



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA**

**DEYVISON ANDREY MEDRADO GONÇALVES**

**METAIS E ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DA AMAZÔNIA  
ORIENTAL**

**BELÉM**

**2018**

**DEYVISON ANDREY MEDRADO GONÇALVES**

**METAIS E ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DA AMAZÔNIA  
ORIENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração: Agronomia, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Antonio Rodrigues Fernandes

Coorientador: Daniel Vidal Pérez

**BELÉM**

**2018**

---

Medrado Gonçalves, Deyvison Andrey

Metais e elementos terras raras em solos da Amazônia oriental. /  
Deyvison Andrey Medrado Gonçalves. – Belém, 2018.  
74 f.

Tese (Doutorado em Agronomia / Área de Concentração Agronomia) –  
Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2018.

Orientador: Dr. Antonio Rodrigues Fernandes.

1. Estudo do solo – Pará 2. Solos - Metais 3. Solos - Valores de referência  
de qualidade 4. Solos - Elementos terras raras I. Fernandes, Antonio  
Rodrigues, (orient.) II. Título

**CDD** – 631.4098115

---

Bibliotecária-Documentalista: Letícia Lima de Sousa – CRB2/1549

**DEYVISON ANDREY MEDRADO GONÇALVES**

**METAIS E ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DA AMAZÔNIA  
ORIENTAL**

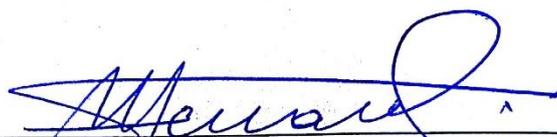
Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração: Agronomia, para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Antonio Rodrigues Fernandes

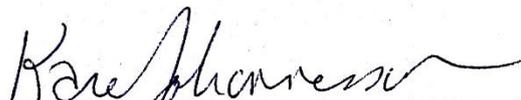
Coorientador: Daniel Vidal Pérez

Aprovado em 31 de janeiro de 2018.

**BANCA EXAMINADORA**



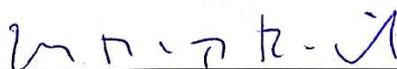
**Dr. Antonio Rodrigues Fernandes - Orientador**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA – UFRA**



**Dra. Karen H. Johannesson – 1ª Examinadora**  
**TULANE UNIVERSITY**



**Dr. Darren A. Chevis – 2º Examinador**  
**TULANE UNIVERSITY**



**Dr. João Roberto Rosa e Silva – 3º Examinador**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA**



**Dr. Gilson Sergio Bastos de Matos – 4º Examinador**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA**

Dedico este trabalho, ao meu avô Ocyr que se foi logo depois da defesa dessa tese e a minha Mãe pelos esforços imensuráveis para me proporcionar educação de qualidade e pelo apoio incondicional em todas as etapas dessa jornada.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sabedoria na jornada e por sempre me ouvir nos momentos de angústia;

À minha mãe Magnólia Medrado, que de forma incessante me apoiou e se dedicou para que eu alcançasse este momento;

À minha família, pelas contribuições para minha formação pessoal e profissional;

À Beatriz Chaves, pelo companheirismo e paciência na reta final dessa guerra;

À Universidade Federal Rural da Amazônia por todo o suporte para construção de conhecimentos durante os 11,5 anos em que fostes minha casa;

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia que nesses 6,5 anos me ofereceu condições suficientes para o desenvolvimento dos trabalhos;

À Capes e o Ministério da Integração que financiaram minha bolsa de estudos, o projeto de pesquisa e o intercâmbio via PDSE;

Ao meu orientador Dr. Antonio Rodrigues Fernandes, pelos direcionamentos, oportunidades e discussões, fundamentais para que eu entendesse o meio acadêmico;

Ao meu coorientador Dr. Daniel Vidal Perez, pela parceria que viabilizou este trabalho;

Às incansáveis Sheryle Hamid e Carla Caroline, que durante três anos foram minhas parceiras de trabalho e com quem tive a honra de aprender muito sobre assuntos diversos;

À minha amiga Géssica Serejo pelo apoio fundamental para a conquista da bolsa PDSE;

Aos integrantes do Letam: João, Rafael e Edna pelas contribuições durante as coletas;

I express my sincere gratitude to Dra. Karen Johannesson for believe in my research plan, the excellent directions and for give me a unique and huge opportunity to discover a Grad Student Life at Tulane University;

I wish to acknowledge the Geochemistry team: Segun, Minming, Darren, Audrey and Lola; for the help with the lab work, life at Tulane and for sharing the office;

Special thanks to Dra. Deborah Grimm for the awesome support at the CIF lab;

Many thanks to Department of Earth and Environmental Science: professors; staff and the students who received me very well: Catherine, Dan, Udtita, Ripull, Dana, Travis, Rachel, John, Marie, Sam, Autumn, Thi and Tanya.

My family from Nola: Sonita, Sarah, Betsy and Jeni. I am blessed to meet you;

Aos amigos do PDSE - New Orleans: Renata, André, Paula, Alexandre, Samya e Leonardo. Vocês foram parceiros preciosos durante nossa passagem por NOLA;

Aos amigos do PGAgro: Rodolfo, Gledson, Josué, Daynara, Fernanda, Arthur, Bruna, Watilla, Lucélia, Michel, Marcos Paulo. Que sempre estiveram dispostos a dividir um café e conversas aleatórias;

Por último e não menos importante, à todas as dificuldades do caminho até aqui, elas me reconstruíram mais forte do que era antes.

*“Sempre que você se encontrar em um grupo coeso e com um forte consenso, não deixe de exprimir sua opinião – mesmo que ela não seja ouvida de bom grado.*

*Questione as suposições tácitas.”*

*Rolf Dobelli*

## RESUMO

A região amazônica é a última fronteira agrícola do Brasil e abriga um ecossistema que necessita de constante monitoramento ambiental. Por esse motivo, estudos que facilitem o entendimento da dinâmica de metais/metaloídeos e elementos terras raras nos solos da região são relevantes. Com estas informações, a identificação e controle de possíveis fontes poluidoras se tornará mais eficaz, além de subsidiar a compreensão dos processos envolvidos na formação dos solos. Com a finalidade de propor uma atualização dos valores de referência de qualidade (VRQs) e avaliar a distribuição de elementos terras raras em diferentes classes de solos, amostras de solos do estado do Pará foram selecionadas para caracterização de atributos químicos e granulométricos; além da obtenção das concentrações naturais destes elementos a partir de digestões ácidas e determinações por espectrometria de emissão óptica e de massas. As concentrações de background de metais/metaloídeos foram utilizadas para a definição de novos valores de referência de qualidade a partir da eliminação de valores anômalos e consequente identificação dos percentis 75 e 90 do banco de dados. Enquanto que, em concentrações de elementos terras raras normalizadas para uma referência externa, foram avaliados seus padrões de distribuição em função dos tipos genéticos de rochas e das classes de solos amostradas. Os solos do estado do Pará têm acidez elevada, baixa concentração de cátions básicos, de matéria orgânica e elevada heterogeneidade de características geomorfológicas, que resultam em baixo background natural. Os VRQs foram considerados mais baixos que os definidos em outros estados, assim como em relação aos valores de prevenção definidos na legislação Brasileira. As concentrações totais de ETRs são menores que a média relatada para solos brasileiros, em ambas as camadas e a abundância segue a ordem: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm. De forma geral, solos do estado do Pará apresentam enriquecimento de ETRs pesados e depleção de ETRs leves, comportamento confirmado pelo agrupamento dos ETRs pesados no primeiro fator das análises fatoriais multivariadas. Diante dos resultados de valores de referência de qualidade, a recomendação de uso do percentil 90 para atualização dos VRQs no estado do Pará é válida, possibilitando as autoridades do estado a estabelecerem políticas públicas de monitoramento e prevenção da qualidade dos solos baseadas nas reais condições da região. Por outro lado, os baixos concentrações de ETRs são consequência da dominância da fração textural areia nas camadas superficiais, influenciando no processo de distribuição de ETRs no solo.

**Palavras-chave:** Background geoquímico; Valor de referência de qualidade; Conama; Lantanídeos; Amazônia oriental.

## ABSTRACT

The Amazon region is the last agricultural frontier in Brazil and hold an ecosystem that needs constant environmental monitoring. For this reason, studies to understanding of the dynamics of metals/metalloids and rare earth elements in that soils are useful. With this information, identification and control of potential sources of pollution will become more effective, besides subsidizing the understanding of the processes involved in soil formation. The aim is proposing an update of the quality reference values (QRVs) and evaluating the distribution of rare earth elements in different soil classes. Soils from the soil sample bank of Pará were selected for chemical and granulometric and characterization; obtaining the natural contents of these elements from acid digestions and determinations by spectrometry (optical and mass). The background concentrations of metals/metalloids were used for the definition of new quality reference values after elimination of anomalous values and consequent identification of database 75<sup>th</sup> and 90<sup>th</sup> percentiles. While the normalized rare earth elements concentrations to an external reference, their distribution patterns were evaluated through genetic types of rocks and the soil types. The soils have high acidity, low levels of bases and organic matter and high heterogeneity of geomorphological characteristics, which caused low concentrations of natural background. The updated soil quality reference values were considered lower than those defined in other states, as well as in relation to the prevention values defined in the Conama act. Total contents of rare earth elements are lower than the mean reported for Brazilian soils, in both layers and abundance follows the order: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm. In general, soils from the State of Pará has heavy REE enrichment and light REE depletion, this behavior was confirmed by the grouping of HREE in the first factor of the multivariate factor analysis. In view of the results of quality reference values, the recommendation to use the 90<sup>th</sup> percentile to formalize a list of VRQs for the state of Pará is effectual and allowing state authorities to establish public policies for monitoring and prevention of soil quality based on the real conditions of this region. On the other hand, the low rare earth elements contents are a consequence of the sand fraction dominance in the superficial layers, influencing the process of distribution and fractionation of rare earth elements in Amazonian soils.

**Keywords:** Geochemical background; Quality reference values; Conama; Lanthanides; Eastern Amazon.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

### BACKGROUND E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS/METALOIDES EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.

<b>Figura 1.</b> Distribuição das áreas de coleta no estado do Pará .....	<b>22</b>
<b>Figura 2.</b> Classes texturais dos solos em 168 áreas do estado do Pará (0-0,2 m) .....	<b>26</b>
<b>Figura 3.</b> Fatores de influência nas concentrações de metais/metaloides em função das cargas fatoriais .....	<b>33</b>

### DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.

<b>Figura 1.</b> Mapa de localização das áreas selecionadas em função da distribuição dos tipos de rochas no estado do Pará. ....	<b>50</b>
<b>Figura 2.</b> Padrões normalizados de distribuição de ETRs em solos do estado do Pará .....	<b>58</b>
<b>Figura 3.</b> Padrões PAAS-normalizados de ETRs por tipo genético de rochas: superfície (A) e subsuperfície (B) .....	<b>60</b>
<b>Figura 4.</b> Padrões PAAS - normalizados de ETRs por classes de solo: superfície (A) e subsuperfície (B) .....	<b>62</b>
<b>Figura 5.</b> Análise fatorial de ETRs em camadas: superficial (A) e subsuperficial (B) de solos Paraenses .....	<b>65</b>

## LISTA DE TABELAS

### BACKGROUND E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS/METALOIDES EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.

<b>Tabela 1.</b> Valores certificados e taxa de recuperação dos metais/metaloídes avaliados pelo método EPA 3051 .....	<b>24</b>
<b>Tabela 2.</b> Atributos químicos e granulometria da camada superficial (0-0,2m) de solos do estado do Pará .....	<b>25</b>
<b>Tabela 3.</b> Estatística univariada das concentrações de metais/metaloídes em solos da camada superficial (0-0,2m) do estado do Pará .....	<b>28</b>
<b>Tabela 4.</b> Coeficientes de Pearson entre atributos químicos, granulométricos e concentrações pseudototais de metais/metaloídes .....	<b>32</b>
<b>Tabela 5.</b> Atualização dos VRQs, valores de outros estados e valor de prevenção acordo com a resolução 420/2009 Conama .....	<b>35</b>

### DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.

<b>Tabela 1.</b> Distribuição da quantidade de amostras em relação as classes de solos .....	<b>51</b>
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros utilizados para avaliação da qualidade do método .....	<b>52</b>
<b>Tabela 3.</b> Estatística descritiva de atributos químicos de solos do estado do Pará .....	<b>54</b>
<b>Tabela 4.</b> Estatística descritiva de concentrações de elementos terras raras em solos do estado do Pará .....	<b>55</b>
<b>Tabela 5.</b> Correlação de Pearson entre atributos químicos da camada superficial e concentrações totais de ETRs .....	<b>57</b>
<b>Tabela 6.</b> Correlação de Pearson entre atributos químicos da camada subsuperficial e concentrações totais de ETRs .....	<b>57</b>
<b>Tabela 7.</b> Anomalias de cério [Ce/Ce*], európio [Eu/Eu*] e razão La/Lu em função dos tipos de embasamentos litológicos .....	<b>61</b>
<b>Tabela 8.</b> Anomalias de cério [Ce/Ce*], európio [Eu/Eu*] e razão La/Lu em função das classes de solo .....	<b>63</b>

## SUMÁRIO

RESUMO .....	8
ABSTRACT .....	9
<b>1. CONTEXTUALIZAÇÃO</b> .....	12
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	14
<b>2. BACKGROUND E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS/METALOIDES EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.</b> .....	18
<b>2.1. Introdução</b> .....	20
<b>2.2. Material e métodos</b> .....	21
2.2.1. <i>Área de estudo e definição das áreas de coleta</i> .....	21
2.2.2. <i>Caracterização química e granulométrica</i> .....	23
2.2.3. <i>Extração, determinação de metais/metaloides e qualidade do método</i> .....	23
2.2.4. <i>Análises estatísticas</i> .....	24
<b>2.3. Resultados e Discussão</b> .....	25
2.3.1. <i>Atributos químicos e granulométricos</i> .....	25
2.3.2. <i>Valores de background</i> .....	28
2.3.3. <i>Correlação entre metais/metaloides e atributos do solo</i> .....	32
2.3.4. <i>Análise fatorial do comportamento de metais/metaloides</i> .....	33
2.3.5. <i>Atualização dos valores de referência de qualidade (VRQs)</i> .....	34
<b>2.4. Conclusão</b> .....	37
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	38
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	38
<b>3. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL</b> .....	45
<b>3.1. Introdução</b> .....	47
<b>3.2. Material e Métodos</b> .....	49
3.2.1. <i>Área de estudo e amostragem de solos</i> .....	49

3.2.2.	<i>Caracterização de atributos químicos e classificação do solo</i> .....	50
3.2.3.	<i>Extração, determinações de elementos terras raras e qualidade do método</i> .....	51
3.2.4.	<i>Normalização e distribuição de ETRs</i> .....	53
3.2.5.	<i>Análise univariada, correlação e multivariada</i> .....	53
<b>3.3.</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>54</b>
3.3.1.	<i>Caracterização do solo</i> .....	54
3.3.2.	<i>Concentrações totais de elementos terras raras</i> .....	55
3.3.3.	<i>Correlações entre atributos químicos e concentrações de ETRs</i> .....	57
3.3.4.	<i>Distribuição de ETRs em diferentes litologias e classes de solos</i> .....	58
3.3.5.	<i>Análise multivariada de ETRs</i> .....	64
<b>3.4.</b>	<b>Conclusão</b> .....	<b>67</b>
	<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>
	<b>CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>73</b>

## 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Metais/metaloides ocorrem naturalmente no solo em concentrações equilibradas no ecossistema (ALLOWAY, 2013) e a presença de anomalias naturais é geralmente associada às peculiaridades geológicas (VASQUEZ; ROSA-COSTA, 2008) ou redistribuição de materiais ao longo do tempo. Neste contexto, as características de solos Amazônicos indicam a intensidade de influência dos fatores de formação do solo, processos geogênicos e pedogenéticos no ciclo biogeoquímicos desses elementos (HOORN et al., 2010; QUESADA et al., 2011).

No Brasil, o Pará é o segundo maior estado brasileiro em extensão territorial e engloba diferentes contextos geológicos, resultando na formação de solos com características heterogêneas. A composição química desses solos é consequência dos processos geogênicos, principalmente da ação intempérica sobre as rochas matrizes (BIRANI et al., 2015) e do transporte e acomodação de sedimentos de origem, principalmente andina (QUESADA et al., 2010). Vários estudos têm sido realizados no intuito de obter informações acerca da distribuição e dinâmica de metais em solos dessa região (DE SOUZA BRAZ et al., 2013a, 2013b; BIRANI et al., 2015; DE SOUZA et al., 2015; MEDRADO GONÇALVES et al., 2016; FERNANDES et al., 2018), predominando a averiguação de cenários de ocorrência natural de metais.

A poluição do solo é comprovada quando determinado metal/metaloide tem concentração superior a encontrada em ambientes não antropizados e o parâmetro utilizado como base comparativa é chamada de valor de referência de qualidade (VRQ). Esse valor compõe o grupo de valores orientadores de qualidade do solo e é definido a partir dos percentis 75 ou 90 das concentrações naturais de metais/metaloides em solos representativos quanto as características litológicas, climáticas, de relevo, e ainda, os compartimentos geomorfológicos, pedológicos e geológicos de uma determinada região (CONAMA, 2009).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente através da resolução nº 420 de 2009, atribui aos estados a competência de estabelecer os VRQs e um prazo de quatro anos (CONAMA, 2009), prorrogado por mais um ano (CONAMA, 2013) com um no intuito de viabilizar o gerenciamento de áreas contaminadas. Parte da intenção desse estudo é a atualização da lista de VRQs estabelecida em 2011 (FERNANDES et al., 2018) baseada nas classes de solos mais representativas do estado do Pará. O que motivou essa atualização foi a expansão do número de áreas de coletas representativas com a proposta de ampliar a quantidade de informações sobre os solos do estado do Pará e assim sugerir, nesse momento, novos VRQs para o estado.

De forma que este parâmetro possa ser utilizado pelas agências ambientais como ferramenta no monitoramento da poluição do solo.

Além dos metais/metaloídeos, o grupo dos lantanídeos ou elementos terras raras (ETRs) também são encontrados de forma natural em solos e com grande variabilidade nas suas concentrações, como consequência de diferentes fatores de formação; processos pedogenéticos nos solos e contextos geológicos. ETRs têm alta similaridade de características químicas e físicas, quinze deles pertencem ao grupo dos lantanídeos e os outros dois são o escândio (Sc) e o ítrio (Y), destes apenas o promécio (Pr) não ocorre naturalmente no ambiente. Os demais podem ser encontrados na estrutura de mais de 270 minerais, primários ou secundários, e a disponibilidade natural em solos depende do material parental e processos biogeoquímicos, sendo o intemperismo o mais importante deles (HU et al., 2006; MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015; RAMOS et al., 2016).

Estudos que relatem a ocorrência, distribuição, fracionamento e disponibilidade de ETRs em solos são comuns em diversas regiões do mundo (WANG; LIANG, 2015, 2016; CAO; WU; CAO, 2016; VERMEIRE et al., 2016; ZAHARESCU et al., 2017; ALFARO et al., 2018). A ocorrência de elementos terras raras em solos do Brasil foram relatadas (PEREZ et al., 1997) e valores de referência definidos (PAYE et al., 2016), porém nestes trabalhos as áreas de amostragem não contemplaram de forma significativa a região Amazônica e estado do Pará. Diferente da região Nordeste, onde o comportamento de ETRs vem sendo estudado em diversos cenários ambientais (SILVA et al., 2016, 2017; CUNHA et al., 2018). Enquanto que, na região Amazônica o conhecimento sobre ETRs em solos ainda é incipiente, os poucos estudos na região ocorreram em áreas de exploração mineral (LENHARO; POLLARD; BORN, 2003) ou em bacias hidrográficas (GERARD et al., 2003; BAYON et al., 2015).

O conhecimento das concentrações naturais de ETRs em solos pode contribuir para uma melhor compreensão da ação de processos pedogenéticos em diversos contextos geológicos e auxiliar no entendimento da dinâmica de formação de solos (LAVEUF; CORNU; JUILLOT, 2008; LAVEUF; CORNU, 2009), pois em uma região tão complexa como a Amazônia esse tipo de informação pode ser de grande valia no desenvolvimento e aprimoramento de ferramentas para o monitoramento ambiental e desenvolvimento sustentável da região. Diante disso, a formação de um banco de dados com informações sobre concentrações naturais de ETRs em solos, formados sob diferentes tipos de rochas e classes de solos, subsidiará o desenvolvimento de estudos cada vez mais regionalizados e aprofundados dos solos nessa região.

Este estudo tem como hipóteses que a expansão da quantidade de amostras de solos, causará alteração dos VRQs, das concentrações de background para os metais/metaloídes e que há alta variabilidade nas concentrações de ETRs em função dos tipos genéticos de rochas e de diferentes classes de solos no estado do Pará. Portanto, nossos objetivos foram: determinar e propor a atualização dos VRQs para metais/metaloídes, listados no Anexo II da resolução nº420 do Conama, além de quantificar as concentrações de elementos terras raras em função do tipo genético de rocha e classes de solos.

## REFERÊNCIAS

- ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. da; SILVA, Y. J. A. B. da; ACCIOLY, A. M. de A.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, v. 162, n. April, p. 317–324, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.031>>.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. v. 22
- BAYON, G.; TOUCANNE, S.; SKONIECZNY, C.; ANDRÉ, L.; BERMELL, S.; CHERON, S.; DENNIELOU, B.; ETOUBLEAU, J.; FRESLON, N.; GAUCHERY, T.; GERMAIN, Y.; JORRY, S. J.; MÉNOT, G.; MONIN, L.; PONZEVERA, E.; ROUGET, M.-L.; TACHIKAWA, K.; BARRAT, J. A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 170, p. 17–38, dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703715004822>>.
- BIRANI, S. M.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; PEDROSO, A. J. S.; ALLEONI, L. R. F. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 75, n. 1, p. 143–151, mar. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2015.01.001>>.
- CAO, X.; WU, P.; CAO, Z. Element geochemical characteristics of a soil profile developed on dolostone in central Guizhou, southern China: implications for parent materials. **Acta Geochimica**, v. 35, n. 4, p. 445–462, 18 dez. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11631-016-0116-4>>.
- CUNHA, C. S. M.; DA SILVA, Y. J. A. B.; ESCOBAR, M. E. O.; DO NASCIMENTO, C. W. A. Spatial variability and geochemistry of rare earth elements in soils from the largest uranium–phosphate deposit of Brazil. **Environmental Geochemistry and Health**, n. Tyler 2004, p. 1–15, 22 fev. 2018. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10653-018-0077-0>>.
- DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 95, p. 212–220, set. 2013a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.007>>.
- DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Distribution coefficients of potentially toxic elements in soils from the eastern Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 10, p. 7231–7242, 27 out. 2013b. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23625050>>.
- DE SOUZA, E. S.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; SABINO, L. L. L.;

ALLEONI, L. R. F. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4074, 13 jan. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-4074-1>>.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; DE SOUZA BRAZ, A. M.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453–463, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>>.

