

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 27/11/2026.

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM GEOCIÊNCIAS
E MEIO AMBIENTE**

Terras raras no solo em associações graníticas e metamórficas (nappe Varginha-Guaxupé) na Mata Atlântica: uso da terra, material parental e propriedades físico-químicas

Gabriel Ribeiro Castellano

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro -SP
2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Gabriel Ribeiro Castellano

Terras raras no solo em associações graníticas e metamórficas
(nappe Varginha-Guaxupé) na Mata Atlântica: uso da terra,
material parental e propriedades físico-químicas

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto
de Geociências e Ciências Exatas do
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Geociências e Meio
Ambiente

Orientador: Amauri Antonio Menegário
Coorientador: Juliana Silveira dos Santos

Rio Claro - SP
2025

C348t	Castellano, Gabriel Ribeiro Terras raras no solo em associações graníticas e metamórficas (nappe Varginha-Guaxupé) na Mata Atlântica: uso da terra, material parental e propriedades físico-químicas / Gabriel Ribeiro Castellano. -- Rio Claro, 2025 140 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Amauri Antonio Menegário Coorientadora: Juliana Silveira dos Santos 1. Terras raras. 2. Físico-química do solo. 3. Rochas metamórficas. 4. Rochas ígneas. 5. Mata Atlântica. I. Título.
-------	---

Impacto potencial desta pesquisa

A presente pesquisa tem como contribuição científica o aumento do conhecimento sobre os elementos da série das terras raras no topo do solo (0–20 cm). O uso de elementos terras-raras (ETRs) como traçadores ambientais e de commodities agrícolas e produtos florestais aumenta a necessidade de conhecer, descrever e separar grupos de solos superficiais de acordo com as concentrações, anomalias e fracionamentos de ETRs. A pesquisa desenvolve-se pelo estudo sistemático e integrado da influência do material parental, uso do solo e das propriedades físico-químicas do solo nas concentrações, fracionamentos e anomalias de ETRs no topo solo.

Potential impact of this research

The scientific contribution of this research is to increase knowledge about rare earth elements in topsoil (0–20 cm). The use of rare earth elements (REEs) as environmental tracers also as tracer for agricultural commodities and forest products increases the need to understand, describe and separate groups of surface soils according to REEs concentrations, anomalies, and fractionations. The research is developed throughout a systematic and integrated study about the influence of parent material, land use, and soil physicochemical properties on the concentrations, fractionations, and anomalies of REEs in topsoil.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Gabriel Ribeiro Castellano

**Terras raras no solo em associações graníticas e metamórficas
(nappe Varginha-Guaxupé) na Mata Atlântica: uso da terra,
material parental e propriedades físico-químicas**

Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Geociências e Meio
Ambiente

Comissão Examinadora

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO
CEA / UNESP/Rio Claro (SP)

Dra. ANA BEATRIZ SANTOS SILVA
CEA / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. GEORGE LUIZ LUVIZOTTO
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Dr. JORGE HENRIQUE PEDROBOM
Thermo Fisher Scientific/São Paulo (SP)

Dr. JOSÉ LUCAS MARTINS VIANA
FCT/ UNESP/Presidente Prudente (SP)

Conceito: Aprovado.
Rio Claro (SP), 27 de novembro de 2025.

Agradecimentos

Agradecemos ao pesquisador Dr. Didier Gastmans por participar da banca de qualificação, ao Dr. Luís Roberto Camargo Ribeiro pelo apoio na tradução e revisão de artigo e da tese, ao Dr. Landerlei Almeida Santos pelo suporte técnico científico. Ao Guilherme Alaia pelo suporte as equipes de campo. À Dra. Ana Beatriz Santos da Silva, Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta e à Amanda Lodovico de Alcantara pelo apoio nas atividades de laboratório no CEA. Ao Jorbson Antônio Giovanni pelo apoio administrativo e institucional. À todos os funcionários e colegas do CEA.

À Fundação Florestal (FF) e à Secretaria de Meio Ambiente, Infraestrutura e Logística do Estado de São Paulo (Semil) pela aprovação do trabalho de campo realizado dentro das unidades de conservação. À Universidade Presbiteriana Mackenzie por permitir o uso do alojamento anexo ao Pierre Kaufmann “*Radio Observatory*”, em Atibaia, como base logística para execução das atividades de coleta de amostras. À FEAGRI/Unicamp, em especial ao Laboratório de Solos por coordenar as análises físicas e químicas (macro/micro elementos) usadas no Capítulo 2. Ao Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC/UNESP) pelas as análises elementares no ICP-OS.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Processos nº #2013/50421-2; #2020/01779-5; #2021/06668-0; #2021/08322-3; #2021/08534-0; #2021/10195-0; #2021/10639-5; #2022/10760-1. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autore(s) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Processos nº #442147/2020-1; #402765/2021-4; #313016/2021-6; #440145/2022-8; #420094/2023-7; #446029/2024-6; #421464/2025-9.

