os demais ETR's (Figuras 3, 4 e 5). Diferenças significativas foram verificadas entre as camadas dos solos que receberam fosfogesso, bem como efeitos significativos entre as classes e suas testemunhas (Tabela 9). A diferença de mobilidade em relação aos demais ETR's pode ser atribuída ao maior potencial de ionização do Sc, cuja mobilidade é menor em relação aos demais ETR's. O Sc é um elemento sempre presente em baixas concentrações nas rochas, com comportamento geoquímico diferente dos lantanídeos e maior afinidade com elementos como Nb, Ta, Cr, V, Ga (Goldschmidt, 1958).

Por essa razão, Taylor e McLennan (1988) sugerem que o Sc não deve pertencer aos ETR's, juntamente com os lantanídeos e Y, ao contrário do que estabelece a IUPAC (1990).

O urânio e o tório apresentaram pequenos acúmulos ao longo do perfil de todas as classes de solo com uso do fosfogesso (Figura 5). O urânio apresentou diferenças significativas entre as camadas apenas no Cambissolo e Argissolo, mesmo assim, manteve-se a concentração dentro dos valores normais da crosta de até 3 mg kg^{-1} (IAEA, 2003; Bonotto, 2004; Godoy et al., 2011). Por outro lado, o tório apresentou concentrações ligeiramente superiores àquelas consideradas normais em todos os solos.

O tório, ao contrário dos ETRP apresentou acúmulos significativos em profundidade nos solos de estrutura granular, Latossolo e Cambissolo. Observou-se na camada mais profunda do Latossolo (100-200 cm) a maior concentração de Th