GERARD, M.; SEYLER, P.; BENEDETTI, M. F.; ALVES, V. P.; BOAVENTURA, G. R.; SONDAG, F. Rare earth elements in the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, n. 7, p. 1379–1392, maio 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/hyp.1290>>.

HOORN, C.; WESSELINGH, F. P.; TER STEEGE, H.; BERMUDEZ, M. A.; MORA, A.; SEVINK, J.; SANMARTIN, I.; SANCHEZ-MESEGUER, A.; ANDERSON, C. L.; FIGUEIREDO, J. P.; JARAMILLO, C.; RIFF, D.; NEGRI, F. R.; HOOGHMISTRA, H.; LUNDBERG, J.; STADLER, T.; SARKINEN, T.; ANTONELLI, A. Amazonia Through Time: Andean Uplift, Climate Change, Landscape Evolution, and Biodiversity. **Science**, v. 330, n. 6006, p. 927–931, 12 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1194585>>.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9–10, p. 1381–1420, jun. 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103620600628680>>.

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

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

LENHARO, S. L. R.; POLLARD, P. J.; BORN, H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. **Lithos**, v. 66, n. 1–2, p. 37–61, jan. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0024493702002013>>.

MEDRADO GONÇALVES, D. A.; MATOS, G. S. B. de; FERNANDES, A. R.; BARROS, K. R. M.; CAMPINAS, D. do S. N.; AMARANTE, C. B. do. Adsorption of cadmium and copper in representative soils of Eastern Amazonia, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 37, n. 5, p. 3005, 26 out. 2016. Disponível em: <<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/22967>>.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 429–471, 4 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2013.866622>>.

PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V.; MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARN, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, n. July, p. 27–41, fev. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674215300583>>.

PEREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. da C.; MENEGUELLI, N. do A.; MOREIRA, J. C.;

VAITSMAN, D. S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Pesquisa and CNPS - EMBRAPA**, v. 4, p. 1–14, 1997.

QUESADA, C. A.; LLOYD, J.; ANDERSON, L. O.; FYLLAS, N. M.; SCHWARZ, M.; CZIMCZIK, C. I. Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. **Biogeosciences**, v. 8, n. 6, p. 1415–1440, 1 jun. 2011. Disponível em: <<http://www.biogeosciences.net/8/1415/2011/>>.

QUESADA, C. A.; LLOYD, J.; SCHWARZ, M.; PATIÑO, S.; BAKER, T. R.; CZIMCZIK, C.; FYLLAS, N. M.; MARTINELLI, L.; NARDOTO, G. B.; SCHMERLER, J.; SANTOS, A. J. B.; HODNETT, M. G.; HERRERA, R.; LUIZÃO, F. J.; ARNETH, A.; LLOYD, G.; DEZZEO, N.; HILKE, I.; KUHLMANN, I.; RAESSLER, M.; BRAND, W. A.; GEILMANN, H.; MORAES FILHO, J. O.; CARVALHO, F. P.; ARAUJO FILHO, R. N.; CHAVES, J. E.; CRUZ JUNIOR, O. F.; PIMENTEL, T. P.; PAIVA, R. Variations in chemical and physical properties of Amazon forest soils in relation to their genesis. **Biogeosciences**, v. 7, n. 5, p. 1515–1541, 17 maio 2010. Disponível em: <<http://www.biogeosciences.net/7/1515/2010/>>.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28–50, 25 mar. 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-016-0026-4>>.

SILVA, Y. J. A. B. da; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DOS SANTOS, C. A.; DO CARMO TREZENA DE ARAÚJO, J. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, n. June, p. 28–39, nov. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>>.

SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832016000100548&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832016000100548&lng=en&tlng=en)>.

VASQUEZ, M. L.; ROSA-COSTA, L. T. da. **Geologia e recursos minerais do estado do pará**. 1. ed. [s.l.: s.n.]

VERMEIRE, M.-L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J.-T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, v. 446, n. July, p. 163–174, dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925411630300X>>.

WANG, L.; LIANG, T. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 12483, 22 dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep12483>>.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, p. 11330–11338, 2 jun. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-6351-8>>.

ZAHARESCU, D. G.; BURGHELEA, C. I.; DONTSOVA, K.; PRESLER, J. K.; MAIER, R. M.; HUXMAN, T.; DOMANIK, K. J.; HUNT, E. A.; AMISTADI, M. K.; GADDIS, E. E.;

PALACIOS-MENENDEZ, M. A.; VAQUERA-IBARRA, M. O.; CHOROVER, J. Ecosystem Composition Controls the Fate of Rare Earth Elements during Incipient Soil Genesis. **Scientific Reports**, v. 7, n. January, p. 43208, 23 fev. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep43208>>.

## 2. BACKGROUND E VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE DE METAIS/METALOIDES EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL.

Medrado Gonçalves, DA<sup>1</sup>; Hamid, SS<sup>2</sup>; Costa, CCS<sup>2</sup>; Perez, DV<sup>3</sup>; Fernandes, AR<sup>4</sup>

**RESUMO:** A definição de concentrações de background e dos valores de referência de qualidade (VRQs) para metais/metaloídes em solos, é uma ferramenta útil para o monitoramento de áreas potencialmente poluídas. Diante disso, a legislação Brasileira coloca a cargo dos estados a definição e atualização de valores regionalizado, portanto o objetivo foi determinar concentrações de background e apresentar VRQs para solos do estado do Pará atualizados. Amostras da camada superficial (0-0,2 m) foram coletadas em diversas regiões, com mínima intervenção antrópica. As concentrações pseudototais de metais/metaloídes foram extraídos pelo método USEPA 3051 e determinados em ICP OES. Valores anômalos foram identificados a partir do desvio absoluto da mediana e excluídos da matriz de dados, valores de background e de referência de qualidade para alumínio (Al), ferro (Fe), arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn) foram definidos e a relação com os atributos químicos e granulométricos foi avaliada a partir de estatística univariada, correlação de Pearson e análise multivariada. Os solos do estado do Pará têm acidez elevada, baixa concentração de cátions básicos e de matéria orgânica, elevada heterogeneidade de características geomorfológicas que resultam em baixas concentrações de background natural, quando comparadas com outras regiões do Brasil e do mundo. Na definição dos VRQs, os resultados também foram mais baixos que os observados em outros estados do Brasil e que os valores de prevenção definidos na legislação Brasileira, subsidiando assim a recomendação de uso do percentil 90 para a formalização de uma lista de VRQs para o estado do Pará. Os resultados deste estudo possibilitam as autoridades do estado o estabelecimento de políticas públicas para o monitoramento da qualidade dos solos, baseados nas características da região amazônica e fornecendo assim uma ferramenta adequada para a proteção dos ecossistemas e da saúde da população.

**Palavras chaves:** Amazônia oriental; background geoquímico; qualidade do solo, elementos potencialmente tóxicos; gestão ambiental.

---

<sup>1</sup> Doutorando em Agronomia – PGAgro/UFRA

<sup>2</sup> Graduanda em Agronomia - UFRA

<sup>3</sup> Pesquisador – Embrapa Solos – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

<sup>4</sup> Professor Titular – Instituto de Ciências Agrárias – Universidade Federal Rural da Amazônia

## **BACKGROUND AND QUALITY REFERENCE VALUES OF METAL(LOID)S IN SOILS FROM THE STATE OF PARA, BRAZIL.**

Medrado Gonçalves, DA<sup>1</sup>; Hamid, SS<sup>2</sup>; Costa, CCS<sup>2</sup>; Perez, DV<sup>3</sup>; Fernandes, AR<sup>4</sup>

**ABSTRACT:** Definition of soils background concentrations and quality reference values for metal(loid)s is a useful tool for the monitoring of potentially polluted areas. Because of this, the Brazilian law places the States governments in charge to defining and updating their regionalized values, so the goal was determining the natural background and quality reference values of metal(loid)s in new soil samples from the state of Pará and proposing an updating to current values. Samples from the superficial layer (0-0.2 m) were collected in several regions of the state, in areas with minimal or without anthropogenic intervention. The pseudo total metal(loid)s contents were extracted by the EPA 3051 method and determined in ICP OES. Anomalous values were identified by median  $\pm 2x$  median absolute deviation and excluded from the data matrix, background values and quality reference values for aluminum (Al), iron (Fe), arsenic (As), barium (Ba), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), vanadium (V) and zinc (Zn) were defined. The relationship between chemical and granulometric attributes was evaluated from univariate statistics, Pearson correlation and multivariate factor analysis used to interpretation to metal(oid)s behavior. The state of Pará soils has high acidity, low levels of cations and organic matter, high heterogeneity of geomorphological characteristics cause low background concentrations when compared with other regions of Brazil and the World. The quality reference values definition was also considered lower than those observed in other Brazilian states and that the prevention values defined in the Brazilian law, thus subsidizing the recommendation of using the 90th percentile to formalize a quality reference values list for the state of Pará. The results of this study enable the state authorities to set up public policies for soil quality monitoring based on the characteristics from the Amazon region and thus offering an adequate tool for the protection of ecosystems and the population health.

**Keywords:** Eastern Amazonia; geochemical background; soil quality, potentially toxic elements; environmental management.

---

<sup>1</sup> PhD Student – PGAgro – Federal Rural University of Amazonia

<sup>2</sup> Agronomy student – Federal Rural University of Amazonia

<sup>3</sup> Researcher – Embrapa Soils – Brazilian Agricultural Research Corporation

<sup>4</sup> Professor – Agrarian Sciences Institute – Federal Rural University of Amazonia

## 2.1. Introdução

O solo é fundamental para manutenção do equilíbrio e qualidade ambiental de escalas locais a globais, além de servir como meio básico para produção de alimentos. Naturalmente contaminantes podem ocorrer no solo, a partir do processo de intemperismo e formação dos solos (origem geogênica). A contaminação dos solos que traz preocupação ambiental a sociedade tem origem antrópica, a partir de atividades industriais, agrícolas, exploração mineral e da urbanização (CACHADA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2018). Os contaminantes inorgânicos de maior interesse ambiental são os metais e metaloides, devido a capacidade de alteração da qualidade do solo, causando riscos ecológicos e a saúde humana. A inserção destes elementos no solo a partir de fontes antrópicas, tem fomentado a mobilização pelo estabelecimento de parâmetros que permitam a prevenção, monitoramento e gerenciamento da poluição do solo.

Em escala global, a China foi o primeiro país a ter valores de backgrounds determinados (CHEN et al., 1991). No entanto, a Holanda foi pioneira no estabelecimento de normas para avaliação da poluição e definição de valores orientadores (CROMMENTUIJN et al., 2000), levando em consideração diversas propriedades do solo (PRESTON et al., 2014). Posteriormente diversos países estabeleceram valores de referência e legislações de proteção do solo: Inglaterra (ZHAO; MCGRATH; MERRINGTON, 2007), Itália (BINI et al., 2011); Brasil (CONAMA, 2009) e Cuba (ALFARO et al., 2015). No Brasil, o estado de São Paulo foi o pioneiro no lançamento de normas para monitoramento de contaminantes em solos (CETESB, 2001) e da primeira lista de VRQs do país. Posteriormente o Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama) publicou a resolução nº 420/2009 estabelecendo critérios para a definição dos valores orientadores e de referência de qualidade (VRQs) (CONAMA, 2009).

O VRQ é o parâmetro que indica o limiar para que a qualidade natural do solo seja mantida, é definido por meio da interpretação estatística das concentrações de background de metais/metaloides (CONAMA, 2009). O valor de background corresponde ao concentração natural de ocorrência para uma substância química em um determinado ambiente, isento de efeito antropogênico e sua determinação é feita a partir da obtenção da concentração total ou pseudototal dos elementos, na matriz em estudo, nesse caso o solo (MATSCHULLAT et al., 2000). A conversão dos valores de backgrounds em VRQs é feita com uso do método estatístico, com prévia eliminação de dados que representem desvios dos padrões geoquímicos normais para uma determinada área (anômalos), através do estabelecimento de um concentração de corte (percentil) (MATSCHULLAT et al., 2000; FERREIRA, 2015). O

princípio é, discriminar concentrações consideradas naturais de concentrações cuja a origem é antrópica, a partir do estabelecimento dos VRQs.

De acordo com a legislação brasileira, a definição dos VRQs é responsabilidade de cada um dos estados da federação (CONAMA, 2009) e esta ferramenta deve ser utilizada pelos órgãos ambientais para a classificação do risco de poluição e definição de ações adequadas para cada sítio avaliado. Os estados do Rio de Janeiro (LIMA, 2015), Espírito Santo (PAYE et al., 2010), Mato Grosso e Rondônia (DOS SANTOS; ALLEONI, 2013), Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014), Pernambuco (BIONDI et al., 2011; BIONDI; NASCIMENTO; FABRICIO NETA, 2011); Minas Gerais (COPAM, 2011), Rio Grande do Sul (FEPAM, 2014) e São Paulo (CETESB, 2014) possuem VRQs definidos em trabalhos de pesquisa, porém muitos destes estados ainda não publicaram legislações específicas. O estado do Pará também se encontra nesta situação, pois já possui uma lista de VRQs (FERNANDES et al., 2018) que ainda não foi convertida em uma norma legal para o monitoramento ambiental. Portanto, este estudo propõe uma atualização dos VRQs para o estado do Pará, a partir de um número maior de amostras, com maior representatividade da heterogeneidade dos solos da região.

A hipótese do trabalho é que a expansão da quantidade de amostras de solos do estado, causará alteração dos VRQs, bem como das concentrações de background para os metais/metaloídeos em solos do estado do Pará. Assim, o objetivo deste estudo foi a determinação das concentrações de background dos metais/metaloídeos, da relação com os atributos dos solos e estabelecer os VRQs para o estado do Pará.

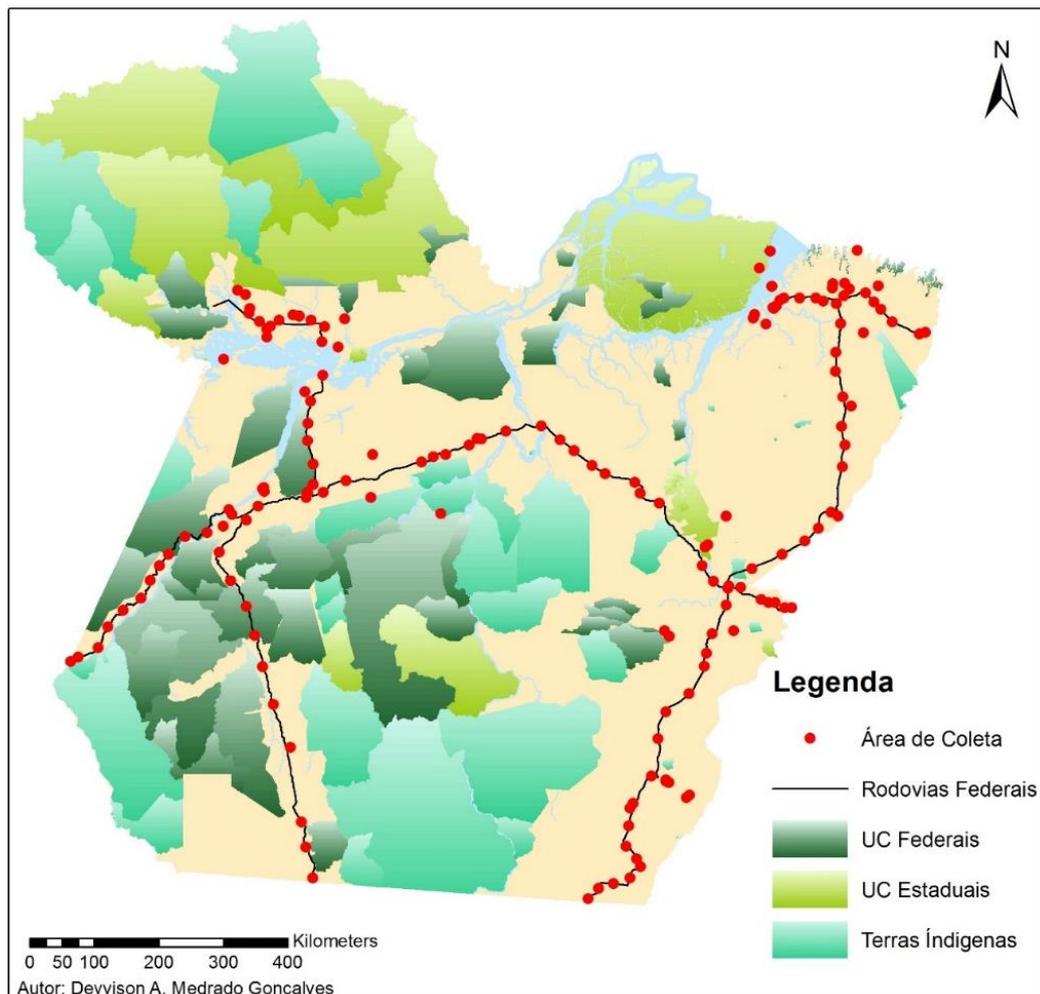
## **2.2. Material e métodos**

### *2.2.1. Área de estudo e definição das áreas de coleta*

O estado do Pará é a segunda maior unidade federativa do Brasil (1,24 milhões de km<sup>2</sup>), localizado na região Norte e integralmente situado no bioma Amazônia. É dividido em 144 municípios, 22 microrregiões e 6 mesorregiões, ocupados por uma população de 8,1 milhões de habitantes e densidade demográfica 6,55 hab./km<sup>2</sup> (IBGE, 2016). Com o intuito de selecionar áreas que não tenham sofrido efeito antrópico recente e homogêneas em relação a vegetação, topografia, drenagem, cor e textura do solo, as áreas de coleta (AC) foram estabelecidas em locais com cobertura florestal nativa ou secundária, com no mínimo de 20 anos de regeneração natural e com aproximadamente 20 ha de extensão (FERNANDES et al., 2018).

As amostras de solo coletadas compõem o banco de solos do estado do Pará, que foi formado a partir de três campanhas de coleta: 45 áreas ao longo da rodovia Transamazônica

(DE SOUZA et al., 2015); 44 áreas em regiões de geomorfologia contrastante (FERNANDES et al., 2018) e 79 áreas de coleta, incorporadas por este estudo, distribuídas em regiões não contempladas anteriormente, ao longo do traçado de seis rodovias do estado (BR: 010;155; 158; 163; 222; e 316). Em cada uma das 168 áreas foram coletadas três amostras compostas, formadas a partir de 10 amostras simples da camada superficial (0 - 0,2 m), com uso de trado Holandês fabricado em aço inoxidável e sacos de polietileno para acondicionar as amostras prevenindo a contaminação do material e assim, totalizando 504 amostras para análise. Além disso, em função da grande extensão territorial do estado do Pará e a grande dificuldade de acesso a áreas com as características desejadas, as amostragens foram realizadas em função do traçado de rodovias federais na região, a uma distância mínima de 100 m da faixa de rodagem (WERKENTHIN; KLUGE; WESSOLEK, 2014) e evitando a coleta de amostras dentro de áreas protegidas ou indígenas (Figura 1).



**Figura 1.** Distribuição das áreas de coleta no Estado do Pará.

### 2.2.2. Caracterização química e granulométrica

As amostras foram secas, destorroadas e tamisadas em malha de 2 mm para caracterização química dos solos de acordo com os métodos utilizados na Embrapa Solos (DONAGEMA et al., 2011). O pH em água (1:2.5) foi determinado com uso de potenciômetro; acidez potencial (H+Al) por extração com  $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$  0,5M e titulação com NaOH 0,025M; cálcio, magnésio e alumínio foram extraídos com solução de KCl 1M e determinados por titulometria com EDTA 0,0125M ( $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ) e NaOH 0,025M ( $\text{Al}^{+3}$ ); potássio teve extração com solução Mehlich 1 (HCl 0,05M +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,0125M) e determinação em fotômetro de chama; o teor de carbono orgânico ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) foi obtido a partir da oxidação com dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em meio sulfúrico; a soma de bases é resultado da equação:  $\text{SB} = (\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2} + \text{K}^{+})$ ; capacidade de troca de cátions (CTC) calculada pela equação:  $\text{T} = \text{SB} + (\text{H} + \text{Al})$  e a saturação por alumínio (m) calculada a partir da equação  $\text{m}\% = 100 * (\text{Al}^{+3}) / \text{CTC}$ ; a granulometria foi determinada a partir do método da pipeta e os concentrações de óxidos de silício ( $\text{SiO}_2$ ); alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ) foram obtidos por extração em extrato sulfúrico.

### 2.2.3. Extração, determinação de metais/metaloídes e qualidade do método

A extração das concentrações pseudototais dos elementos foi realizada pelo método de digestão ácida SW-846 3051 da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA, 2007), conforme preconizado pela resolução 420/2009 (CONAMA, 2009). Onde 0,5 g de solo, previamente triturado e tamisado em peneira com malha de 100 mesh, foi transferido para tubo de teflon, adicionados 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado de alta pureza (Merck®, 65% v/v) e submetidos a aquecimento em acelerador de reação com micro-ondas (Mars 5, CEM Corporation) por 5'30" até 175°C (rampa de aquecimento) e permanecendo nessa temperatura por 4'30" (*holding*). Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em papel quantitativo filtragem lenta, faixa azul (n. 42), transferidos para balão volumétrico certificados e o volume aferido em 50 mL.

As determinações das concentrações de alumínio (Al); arsênio (As); bário (Ba); cádmio (Cd); chumbo (Pb); cobalto (Co); cobre (Cu); cromo (Cr); ferro (Fe); manganês (Mn); níquel (Ni); vanádio (V) e zinco (Zn) foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Perkin Elmer). O material de referência certificado ERM® CC – 141 (loam soil - IRMM) e brancos analíticos, em cada bateria de 22 amostras, foram utilizados para assegurar a qualidade do método. Taxas de recuperação acima de 75% (Tabela 1), foram consideradas satisfatórias, indicando a eficiência do método utilizado (LIMA, 2015).

**Tabela 1.** Valores certificados, taxa de recuperação e limites de detecção e quantificação utilizados dos metais/metaloídes avaliados pelo método EPA 3051.

Metais/metaloídes*	Valor certificado	Valor determinado	Recuperação	LD	LQ
	mg kg <sup>-1</sup>		%	ppm	% RSD
As	7,50	5,8	77,3	0,002	10
Cd	0,25	0,2	80,1	0,002	10
Co	7,90	6,6	83,5	0,002	10
Cr	31,00	32,1	103,5	0,002	10
Cu	12,40	12,2	98,3	0,002	10
Mn	387,00	402,1	103,9	0,002	10
Ni	21,90	19,2	87,6	0,002	10
Pb	32,20	34,8	108,1	0,002	10
Zn	50,00	47,2	94,4	0,002	10

\*O material de referência utilizado não possui informações para todos os elementos. LD – Limite de detecção e LQ – Limite de quantificação.

#### 2.2.4. Análises estatísticas

Para a caracterização dos atributos químicos e granulométricos das amostras de solo, foi aplicada análise descritiva dos dados e os resultados avaliados a partir das medidas de tendência (média, mediana, mínimo, máximo, desvio padrão e coeficiente de variação). Devido à ausência de ajuste a distribuição normal, foi utilizada a transformação logarítmica (base 10) buscando simetria na distribuição dos dados e então a identificação de valores anômalos a partir uso do desvio absoluto da mediana (DAM) ( $\text{mediana} \pm 2 \times \text{DAM}$ ) (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005), um método robusto para detecção de outliers em dados log-transformados (REIMANN; DE CARITAT, 2017). Os valores identificados, foram excluídos dos procedimentos seguintes e serão avaliados em estudo posterior.

Para definição da concentração de background (CB), a mediana de cada elemento foi utilizada, partindo do pressuposto que os outliers foram eliminados e os VRQs definidos a partir de medidas de posição (percentis 75 e 90) de acordo com a resolução 420/2009 do Conama (GALÁN et al., 2008; TUME et al., 2008; CONAMA, 2009; RAMOS-MIRAS et al., 2011; ROTHWELL; COOKE, 2015). CB e VRQs foram definidas a partir dos dados log-transformados, e então os valores foram transformados de volta para interpretação, todos esses procedimentos foram realizados utilizando o pacote estatístico StatDA (1.6.9) (FILZMOSER, 2015) no software R (3.1.3) (R CORE TEAM, 2015).

Análise de correlação de Pearson foi utilizada para avaliar a dependência linear entre as variáveis e em seguida, a análise fatorial foi adotada para demonstrar graficamente o comportamento de metais/metaloídes baseado na matriz de correlação e representando a maior variância dos dados. Para isso, foram considerados os escores da matriz rotacionada (Varimax),

retenção de fatores com autovalores maiores que 1 e cargas fatoriais maiores que 0,65 (HAIR et al., 2009).

### 2.3. Resultados e Discussão

#### 2.3.1. Atributos químicos e granulométricos

Os solos apresentam acidez muito elevada, baixos teores de CO, média capacidade de troca de cátions (CTC) e média saturação por alumínio (m) (ALVAREZ V. et al., 1999) (Tabela 2). Concentrações de  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  e  $SiO_2$  apresentaram grande amplitude de ocorrência, no entanto, a quantidade mediana de  $SiO_2$  foi maior que a dos demais óxidos e de acordo com a quantidade mediana de  $Fe_2O_3$  os solos foram caracterizados como hipoférricos ( $< 80 \text{ g kg}^{-1}$ ) (EMBRAPA, 2013).

**Tabela 2.** Atributos químicos e granulometria da camada superficial (0-0,2m) de solos do estado do Pará.

Atributos	Mínimo	Máximo	Mediana	Média	Desv. Pad.	CV (%)
<b>pH</b> -	2,85	7,42	4,42	4,54	0,8	16,7
<b>CO</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,67	44,23	6,03	7,81	5,8	74,0
<b>CTC</b> ( $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	2,35	25,00	7,30	8,62	4,6	53,8
<b>m</b> %	0,12	97,90	41,20	43,08	28,1	65,1
<b>SiO<sub>2</sub></b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	7,00	319,00	95,00	113,79	77,6	46,7
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	4,00	284,70	82,59	99,85	68,6	81,2
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	1,00	325,30	25,90	43,70	53,1	60,6
<b>TiO<sub>2</sub></b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	0,20	420,40	4,26	24,13	61,2	68,2
<b>Areia</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	16,76	940,47	542,62	530,36	247,7	121,4
<b>Silte</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	8,11	784,89	135,02	170,16	138,1	253,7
<b>Argila</b> ( $\text{g kg}^{-1}$ )	29,80	859,22	290,09	299,48	181,6	275,6

pH é adimensional; CTC – capacidade de troca de cátions; m – saturação por alumínio; CO – carbono orgânico;  $SiO_2$ ;  $Al_2O_3$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $TiO_2$  extraídos com  $H_2SO_4$ .

De forma geral, os solos Amazônicos são caracterizados por ter acidez elevada, baixa disponibilidade de nutrientes e a fração areia dominando a granulometria da camada superficial (FERNANDES et al., 2018; SOUZA et al., 2018). Estas características são consequência da associação entre a influência do ciclo orogênico dos Andes, após as movimentações tectônicas durante o Cenozóico, o desgaste natural dos escudos Brasileiro e das Guianas e a intensa ação do intemperismo ao longo da história geológica dessa região (HOORN et al., 2010; QUESADA et al., 2011).

Baixos teores de CO foram predominantes nos sítios avaliados em função da alta pluviosidade e temperatura, comuns na região, tornando o ambiente propício para a rápida decomposição da matéria orgânica e consumo acelerado de CO pela biota do solo (TIAN et al.,



entorno da rodovia Transamazônica (DE SOUZA et al., 2015) e em outras regiões do estado (FERNANDES et al., 2018). Isso ocorre como consequência de características geológicas, como as grandes extensões de solos formados sob sedimentos da Formação Barreiras, onde goethita e caulinita são encontrados em maiores quantidades e a fração areia tem alta quantidade de quartzo (FADIGAS et al., 2010), assim como nas regiões de solos formados sob sedimentos arenosos da formação Alter do Chão, onde baixas concentrações naturais de nutrientes também são relatadas (BIRANI et al., 2015).

Como consequência da intensa e constante ação do intemperismo, o desenvolvimento de solos com perfis profundos em grandes extensões territoriais é uma característica do estado do Pará, onde há predominância de argilas do tipo 1:1, como a caulinita (DE SOUZA BRAZ et al., 2013b, 2013a). Neste cenário, a perda de cargas do solo como a liberação do  $Al^{+3}$  na solução do solo, em função da menor superfície específica de adsorção dos minerais de argila predominantes, influenciando diretamente na manutenção do baixo pH natural (QUESADA et al., 2010). Latossolos e Argissolos tem ampla ocorrência nessa região, com cerca de 81% (GAMA et al., 2007), há larga predominância dessas classes na região (SOUZA et al., 2018).

O território paraense está estabelecido sobre distintas regiões geológicas do Cráton Amazonas (Embasamento pré-cambriano e coberturas fanerozóica) (SCHOBENHAUS; NEVES, 2003), nessas regiões os materiais de origem foram submetidos a diferentes processos intempéricos. Os solos formados sob a região do escudo cristalino, por serem os materiais mais antigos da região, foram sujeitos a períodos mais longos do forte intemperismo da região Amazônica. De forma contrária, os solos formados sobre a bacia (sedimentar) amazônica apresentam materiais parentais mais recentes oriundos da região andina e que foram retrabalhados durante o período de formação do solo (QUESADA et al., 2010).

Houve predominância de solos formados sobre os grupos geológicos Barreiras (arenitos, conglomerados, carbonáticas), Alter do chão (arenitos e pelitos) e Couto Magalhães (pelitos, siltitos, arenitos) (VASQUEZ; ROSA-COSTA, 2008), onde aproximadamente 25% das áreas de coletas (42) tem solos formados sob estes materiais. Na região da rodovia Transamazônica, estes materiais parentais são indicados como responsáveis pela baixa concentração de metais em solos (DE SOUZA et al., 2015). Todavia, em dados geoquímicos, a ocorrência de outliers podem ser indicativos de processos raros de ocorrência destes elementos ou da existência de depósitos minerais, seja pela alta concentração ou depleção de determinado elemento (REIMANN; FILZMOSER; GARRETT, 2005; REIMANN; DE CARITAT, 2017).

### 2.3.2. Valores de background

A estatística univariada das concentrações de metais/metaloídes indica que o background de metais/metaloídes do estado do Pará, são menores que os observados em outras regiões do país (Tabela 3).

**Tabela 3.** Estatística univariada das concentrações de metais/metaloídes em solos da camada superficial (0-0,2 m) do estado do Pará.

<b>Metal/Metaloides</b>	<b>N</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Média</b>	<b>Mediana</b>
<b>Al</b> (g kg <sup>-1</sup> )	501	1,32	60,3	8,2	9,1
<b>Fe</b> (g kg <sup>-1</sup> )	491	1,41	40,7	9,3	9,3
<b>As</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	144	0,12	8,3	0,8	0,7
<b>Ba</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	503	1,02	251,2	16,7	20,9
<b>Cd</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	267	0,01	1,7	0,1	0,1
<b>Co</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	112	0,19	47,9	1,6	1,2
<b>Cr</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	480	2,88	166,0	14,3	12,6
<b>Cu</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	467	1,55	27,5	6,0	5,6
<b>Mn</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	484	2,51	588,8	40,7	38,0
<b>Ni</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	318	0,12	40,7	1,4	1,8
<b>Pb</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	489	2,09	41,7	10,4	11,0
<b>V</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	236	2,63	95,5	26,1	24,0
<b>Zn</b> (mg kg <sup>-1</sup> )	483	1,91	30,2	7,0	6,9

N – Número de amostras após eliminação de outliers; Mediana – background natural.

Alumínio e ferro são os elementos mais abundantes em solos do estado do Pará, cujas concentrações de background são 9,1 e 9,3 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Estes valores são menores que as concentrações médias observados no estado do Rio de Janeiro, onde o intemperismo de rochas gnáissicas e sedimentos holocênicos, materiais de origem predominantes, favoreceu a maior ocorrência de solos ricos em minerais de argila com Al, Fe e Mn (LIMA, 2015) e Minas Gerais, onde o comportamento geoquímico semelhante de Al e Fe está associado a formação de minerais secundários (hematita, goethita e gibsita), predominantes em solos localizados nas regiões mais elevadas do estado (BURAK et al., 2010). A determinação do background destes elementos é importante para a interpretação de outros resultados, pois participam da constituição de rochas e sedimentos, influenciam no comportamento geoquímico de outros elementos, como no caso do Al que causa impactos diretos na dinâmica de nutrientes e atributos do solo (BIONDI et al., 2011).

Com o background de 0,7 mg kg<sup>-1</sup>, similar ao encontrado anteriormente (FERNANDES et al., 2018), que reafirma a baixa ocorrência natural de As em solos do estado do Pará. O

intemperismo de minerais primários ricos em enxofre é a principal fonte deste elemento no solo, onde comumente maiores concentrações são encontrados quando o material parental é oriundo de rochas sedimentares como xistos ou fosfatos, em detrimento de rochas ígneas ou arenitos (WENZEL, 2013), resultando em solos com textura mais fina. Como estas rochas e minerais tem limitadas áreas de ocorrência na região, as baixas concentrações nos solos deste estudo são justificadas.

O background de Ba ( $20,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) é maior que o observado anteriormente (FERNANDES et al., 2018). Este aumento está associado aos solos das regiões Sudeste e Baixo Amazonas, não contempladas de forma representativa no estudo anterior e que apresentaram maiores concentrações de Ba do que em outras regiões do estado. A ocorrência de Ba no solo está associada a presença de altas concentrações de  $\text{K}^+$  (MADEJÓN, 2013), comumente oriundos da ação dos processos de formação do solo sob materiais de origem rico em minerais potássicos, como rochas ígneas básicas ou coberturas sedimentares formadas a partir destas, como é o caso de grande parte das áreas amostradas.

A ocorrência natural de Cd em solos do estado do Pará se limitou a baixas concentrações e apenas 4% das amostras apresentaram valores acima de  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , concentrações considerados normais para solos (SMOLDERS; MERTENS, 2013). Entretanto, dois pontos amostrais estabelecidos sob depósito aluvionar e monzo-granodiorito, apresentaram concentrações acima do valor de prevenção ( $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd) estabelecido pelo Conama. Não foram considerados como anômalos, mas serão avaliados em trabalho posterior. A lixiviação de cátions potencializada pela alta pluviosidade na região são relatadas como uma das causas para a baixa concentração e disponibilidade de Cd em solo do estado do Pará (FERNANDES et al., 2018). Associado a intensa ação intempérica e a alta acidez natural do solo nesta região, ocasionam um decréscimo na capacidade de retenção deste elemento no solo, que apesar da alta afinidade de adsorção com óxidos de Al, Fe e Mn, há preferência de adsorção para outros metais como Cu e Pb (DE SOUZA BRAZ et al., 2013a, 2013b; MEDRADO GONÇALVES et al., 2016).

Apesar de uma pequena parte das amostras possuir elevados concentrações de Co, o background natural está abaixo da mediana mundial ( $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (KABATA-PENDIAS, 2011). Regiões com alta concentração de Co, Cr e Ni possivelmente sofreram influência da ocorrência de rochas ultrabásicas no material de origem (aluvionar), uma vez que essas rochas têm maior ocorrência destes elementos na sua composição estrutural (ALLEONI et al., 2005) e podem ser fonte destes elementos durante o processo de intemperismo. Associado a isso, a baixa afinidade destes elementos aos óxidos de Fe e Mn, facilita o transporte para regiões de

baixa altitude e conseqüente acúmulo nessas regiões ricas em sedimentos finos, como áreas de bacia sedimentar amazônica (BURAK et al., 2010).

Neste estudo a predominância de solos com textura franca reflete o baixo background de Cu ( $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), pois a origem geogênica é intimamente ligada ao material parental do solo e responsável pela forte relação entre a concentração de Cu e a textura então, diante disso, altas concentrações de Cu estão associadas a solos ricos em argilominerais ou matéria orgânica (OORTS, 2013). Estes resultados são semelhantes ao observado nos estados da Paraíba ( $5,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), onde os solos também são, em sua maioria ricos, em frações grosseiras (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016) e no Espírito Santo ( $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cuja há predominância de solos com textura argilo-arenosa e possui uma distribuição semelhante ao estado do Pará, em relação a área formada por rochas do escudo cristalino (2/3) e de sedimentos oriundos dos períodos terciário e quaternário (1/3) (PAYE et al., 2010).

Desconsiderando zonas de depósito mineral, tanto a média ( $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) como o background de Ni ( $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) estão acima das concentrações relatadas anteriormente no Pará ( $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (FERNANDES et al., 2018) e abaixo de outros estados do Brasil:  $4,3 \text{ mg kg}^{-1}$  Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016),  $10,3 \text{ mg kg}^{-1}$  Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) e de outros países:  $294,2 \text{ mg kg}^{-1}$  em Cuba (ALFARO et al., 2015);  $5,5 - 37,4 \text{ mg kg}^{-1}$  na Itália (BINI et al., 2011) e  $27 \text{ mg kg}^{-1}$  em solos da Hungria (RÉKÁSI; FILEP, 2012). A concentração de Ni em solos depende diretamente dos processos pedogenéticos de formação e da ocorrência deste elemento no material parental. O Ni pode ser proveniente de todos os tipos de rochas e os principais depósitos podem ser encontrados em lateritas, solos ricos em mineral ferríferos ou outros formados durante o intenso intemperismo de regiões tropicais (GONELLI; RENELLA, 2013), comuns nas regiões nordeste, sudeste e partes do oeste do estado do Pará.

A concentração de background de Cr ( $12,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) neste estudo, é um pouco menor que a relatada anteriormente ( $14,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), apesar da maior variação ( $2,8 - 166 \text{ mg kg}^{-1}$ ) observada. Devido as semelhanças químicas, o Cr estrutural pode ser substituído por Al e Fe durante o processo de intemperismo dos minerais primários, se tornando assim a principal fonte de Cr no solo (CHRYSOCHOOU et al., 2016), no estado do Pará a cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) presente em diversos materiais de origem foi relatada como a principal fonte deste elementos (FERNANDES et al., 2018).

O background de Pb ( $11 \text{ mg kg}^{-1}$ ) é resultado do contraste entre solos com baixas concentrações, encontrados na região bacia sedimentar amazônica (ex. Formação Barreiras) e solos da região do Escudo Brasileiro, que mesmo quando os solos foram formados sob material sedimentar apresentaram concentrações mais elevadas. Em comparação com outros estados o

background de Pb foi menor que o observado no Rio Grande do Sul ( $26 \text{ mg kg}^{-1}$ ), onde o principal material parental é o basalto e altos teores de matéria orgânica são relatados (ALTHAUS et al., 2018) e, maiores que no estado da Paraíba ( $7,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ), onde há ampla predominância de solos formados sob rochas do embasamento cristalino, que nessa região forneceram menores concentrações de metais/metaloídes (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016). Durante a ação do intemperismo, os minerais com Pb em sua estrutura são oxidados de forma lenta e assim que liberado, o Pb pode permanecer fixados em minerais de argila e na matéria orgânica (KABATA-PENDIAS, 2011). A intensa ação intempérica, rápida decomposição da matéria orgânica em condições de elevada acidez do solo, podem favorecer sua mobilização ao longo do perfil solo, resultando em menores concentrações na camada superficial.

A concentração de background de V ( $24 \text{ mg kg}^{-1}$ ) é menor que a média mundial ( $129 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e que valores observados no estado de MG ( $129 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (COPAM, 2011). As baixas concentrações estão associadas a pequena ocorrência de rochas máficas (basalto ou gabro) como material de origem de solos no estado do Pará. Ainda assim, outros materiais podem ser uma fonte considerável de V, como tonalitos e granitos das formações Tonalito arco verde e Parauari, onde as maiores concentrações foram observadas neste estudo. A disponibilidade de V está diretamente ligada a dinâmica de atributos químicos do solo como pH, devido à influência na capacidade adsorptiva em óxidos de Fe, Al e Mn, MOS e argilominerais, que aumenta em função da acidificação do solo a valores de pH abaixo de 4 (GÄBLER et al., 2009; LARSSON et al., 2013; GUAGLIARDI et al., 2018).

A alta mobilidade do Zn, associada ao alto índice pluviométrico da região são os responsáveis pelas perdas por lixiviação deste elemento na camada superficial de solos, resultando em baixas concentrações no estado do Pará ( $6,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os valores observado neste estudo estão entre duas e três vezes menores que os relatados em outros estados como: Paraíba -  $15,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), Pernambuco ( $16,7 - 30,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (BIONDI et al., 2011), Santa Catarina -  $39 \text{ mg kg}^{-1}$  (HUGEN et al., 2013), Espírito Santo -  $22,6 \text{ mg kg}^{-1}$  (PAYE et al., 2010) e Rio Grande do Norte -  $12,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (PRESTON et al., 2014). O Zn é um elemento muito comum em todos os tipos de solo e descrito com altas concentrações ( $110 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em materiais parentais oriundos de rochas ígneas básicas, onde é disponibilizado a partir de substituição isomórfica com Fe e Mn em minerais ferro magnesianos. Contudo, em materiais ricos em Si, essa concentração média diminui para  $40 \text{ mg kg}^{-1}$  e dentre as rochas sedimentares os xistos apresentam maiores concentrações médias ( $1500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (KABATA-PENDIAS, 2011; MERTENS; SMOLDERS, 2013).

### 2.3.3. Correlação entre metais/metaloides e atributos do solo

O grau de interdependência entre os atributos do solo e as concentrações de metais foi avaliado a partir da correlação de Pearson (Tabela 4).

**Tabela 4.** Coeficientes de Pearson entre atributos químicos, granulométricos e concentrações pseudototais de metais/metaloides.

Atributos	Al	Fe	Ba	Cr	Mn	Pb	Zn	As	Cd	Co	Cu	Ni	V
pH	-0,0	-0,0	0,1	<b>0,2*</b>	0,1	<b>0,5*</b>	<b>0,2*</b>	<b>0,3*</b>	0,1	0,2	<b>0,5*</b>	0,1	0,1
CO	-0,1	<b>-0,2*</b>	-0,1	0,1	<b>-0,2*</b>	-0,0	<b>-0,5*</b>	-0,0	0,0	0,0	0,1	<b>-0,2*</b>	-0,2
CTC	<b>0,3*</b>	<b>0,3*</b>	0,1	<b>0,4*</b>	-0,1	<b>0,3*</b>	0,1	<b>0,3*</b>	<b>0,8*</b>	0,1	<b>0,4*</b>	0,1	0,2
m	-0,01	0,01	<b>-0,2*</b>	<b>-0,2*</b>	-0,01	<b>-0,6*</b>	-0,1	<b>-0,5*</b>	-0,3	-0,1	<b>-0,6*</b>	0,0	-0,2
Areia	<b>-0,3*</b>	<b>-0,4*</b>	-0,1	<b>-0,4*</b>	0,1	<b>-0,3*</b>	-0,01	<b>-0,3*</b>	<b>-0,4*</b>	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1
Silte	<b>0,3*</b>	<b>0,4*</b>	<b>0,4*</b>	0,1	-0,01	<b>0,3*</b>	0,1	<b>0,4*</b>	<b>0,5*</b>	0,1	0,2	<b>0,2*</b>	0,1
Argila	<b>0,6*</b>	<b>0,6*</b>	<b>0,2*</b>	<b>0,4*</b>	-0,1	<b>0,3*</b>	0,2	<b>0,3*</b>	<b>0,3*</b>	<b>0,4*</b>	<b>-0,3*</b>	0,1	0,0
SiO <sub>2</sub>	<b>0,6*</b>	<b>0,6*</b>	<b>0,2*</b>	<b>0,4*</b>	-0,1	<b>0,3*</b>	0,2	<b>0,3*</b>	<b>0,3*</b>	0,1	0,2	0,1	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,7*</b>	<b>0,6*</b>	<b>0,2*</b>	<b>0,4*</b>	-0,1	<b>0,3*</b>	0,1	<b>0,3*</b>	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,6*</b>	<b>0,7*</b>	<b>0,3*</b>	<b>0,5*</b>	-0,01	<b>0,5*</b>	0,1	<b>0,4*</b>	<b>0,5*</b>	<b>0,4*</b>	<b>0,4*</b>	0,2	-0,1
TiO <sub>2</sub>	-0,1	-0,01	<b>-0,2*</b>	<b>0,2*</b>	<b>-0,2*</b>	0,01	<b>-0,5*</b>	-0,1	-0,1	<b>0,3*</b>	0,1	<b>-0,2*</b>	<b>-0,3*</b>

\* Em negrito, coeficientes de correlação significativos ( $p < 0,05$ ). CO – Carbono orgânico; CTC – capacidade de troca de cátions e m- saturação por alumínio.

Correlações positivas entre pH e Pb, Cu, As, Cr e Zn indicam que as concentrações desses elementos foram influenciadas pelo pH, normalmente em solos onde há baixos valores de pH a concentrações destes elementos tendem a ser menores do que em áreas com menor acidez (FERNANDES et al., 2018), essa característica de solos Amazônicos é fortemente influenciada pela dinâmica do  $Al^{+3}$ , como consequência das intensidade de perdas de cátions básicos por lixiviação na região e das amplas regiões formadas sob materiais de origem arenosos (SOUZA et al., 2018).