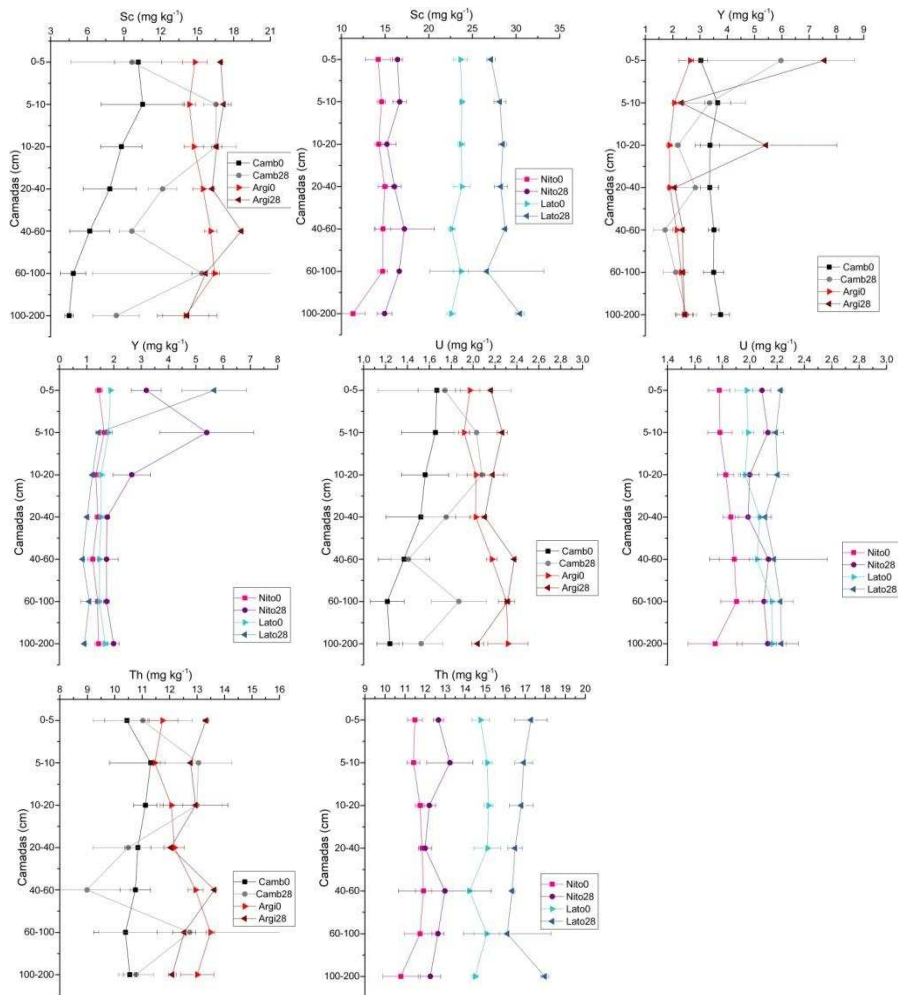


Figura 5. Distribuição do Sc, Y, U e Th no perfil de diferentes classes de solos com e sem uso de fósforo.

Tabela 9. Concentrações de Escândio, Ítrio, Urânio e Tório no perfil de diferentes classes de solos com e sem uso de fosfogesso.

	Cambissolo		Argissolo		Nitossolo		Latossolo	
	Test.	28 t ha ⁻¹ de FG	Test.	28 t ha ⁻¹ de FG	Test.	28 t ha ⁻¹ de FG	Test.	28 t ha ⁻¹ de FG
Sc								
-----mg kg ⁻¹ -----								
Camada								
0-5	10,15cA	9,65cC	14,81bA	16,92bAB	14,19bA	16,41bA	23,63aA	27,13aA
5-10	10,52dA	16,53cA	14,35cdA	17,17cAB	14,58cA	16,66cA	23,79bA	28,15aA
10-20	8,77dAB	16,53cA	14,72cA	16,60cAB	14,27cA	15,19cA	23,70bA	28,47aA
20-40	7,83eABC	12,16dBC	15,47cdA	16,23cAB	14,96cdA	16,06cdA	23,79bA	28,26aA
40-60	6,19dBC	9,63dC	16,11cA	18,61cA	14,75cA	17,20cA	22,62bA	28,74aA
60-100	4,84cC	15,38bAB	16,43bA	15,69bAB	14,70bA	16,61bA	23,68aA	26,65aA
100-200	4,50eC	8,36deC	14,06cA	14,18cB	11,32cdA	14,93cA	22,57bA	30,45aA
Y								
0-5	3,02cA	5,96bA	2,63cdA	7,56aA	1,44dA	3,18cB	1,87cdA	5,67bA
5-10	3,64bA	3,34bcB	2,05cdA	2,32bcdC	1,63dA	5,39aA	1,79dA	1,43dB
10-20	3,36bA	2,18bcdBC	1,87cdA	5,42aB	1,33cdA	2,64bcBC	1,52cdA	1,20dB
20-40	3,35aA	2,82abBC	1,89bcA	2,06abcC	1,40cA	1,75bcC	1,52bcA	1,01cB
40-60	3,5aA	1,71bcC	2,14bcA	2,36abcC	1,21bcA	1,72bcC	1,46bcA	0,84cB
60-100	3,49aA	2,10bBC	2,31abA	2,38abcC	1,40bA	1,72bcC	1,46bA	1,09bB
100-200	3,75aA	2,49abBC	2,42abA	2,44abcC	1,43bcA	1,98bcBC	1,67bcA	0,91cB
Th								
			11,74cdeA					
0-5	10,44eA	11,02deBC	B	13,32bcA	11,49cdeA	12,66cdA	14,77bA	17,28aAB
5-10	11,30cA	13,05bcA	11,46bcB	12,76bcA	11,42bcA	13,23bA	15,10aA	16,92aAB
10-20	11,11cA	12,98bA	12,06bcAB	12,94bcA	11,74bcA	12,20bcA	15,16aA	16,80aAB
20-40	10,83bA	10,49bCD	12,17bAB	12,04bA	11,85bA	11,99bA	15,11aA	16,49aAB
	10,75de							
40-60	A	8,98eD	12,94bcAB	13,62bcA	11,92cdA	12,98bcA	14,22bA	16,35aAB
60-100	10,39dA	12,73cAB	13,48bcA	12,53cA	11,74cdA	12,64cA	15,07abA	16,10aB
100-200	10,54dA	10,77dCD	13,00bcAB	12,09cdA	10,78dA	12,26cdA	14,49bA	17,97aA
U								
0-5	1,66cA	1,74cBC	1,97abcB	2,16aAB	1,77bcA	2,08abA	1,97abcA	2,22aA
5-10	1,65dA	2,03abcAB	1,91bcdB	2,26aAB	1,78cdA	2,13abA	1,98abcA	2,19abA
10-20	1,56cA	2,08abA	2,02abAB	2,17aAB	1,82bcA	1,99abA	1,96abA	2,20aA
20-40	1,52cAB	1,75bcBC	2,02abAB	2,10aAB	1,86abA	1,98abA	2,07aA	2,11aA
40-60	1,36cABC	1,40cD	2,17abAB	2,37aA	1,88bA	2,13abA	2,05bA	2,17abA
60-100	1,21cC	1,86bAB	2,30aA	2,31aAB	1,90bA	2,10abA	2,16abA	2,22aA
100-200	1,23dBC	1,52cdCD	2,31aA	2,04abB	1,74bcA	2,13aA	2,16aA	2,23aA