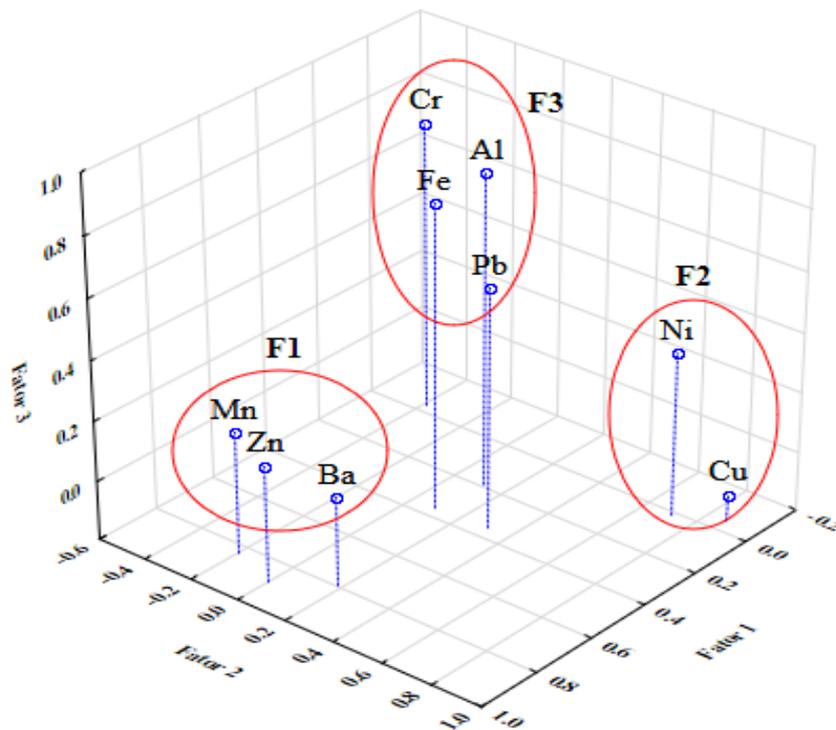
O teor de CO foi negativamente correlacionado às concentrações de Zn, a intensa dinâmica do material orgânico em solos da floresta Amazônica, favorecida pela alta pluviosidade e temperatura aceleram o processo de decomposição intensificando a perda por lixiviação de compostos orgânicos, resultando em redução dos sítios de retenção (SOARES et al., 2015). A saturação por alumínio tem correlação negativa com as concentrações de Pb, As e Cu e podem estar relacionados com a substituição destes elementos por  $Al^{+3}$  nos sítios de ligação dos colóides, como consequência da alta atividade de alumínio nos solos amazônicos. O Cd apresentou correlação positiva com a CTC, pois nessa condição de  $pH < 6,5$  a adsorção em colóides do solo é controlada pela CTC (ALLEONI et al., 2005). Os óxidos de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram correlação positiva com Cr, Pb, Cd, Ba e As devido a afinidade de

adsorção destes elementos a estrutura desses óxidos (ALLEONI et al., 2005; DIAGBOYA; OLU-OWOLABI; ADEBOWALE, 2015; BAVARESCO et al., 2017).

#### 2.3.4. Análise fatorial do comportamento de metais/metaloídes

A análise fatorial com extração de componentes principais, permite identificar variáveis observáveis que possuem pouca contribuição na variação total dos dados e assim eliminar antes da construção dos fatores, como ocorreu com As, Cd, Co e V. Para que fossem ajustados os pressupostos da análise fatorial, estes elementos foram excluídos previamente, pois apresentaram menores quantidades de valores válidos e poucas correlações significativas ( $\geq 0.3$ ) na matriz de correlação entre os elementos, pois impediram a formação de fatores verdadeiros durante a análise fatorial (HAIR et al., 2009) (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

Após a exclusão de As, Cd, Co e V, a matriz de correlação foi formada por Al, Fe, Mn, Cr, Mn, Zn, Ba, Ni e Cu. A nova matriz de dados foi submetida a rotação Varimax e apenas as componentes com autovalores  $> 1$  foram retidas e então os dados foram reduzidos de variáveis observáveis (metais) para variáveis latentes (fatores), assim os metais foram agrupados em 3 fatores, que juntos são responsáveis por 73% da variação total dos dados (Figura 3).



**Figura 3.** Fatores de influência no comportamento de metais/metaloídes em função das cargas fatoriais.

O primeiro fator (F1) composto por Zn, Mn e Ba e responsável por 40% da variância, reuniu os elementos fortemente influenciados por ciclos biogeoquímicos na zona radicular de

solos. A presença de Mn na camada superficial do solo está relacionada a formação de minerais secundários (ex. birnessita) e de  $MnO_2$  a partir da oxidação de Mn pela biota do solo (VODYANITSKII, 2009). A formação biogênica de concreções de Mn desempenham um papel importante na adsorção de Zn e Ba, devido a propriedades físicas desses óxidos (KABATA-PENDIAS, 2011).

O Ni e Cu agrupados no segundo fator (F2) respondem por 18% da variância dos dados e são oriundos do intemperismo de minerais sulfetados (ex. calcopirita), tem afinidade por adsorção em substâncias orgânicas e semelhanças de características químicas (KABATA-PENDIAS, 2011; OORTS, 2013). Estes elementos possuem forte relação de ocorrência sob os eventos geológicos em diversas regiões do estado do Pará, como a partir do processo de formação zonas lateríticas, comuns nas regiões oeste e sudoeste do estado e muitas vezes abaixo de profundos Latossolos ou Argissolos (COSTA, 1991; SANTOS, 2002).

O terceiro fator (F3), composto por Al, Fe, Cr e Pb, responde por 15% da variação dos dados e agrupa elementos controlados por processos de formação de minerais secundários e óxidos durante a pedogênese. Al, Cr e Fe apresentam comportamento semelhante durante a formação do solo, inclusive com possibilidade de substituições isomórficas destes elementos na estrutura de minerais e argilas (GONELLI; RENELLA, 2013), como na estrutura da cromita ( $FeO.Cr_2O_3$ ) e onde o Fe pode ser substituído por Al em determinadas circunstâncias (SAMPAIO; ANDRADE; PAIVA, 2008). Neste fator foi observada a maior diferença entre as cargas fatoriais, atribuindo ao Pb a menor correlação com este fator, ainda assim a ocorrência de Pb em solos é dependente da dinâmica de co-precipitação em óxidos de Fe e Al além de aluminossilicatos (SPOSITO, 2008).

#### 2.3.5. *Atualização dos valores de referência de qualidade (VRQs)*

Conforme ocorrerem expansões nos bancos de amostras utilizados na definição anterior, é interessante que os VRQs sejam atualizados, pois a partir de uma amostragem mais abrangente e representativa é possível que os valores sejam alterados ou peculiaridades sejam identificadas. Até os dias atuais, apenas o estado de São Paulo procedeu expansão da quantidade de amostras utilizadas e publicou legislação referente a atualização de valores de referência de qualidade (CETESB, 2014).

Neste estudo, concentrações de Co e V foram analisados e incorporados a nova proposta de valores de referência de qualidade para estado do Pará. Enquanto que, concentrações de Hg e Mo não foram detectadas nas amostras incorporadas por este estudo no banco de solos do

estado do Pará, portanto os elementos foram excluídos dos processos de interpretação e sugerimos a utilização dos valores definidos anteriormente por Fernandes et al. (2018).

Ainda que o Conama não apresente valores orientadores para Al, Fe e Mn em solos e não exija a definição de VRQs, estes são os elementos mais abundantes na crosta terrestre dentre os listados no anexo II da resolução Conama nº 420/2009, participando ativamente do processo de formação do solo e com forte influência na dinâmica de outros metais/metaloídes (ALLOWAY, 2013). Os VRQs do estado do Pará atualizados, anteriormente determinados (FERNANDES et al., 2018), de outros estados (PAYE et al., 2010; COPAM, 2011; DOS SANTOS; ALLEONI, 2013; CETESB, 2014; PRESTON et al., 2014; LIMA, 2015; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016) e os valores de prevenção do Brasil (CONAMA, 2009) estão organizados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Atualização dos VRQs, valores de outros estados e valor de prevenção acordo com a resolução 420/2009 Conama.

	Al	Fe	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
	(g kg <sup>-1</sup> )			----- (mg kg <sup>-1</sup> ) -----											
<i>Este estudo</i>															
<b>Perc. 75</b>	14,8	17,8	1,9	49,5	0,3	4,8	22,1	9,8	-	101	-	4,5	17,8	57,2	10,1
<b>Perc. 90</b>	24,0	28,6	3,5	80,2	0,5	10,8	37,2	14,1	-	250	-	7,6	22,7	74,1	16,2
<i>Outros estados</i>															
<b>PA</b> <sup>1</sup>	8,7	9,0	2,6	33,4	0,9	-	35,5	18,9	0,45	180	0,09	6,1	7,5	-	21
<b>RJ</b> <sup>2</sup>	42,6	33,8	-	118	-	12,0	55	16	-	438	-	16	21	-	38
<b>ES</b> <sup>3</sup>	-	-	-	14,3	<0,13	14,5	68,8	10,7	-	253	-	-	8,9	-	49,3
<b>MT/RO</b> <sup>4</sup>	-	-	-	-	<0,3	21,3	44,8	20,6	-	-	-	2,1	9,0	-	3,0
<b>PB</b> <sup>5</sup>	-	-	-	117,4	0,08	13,1	48,3	20,8	-	-	-	14,4	14,6	-	33,6
<b>RN</b> <sup>6</sup>	-	-	-	58,9	0,10	15,4	30,9	13,7	-	-	-	19,8	16,2	28,7	23,8
<b>MG</b> <sup>7</sup>	-	-	8,0	93,0	<0,04	6,0	75	49	-	-	-	21,5	19,5	129	46,5
<b>SP</b> <sup>8</sup>	-	-	3,5	75	<0,05	13,0	40	35	-	-	-	13	17	-	60
<i>Conama</i>															
<b>Valor de prevenção</b> <sup>9</sup>	-	-	15	150	1,3	25	75	60	0,5	-	30	30	72	-	300

<sup>1</sup>Fernandes et al, 2018 (n= 132 / EPA 3051 – p90);

<sup>2</sup>Lima, 2015 (n=141 / EPA 3051A – p75);

<sup>3</sup>Paye et al., 2010 (n= 56 / EPA 3052 – p90);

<sup>4</sup>Santos et al., 2013 (n=19 / EPA 3051 – p75);

<sup>5</sup>Almeida Júnior et al., 2016 (n=94 / EPA 3051A – p90);

<sup>6</sup>Preston et al., 2014 (n= 104 / EPA 3051A – p75);

<sup>7</sup>Copam, 2011 (n= 697 / EPA 3051A);

<sup>8</sup>Cetesb, 2014 (n= 108 / EPA 3051);

<sup>9</sup>Conama, 2009.

Com exceção do Cd, os novos VRQs variaram amplamente em comparação com outros estados brasileiros. Esse comportamento é altamente influenciado pela ocorrência de diferentes contextos geológicos, climáticos, fisiográficos e processos de formação do solo nos diferentes estados do Brasil. Os VRQs de todos os elementos neste estudo foram menores que os determinados nos estados de Rio de Janeiro (LIMA, 2015); Minas Gerais (COPAM, 2011) e São Paulo (CETESB, 2014). Essas diferenças podem ser atribuídas a diferenças metodológicas, no Rio de Janeiro as áreas de coleta foram estabelecidas predominantemente sob áreas de pastagens, enquanto que solos de Minas Gerais possuem ampla diversidade de processos geológicos e materiais de origem influenciando assim nas concentrações de metais/metaloídes (CAIRES, 2009) e no estado de São Paulo um método mais oxidante utilizado na dissolução das amostras podem ter influenciado diretamente para que os VRQs desses estados fossem maiores que os do estado do Pará.

Em comparação com os demais estados os valores de: Pb na Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016); Cd em Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014); Ni, Pb e Zn nos estados de Mato Grosso e Rondônia (Santos e Alleoni, 2013) e Ba, Cd, Cu e Pb no estado do Espírito Santo (PAYE et al., 2010) estiveram a baixo dos VRQS determinados neste estudo (Tabela 5). A predominância de solos formados sob, sedimentos do terciário e quaternário, é indicada como uma das causas para as baixas concentrações de metais/metaloídes em nos estados Espírito Santo (PAYE et al., 2010) e da Paraíba, no entanto em comparação com nossos resultados, os solos da Paraíba apresentam valores menores apenas para Pb, que pode ser uma consequência da grande área territorial onde os solos foram formados sob o embasamento cristalino do Cráton São Francisco (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016).

Comparando os resultados deste estudo aos VRQs definidos na primeira versão da lista do estado do Pará, com exceção apenas dos valores de: Cr (percentil 75); Zn (percentil 90); Cd e Cu em ambos os percentis, os demais VRQs atualizados foram maiores que os determinados anteriormente (FERNANDES et al., 2018). Esse comportamento é reflexo da substancial expansão do número de compartimentos geomorfológicos representados, materiais de origem com maior potencial de adição destes elementos como formações geológicas associadas a complexos graníticos, que em conjunto com a ampliação da heterogeneidade de fatores e processos de formação do solo amostrados, resultam em solos com maiores concentrações de metais/metaloídes, e conseqüentemente influenciando assim nas mudanças dos VRQs.

Diante da autonomia que os estados possuem para definir qual dos percentis recomendados utilizar, os estudos já desenvolvidos demonstram que não há um consenso estabelecido sobre esse aspecto. Nos resultados do estado do Espírito Santo (PAYE et al., 2010),

Paraíba (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2016), Rio Grande do Sul (ALTHAUS et al., 2018) e Pará (FERNANDES et al., 2018) o percentil 90 foi considerado, sob o argumento de ser menos restritivo e gerar um quantitativo menor de áreas com suspeita de contaminação. Enquanto que, nos estados de São Paulo (CETESB, 2014), Minas Gerais (COPAM, 2011), Mato Grosso e Rondônia (DOS SANTOS; ALLEONI, 2013) e Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014) o percentil 75 foi indicado para estabelecimento dos VRQs.

Os resultados obtidos neste estudo foram menores que os valores de prevenção estabelecidos pela legislação Brasileira (CONAMA, 2009), em ambos os percentis indicados. Permitindo assim, que a utilização do percentil 90 não tenha impactos negativos na proteção ao ambiente, e seja a melhor recomendação para o estado do Pará. Haja vista, que todos os novos VRQs se encontram abaixo dos valores de prevenção estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2009), corroborando com os resultados anteriormente obtidos para o estado do Pará (FERNANDES et al., 2018). Podendo assim, subsidiar a regulamentação de lista de VRQs no estado do Pará. Isto representará um grande avanço para o desenvolvimento de políticas públicas voltadas para o monitoramento da qualidade de solos e a proteção ambiental no estado, pois norteará os órgãos ambientais em relação a regulamentação e fiscalização de atividades econômicas com potencial danoso a capacidade de resiliência ambiental. Estes resultados são os parâmetros ambientais recomendados para avaliação da qualidade do solo em relação a presença de metais/metaloídes e atendem as exigências da legislação brasileira.

#### **2.4. Conclusão**

A expansão na quantidade de áreas de coletas utilizadas causou alteração nas concentrações de background e conseqüentemente nos valores de referências de qualidade de metais/metaloídes em comparação aos valores anteriormente determinados, devido a inclusão de solos formados sob compartimentos geomorfológicos associados a complexos graníticos que são mais ricos em alguns metais. A análise fatorial, indica que os comportamentos geoquímicos das concentrações de Mn, Zn, Ba, Cr, Fe, Al, Pb, Ni e Zn sofrem forte influência da ampla heterogeneidade de fatores de formação do solo no estado. Para a legislação ambiental do estado dos valores de referência de qualidade, recomendamos a utilização do percentil 90, pois este limiar proporciona níveis adequados para o monitoramento ambiental e proteção a qualidade dos solos da Amazônia. De posse dessa ferramenta, os órgãos de proteção e monitoramento ambiental poderão definir ações mais coerentes e para a região Amazônica.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação Amazônia Paraense de Amparo à Pesquisa (Fapespa) pelo suporte financeiro aos projetos; a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) por conceder bolsas de estudos aos discentes; a Embrapa Solos pela parceria na realização das análises; a Universidade Federal Rural da Amazônia (Ufra) pelo apoio logístico/estrutural e aos moradores das regiões que visitamos.

## REFERÊNCIAS

- ALFARO, M. R.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; DE AGUIAR ACCIOLY, A. M.; BIONDI, C. M.; DA SILVA, Y. J. A. B. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4198, 14 jan. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-4198-3>>.
- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. de C.; CAMARGO, O. A. de; CASAGRANDE, J. C.; LAVORENTI, N. A. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729–737, 11 abr. 2005. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciAgron/article/view/1348>>.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. v. 22
- ALMEIDA JÚNIOR, A. B. de; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA, A. P. de; BARROS, F. M. do R. Background and Reference Values of Metals in Soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832016000100509&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832016000100509&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>.
- ALTHAUS, D.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M. J.; SILVA, K. J. da; BISSANI, C. A.; FELISBERTO, R.; JUSTIN, K. Natural Fertility and Metals Contents in Soils of Rio Grande do Sul (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1–15, 1 fev. 2018. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832018000100502&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832018000100502&lng=en&tlng=en)>.
- ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F. de; BARROS, N. F. de; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação do resultado das análises de solo. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solos do Estado de Minas Gerais - CFSEMG, 1999. p. 359.
- BAVARESCO, J.; FINK, J. R.; RODRIGUES, M. L. K.; GIANELLO, C.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. Chromium Adsorption in Different Mineralogical Fractions from Subtropical Soils. **Pedosphere**, v. 27, n. 1, p. 106–111, fev. 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S100201601760300X>>.
- BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 109, n. 1–3, p. 125–133, abr. 2011. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.07.008>>.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B. Teores naturais de bário em solos de referência do estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1819–1826, out. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832011000500036&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832011000500036&lng=pt&tlng=pt)>.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A. do; FABRICIO NETA, A. de B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni E Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 3, p. 1057–1066, jun. 2011. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832011000300039&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832011000300039&lng=pt&tlng=pt)>.

BIRANI, S. M.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; PEDROSO, A. J. S.; ALLEONI, L. R. F. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 75, n. 1, p. 143–151, mar. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2015.01.001>>.

BURAK, D. L.; FONTES, M. P. F.; SANTOS, N. T.; MONTEIRO, L. V. S.; MARTINS, E. de S.; BECQUER, T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. **Geoderma**, v. 160, n. 2, p. 131–142, dez. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.08.007>>.

CACHADA, A.; ROCHA-SANTOS, T.; DUARTE, A. C. Soil and Pollution. In: **Soil Pollution**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–28.

CAIRES, S. **Determination of natural heavy metals levels in soils of minas gerais state to help definition of background levels**. 2009. Universidade Federal de Viçosa, 2009. Disponível em:

<<https://scholar.google.com/scholar?q=Determination+of+Natural+Heavy+Metals+Levels+in+Soils+of+Minas+Gerais+State+to+Help+Definition+of+Background+Levels>>.

CETESB. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. [s.l.] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2001. .

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIANO, D. C. Background concentrations of elements in soils of China. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 57–58, n. 1, p. 699–712, ago. 1991. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00282934>>.

CHRYSOCHOOU, M.; THEOLOGOU, E.; BOMPOTI, N.; DERMATAS, D. Occurrence , Origin and Transformation Processes of Geogenic Chromium in Soils and Sediments. **Current Pollution Reports**, p. 224–235, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40726-016-0044-2>>.

COSTA, M. L. Aspectos geológicos dos lateritos da Amazônia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 21, n. 2, p. 146–160, 1991. Disponível em: <<http://rbg.sbgeo.org.br/index.php/rbg/article/viewFile/365/58>>.

CROMMENTUIJN, T.; SIJM, D.; DE BRUIJN, J.; VAN DEN HOOP, M.; VAN LEEUWEN, K.; VAN DE PLASSCHE, E. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. **Journal of Environmental Management**, v. 60, n. 2, p. 121–143, out. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479700903542>>.

DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 95, p. 212–220, set. 2013a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.007>>.

DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Distribution coefficients of potentially toxic elements in soils from the eastern Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 10, p. 7231–7242, 27 out. 2013b. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23625050>>.

DE SOUZA, E. S.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; SABINO, L. L. L.; ALLEONI, L. R. F. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4074, 13 jan. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-4074-1>>.

DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 13, p. 10331–10339, 28 jul. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-015-4241-0>>.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2011.

DOS SANTOS, S. N.; ALLEONI, L. R. F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 7, p. 5737–5748, 10 jul. 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-012-2980-7>>.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l.] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2013.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Do; ANJOS, L. H. C. Dos; MAZUR, N. Background levels of some trace elements in weathered soils from the Brazilian Northern region. **Scientia Agricola**, v. 67, n. February, p. 53–59, 2010.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; DE SOUZA BRAZ, A. M.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453–463, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>>.

FERREIRA, A. R. L. **Efeito de background local e assinatura geoquímica de anomalias naturais em sedimentos de corrente e solos – aplicação à área envolvente do jazigo de urânio ( nisa , portugal )**. 2015. Universidade Nova de Lisboa, 2015.

FILZMOSER, P. **Package ‘StatDA’**, 2015. . Disponível em: <<https://cran.r-project.org/web/packages/StatDA/index.html>>.

GÄBLER, H.-E.; GLÜH, K.; BAHR, A.; UTERMANN, J. Quantification of vanadium adsorption by German soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 103, n. 1, p. 37–44, out. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375674209000739>>.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils . Application

to soils of South – West Spain. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 98, p. 89–106, 2008.

GAMA, J. R. N. F.; CARVALHO, E. J. M.; RODRIGUES, T. E.; VALENTE, M. A. Solos do estado do Pará. In: CRAVO, M. DA S.; VIÉGAS, I. DE JESUS M.; BRASIL, E. C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Pará**. 1. ed. Belém, Pará: Embrapa Amazônia Oriental, 2007. p. 262.

GONELLI, C.; RENELLA, G. Chromium & Nickel. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. Environmental Pollution. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. 22p. 313–334.

GUAGLIARDI, I.; CICCHELLA, D.; DE ROSA, R.; RICCA, N.; BUTTAFUOCO, G. Geochemical sources of vanadium in soils: Evidences in a southern Italy area. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, p. 358–364, jan. 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.11.017>>.

HAIR, J. F.; BLACK, B.; BABIN, B.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. [s.l: s.n.]

HOORN, C.; WESSELINGH, F. P.; TER STEEGE, H.; BERMUDEZ, M. A.; MORA, A.; SEVINK, J.; SANMARTIN, I.; SANCHEZ-MESEGUER, A.; ANDERSON, C. L.; FIGUEIREDO, J. P.; JARAMILLO, C.; RIFF, D.; NEGRI, F. R.; HOOGHIEMSTRA, H.; LUNDBERG, J.; STADLER, T.; SARKINEN, T.; ANTONELLI, A. Amazonia Through Time: Andean Uplift, Climate Change, Landscape Evolution, and Biodiversity. **Science**, v. 330, n. 6006, p. 927–931, 12 nov. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1194585>>.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. De; FERREIRA, É. R. N. C.; POZZAN, M. Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 6, p. 622–628, jun. 2013. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v17n6/v17n6a08.pdf>>.

IBGE. **Dados estatísticos - Estado do Pará**. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=pa>>. Acesso em: 12 out. 2017.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

LARSSON, M. A.; BAKEN, S.; GUSTAFSSON, J. P.; HADIALHEJAZI, G.; SMOLDERS, E. Vanadium bioavailability and toxicity to soil microorganisms and plants. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 2266–2273, 2013.

LIMA, E. A. S. **Valores de referência de qualidade de metais em solos do estado do rio de janeiro e organossolos no brasil**. 2015. Universidade Federal rural do rRo de Janeiro, 2015.

MADARI, B. E.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN NETO, L.; BENITES, V. D. M.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. a. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas Características e Papel na Sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Ed.). **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 420.

MADEJÓN, P. Barium. In: ALLOWAY, B. (Ed.). **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. [s.l: s.n.]p. 507–514.

MARQUES, J. D. de O.; LUIZÃO, F. J.; TEIXEIRA, W. G.; VITEL, C. M.; MARQUES, E. M. de A. Soil organic carbon, carbon stock and their relationships to physical attributes under forest soils in central amazonia. **Revista Árvore**, v. 40, n. 2, p. 197–208, abr. 2016. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-67622016000200197&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622016000200197&lng=en&tlng=en).

MATSCHULLAT, J.; PEROBELLI, R.; DESCHAMPS, E.; RIBEIRO, B.; GABRIO, T.; SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 181–190, 2000.

MEDRADO GONÇALVES, D. A.; MATOS, G. S. B. de; FERNANDES, A. R.; BARROS, K. R. M.; CAMPINAS, D. do S. N.; AMARANTE, C. B. do. Adsorption of cadmium and copper in representative soils of Eastern Amazonia, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 37, n. 5, p. 3005, 26 out. 2016. Disponível em: <http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/22967>.

MERTENS, J.; SMOLDERS, E. Zinc. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. Environmental Pollution. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. 22p. 465–495.

OORTS, K. Copper. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. London, UK: Springer, 2013. p. 367–394.

PAYE, H. D. S.; MELLO, J. W. V. De; ABRAHÃO, W. A. P.; FERNANDES FILHO, E. I.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B. de; FRANÇA, M. M. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 6, p. 2041–2051, dez. 2010. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832010000600028&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832010000600028&lng=pt&tlng=pt).

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SOUZA JUNIOR, V. S. de; SILVA, W. R. da; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 3, p. 1028–1037, jun. 2014. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832014000300035&lng=pt&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832014000300035&lng=pt&nrm=iso&tlng=en).

QUESADA, C. A.; LLOYD, J.; ANDERSON, L. O.; FYLLAS, N. M.; SCHWARZ, M.; CZIMCZIK, C. I. Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. **Biogeosciences**, v. 8, n. 6, p. 1415–1440, 1 jun. 2011. Disponível em: <http://www.biogeosciences.net/8/1415/2011/>.

QUESADA, C. A.; LLOYD, J.; SCHWARZ, M.; PATIÑO, S.; BAKER, T. R.; CZIMCZIK, C.; FYLLAS, N. M.; MARTINELLI, L.; NARDOTO, G. B.; SCHMERLER, J.; SANTOS, A. J. B.; HODNETT, M. G.; HERRERA, R.; LUIZÃO, F. J.; ARNETH, A.; LLOYD, G.; DEZZEO, N.; HILKE, I.; KUHLMANN, I.; RAESSLER, M.; BRAND, W. A.; GEILMANN, H.; MORAES FILHO, J. O.; CARVALHO, F. P.; ARAUJO FILHO, R. N.; CHAVES, J. E.; CRUZ JUNIOR, O. F.; PIMENTEL, T. P.; PAIVA, R. Variations in chemical and physical properties of Amazon forest soils in relation to their genesis. **Biogeosciences**, v. 7, n. 5, p. 1515–1541, 17 maio 2010. Disponível em: <http://www.biogeosciences.net/7/1515/2010/>.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing** Vienna, Austria R Foundation for Statistical Computing, , 2015. . Disponível em: <https://www.r-project.org>.

RAMOS-MIRAS, J. J.; ROCA-PEREZ, L.; GUZMÁN-PALOMINO, M.; BOLUDA, R.; GIL, C. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 110, p. 186–192, 2011.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. **Science of The Total Environment**, v. 578, p. 633–648, fev. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>>.

REIMANN, C.; FILZMOSE, P.; GARRETT, R. G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of The Total Environment**, v. 346, n. 1–3, p. 1–16, jun. 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969704007983>>.

RÉKÁSI, M.; FILEP, T. Fractions and background concentrations of potentially toxic elements in Hungarian surface soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 12, p. 7461–7471, 21 dez. 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-011-2513-9>>.

ROTHWELL, K. A.; COOKE, M. P. A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil. **Science of The Total Environment**, v. 532, p. 625–634, nov. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.083>>.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; PAIVA, P. R. P. Cromita. In: CETEM (Ed.). **Rochas e Minerais Industriais**. 2nd. ed. Rio de Janeiro, RJ: CETEM/MCTI, 2008. p. 403–425.

SANTOS, B. A. dos. Recursos minerais da Amazônia. **Estudos Avançados**, v. 16, n. 45, p. 123–152, ago. 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-40142002000200009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142002000200009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>.

SCHOBENHAUS, C.; NEVES, B. B. de B. A Geologia do Brasil no Contexto da Plataforma Sul-Americana. In: BIZZI, L. A.; SCHOBENHAUS, C.; VIDOTTI, R. M.; GONÇALVES, J. H. (Ed.). **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Brasília: CPR - Serviço Geológico do Brasil, 2003. p. 05-54.

SMOLDERS, E.; MERTENS, J. Cadmium. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy Metals in Soils: Trace metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability**. Dordrecht: Springer Science, 2013. p. 283–311.

SOARES, L. C.; LINHARES, L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; WINDMOLLER, C. C.; YOSHIDA, M. I. Mercúrio em Solos da Região Sudeste do Brasil sem Influência Antropogênica e sua Correlação com as Características Químicas e Físicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 3, p. 903–914, jun. 2015. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832015000300903&lng=pt&nrm=iso&tlng=en%0Ahttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832015000300903&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000300903&lng=pt&nrm=iso&tlng=en%0Ahttp://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000300903&lng=pt&tlng=pt)>.

SOUZA, E. S. De; FERNANDES, A. R.; BRAZ, A. M. de S.; OLIVEIRA, F. J. de; ALLEONI, L. R. F.; CAMPOS, M. C. C. Physical, chemical and mineralogical attributes of a representative group of soils from the Eastern Amazon, Brazil. **SOIL Discussions**, n. February, p. 1–29, 19 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.soil-discuss.net/soil-2018-3/>>.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 2008.

TIAN, H.; LU, C.; YANG, J.; BANGER, K.; HUNTZINGER, D. N.; SCHWALM, C. R.; MICHALAK, A. M.; COOK, R.; CIAIS, P.; HAYES, D.; HUANG, M.; ITO, A.; JAIN, A. K.; LEI, H.; MAO, J.; PAN, S.; POST, W. M.; PENG, S.; POULTER, B.; REN, W.; RICCIUTO, D.; SCHAEFER, K.; SHI, X.; TAO, B.; WANG, W.; WEI, Y.; YANG, Q.; ZHANG, B.; ZENG, N. Global patterns and controls of soil organic carbon dynamics as simulated by multiple terrestrial biosphere models: Current status and future directions. *n. C*, p. 1–18, 2015.

TUME, P.; BECH, J.; TUME, L.; BECH, J.; REVERTER, F.; LONGAN, L.; CENDOYA, P. Concentrations and distributions of Ba , Cr , Sr , V , Al , and Fe in Torrelles soil profiles ( Catalonia , Spain ). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 96, p. 94–105, 2008.

USEPA. **Method 3051a** United States Environmental Protect Agency, , 2007. . Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>.

VASQUEZ, M. L.; ROSA-COSTA, L. T. da. **Geologia e recursos minerais do estado do Pará**. 1. ed. [s.l: s.n.]

VODYANITSKII, Y. N. Mineralogy and geochemistry of manganese: A review of publications. **Eurasian Soil Science**, v. 42, n. 10, p. 1170–1178, 18 out. 2009. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S1064229309100123>>.

WENZEL, W. W. Arsenic. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. Environmental Pollution. 3rd. ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. 22p. 241–282.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B.; WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution – A review. **Environmental Pollution**, v. 189, p. 98–110, jun. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.025>>.

ZHAO, F. J.; MCGRATH, S. P.; MERRINGTON, G. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soils for risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 148, n. 1, p. 221–229, jul. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749106005835>>.

### 3. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO ESTADO DO PARÁ, BRASIL

Medrado Gonçalves, DA<sup>1</sup>; Fernandes, AR<sup>2</sup>

**RESUMO:** O entendimento sobre a dinâmica dos lantanídeos ou elementos terras raras em solos da região Amazônica é incipiente até a atualidade, os poucos estudos realizados são focados em áreas de mineração com pequenas extensões ou nas bacias hidrográficas. ETRs podem ser utilizados como elementos traços para a compreensão de processos pedogenéticos e possuem potencial para contaminação de áreas agrícolas, portanto a eficiência de uso e manejo adequado dependem de uma base de dados robusta e com constante atualização. Diante disso, o objetivo foi determinar as concentrações totais de ETRs em solos do estado do Pará e avaliar seus padrões normalizados de distribuição em função de diferentes classes de solos e tipos genéticos de rocha do material parental. Para isso, 100 áreas de coleta (superfície e subsuperfícies) foram selecionadas no banco de solos do estado e as amostras analisadas a partir de digestão total e determinações em ICP MS. Os dados foram analisados por estatística univariada, correlação de Pearson e análise fatorial multivariada para compreensão do comportamento de ETRs no solo. As concentrações foram normalizadas para uma referência externa, agrupados de acordo com o embasamento litológico e pelas classes de solos para interpretação dos padrões normalizados, identificação de anomalias de cério e európio e do razão La/Lu. As concentrações totais de ETRs são menores que a média relatada para solos brasileiros, em ambas as camadas e a abundância segue a ordem: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm. De forma geral, solos do estado do Pará tem enriquecimento de ETRs pesados e depleção de ETRs leves, comportamento confirmado pelo agrupamento dos ETRs pesados no primeiro fator das análises fatoriais multivariadas. Solos formados sob coberturas lateríticas apresentam rochas ou minerais carbonáticos na subsuperfície; Nitossolos tem anomalia positiva na camada superficial devido a ocorrência de minerais carreadores de Eu<sup>+2</sup>, Argissolos tem suave enriquecimento de ETRs leves na camada superficial e Espodossolos apresentam as mais intensas anomalias em consequência aos processos de formação do solo. Em uma análise global, as baixas concentrações de ETRs são consequência da dominância da fração textural areia na camada superficial, influenciando no processo de distribuição e fracionamento de ETRs no solo.

**Palavras-chave:** Lantanídeos; litologia; classes de solo; Amazônia oriental.

---

<sup>1</sup> Doutorando em Agronomia – PGAgro - Ufra

<sup>2</sup> Professor titular do Instituto de Ciências Agrárias - Ufra

## **DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN SOILS FROM THE STATE OF PARA, BRAZIL.**

Medrado Gonçalves, DA<sup>1</sup>; Fernades, AR<sup>2</sup>

**ABSTRACT:** Currently, knowledge about the dynamics of lanthanides or rare earth elements in soils from the Amazon region is incipient, a few studies carried out but these are focused on small areas of mining or watershed. REE can be used as trace elements for understanding the pedogenetic processes, on the other hand, this group of elements has a potential for contamination of agricultural areas, thus the effective use and adequate management depends on a robust and constantly updated database. Therefore, the goal was determination of the total REE contents in soils from the state of Pará and evaluate their distribution normalized patterns in different lithologic and soil types. Then, 100 sampling areas in two depths (surface and subsurface) were selected from the state soil sample bank, these samples were analyzed through the total samples digestion and determinations in ICP MS. The data were analyzed by univariate statistics, Pearson correlation and multivariate factor analysis to clarify the behavior of REE in soils. The contents were normalized to an external reference, grouped according to the lithological basement and soil types to support an interpretation of the normalized patterns, identification of Ce and Eu anomalies and La/Lu ratio. The total contents of REE are lower than the reported to Brazilian soils, in both layers and abundance follows the order: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu > Tm. In general, soils from the State of Pará have HREE enrichment and LREE depletion, this behavior was confirmed by the grouping of HREE in the first factor of the multivariate factor analyzes. Soils formed above lateritic coverings present rocks or carbonate minerals in the subsurface; Nitossols has a positive Eu anomaly in the surface layer due to the occurrence of Eu<sup>+2</sup> bearing minerals. Acrisols have a slightly LREE enrichment on the superficial layer and Podzols have the most intense Ce and Eu anomalies as a consequence of soil formation processes. In a global analysis, low levels of REE are a consequence of the dominance of the sand fraction in the superficial layers, influencing the process of distribution of ETRs in soils.

**Keywords:** Lanthanides; lithology; soil types; eastern Amazonia.

---

<sup>1</sup> PhD student - PGAgro – Federal Rural University of Amazonia

<sup>2</sup> Professor - Agrarian Sciences Institute – Federal Rural University of Amazonia

### 3.1. Introdução

O grupo dos lantanídeos ou elementos terras raras (ETRs) é composto por dezessete elementos, dos quais quinze com número atômico entre 57 e 71: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), que compõem a série dos lantanídeos. Além desses, o Escândio (Sc  $z=21$ ) e o Ítrio (Y  $z=39$ ) também são agrupados como ETRs (RAMOS et al., 2016). Podemos subdividir os ETRs em duas categorias os leves (ETRL): La, Ce, Pr, Nd, Pm e Sm que tem como características a menor massa atômica, ocorrência em maior quantidade no ambiente e alta solubilidade, e os pesados (ETRP): Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu e Y que possuem baixa solubilidade, maior massa atômica e menor abundância na crosta terrestre (ŠMUC et al., 2012).

Comumente estes elementos são encontrados em centenas de minerais, tanto primários como secundários em todos os tipos de rochas e com uma enorme variação de concentrações, com exceção do Pm que não é encontrado no ambiente (RAMOS et al., 2016). Para interpretação dos padrões de distribuição destes elementos, as concentrações são normalizadas em função de materiais de referência conhecidos, como o Post-Archean Australian Shale (NANCE; TAYLOR, 1976; MIGASZEWSKI; GAŁUSZKA, 2015) e a partir disso, índices de fracionamento e anomalias podem ser calculados para interpretação do comportamento destes elementos (VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015).

Os ETRs não são encontrados na forma elementar na natureza, somente associado a outros elementos ou minerais (ex. fluoretos, carbonatos, fosfatos e silicatos), por esse motivo a mineração destes elementos é complexa (CHARALAMPIDES; VATALIS, 2015). A dinâmica dos ETRs em solos está diretamente relacionada a ocorrência destes elementos em corpos d'água, seja em profundidade ou em superfície, uma vez que o solo se comporta como um filtro para os aquíferos (SILVA et al., 2016). Portanto, o entendimento do comportamento de ETRs em solos, é uma ferramenta útil na elucidação de processos de transferência entre o solo e os corpos d'água subsuperficiais (TANG; JOHANNESON, 2005), superficiais e consequentemente os oceanos (CHEVIS et al., 2015). A ocorrência destes elementos em condições naturais é influenciada diretamente pelo material de origem, fatores e processos de formação do solo e os teores de matéria orgânica e argilominerais (HU et al., 2006).

Apesar da atenção que os ETRs vêm recebendo nos últimos anos em diversas partes do mundo, seja visando a proteção de ecossistemas ou a prospecção de áreas potenciais para mineração, ainda existem poucas informações sobre concentrações e sua dinâmica em solos de regiões naturais e nos demais compartimentos que podem afetar diretamente a inserção destes

elementos em solos e sedimentos fluviais, como no caso dos Gleissolos no Brasil, devido a afinidade com óxidos de Fe e Mn (LEYBOURNE; JOHANNESSEN, 2008; LOELL; REIHER; FELIX-HENNINGSSEN, 2011; MIHAJLOVIC et al., 2015; XIAO et al., 2016).

No Brasil, ainda são poucos estudos sobre o ETRs com ênfase em solos naturais, criando assim uma grande necessidade de novas pesquisas. Na década de 90, um trabalho avaliando 30 amostras representativas para as classes de solos do país, em duas profundidades, encontrou concentrações de ETRs abaixo da média observada em outros países (PEREZ et al., 1997), além disso foram observadas correlações positivas com as concentrações de argila e ferro. Resultados que reforçam a necessidade de pesquisas nesta área, de forma que esses dados sirvam de base para tomadas de decisões futuras ou elaboração parâmetros de avaliação da qualidade dos solos. Recentemente foram determinadas concentrações de background de ETR para solos do Brasil, baseado na distribuição de tipos genéticos de rochas do material de origem e em 11 classes de solos, a partir de 88 áreas representativas. Os autores concluíram que as concentrações são menores que a média mundial, dependentes do material parental e que os ETRs têm correlações significativas com óxidos de ferro, titânio e manganês (PAYE et al., 2016).

Outros trabalhos de pesquisa vem sendo desenvolvidos nos últimos anos na região nordeste do Brasil, com foco em solos de referência do estado de Pernambuco (SILVA et al., 2016) e em áreas de ocorrência de granitos metaluminicos (SILVA et al., 2017), que de forma significativa contribuem para o melhor entendimento da dinâmica de ETRs em solos sob a diversidade geológica do Brasil. Na Amazônia brasileira o interesse é principalmente pela dinâmica de lantanídeos nas bacias hidrográficas da região: tanto em análise de escala local (GERARD et al., 2003), como global (BAYON et al., 2015) ou em áreas de interesse para exploração mineral (LENHARO; POLLARD; BORN, 2003) e geralmente situados na região do estado do Amazonas. Porém, quando o foco são os solos da Amazônia oriental e do estado do Pará, esta região foi representada por apenas uma amostra, no trabalho de determinação dos valores de background de ETRs no Brasil (PEREZ et al., 1997; PAYE et al., 2016). Além disso, existem poucos resultados que levem em consideração grandes extensões territoriais e larga diversidade de características litopedológicas. Mesmo que a complexidade da mobilidade de ETRs em solos de regiões com clima quente e úmido, seja conhecida (TYLER, 2004), a intensa ação do intemperismo e da lixiviação na Amazônia podem causar a intensificação da migração desses elementos da camada superficial para a subsuperfície.

Diante dessa necessidade de expansão das informações sobre ETRs em solos da Amazônia Oriental, o objetivo foi determinar as concentrações totais de ETRs e avaliar padrões

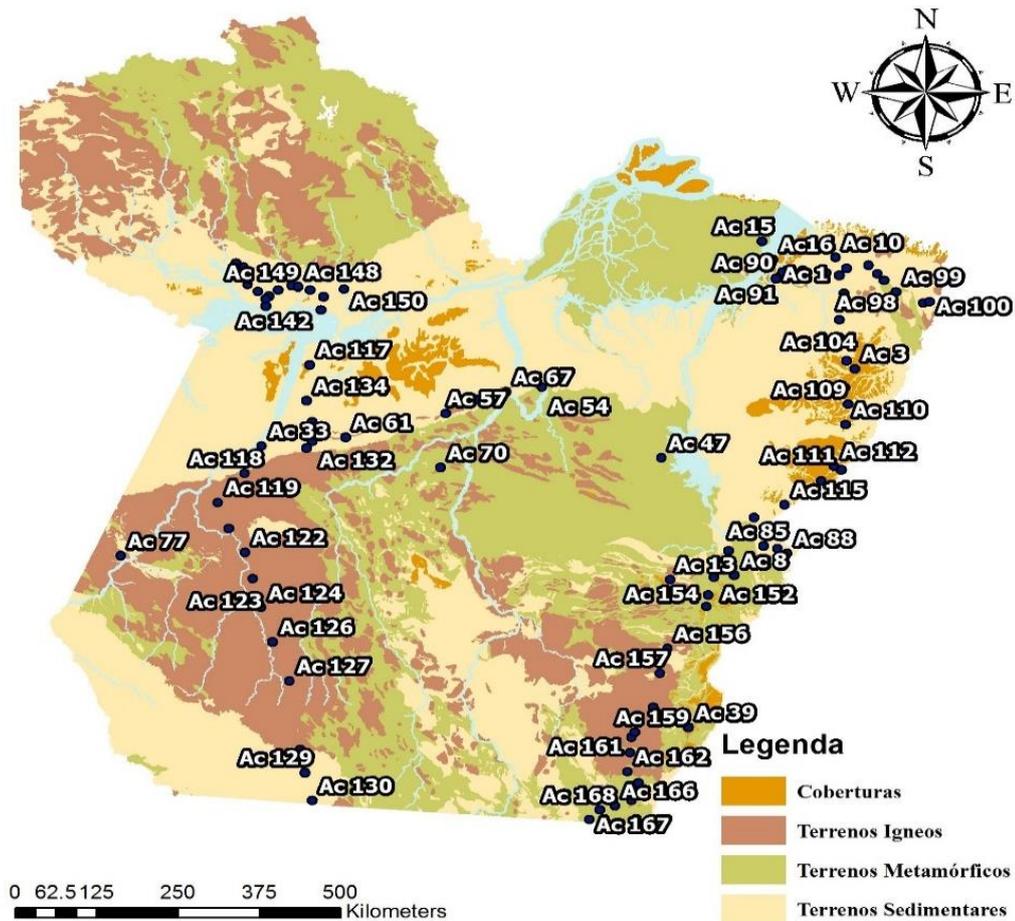
normalizados de distribuição destes elementos nas camadas superficial e subsuperficial de solos do estado do Pará, em função das litologia e das classes de solo.

### **3.2. Material e Métodos**

#### *3.2.1. Área de estudo e amostragem de solos*

O estado do Pará está localizado na região Norte, possui a segunda maior extensão territorial de uma unidade federativa no Brasil com 1,24 milhões de km<sup>2</sup> e está integralmente situado no bioma Amazônia. Afim de representar a diversidade pedológica, um banco de amostras de solo foi construído a partir de 168 áreas de coleta estabelecidas em locais com uma distância mínima de 100 m do leito das rodovias principais ou secundárias (WERKENTHIN; KLUGE; WESSOLEK, 2014), em áreas com vegetação nativa ou em processo de regeneração natural, sem intervenção antrópica nos últimos 20 anos. Em cada uma delas, foram coletadas três amostras compostas a partir de dez amostras simples, totalizando 1008 amostras nas camadas superficial (0-0,2 m) e subsuperficial (0,8-1,0 m e 0,4-0,6 m em Neossolos), com utilização de trado tipo holandês em aço inoxidável e sacos plásticos para evitar a contaminação das amostras (BIRANI et al., 2015).