(Tabela 9). Para Tonetto e Bonotto (2002) íons como Cl⁻, NO³⁻, H₃PO₄⁰, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, F⁻, OH⁻ e HPO₄²⁻ formam complexos com o Th e contribuem para sua mobilidade. A estrutura granular contribui para a boa drenagem, com reflexos na mobilidade do Th, considerado um elemento pouco móvel nos solos.

CONCLUSÃO

Houve aumento da concentração dos elementos Sc, U e Th no perfil de todos os solos avaliados pelo uso de fosfogesso.

As classes de solo apresentaram diferenças na distribuição de ETR's ao longo do perfil do solo. Solos de estrutura granular propiciaram maior lixiviação dos ETR's em relação aos solos com estrutura em bloco.

O Cambissolo e o Latossolo apresentaram depleção das concentrações dos ETR's para profundidades maiores que 5 cm.

O Argissolo e o Nitossolo apresentaram acúmulos de ETR's em camadas subsuperficiais 10-20 e 5-10 cm respectivamente e pequeno acúmulo de ETRP em camadas mais profundas.

Entre as áreas sem aplicação de fosfogesso o Cambissolo foi aquele que apresentou maiores concentrações de ETR's com evidente decréscimo nas concentrações dos ETR's presentes naturalmente nos solos (nas áreas testemunhas) com o aumento do grau de desenvolvimento pedogenético das classes avaliadas.

Agradecimentos:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento do projeto. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de estudos. À empresa AP Agro Insumos Agrícolas Ltda. pelo apoio logístico e por permitir a realização desse trabalho em suas propriedades.

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq: 1994. 212 p.

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. *Acta Scientiarum Agronomy*, 27:729-737. 2005.

ALVAREZ V., V.H.; DIAS, L.E.; RIBEIRO JR., E.S.; SOUZA, R.B.; FONSECA, C.A. Métodos de Análises de Enxofre em Solos e Plantas. Viçosa: UFV, 2001. 131 p.

ASHER, C.J. Beneficial elements, functional nutrients, and possible new essential elements. IN: Mortvedt, J.J.; COZ, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (eds.) *Micronutrients in Agriculture*. 2nd Edition. Soil Science Society of America, Madison, WI, 1991. 703-723 p.

BENITEZ, L. Províncias diamantíferas de Minas Gerais: Uma proposta para a caracterização de populações de diamantes típicas como subsídio à certificação Kimberley. 2009. 223f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais.

BEST, M.G. *Igneous and metamorphic petrology*. 2. ed. Blackell Publishing, 2003. 753p.

BONNOT-COURTOIS, C. Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thesis of the University Paris Sud Orsay, Orsay, 1981. 217 p. (These Doc. Etat, Université de Paris XI).

BONOTTO, D.M. Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani. São Paulo: Editora UNESP, 2004. 252 p.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL : Folhas SF23/24. Rio de Janeiro, 1982. 660 p. (Levantamento de Recursos Naturais, v. 32).

BRIL, K.J.; FERDEGRUN, L.; LOURENÇO, A.S. Obtenção de ítrio, európio e terras-raras pesados a partir da monazita. Instituto de Energia Atômica, publicação IEA nº116. São Paulo, 1965. 32p.

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

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Geo Science World*, 8: 333-340, 2012.

CHAVES, M.L.S.C.; ANDRADE, K.W.; BENITEZ, L.; BRANDÃO, P.R.G. Província diamantífera da serra da canastra e o kimberlito canastra-1: primeira fonte primária de diamantes economicamente viável do país. São Paulo, UNESP, *Geociências*, 27: 299-317. 2008.

CNEN. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Nível de isenção para o uso do fosfogesso na agricultura ou na indústria cimenteira, CNEN Resolução no 147, publicado no Diário Oficial da União (DOU). Comissão Nacional de Energia Nuclear, Brasília, Brasil, 2013.

COPPIN, F. Etude expérimentale de l'adsorption des lanthanides sur une kaolinite et une montmorillonite à 25 °C. Thesis of the University Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2002. 244 p.

CORTECCI, G.; BOSCHETTI, T.; DINELLI, E.; CIDU, R.; PODDA, F.; DOVERI, M. Trace elements geochemistry of running waters from the Arno River catchment (northern Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry*. 24:1005-1022. 2009.

DELHAIZE, E.; RYAN, P.R.; AND RANDALL, P.J. 1993. Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.) II. Aluminum-stimulated excretion of malic acid from root apices. *Plant Physiology*, 103:695-702, 1993.

DINALI, G.S. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. 2014. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed, Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2011, 229p.

FERREIRA, D.F. Análise estatística por meio do SISVAR (Sistema para Análise de Variância) para Windows versão 5.1. In: Reunião anual da região brasileira da sociedade internacional de biometria. Anais... São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, 2000, p. 255-258.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.; MIRAS, A.; APARICIO, P.; MÁRQUEZ, M.G. Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Minerals* 42:341–352, 2007.

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H.J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoe-Kpogame, Togo. *Journal of African Earth Sciences* 37:1–10, 2003.

GODOY, L.C.; BITTENCOURT, A.V.L.; SANTOS, L.J.C.; FERREIRA, F.J.F. Distribuição de K, eU, e eTh e avaliação da dose anual de radiação na região do Granito Serra do Carambeí – Pr. *Revista Brasileira de Geofísica*, 29:359-375, 2011.

GOLDSCHMIDT, V.M. *Geochemistry*. Oxford University Press, Oxford, England. 1958. 730 p.

GONZÁLEZ, A.G.; HERRADOR, M.A., ASUERO, A.G. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta* 48:729-736, 1999.

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

IAEA. International Atomic Energy Agency. 2003. Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data. Vienna: IAEA-TECDOC-1363, 173 p.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Blackwell Scientific: Oxford, 1990, 43 p.

JACKSON, M.L. *Soil Chemical Analysis: Advanced Course*. 2nd ed. 2005, 868p.

JONASSON R. G., BANCOFT G. M., AND NESBIT H. W. Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and seawater concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49:2133-2139, 1985.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds* 408:1339–1343, 2006.

LEVINSON, A.A. *Introduction to exploration geochemistry*. Calgary: Applied Publishing, 1974. 612p.

LI, X.; YANG, D.; CHEN, Y. REE geochemistry of Xiashu Loess in Zhenjiang, Jiangsu Province. *Acta Pedologica Sinica*, 43:1–7, 2006.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H.T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, 27:301–311, 2005.