Baseado na heterogeneidade de atributos químicos, material parental, classes de solos e distribuição geográfica, 100 áreas de coletas (duas profundidades) do banco de solos do estado do Pará foram selecionadas como representativas para o desenvolvimento deste estudo e distribuídas como representado no mapa de localização em função do tipo de embasamento litológico do estado do Pará (Figura 1).



**Figura 1.** Mapa de localização das áreas selecionadas em função da distribuição dos tipos de rochas no estado do Pará.

### 3.2.2. Caracterização de atributos químicos e classificação do solo

As 200 amostras foram secas, destorroadas e tamisadas em malhas de 2 mm para caracterização dos atributos químicos e 100 mesh (0,149 mm) para extração das concentrações totais de ETR. Os procedimentos utilizados na determinação dos atributos químicos foram os adotados pelo sistema PAQLF da Embrapa Solo (DONAGEMA et al., 2011). Onde, pH H<sub>2</sub>O (1:2,5) foi determinado por potenciômetro, teor de carbono orgânico (CO) foi obtido por oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,0667 mol L<sup>-1</sup>) em ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), determinação com sulfato ferroso amoniacal (0,1 mol L<sup>-1</sup>) e subsequente conversão para teor de matéria orgânica do solo utilizando o fator 1,724. Concentrações de óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e titânio (TiO<sub>2</sub>) foram extraídos pelo método do ataque sulfúrico (solução 1:1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 mols L<sup>-1</sup>), assim como os óxidos de silício (SiO<sub>2</sub>) que em etapa complementar foi atacado com solução de NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>). As determinações foram realizadas por complexiometria com EDTA para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CDTA para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> por espectrometria de absorção atômica e SiO<sub>2</sub> por espectrofotometria.

A identificação das classes de solo foi realizada a partir da extração das informações do mapa de solos do estado do Pará (EMBRAPA, 2011) e confirmadas de acordo com o Sistema Brasileiro de classificação do solo (SiBCS) (EMBRAPA, 2013), que em seguida foram correlacionado com a World Reference Base for Soil Resources (IUSS, 2006) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Distribuição das amostras nas classes de solos.

<b>Classe (SiBCS)<sup>a</sup></b>	<b>WRB<sup>b</sup></b>	<b>n</b>	<b>%</b>
<b>Argissolo</b>	Acrisols	38	39
<b>Latossolo</b>	Ferralsols	27	27
<b>Neossolo</b>	Arenosols/Leptosols	14	15
<b>Plintossolo</b>	Plinthosols	7	7
<b>Gleissolo</b>	Gleysols	3	3
<b>Espodossolo</b>	Podzols	3	3
<b>Nitossolo</b>	Nitosols	2	2
<b>Não classificado</b>	-	4	4

<sup>a</sup> Sistema brasileiro de classificação do solo; <sup>b</sup> World reference base.

De acordo como o embasamento litológico da região de origem dos solos e a partir de informações do mapa geológico do estado do Pará (VASQUEZ; ROSA-COSTA, 2008), foram extraídas informações para realização do agrupamento das amostras em quatro categorias de rochas: coberturas lateríticas (n=11); terrenos ígneos (n=22); terrenos metamórficos (n=16) e terrenos sedimentares (n=51).

### 3.2.3. *Extração, determinações de elementos terras raras e qualidade do método*

A digestão total das amostras foi realizada em chapa aquecedora e tubos de teflon com capacidade para 50 mL utilizados como recipiente. A partir de métodos descritos na literatura (TANG et al., 2004; PAYE et al., 2016) adaptações foram efetuadas e os procedimentos empregados em duplicatas de 0,100 g de cada amostra.

Uma etapa de pré-digestão foi realizada com adição de 3 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v/v) e 5 mL de ácido nítrico ultrapuro (HNO<sub>3</sub> 16 M L<sup>-1</sup>), que permaneceram por aproximadamente 6 h em temperatura de 85±2 °C até próximo da evaporação total, então o aquecimento foi interrompido e os tubos resfriados até temperatura ambiente. Na sequência foram adicionados 5 mL de ácido fluorídrico ultrapuro (HF 40% v/v) e aquecidos a 120±2 °C até próximo da evaporação total, foi procedido o resfriamento dos tubos e então adicionados 5 mL de HNO<sub>3</sub> e novo aquecimento até próximo da evaporação total, os tubos foram novamente resfriado e em seguida mais 5 mL de HF 40% v/v foram adicionados, no entanto nesta etapa, 2

mL de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) foram adicionados e os tubos novamente aquecidos até próximo da evaporação total. As amostras foram então diluídas em solução de ácido nítrico (2% v/v) e armazenadas sob refrigeração até a determinação. Reagentes de alta pureza e água ultrapura foram utilizados para o preparo de soluções, digestão e procedimentos de descontaminação.

Concentrações de ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) foram determinadas em espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICPMS) (Thermo Fisher - Element 2). Foram preparados setes pontos para a curva de calibração do equipamento, a partir de solução multi-elementar ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) certificada para ETRs (Spex certiprep) e diluídas em água ultrapura. O material de referência TILL-1 (Geological Survey of Canada) foi utilizado como controle de qualidade das análises de ETRs, antes das análises em cada 10 mL de alíquotas  $^{115}\text{In}$  ( $1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ ) foi utilizado como padrão interno. Brancos analíticos e o material de referência certificado foram analisados junto com as amostras para monitorar o nível do branco analítico, acurácia do método e equipamento. Limites de detecção e quantificação do método foram calculados a partir dos resultados de 10 brancos analíticos (INMETRO, 2003) e a avaliação das concentrações recuperadas no material de referências foram utilizadas para certificação da qualidade do método, a qual variou entre 71% (La) e 127% (Eu) e o desvio relativo padrão mantido abaixo de 10% (Tabela 2).

**Tabela 2.** Parâmetros utilizados para avaliação da qualidade do método.

ETRs*	Valor certificado	Valor determinado	Recuperação	LDM	LQM
	$\mu\text{g g}^{-1}$		%	$\mu\text{g l}^{-1}$	
La	28	21,2	76	0,040	0,073
Ce	71	56,0	79	0,072	0,117
Pr	-	6,1	-	0,032	0,088
Nd	26	26,3	101	0,041	0,081
Sm	5,9	5,8	98	0,017	0,040
Eu	1,3	1,5	118	0,009	0,023
Gd	-	5,8	-	0,018	0,038
Tb	1,1	0,9	86	0,005	0,011
Dy	-	5,2	-	0,010	0,021
Ho	-	1,1	-	0,003	0,005
Er	3,6	3,1	87	0,005	0,011
Tm	-	0,5	-	0,001	0,003
Yb	3,9	3,1	80	0,005	0,009
Lu	0,6	0,5	77	0,001	0,003

\* Pr, Gd, Dy, Ho, Tm não apresentam concentrações definidas no certificado do material de referência. LDM – Limite de detecção do método e LQM – Limite de quantificação do método.

### 3.2.4. Normalização e distribuição de ETRs

Para eliminação do efeito Oddo-Harkins e caracterização dos solos do estado do Pará, as concentrações individuais de ETRs foram normalizados para uma referência externa (Post Archean Australian Shale – PAAS) (NANCE; TAYLOR, 1976) e expressos graficamente em escala logarítmica para interpretação da distribuição destes elementos na região estudada (LAVEUF; CORNU, 2009). Os padrões normalizados de ETRs também foram avaliados a partir do agrupamento das amostras em função das classes de solo e do tipo de rocha no embasamento litológico. Para isso, a intensidade de anomalias de Ce [Ce/Ce\*] e Eu [Eu/Eu\*] foram calculadas a partir dos dados normalizados e de acordo com as equações 1 e 2, nas quais anomalias positivas são identificadas por razões maiores que 1,0 e consideradas negativas quando o resultado é menor que 1,0 (VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015):

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{Ce_n}{(Sm_n)^{0,5} \times (Gd_n)^{0,5}} \quad (1)$$

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_n}{(La_n)^{0,5} \times (Pr_n)^{0,5}} \quad (2)$$

Onde o radical subscrito “n” indica o uso dos valores normalizados, logo as concentrações de Ce, Sm, Gd, Eu, La e Pr utilizados nas equações para identificação de anomalias, foram previamente normalizadas.

O índice  $La_n/Lu_n$  foi utilizado para quantificar a inclinação da curva normalizada de ETRs e identificar padrões de enriquecimento ou depleção, quando esse índice é maior ou igual a 1 a curva se inclina para a direita, indicando que o solo é rico em ETRL e deficiente em ETRP (WANG; LIANG, 2016), onde as concentrações de La e Lu também foram previamente normalizadas.

### 3.2.5. Análise univariada, correlação e multivariada

Parâmetros de estatística univariada como média, mediana, valores mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação foram calculados para a caracterização geral dos solos. A relação entre os atributos do solo e as concentrações de ETRs, foi avaliada a partir da correlação de Pearson ( $p < 0,05$ ). Para avaliação do comportamento de ETRs, os dados foram submetidos a análise de fatorial com extração dos componentes principais, para transformar as variáveis observáveis (ETRs) em variáveis latentes (fator) e representar o comportamento no solo. A rotação Varimax da matriz de correlação foi utilizada para identificar potenciais variáveis que menos contribuem com o fator e os autovalores foram identificados a partir de scree plot, sendo que apenas fatores com autovalores  $> 1$  foram retidos e as variáveis que compuseram cada um dos fatores teve no mínimo cargas fatoriais  $> 0,68$  (HAIR et al., 2009).

### 3.3. Resultados e Discussão

#### 3.3.1. Caracterização do solo

A ampla variação dos resultados de pH, MO e óxidos (Si, Al, Fe e Ti) confirmam a heterogeneidade de características dos solos do estado do Pará. Os valores de pH caracterizam acidez do solo como elevada ( $\text{pH} < 5,0$ ), assim como predominam baixos teores de matéria orgânica (ALVAREZ V. et al., 1999), enquanto que as concentrações de óxidos foram maiores que os observados para outros solos do Brasil (PAYE et al., 2016) e os valores seguiram a distribuição:  $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$  (Tabela 3).

**Tabela 3.** Estatística descritiva de atributos químicos de solos do estado do Pará.

Propriedades ( $\text{g kg}^{-1}$ )	N	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	DP	CV	Brasil <sup>A</sup>	Brasil <sup>B</sup>
<b>pH *</b>									
Superfície	98	4,8	4,6	3,5	7,4	0,7	15,0	5,5	5,2
Subsuperfície	89	5,0	4,9	4,1	7,7	0,6	12,7	5,3	5,1
<b>MO</b>									
Superfície	98	10,5	8,3	1,2	29,1	6,1	58,2	5,6	4,2
Subsuperfície	89	4,3	3,0	0,09	23,6	4,2	97,9	4,8	3,4
<b>SiO<sub>2</sub></b>									
Superfície	98	119,2	99,5	7,0	319,0	82,1	68,9	-	-
Subsuperfície	89	154,0	156,0	2,8	366,0	95,0	61,7	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>									
Superfície	98	103,3	82,6	4,0	284,7	75,1	72,7	10,6	10,6
Subsuperfície	89	135,2	148,0	0,7	286,0	79,3	58,6	12,4	12,4
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>									
Superfície	98	45,7	25,9	1,0	236,0	52,5	115,1	32,1	22,5
Subsuperfície	89	47,3	37,5	0,4	171,0	41,0	86,6	40,3	30,6
<b>TiO<sub>2</sub></b>									
Superfície	98	20,1	4,0	0,02	420,4	64,9	323,2	0,9	0,5
Subsuperfície	89	6,5	5,1	0,50	39,3	5,9	91,4	0,7	0,5

\* pH é adimensional; DP – Desvio padrão; CV – coeficiente de variação; <sup>A</sup> Média - Paye et al. (2016); <sup>B</sup> Mediana - Paye et al. (2016).

Aproximadamente 70% das amostras de solos apresentam baixo pH e teores de MO, características dos solos nesta região da Amazônia, devido ao constante e acelerado processo de decomposição da MO, associado as fortes e constantes chuvas ao longo do ano que intensificam a lixiviação de cátions Ca, Mg e K e conseqüentemente a liberação de íons  $\text{H}^+$  na solução do solo (BIRANI et al., 2015). O baixo conteúdo de MO está ligado a granulometria do solo, pois a agregação com partículas de argila formam barreiras, diminuindo a velocidade



Superficial	98	0,35	0,25	0,020	1,7	0,3	89,2	0,6	0,5	
Subsuperficial	100	0,42	0,32	0,016	3,2	0,41	96,4	0,6	0,5	
<b>Dy</b>										5,0
Superficial	98	2,04	1,40	0,089	8,7	1,7	85,2	3,3	2,7	
Subsuperficial	100	2,38	1,89	0,098	18,0	2,20	92,7	3,4	3,0	
<b>Ho</b>										0,6
Superficial	98	0,43	0,29	0,018	1,8	0,3	84,7	0,6	0,5	
Subsuperficial	100	0,50	0,42	0,022	3,8	0,45	90,4	0,6	0,6	
<b>Er</b>										2,0
Superficial	98	1,35	0,93	0,050	5,7	1,1	82,8	1,8	1,5	
Subsuperficial	100	1,58	1,36	0,076	10,7	1,33	84,2	1,9	1,6	
<b>Tm</b>										0,6
Superficial	98	0,22	0,15	0,008	0,9	0,1	80,2	0,3	0,2	
Subsuperficial	100	0,25	0,22	0,013	1,5	0,20	77,8	0,3	0,2	
<b>Yb</b>										3,0
Superficial	98	1,59	1,16	0,052	7,1	1,2	79,7	1,8	1,4	
Subsuperficial	100	1,84	1,63	0,107	9,7	1,36	73,5	1,9	1,5	
<b>Lu</b>										0,4
Superficial	98	0,25	0,19	0,008	1,1	0,2	79,8	0,2	0,2	
Subsuperficial	100	0,30	0,26	0,016	1,5	0,22	72,8	0,3	0,2	

<sup>A</sup> Média (Paye et al., 2016); <sup>B</sup> Mediana (Paye et al., 2016); <sup>C</sup> Mediana mundial para solos (Bowen et al., 1979).

Ao observarmos os resultados reportados para solos do Brasil, Vertissolos e Nitossolos são identificadas como as classes com maiores concentrações de ETRs (PAYE et al., 2016). Classes essas que não são amplamente distribuídas na região Amazônica, por outro lado Latossolos e Argissolos são as classes predominantes, no estado do Pará estas classes ocupam cerca de 81% da área total (GAMA et al., 2007) e que apresentam baixas concentrações de ETRs (PAYE et al., 2016).

Em condições naturais, as concentrações de ETRs no solo dependem diretamente da concentração na estrutura de minerais primários oriundos do material de origem, que pela ação do intemperismo, ao longo do tempo, libera estes elementos no ambiente. Os ETRs podem, também, compor a estrutura de minerais secundários ou permanecer imobilizados no solo (HU et al., 2006; RAMOS et al., 2016). A retenção destes elementos na fase mineral ou fração coloidal é influenciada pelo pH do solo, sendo intensificada em função de reações de redução (CAO et al., 2001) ou das concentrações de óxidos na fração argila, que também tem papel importante no fenômeno de adsorção e dessorção de ETRs em solos (LAVEUF; CORNU, 2009).

A predominância de texturas arenosas em solos do estado do Pará, pode desempenhar um papel importante na reserva e comportamento de ETRP na região. Pois, comumente ETRs leves são associados a fração mais fina do solo, principalmente a argila, enquanto que em grandes quantidades de frações grosseiras é onde os minerais refratários e mais resistentes as ações do intemperismo permanecem e são associados a ETRP (CASPARI et al., 2006; RAMOS et al., 2016). Como resultado da intensa ação do intemperismo esta porção do solo, pode assim contribuir para o aumento da reserva de ETRP nos solos paraenses. Potencialmente esta é uma das razões para o enriquecimento dos ETRs pesados na região.

### 3.3.3. Correlações entre atributos químicos e concentrações de ETRs

Na camada superficial correlações significativas foram observadas entre as concentrações de óxidos (Si, Al e Fe) e todos os ETRs, enquanto que o óxido de titânio apresentou correlações fracas e positivas, apenas com Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. O pH e a MO não apresentaram significativas correlações com concentrações totais de ETRs (Tabela 5).

**Tabela 5.** Correlação de Pearson entre atributos químicos e concentrações totais de ETRs na camada superficial.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>pH</b>	0,03	-0,06	-0,01	0,06	0,10	0,07	0,09	0,07	0,06	0,05	0,02	0,01	-0,02	0,03
<b>MO</b>	0,13	0,07	0,12	0,10	0,10	0,12	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,13
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,49</b>	<b>0,42</b>	<b>0,41</b>	<b>0,44</b>	<b>0,50</b>	<b>0,48</b>	<b>0,52</b>	<b>0,52</b>	<b>0,50</b>	<b>0,49</b>	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>	<b>0,49</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,47</b>	<b>0,40</b>	<b>0,39</b>	<b>0,42</b>	<b>0,48</b>	<b>0,46</b>	<b>0,50</b>	<b>0,48</b>	<b>0,47</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,45</b>	<b>0,46</b>	<b>0,47</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,37</b>	<b>0,28</b>	<b>0,33</b>	<b>0,38</b>	<b>0,45</b>	<b>0,40</b>	<b>0,44</b>	<b>0,43</b>	<b>0,40</b>	<b>0,37</b>	<b>0,35</b>	<b>0,34</b>	<b>0,33</b>	<b>0,37</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,18	0,09	0,10	0,11	0,16	0,15	<b>0,22</b>	<b>0,27</b>	<b>0,30</b>	<b>0,31</b>	<b>0,32</b>	<b>0,33</b>	<b>0,32</b>	0,18

Em negrito coeficientes significativos ( $p < 0,05$ ).

Na camada subsuperficial, apenas óxidos de silício, alumínio e ferro apresentam correlações significativas, com as concentrações de todos os ETRs (Tabela 6).

**Tabela 6.** Correlação de Pearson entre atributos químicos e concentrações totais de ETRs na camada subsuperficial.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>pH</b>	-0,11	-0,07	-0,05	-0,01	-0,08	-0,11	-0,11	-0,13	-0,15	-0,17	-0,20	-0,21	-0,11	-0,07
<b>MO</b>	-0,09	-0,08	-0,06	-0,04	-0,05	-0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,00	-0,01	-0,09	-0,08
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,28</b>	<b>0,28</b>	<b>0,33</b>	<b>0,33</b>	<b>0,37</b>	<b>0,42</b>	<b>0,46</b>	<b>0,47</b>	<b>0,48</b>	<b>0,48</b>	<b>0,46</b>	<b>0,46</b>	<b>0,28</b>	<b>0,28</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,29</b>	<b>0,29</b>	<b>0,33</b>	<b>0,37</b>	<b>0,42</b>	<b>0,43</b>	<b>0,43</b>	<b>0,44</b>	<b>0,44</b>	<b>0,44</b>	<b>0,25</b>	<b>0,25</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0,30</b>	<b>0,32</b>	<b>0,38</b>	<b>0,43</b>	<b>0,40</b>	<b>0,44</b>	<b>0,47</b>	<b>0,46</b>	<b>0,45</b>	<b>0,43</b>	<b>0,41</b>	<b>0,40</b>	<b>0,30</b>	<b>0,32</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	-0,08	-0,09	-0,08	-0,04	-0,05	0,05	0,09	0,12	0,15	0,18	0,19	0,18	-0,08	-0,09

Em negrito coeficientes significativos ( $p < 0,05$ ).

As correlações significativas de ETRs com  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em ambas as camadas, indicam a importância dos minerais secundários na distribuição de ETRs. Isto ocorre em função da capacidade de co-precipitação, adsorção ou incorporação na estrutura dos óxidos, em quantidades dependentes da profundidade, classe e pH do solo (VERMEIRE et al., 2016). Enquanto diversos estudos apontam pH e MO como os principais agentes ativos no processo de distribuição de ETRs em solos (AIDE; AIDE, 2012; SILVA et al., 2016; VERMEIRE et al., 2016), a ausência de correlações significativas, neste estudo, demonstra que os óxidos têm maior influência na distribuição de ETRs em solos paraenses, devido ao comportamento geoquímico deste grupo de elementos. A ausência de correlações com pH e MO também foi observado em solos formados sob granitos no estado de Pernambuco, nas regiões com baixos teores de MO (SILVA et al., 2017), nestas condições outros minerais contribuem para reações entre ETRs e o meio, como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PAYE et al., 2016) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ALFARO et al., 2018).

### 3.3.4. Distribuição de ETRs em diferentes litologias e classes de solos

As camadas, superficial e subsuperficial apresentam padrões de distribuição de ETRs semelhantes, com exceção apenas para o comportamento de Ce na subsuperfície (Figura 2).