LING, Q.; LIU, C. Review of rare earths and fluid–rock interaction. *Journal of Rare Earths* 20: 570–578, 2002.

MALAVOLTA, E. O gesso agrícola no ambiente e na nutrição da planta: perguntas & respostas. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DO GESSO NA AGRICULTURA, 1992. Uberaba. Anais... São Paulo: IBRAFOS p.41-66.

McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22, 1966.

MEEHAN, B.; PEVERILL, K.; SKROCE, A. The impact of bioavailable rare earth elements in Australian agricultural soils, p. 36. IN: Australian Soil and Plant Analysis first national workshop on Soil and Plant Analysis, Ballarat, Vic, Australia, 2-4th March 1993.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Clays & Clay Mineral Conference. Proceedings. London, v.7, 1960. p.317-327.

MIGDISOV ART, A. & WILLIAMS-JONES, A.E. A spectrophotometric study of Nd (III), Sm (III) and Er (III) complexation in sulfate-bearing solutions at elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72:5291-5303, 2008.

MIAO, L.; XU, R.; XU, J.. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the soil-plant system in West Guangdong Province. *Acta Pedologica Sinica*, 44: 54-62, 2007.

OHLANDER, B., LAND, M., INGRI, J., WIDERLUND, A. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Applied Geochemistry* 11:93-99, 1996.

OLIVEIRA, F.H.T.; NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; CANTARUTTI, R.B.; BARROS, N.F. Fertilidade do solo no sistema Plantio Direto. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2 p.393-486.

OLIVEIRA, J.B. de; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. *Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento*. Jaboticabal: Funep, 1992. 210p.

PEARSON, R.W.; ABRUNA, F.; VICENTE-CHANDLER, J. Effect of lime and nitrogen applications on downward movement of calcium and magnesium in two humid tropical soils of Puerto Rico. *Soil Sci.*, 93:77-82, 1962.

PÉREZ, D.V.; SALDANHA, M.F.C.; MENEGUELLI, N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S. *Geoquímica de alguns solos brasileiros*. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, n°4, 1997. p.2.

RAN, Y.; LIU, Z. Contents and distribution of rare earth elements in main types of soil in China. *Journal of Rare Earths* 17:213-217, 1999.

RESENDE, M.; CURI, N.; SANTANA, D.P. *Pedologia e fertilidade do solo: interações e aplicações*. Brasília: MEC: Esal: Potafos, 1988. 83p.

ROCHA, O.G.F.; SILVA, J.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P. *Manual de procedimentos analíticos para determinação de VRQ de elementos-traço em solos do Estado de Minas Gerais*. Belo Horizonte: FEAM, 2013, 33p.

ROSENTAL, S. Terras Raras. In: CETEM, *Rochas Mineraias Industriais: Usos e Especificações parte 2*. Rio de Janeiro, 2008, p. 817-840.

SCHICK, J.; BERTOL, I.; BALBINOT JÚNIOR, A.A.; BATISTELA, O. *Erosão hídrica em Cambissolo Húmico alumínico submetido a diferentes sistemas de preparo e cultivo*

do solo: II. perdas de nutrientes e carbono orgânico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24:437-447, 2000.

SHORT, S.A.; LOWSON, R.T.; ELLIS, J.; PRICE, D.M. Thorium-uranium disequilibrium dating of late quaternary ferruginous concretions and rinds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53:1379-1389, 1989.

SMEDLEY P.L. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55:2767-2779, 1991.

SOUZA, A.E.; FONSECA, D.S. Mineração Para o Agronegócio. In: RODRIGUES, A.F.S. (Coord). *Economia Mineral do Brasil*. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral. 2009. Cap. 7, p. 531 - 596.

TAUNTON, A.E.; WELCH, S.A.; BANFIELD, J.F. Geomicrobiological controls on light rare earth element. Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 30-36. 2000.

TAYLOR, S.R.; McLENNAN, S.M. The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry, chapter 79. In: GSCHNEIDNER, JR. K.A.; EYRING, L., eds. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol. 11. Elsevier Science Publishers, 1988. 486-574 p.

TOLEDO, M.C.M.; FERRARI, V.C.; ALCOVER NETO, A.; FONTAN, F.; MARTIN, F.; SANTOS, C.N.; CARVALHO, F.M.S. Fosfato aluminosos com ferro do grupo da crandallita nas coberturas lateríticas de Catalão I, Jiquiá e Tapira (Brasil) e Chiriguélo (Paraguai). *Revista Brasileira de Geociência*, 32:393-406, 2002.

TONETTO, E.M.; BONOTTO, D.M. Mobilização de tório em águas subterrâneas de águas da prata, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*, 32:343-350, 2002.

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

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency, Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007. 30p. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> Acesso em: 01 set., 2015.

VIERA, E.; LINS, F.A.F. Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 73p.

VITTI, G.C.; LUZ, P.H.C.; MALAVOLTA, E.; DIAS, A.S.; SERRANO, C.G.E. Uso do gesso em sistemas de produção agrícola. Piracicaba: GAPE, 2008, 104p.

VITTI, G.C.; FERREIRA, M.E.; MALAVOLTA, E. Respostas de culturas anuais e perenes. In: *Seminário sobre o uso do fosfogesso na agricultura*, Anais. Brasília: IBRAFOS, 1985. p.17-44.

CONCLUSÕES GERAIS

O fosfogesso Araxá apresentou elevadas concentrações de ETR's, U e Th, sendo responsáveis por aproximadamente 0,35% do somatório total de elementos presentes no material. Desse total 94,99% correspondem aos ETRL, 3,94% de ETRP e 1,06% de U e Th.

O uso de grande quantidade de fosfogesso em áreas de café contribui para o aumento das concentrações de ETR's, U e Th, principalmente nas camadas superficiais e ligeiro aumento nas camadas mais profundas.

O sulfato apresentou alta afinidade com os elementos terras-raras, contribuindo com a mobilidade desses elementos no perfil do solo, promovendo a lixiviação dos ETR's presentes no fosfogesso e também dos elementos presentes naturalmente no solo.

Os ETRL apresentaram as maiores concentrações entre todos os elementos estudados, sendo o cério o elemento mais abundante no solo. Porém, também foram os que apresentaram as maiores perdas ao longo do perfil, devido a sua maior mobilidade. Estes elementos de maneira geral apresentaram redução da concentração no decorrer dos anos.

As relações entre as concentrações de ETRL/ETRP diminuíram ao longo do tempo, indicando enriquecimento relativo dos ETRP ao longo dos anos em função do esgotamento dos ETRL. Demonstrando maior mobilidade dos ETRL em comparação aos ETRP que apresentaram menor mobilidade ao longo do perfil, com redução da movimentação no sentido da contração lantanídea (Tb-Lu).

De modo geral, as áreas com uso de fosfogesso apresentaram perdas significativas dos ETR's e U em relação ao total adicionado, com maiores perdas para o lantânio e menores para o lutécio. Nesse sentido, escândio e tório apresentaram comportamento discrepante, com acúmulos no perfil em relação ao input teórico pelas doses de fosfogesso aplicadas.

Em relação às classes de solos estudadas, observou-se aumento da concentração dos elementos Sc, U e Th no perfil de todos os solos avaliados pelo uso de fosfogesso. As classes de solo apresentaram diferenças na distribuição de ETR's ao longo do perfil do solo com uso de fosfogesso. Solos de estrutura granular propiciaram maior lixiviação dos ETR's em relação aos solos com estrutura em bloco.

Entre as áreas sem aplicação de fosfogesso o Cambissolo foi aquele que apresentou maiores concentrações de ETR's com evidente decréscimo nas concentrações

dos ETR's presentes naturalmente nos solos (nas áreas testemunhas) com o aumento do grau de desenvolvimento pedogenético das classes avaliadas.