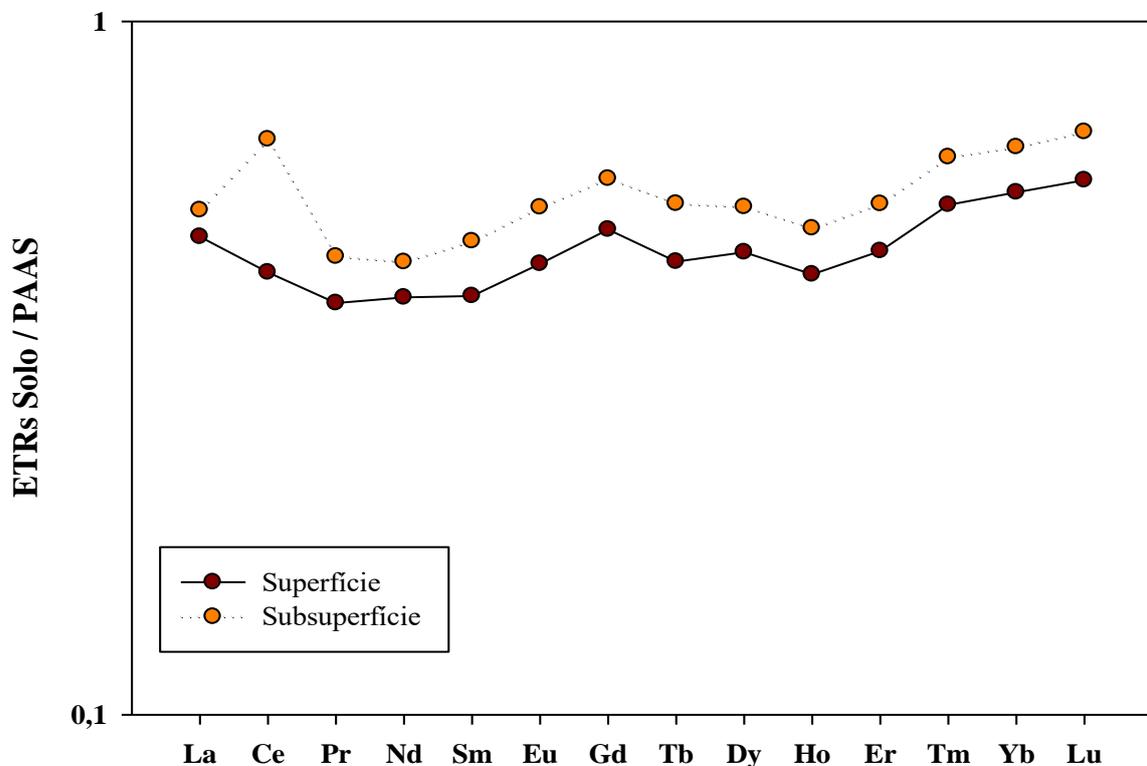


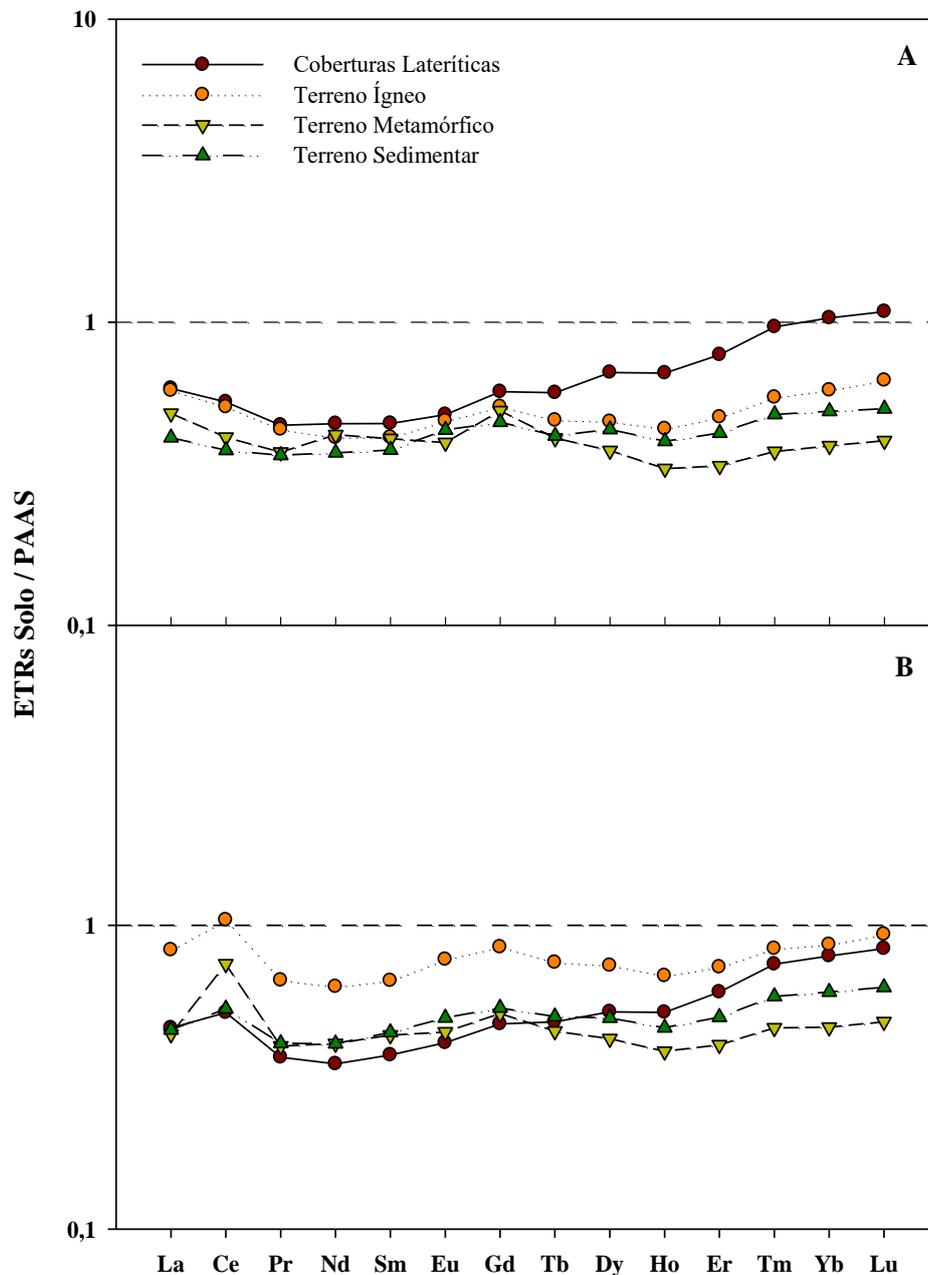
Figura 2. Padrões normalizados de distribuição de ETRs em solos do estado do Pará.

A forma dos padrões normalizados para PAAS se inclina de forma crescente e suave para direita, em ambas as camadas estudadas. De acordo com o índice médio normalizado La/Lu, os valores de 0,89 e 0,79 para superfície e subsuperfície, respectivamente, confirmam o leve enriquecimento de ETRP em ambas as camadas dos solos. De forma geral, em contextos geopedológicos heterogêneos como os encontrados no estado do Pará, padrões de distribuição de ETRs sofrem impactos da complexa interação entre processos de formação dos solos e a diversidade de materiais de origem (RAMOS et al., 2016). A intensa ação do intemperismo na região, sob condições de clima tropical quente e úmido, favorecem para a liberação de ETRs a partir de minerais portadores destes elementos ou por processo de dessorção (LAVEUF; CORNU, 2009). Características como textura do solo e composição da fração argila, foram determinantes para o padrão de ETRs observado neste estudo. Comportamento semelhante já descrito em diversos materiais, como sedimentos arenosos (CHEVIS et al., 2015) e solos formados sob rochas ígneas ácidas (PAYE et al., 2016), onde há predominância de frações texturais grosseiras (areia) (CASPARI et al., 2006), bem como, em solos formados sob xisto (ZAHARESCU et al., 2017).

O aumento da concentração de ETRs na subsuperfície em relação a superfície (Figura 2), indica a mobilização dos elementos devido a ação de processos pedogenéticos, como perdas e translocações durante o processo de formação do solo (Hu et al., 2006), além da maior proximidade (contato) com o material parental ou saprólito, que potencialmente é principal fonte direta destes elementos no solo. Os solos do estado do Pará tem a mineralogia da fração argila dominada pela presença de caulinita (Braz et al., 2013; Braz et al., 2013), fator que influencia diretamente na capacidade de retenção e mobilização de ETRs em solos (TYLER, 2004), característica observada também em estudo com solos de outras regiões do Brasil (PAYE et al., 2016).

Anomalias negativas de Ce [ $Ce/Ce^*$ ] (0,40 e 0,64) e Eu [ $Eu/Eu^*$ ] (0,50 e 0,60) nas camadas superficial e subsuperficial, respectivamente (Figura 2). Cério e európio são os únicos ETRs que estão presentes em diferentes estados de oxidação no solo e portanto podem apresentar comportamentos específicos (VERMEIRE et al., 2016). Em condições naturais, depleção e enriquecimento de Ce e Eu podem ocorrer em função da mobilidade e mudanças em seu estado de oxidação, que ocorrem devido a condições oxidantes ou redutoras do solo (SEMHI; CHAUDHURI; CLAUER, 2009), podendo variar diversas vezes durante o decorrer do tempo. Anomalias negativas representam que há diferenciação no comportamento de ETRs, como a redução das concentrações de Eu e Ce em relação aos demais ETRs, uma vez que as maiores magnitudes foram observadas na camada superficial, isto indica que há migração destes

elementos em direção a camada subsuperficial (VÁZQUEZ-ORTEGA et al., 2015). Além disso, indica que estes elementos não apresentam diferenciação de comportamento durante o intemperismo do material parental, pois ambos apresentaram anomalias negativas (WANG; LIANG, 2015, 2016). Uma vez que a composição do material parental influencia nas concentrações de ETRs em solos, as curvas normalizadas agrupadas em função dos tipos genéticos de rochas indicam leve enriquecimento de ETRP em solos sob coberturas lateríticas maduras (Figura 3A e B).



**Figura 3.** Padrões PAAS-normalizados de ETRs por tipo genético de rochas: superfície (A) e subsuperfície (B).

Solos formados sob coberturas lateríticas apresentaram inclinação na curva padronizada para direita, indicando assim que houve enriquecimento de ETRP neste grupo de solos, confirmado pela razão La/Lu que indica a magnitude deste comportamento em relação aos demais embasamentos litológicos. As anomalias de Ce e Eu foram negativas em quase todos as litologias, porém na subsuperfície de solos formados sob terrenos ígneos foi identificada apenas pequena anomalia de Ce (Tabela 7).

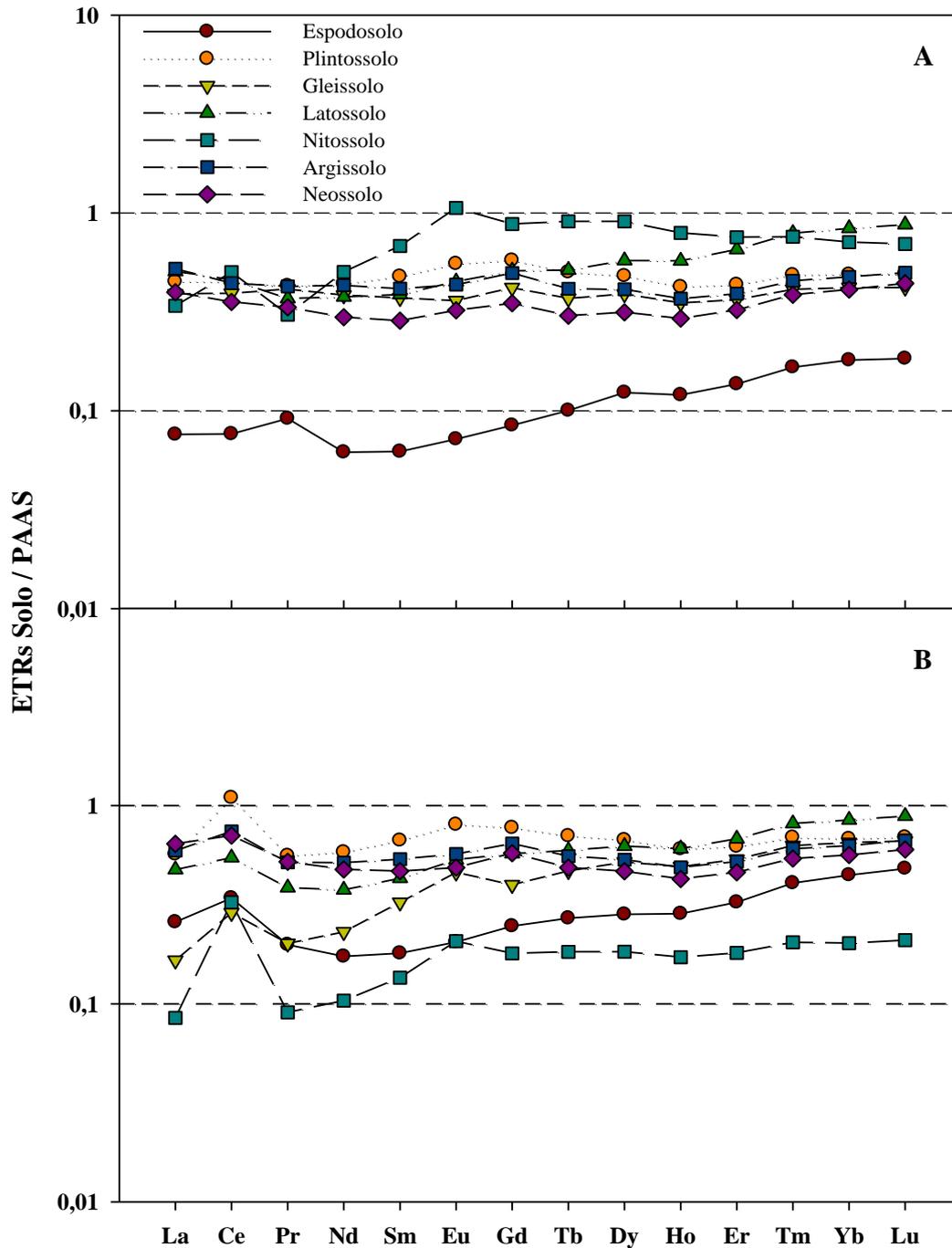
**Tabela 7.** Anomalias de cério [Ce/Ce\*], európio [Eu/Eu\*] e razão La/Lu em função dos tipos de embasamentos litológicos.

	<b>Coberturas Lateríticas</b>	<b>Terrenos ígneos</b>	<b>Terrenos Metamórficos</b>	<b>Terrenos Sedimentares</b>
			<b>[Ce/Ce*]</b>	
Superfície	0,47	0,47	0,37	0,36
Subsuperfície	0,46	1,00	0,72	0,51
			<b>[Eu/Eu*]</b>	
Superfície	0,56	0,53	0,45	0,49
Subsuperfície	0,46	0,90	0,48	0,54
			<b>La/Lu</b>	
Superfície	0,53	1,09	1,14	0,81
Subsuperfície	0,53	0,89	0,94	0,69

A composição mineral do material parental é um fator determinante para a distribuição de ETRs em solos (RAMOS et al., 2016). Como a concentração de ETRs em solos é normalmente controlado em função da existência de minerais acessórios, a ligação destes elementos a SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é uma característica facilitadora para a lixiviação, sob a intensa ação intempérica em solos na Amazônia.

Nas áreas de coberturas lateríticas há ocorrência de rochas carbonáticas, associadas a altos teores de argila, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta configuração favorece o enriquecimento de ETRs a partir do intemperismo destes minerais, uma vez que carbonatos tem a tendência de conter elementos terras raras em sua estrutura, a partir de substituição isomórfica (LAVEUF; CORNU, 2009) e consequente liberação destes elementos. Durante o processo de intemperismo e formação do solo, carbonatos pedogenéticos podem ser formados e se tornar uma reserva de ETRs ao longo do processo de desenvolvimento do solo (ZAMANIAN; PUSTOVOYTOV; KUZUYAKOV, 2016). Solos formados sob terrenos ígneos e metamórficos tem maior presença de minerais primários portadores de ETRs, essas diferenças na geoquímica dos materiais parentais influencia na liberação de ETRs durante o intemperismo (ZAHARESCU et al., 2017).

Como processos pedogenéticos também tem forte influência na magnitude de distribuição de ETRs em solos sob condições naturais (LAVEUF; CORNU, 2009), as concentrações normalizadas foram agrupados em função dos tipos de solo (Figuras 4A e B).



**Figura 4.** Padrões de ETRs PAAS - normalizados por classes de solo: superfície (A) e subsuperfície (B).

O agrupamento de amostras, em função das classes de solos, indica que Latossolos, Neossolos e Gleissolos apresentam comportamentos semelhantes com relação a distribuição e

anomalias em ambas as camadas do solo, enquanto que Argissolos, Plintossolos, Espodossolos e Nitossolos apresentaram padrões de distribuição e anomalias que diferem da curva suave de dados normalizados. Anomalias positivas foram encontradas na camada subsuperficial de Plintossolos [Ce/Ce\*] e na superfície de Nitossolos [Eu/Eu\*], sendo que nos Nitossolos com intensidade acentuada em relação ao comportamento em profundidade. A razão La/Lu em Argissolos, indicou o enriquecimento de ETR leves na camada superficial, enquanto que em todos os demais solos o comportamento foi de enriquecimento de ETRs pesados (Tabela 8).

**Tabela 8.** Anomalias de cério [Ce/Ce\*], európio [Eu/Eu\*] e razão La/Lu em função das classes de solo.

	Argissolo	Latossolo	Neossolo	Plintossolo	Espodossolo	Gleissolo	Nitossolo
<b>[Ce/Ce*]</b>							
Superfície	0,40	0,41	0,33	0,44	0,09	0,41	0,47
Subsuperfície	0,71	0,50	0,64	1,07	0,32	0,33	0,35
<b>[Eu/Eu*]</b>							
Superfície	0,47	0,52	0,36	0,61	0,08	0,38	1,20
Subsuperfície	0,62	0,62	0,54	0,87	0,24	0,51	0,24
<b>(La/Lu)</b>							
Superfície	1,11	0,62	0,93	0,82	0,43	0,78	0,49
Subsuperfície	0,88	0,58	0,87	0,84	0,41	0,26	0,45

A ocorrência de anomalia positiva de Ce na subsuperfície de Plintossolos, foi um indicador da distribuição ao longo do perfil. Nas condições redox encontradas nesse tipo de solo, há oxidação de  $Ce^{+3}$  com intensa liberação de oxigênio, favorecendo o acúmulo de  $Ce^{+4}$  que é muito menos móvel (WANG; LIANG, 2016). Nessas condições, o ambiente se torna propício para a precipitação de cerianita ( $CeO_2$ ), que ocorre em função de ciclos de flutuação do lençol freático e formação de condições redox, como observado em perfis com presença de lateria e horizontes mosqueados em solos de Camarões (BRAUN et al., 1990), que possuem características similares as dos Plintossolos no Brasil. Apesar da razão La/Lu indicar enriquecimento de ETRP em ambas as camadas, há migração de ETRs da superfície para a subsuperfície. Isto pode ser resultado da alta pluviosidade da região, semelhante ao comportamento relatado em solos formados sob camadas de petroplintita em Madagascar em que a pluviosidade também é alta (BERGER et al., 2014).

Na camada superficial de Nitossolos, foi identificada anomalia positiva [Eu/Eu\*]. Esse comportamento é associado com a dissolução de feldspatos como efeito da ação intempérica, pois estes são os únicos silicatos primários capazes de comportar  $Eu^{+2}$  em sua estrutura durante a formação desses minerais e portanto sendo responsáveis pela ocorrência de anomalias

positivas de Eu no solo (LAVEUF; CORNU, 2009; WANG; LIANG, 2016). Nitossolos são caracterizados pela alta quantidade de argila e gradiente textural entre os horizontes A e B, formados a partir de processo pedogenéticos que promovem remoção de sílica e a liberação, oxidação e dispersão de  $\text{Fe}^{+2}$  a partir de minerais primários (ferratilização e ferruginação) (Kampf e Curi, 2012).

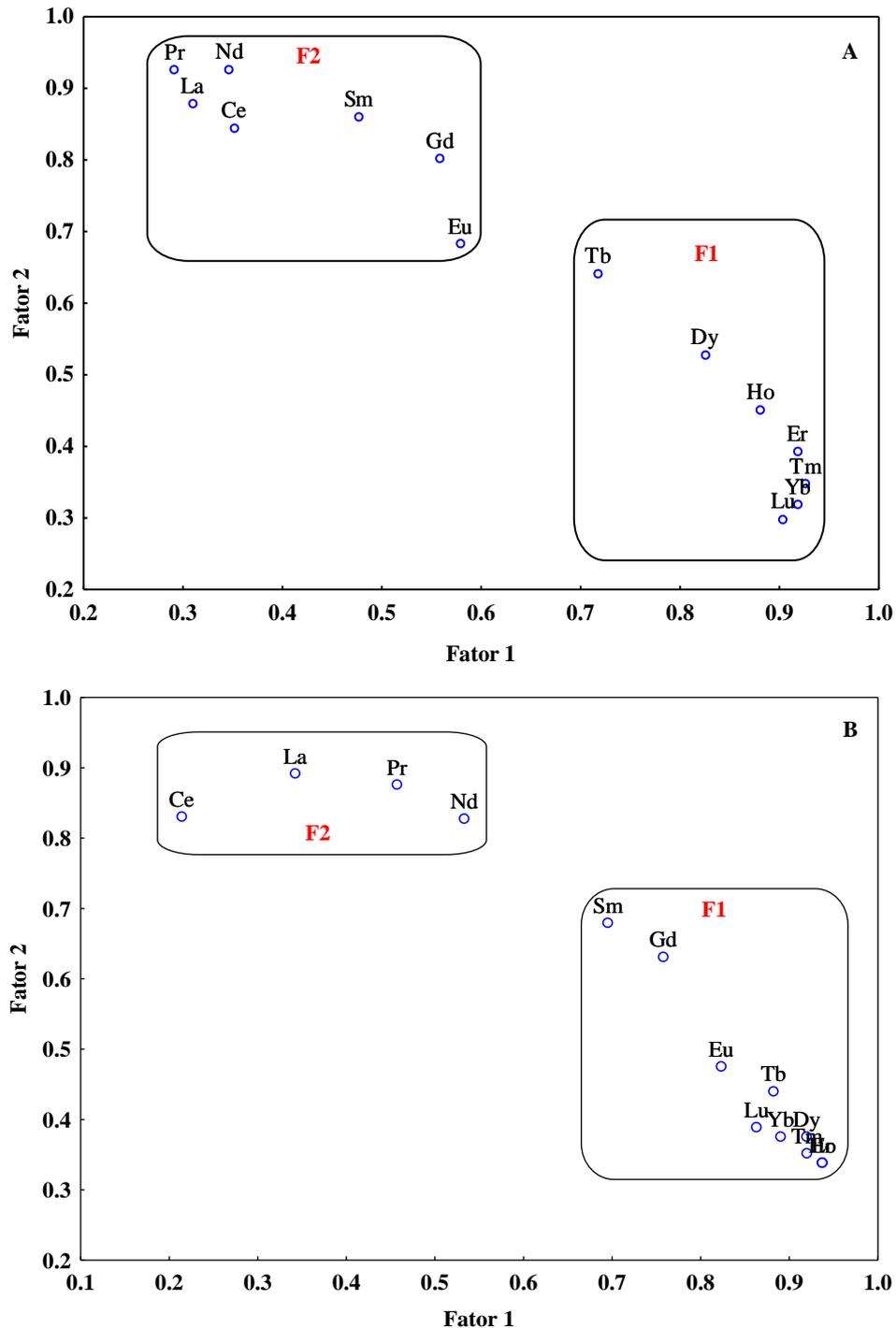
Na bacia Amazônica, a ocorrência de Espodosolos está relacionada ao afloramento de sedimentos arenosos da Formação barreiras (KLINGE, 1965), o mesmo material de origem de grande parte das amostras utilizadas neste estudo. Os processos pedogenéticos de formação dos Espodosolos se caracterizam pela migração de Al, Fe e MO, via complexação, remoção ou transformação, que associados ao processo de lessivagem criam um horizonte eluvial rico em frações grosseiras (Kampf e Curi, 2012). Nessas condições, a perda do material mais fino influencia na redistribuição dos ETRs ao longo do perfil (LAVEUF; CORNU, 2009) e as concentrações de ETRP tendem a ser mais elevadas, pois existe uma maior quantidade de minerais primários ou secundários, mais resistentes ao intemperismo que permanecem na fração grosseira do solo, pois não são esperadas altas taxas de mobilidade destes elementos durante a formação do solo (CASPARI et al., 2006). O enriquecimento de ETRP, é um comportamento observado em diferentes Espodosolos ao redor do mundo e por mais que existam peculiaridades com relação a fatores de formação, materiais de origem e ao comportamento em relação a subsuperfície de forma geral os processos de formação são semelhantes, como observado em cronosequência no Canadá, onde o intemperismo é o principal fator de distribuição de ETRs, estes elementos não acompanham o comportamento de migração dos óxidos de Al e Fe (VERMEIRE et al., 2016).

### 3.3.5. *Análise multivariada de ETRs*

Os fatores retidos refletem os comportamentos observados nos gráficos das concentrações normalizadas em relação ao PAAS, em que a suave inclinação das curvas, indicam enriquecimento de ETRP em ambas as camadas. No primeiro fator foram agrupados os ETRP e no segundo fator os ETRL, no entanto, Sm, Eu e Gd apresentaram comportamentos distintos entre as camadas avaliadas.

O comportamento das componentes principais extraídas, foi similar nas duas camadas do solo (Figura 5 A e B). Onde, na camada superficial (Figura 5 A) Sm, Gd e Eu foram grupados no segundo fator junto com La, Ce, Pr e Nd. Indicando que Gd e Eu, apesar de possuírem características de ETRP, neste estudo apresentaram comportamento geoquímico semelhante aos ETRL. Na superfície os dois fatores retidos respondem por 93% da variância total dos

dados, sendo o fator 1 responsável por 82% e o fator 2 por 11% (Figura 5 A). Enquanto que na subsuperfície as variâncias explicadas foram de 85 e 9%, distribuídas entre os fatores 1 e 2, respectivamente, totalizando 94% da variância total (Figura 5 B).



**Figura 5.** Análise fatorial de ETRs em camadas: superficial (A) e subsuperficial (B) de solos paraenses.

A alta afinidade de adsorção de Eu e Gd na superfície de caulinita, é uma característica que pode ser influenciada pela competição de Ca e Mg pelos mesmos sítios de adsorção, porém apenas concentrações muito elevadas destes nutrientes seriam capazes de mobilizar Eu e Gd da

superfície da caulinita (KAUTENBURGER; BECK, 2010), característica observada em poucas regiões amostradas. Como a predominância da fração areia em detrimento das partículas mais finas (argila e silte) nos solos do estado do Pará, é uma característica já relatada (DE SOUZA et al., 2015; FERNANDES et al., 2018), que ocorre devido ao forte intemperismo na região (FONTES, 2012), como consequência das altas temperaturas e pluviosidade. Condição que favorece a formação e dominância da caulinita na fração argila do solo (SOUZA et al., 2018), principalmente na camada superficial do solo, onde o processo pedogenético de perda de sílica é mais intenso, favorecendo a retenção de Eu e Gd na camada superficial. Todavia, nos solos do estado Pará as concentrações de  $Al^{+3}$  são consideradas tão elevadas, que são capazes de competir fortemente com Eu e Gd pela adsorção na caulinita, liberando assim esses elementos na solução do solo e que consequentemente serão lixiviados para a subsuperfície, seguindo o comportamento observado para ETRL (Figura 1).

Na camada subsuperficial, a separação dos elementos nos fatores foi mais forte que na superfície, apenas Sm ficou retido no primeiro fator, junto com os ETRP, contrariando a classificação deste elemento de ETRL. Todavia, a ampla variedade de interações entre fatores de formação do solo, processos pedogenéticos e inúmeras reações envolvidas, ajudam a entender a dinâmica de Sm nas condições encontradas na região, pois características do solo como teor de MO e pH, associados a concentração de Sm no ambiente, são fatores determinantes para a distribuição e intensidade de sorção nas frações de solos na Espanha (RAMÍREZ-GUINART et al., 2018). Onde, em amostras com alto teor de areia e baixo pH e em condições de baixa concentração de Sm houve predominância de retenção na fase mineral, seguida pelos carbonatos. Neste mesmo estudo, foi observado que onde havia maior concentração de Sm, ocorreu substancial incremento na participação de ácidos orgânicos na retenção deste elemento. Neste estudo, identificamos que nas condições amazônicas, a intensa pluviosidade favorece a lixiviação de ácidos orgânicos para a camada subsuperficial, contribuindo com uma maior retenção de Sm nessa camada.

Outro fator importante no solos do estado do Pará, é que parte dos solos estudados tem na camada subsuperficial a presença de rochas carbonáticas ou minerais derivados destas, como nos solos formados em áreas de coberturas lateríticas e sob a formação Nova Olinda (VASQUEZ; ROSA-COSTA, 2008). Portanto, os materiais de origem contribuem para a retenção de Sm em profundidade, mesmo comportamento observado para ETRP que também possuem afinidade com este tipo de minerais. Resultado similar foi observado em solos de Cuba, onde os solos formados sobre rochas carbonáticas foram predominantes, favorecendo a formação de complexos carbonáticos ricos em ETRP (ALFARO et al., 2018).

Apesar de serem encontrados em maiores concentrações absolutas, quando normalizados em relação ao PAAS, ETRL apresentaram comportamento de depleção em relação aos ETRP. Normalmente estes elementos estão associados aos concentrações de MO do solo, devido à forte capacidade de retenção e complexação com ácidos orgânicos (AIDE; AIDE, 2012; VERMEIRE et al., 2016). No entanto, este padrão não foi observado neste estudo, consequência do acelerado processo de mineralização da matéria orgânica em solos tropicais como os do estado do Pará, o que resulta em baixas concentrações. Ao avaliar o conteúdo de ETRs em solos formados sobre granitos na região nordeste do Brasil, não houveram relações significativas entre o teor de carbono orgânico e as concentrações de ETRs, associando este comportamento ao baixo teor de matéria orgânica nos solo e consequente enriquecimento de ETRP (SILVA et al., 2017).

### **3.4. Conclusão**

As concentrações de ETRs no estado do Pará tem grande amplitude de variação e ainda assim são menores que os relatados para outros solos do Brasil. De forma geral, os solos do Pará apresentam enriquecimento de ETRs pesados e as maiores concentrações estão na camada subsuperficial. As correlações indicam que a mineralização acelerada da matéria orgânica e a alta pluviosidade diminuem a influência do carbono orgânico na retenção de ETRs na camada superficial e destacam a importância dos óxidos de silício, alumínio e ferro na dinâmica de ETRs. A presença de rochas ou minerais carbonáticos em solos formados sob coberturas lateríticas foram responsáveis pelo enriquecimento de ETRs mais acentuados que nos demais tipos de embasamento litológico. Argissolos tem suave enriquecimento de ETRS leves na camada superficial e há anomalias positivas [Ce/Ce\*] na subsuperfície de Plintossolos. Ocorreram também anomalias positivas [Eu/Eu\*] na superfície de Nitossolos e intensas anomalias negativas [Ce/Ce\*] e [Eu/Eu\*] na camada superficial de Espodossolos.

### **AGRADECIMENTOS**

A Capes pela concessão da bolsa de estudos no Brasil e no exterior, por meio do Programa de Doutorado Sanduíche (PDSE) (88881.135930/2016-01); a Dra. Karen H. Johannesson pelo suporte e supervisão; A Dra. Deborah Grimm pelo apoio técnico; a Tulane University pela aceitação para o estágio e pela estrutura cedida; ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa, ao orientador.

### **REFERÊNCIAS**

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis.

**ISRN Soil Science**, v. 2012, p. 1–11, 2012. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/783876/>>.

ALFARO, M. R.; NASCIMENTO, C. W. A. do; BIONDI, C. M.; SILVA, Y. J. A. B. da; SILVA, Y. J. A. B. da; ACCIOLY, A. M. de A.; MONTERO, A.; UGARTE, O. M.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **CATENA**, v. 162, n. April, p. 317–324, mar. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0341816217303685>>.

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F. de; BARROS, N. F. de; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A. S. Interpretação do resultado das análises de solo. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais - 5ª aproximação**. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solos do Estado de Minas Gerais - CFSEMG, 1999. p. 359.

BAYON, G.; TOUCANNE, S.; SKONIECZNY, C.; ANDRÉ, L.; BERMELL, S.; CHERON, S.; DENNIELOU, B.; ETOUBLEAU, J.; FRESLON, N.; GAUCHERY, T.; GERMAIN, Y.; JORRY, S. J.; MÉNOT, G.; MONIN, L.; PONZEVEVA, E.; ROUGET, M.-L.; TACHIKAWA, K.; BARRAT, J. A. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 170, p. 17–38, dez. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703715004822>>.

BERGER, A.; JANOTS, E.; GNOS, E.; FREI, R.; BERNIER, F. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. **Applied Geochemistry**, v. 41, p. 218–228, fev. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.013>>.

BIRANI, S. M.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; PEDROSO, A. J. S.; ALLEONI, L. R. F. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 75, n. 1, p. 143–151, mar. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2015.01.001>>.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. [s.l.] Academic Press., 1979.

BRAUN, J.-J. J.; PAGEL, M.; MULLER, J.-P. P.; BILONG, P.; MICHARD, A.; GUILLET, B. Cerium anomalies in lateritic profiles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 3, p. 781–795, mar. 1990. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001670379090373S>>.

CAO, X.; CHEN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, v. 44, n. 4, p. 655–661, ago. 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653500004926>>.

CASPARI, T.; BÄUMLER, R.; NORBU, C.; TSHERING, K.; BAILLIE, I. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. **Geoderma**, v. 136, p. 436–458, 2006.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K. I. Global Production Estimation of Rare Earth Elements and Their Environmental Impacts on Soils. **Journal of Geoscience and Environment Protection**, v. 03, n. 08, p. 66–73, 2015. Disponível em: <<http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/gep.2015.38007>>.

CHEVIS, D. A.; JOHANNESON, K. H.; BURDIGE, D. J.; CABLE, J. E.; MARTIN, J. B.; ROY, M. Rare Earth Element Cycling in a Sandy Subterranean Estuary in Florida, USA. **Marine Chemistry**, v. 176, n. July, p. 34–50, nov. 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304420315300207>>.

DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Prediction of the distribution coefficients of metals in Amazonian soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 95, p. 212–220, set. 2013a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.007>>.

DE SOUZA BRAZ, A. M.; FERNANDES, A. R.; FERREIRA, J. R.; ALLEONI, L. R. F. Distribution coefficients of potentially toxic elements in soils from the eastern Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 10, p. 7231–7242, 27 out. 2013b. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23625050>>.

DE SOUZA, E. S.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; SABINO, L. L. L.; ALLEONI, L. R. F. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4074, 13 jan. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-4074-1>>.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2011.

EMBRAPA. **Mapa de solos do brasil**. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2011.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l.] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2013.

FERNANDES, A. R.; SOUZA, E. S. de; DE SOUZA BRAZ, A. M.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453–463, jul. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>>.

FONTES, M. P. F. Intemperismo de rochas e minerais. In: KER, J. C.; CURTI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; PABLO VIDAL-TORRADO (Ed.). **Pedologia: Fundamentos**. 1. ed. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p. 171–206.

GAMA, J. R. N. F.; CARVALHO, E. J. M.; RODRIGUES, T. E.; VALENTE, M. A. Solos do estado do Pará. In: CRAVO, M. DA S.; VIÉGAS, I. DE JESUS M.; BRASIL, E. C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Pará**. 1. ed. Belém, Pará: Embrapa Amazônia Oriental, 2007. p. 262.

GERARD, M.; SEYLER, P.; BENEDETTI, M. F.; ALVES, V. P.; BOAVENTURA, G. R.; SONDAG, F. Rare earth elements in the Amazon basin. **Hydrological Processes**, v. 17, n. 7, p. 1379–1392, maio 2003. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/hyp.1290>>.

HAIR, J. F.; BLACK, B.; BABIN, B.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L. **Análise multivariada de dados**. 6. ed. [s.l: s.n.]

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9–10, p. 1381–1420, jun. 2006. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103620600628680>>.

INMETRO. **DOQ CGCRE-008. Orientações Sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**. Rio de Janeiro, RJ Instituto nacional de Metrologia, Qualidade e tecnologia, , 2003. . Disponível em: <[http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8\\_04.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_04.pdf)>.

IUSS. **World reference base for soil resources 2006**. [s.l: s.n.]

KAMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J. C.; CURI, N.; SCHAEFER, C. E. G. R.; TORRADO, P. V. (Ed.). **Pedologia: Fundamentos**. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. p. 207–302.

KAUTENBURGER, R.; BECK, H. P. Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 12, n. 6, p. 1295, 2010. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b914861b>>.

KLINGE, H. Podzol soils in the Amazon basin. **Journal of Soil Science**, v. 16, n. 1, p. 95–103, mar. 1965. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2389.1965.tb01423.x>>.

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

LENHARO, S. L. R.; POLLARD, P. J.; BORN, H. Petrology and textural evolution of granites associated with tin and rare-metals mineralization at the Pitinga mine, Amazonas, Brazil. **Lithos**, v. 66, n. 1–2, p. 37–61, jan. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0024493702002013>>.

LEYBOURNE, M. I.; JOHANNESSON, K. H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 24, p. 5962–5983, dez. 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708005620>>.

LOELL, M.; REIHER, W.; FELIX-HENNINGSEN, P. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany). **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 174, n. 4, p. 644–654, ago. 2011. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jpln.201000265>>.

MARQUES, J. D. de O.; LUIZÃO, F. J.; TEIXEIRA, W. G.; VITEL, C. M.; MARQUES, E. M. de A. Soil organic carbon, carbon stock and their relationships to physical attributes under forest soils in central amazonia. **Revista Árvore**, v. 40, n. 2, p. 197–208, abr. 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-67622016000200197&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622016000200197&lng=en&tlng=en)>.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 429–471, 4 mar. 2015. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2013.866622>>.

MIHAJLOVIC, J.; STÄRK, H.-J.; WENNRICH, R.; DU LAING, G.; RINKLEBE, J. Rare Earth Elements in Two Luvisols Developed From Loess Under Arable and Forest Land Use in Bavaria, Germany. **Soil Science**, v. 180, n. 3, p. 107–123, mar. 2015. Disponível em: <[https://journals.lww.com/soilsci/Abstract/2015/03000/Rare\\_Earth\\_Elements\\_in\\_Two\\_Luvisols\\_Developed\\_From.4.aspx](https://journals.lww.com/soilsci/Abstract/2015/03000/Rare_Earth_Elements_in_Two_Luvisols_Developed_From.4.aspx)>.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. An overview of rare-earth recovery by ion-exchange leaching from ion-adsorption clays of various origins. **Mineralogical Magazine**, v. 80, n. February, p. 63–76, 2016.

MOREIRA, A.; FAGERIA, N. K. Soil Chemical Attributes of Amazonas State, Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 40, n. 17–18, p. 2912–2925, 28 out. 2009. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00103620903175371>>.

- NANCE, W. .; TAYLOR, S. . Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, n. 12, p. 1539–1551, dez. 1976. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016703776900934>>.
- PAYE, H. de S.; MELLO, J. W. V.; MAGALHÃES MASCARENHAS, G. R. L.; GASPARNON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, n. July, p. 27–41, fev. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375674215300583>>.
- PEREZ, D. V.; SALDANHA, M. F. da C.; MENEGUELLI, N. do A.; MOREIRA, J. C.; VAITSMAN, D. S. Geoquímica de alguns solos brasileiros. **Pesquisa and CNPS - EMBRAPA**, v. 4, p. 1–14, 1997.
- RAMÍREZ-GUINART, O.; SALABERRIA, A.; VIDAL, M.; RIGOL, A. Dependence of samarium-soil interaction on samarium concentration: Implications for environmental risk assessment. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 439–447, mar. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.072>>.
- RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28–50, 25 mar. 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s40726-016-0026-4>>.
- SEMHI, K.; CHAUDHURI, S.; CLAUER, N. Fractionation of rare-earth elements in plants during experimental growth in varied clay substrates. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 3, p. 447–453, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.029>>.
- SILVA, Y. J. A. B. da; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; VAN STRAATEN, P.; DE SOUZA JÚNIOR, V. S.; DA SILVA, Y. J. A. B.; DOS SANTOS, C. A.; DO CARMO TREZENA DE ARAÚJO, J. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, n. June, p. 28–39, nov. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>>.
- SILVA, Y. J. A. B. da; NASCIMENTO, C. W. A. do; SILVA, Y. J. A. B. da; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare Earth Element Concentrations in Brazilian Benchmark Soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1–13, 2016. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832016000100548&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832016000100548&lng=en&tlng=en)>.
- ŠMUC, N. R.; DOLENEC, T.; SERAFIMOVSKI, T.; DOLENEC, M.; VRHOVNIK, P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, v. 183–184, p. 1–11, ago. 2012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001670611200122X>>.
- SOUZA, E. S. De; FERNANDES, A. R.; BRAZ, A. M. de S.; OLIVEIRA, F. J. de; ALLEONI, L. R. F.; CAMPOS, M. C. C. Physical, chemical and mineralogical attributes of a representative group of soils from the Eastern Amazon, Brazil. **SOIL Discussions**, n. February, p. 1–29, 19 fev. 2018. Disponível em: <<https://www.soil-discuss.net/soil-2018-3/>>.
- TANG, J.; JOHANNESSON, K. H. Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, n. 22, p. 5247–5261, nov. 2005. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703705005478>>.

TANG, J.; WHITTECAR, G. R.; JOHANNESSON, K. H.; DANIELS, W. L. Potential contaminants at a dredged spoil placement site, Charles City County, Virginia, as revealed by sequential extraction. **Geochemical Transactions**, v. 5, n. 4, p. 49–60, 2004. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?GET/5/49/1&Agg=doi>>.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. **Plant and Soil**, v. 267, n. 1–2, p. 191–206, dez. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>>.

VASQUEZ, M. L.; ROSA-COSTA, L. T. da. **Geologia e recursos minerais do estado do Pará**. 1. ed. [s.l.: s.n.]

VÁZQUEZ-ORTEGA, A.; PERDRIAL, J.; HARPOLD, A.; ZAPATA-RÍOS, X.; RASMUSSEN, C.; MCINTOSH, J.; SCHAAP, M.; PELLETIER, J. D.; BROOKS, P. D.; AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. **Chemical Geology**, v. 391, p. 19–32, jan. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.016>>.

VERMEIRE, M.-L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J.-T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, v. 446, n. July, p. 163–174, dez. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925411630300X>>.

WANG, L.; LIANG, T. Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, p. 12483, 22 dez. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep12483>>.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 11, p. 11330–11338, 2 jun. 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-6351-8>>.

WERKENTHIN, M.; KLUGE, B.; WESSOLEK, G. Metals in European roadside soils and soil solution – A review. **Environmental Pollution**, v. 189, p. 98–110, jun. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.02.025>>.

XIAO, Y.; HUANG, L.; LONG, Z.; FENG, Z.; WANG, L. Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 5, p. 543–548, maio 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072116600601>>.

ZAHARESCU, D. G.; BURGHELEA, C. I.; DONTSOVA, K.; PRESLER, J. K.; MAIER, R. M.; HUXMAN, T.; DOMANIK, K. J.; HUNT, E. A.; AMISTADI, M. K.; GADDIS, E. E.; PALACIOS-MENENDEZ, M. A.; VAQUERA-IBARRA, M. O.; CHOROVER, J. Ecosystem Composition Controls the Fate of Rare Earth Elements during Incipient Soil Genesis. **Scientific Reports**, v. 7, n. January, p. 43208, 23 fev. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep43208>>.

ZAMANIAN, K.; PUSTOVOYTOV, K.; KUZYAKOV, Y. Pedogenic carbonates: Forms and formation processes. **Earth-Science Reviews**, v. 157, p. 1–17, jun. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.03.003>>.

## CONCLUSÕES GERAIS

A expansão do banco de solos do estado do Pará favoreceu alterações nas concentrações de background de metais/metaloídes, em consequência da maior heterogeneidade e representatividade dos compartimentos geomorfológicos do estado. A análise fatorial, indica que os comportamentos geoquímicos das concentrações de: Mn, Zn, Ba, Cr, Fe, Al, Pb, Ni e Zn sofrem forte influência dos fatores de formação do solo no estado.

Valores de referência de qualidade abaixo dos valores de prevenção estabelecidos pelo Conama, demonstram que os dados obtidos podem ser prontamente utilizados para o estabelecimento de normativas ambientais, visando fornecer instrumentos legais para que órgãos de fiscalização possam monitorar áreas potencialmente poluídas ou regulamentar acerca de atividades econômicas que possam causar passivos ambientais.

Para a legislação ambiental, recomendamos a utilização do percentil 90 na lista oficial de VRQs do estado, pois este limiar proporcionar níveis adequados para o monitoramento ambiental e proteção a qualidade dos solos da Amazônia. De posse dessa ferramenta, os órgãos de proteção e monitoramento ambiental poderão definir ações mais coerentes para a região Amazônica.

Concentrações de elementos terras raras (ETRs) no estado do Pará tem grande amplitude de variação e ainda assim são menores que os relatados para outros solos do Brasil. De forma geral, os solos do Pará apresentam enriquecimento de ETRs pesados e os maiores concentrações estão na camada subsuperficial, como consequência da dominância da fração areia na camada superficial da maior parte das áreas de amostragem. As fracas correlações indicam que a mineralização acelerada da matéria orgânica e a alta pluviosidade diminuem a influência do carbono orgânico na retenção de ETRs na camada superficial. A presença de rochas ou minerais carbonáticos em solos formados sob coberturas lateríticas foram responsáveis pelo enriquecimento mais acentuado de ETRs que os demais tipos litológicos.

Nas classes de solos, houve suave enriquecimento de ETRs leves na camada superficial dos Argissolos; anomalias positivas [Ce/Ce\*] na subsuperfície de Plintossolos devido ao processo de plintização, que favorece a distribuição deste elemento; anomalias positivas [Eu/Eu\*] na superfície de Nitossolos, devido a presença de feldspatos; menores concentrações de ETRs e intensas anomalias negativas [Ce/Ce\*] e [Eu/Eu\*] na camada superficial de Espodossolos, causadas pela perda intensa de alumínio, ferro e matéria orgânica como consequência do processo de podzolização.

Como os resultados deste trabalho apresentam as primeiras informações sobre concentrações e distribuição de ETRs em solos do estado do Pará, o estudo das relações com outras características do solo, principalmente ligados a geologia e os processos pedogenéticos nessa região terão grande importância para o conhecimento sobre a dinâmica dos solos Amazônicos. Assim como, pretende-se definir VRQs regionalizados para assim também, servir de ferramenta para o monitoramento ambiental em escalas locais, desta forma, estes resultados podem subsidiar a continuidade desta pesquisa.