Resumo

Os elementos denominados terras raras (ETRs) compreendem a série dos lantanídeos somados ao escândio e o ítrio e são considerados contaminantes emergentes, trazendo assim preocupações relacionadas aos seus efeitos no meio ambiente. Nos solos, as concentrações de ETRs são influenciadas por uma complexa interação entre fatores geogênicos naturais e aportes antropogênicos. Compreender os mecanismos que levam ao acúmulo desses elementos nos solos é crucial para o monitoramento ambiental. Este estudo investiga a influência relativa do material parental, das propriedades do solo e do uso da terra nas concentrações de ETRs nos solos da Mata Atlântica brasileira - um *hotspot* de biodiversidade. O objetivo principal deste estudo foi avaliar como a geologia local, as propriedades físico-químicas do solo e o uso da terra (floresta nativa, pastagem ou *Eucalyptus*) influenciam as concentrações, o fracionamento (relações entre ETRs leves vs. pesados) e as anomalias geoquímicas (Ce, Eu e Gd) nos solos superficiais (0–20 cm) desenvolvidos sobre rochas graníticas e metamórficas (nappe de Varginha-Guaxupé). Foram analisadas 147 amostras de solo de 49 sítios amostrais. As concentrações semi-totais de ETRs foram determinadas por ICP-MS após digestão pelo método USEPA 3051A. As análises estatísticas incluíram análise de similaridade (ANOSIM), testes de variância (ANOVA, Kruskal-Wallis) seguidas de testes post hoc (Tukey HSD e Dunn). A influência relativa dos preditores (mapeamento geológico, propriedades físico-químicas do solo, uso da terra) foi avaliada usando a seleção de modelos do Critério de Informação de Akaike (AICc). A concentração média semi-total de ETRs (Σ ETR) foi de $188.14 \text{ mg kg}^{-1}$, com o cério (Ce) como o elemento mais abundante (97.25 mg kg^{-1}). A seleção do modelo revelou o material parental como o fator de controle dominante. Unidades geológicas com rochas predominantemente ígneas apresentaram concentrações significativamente mais altas ($p < 0.001$) da Σ ETRs totais, ETRs leves (ETRLs) e ETRs pesados (ETRLPs) em comparação com unidades mapeadas com rochas predominantemente metamórficas. Em contrapartida, as rochas metamórficas foram associadas a valores superiores de anomalias positivas de δCe ($p = 0.002$) e δGd ($p = 0.012$). O mapeamento geológico (rochas predominantemente ígneas e metamórficas) forneceu modelo plausível ($\text{Adj } R^2 \geq 0.3$) para Y, δEu e $\text{La}_\text{N}/\text{Sa}_\text{N}$. Em contraste, Ca:Mg sozinho forneceu um modelo plausível ($\text{Adj } R^2 = 0.15$) para anomalias de δCe , enquanto o conteúdo de argila ($\text{Adj } R^2 = 0.11$) para a relação $\text{Sa}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$, as propriedades do solo apresentam efeitos mais fracos do que a geologia. Ao final, não encontramos evidências de que pastagens ou plantações de eucalipto sob manejo não intensivo elevem as concentrações de ETRs em comparação com a floresta nativa. As concentrações e o fracionamento dos ETRs nesses solos superficiais da Mata Atlântica são resultado, principalmente, do material parental subjacente. O estudo estabelece uma linha de base geogênica clara para essas rochas, mostrando que o uso não intensivo da terra para agricultura não altera significativamente os ETRs. Esses resultados demonstram a importância dos mapas geológicos existentes para interpretações ambientais dos ETRs em solos e fornecem dados críticos para distinguir os níveis naturais de referência ou de uma futura poluição antropogênica nesse ecossistema vulnerável.

Palavras chave: ETRs, uso da terra, material parental, físico-química do solo, Mata Atlântica.

Abstract

Rare earth elements (REEs), comprising the lanthanide series plus scandium and yttrium, are emerging contaminants of concern. In soils, their concentrations are influenced by a complex interplay of natural geogenic factors and anthropogenic inputs. Understanding the drivers of REE accumulation is crucial for environmental monitoring. This study investigates the relative influence of geology, soil properties, and land use on REE patterns in soils of the Brazilian Atlantic Forest, a biodiversity hotspot. The primary objective was to evaluate how local geology, soil physicochemical variables, and land cover (native forest, pasture, Eucalyptus plantation) govern the concentrations, fractionation patterns (e.g., light vs. heavy REE ratios), and geochemical anomalies (Ce, Eu and Gd) of REEs in topsoils (0–20 cm) developed over granitic and metamorphic rocks (Varginha-Guaxupé nappe). A total of 147 soil samples from 49 sites were analyzed. Semi-total (pseudo-total) REE concentrations were determined via ICP-MS following USEPA 3051A digestion. Statistical analyses included similarity analysis (ANOSIM), variance tests (ANOVA, Kruskal-Wallis), and post-hoc comparisons (Tukey HSD and Dunn's tests). The relative influence of predictors (geology, soil pH, clay, organic matter, Ca:Mg ratio, land use) was assessed using Akaike Information Criterion (AICc) model selection. The average semi-total REE concentration (ΣREE) was $188.14 \text{ mg kg}^{-1}$, with cerium (Ce) as the most abundant element (97.25 mg kg^{-1}). Model selection revealed that parent material was the dominant controlling factor. Geological units with predominantly igneous rocks showed significantly higher ($p < 0.001$) concentrations of semi-total ΣREE , light REEs (LREEs), and heavy REEs (HREEs) compared to metamorphic units. In contrast, metamorphic rocks were associated with higher positive anomalies of δCe ($p = 0.002$) and δGd ($p = 0.012$). Our results showed that parent materials (igneous and metamorphic rocks) were the best predictors, yielding plausible models ($\text{Adj } R^2 \geq 0.3$) for Y, δEu , and $\text{La}_\text{N}/\text{Sa}_\text{N}$. In contrast, key soil properties as Ca:Mg alone provided a plausible model ($\text{Adj } R^2 = 0.15$) for δCe anomalies, while clay content ($\text{Adj } R^2 = 0.11$) influenced the $\text{Sa}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ ratio, though soil properties had weaker effects than parent materials. Critically, we found no evidence that pastures or Eucalyptus plantations under non-intensive management elevate REE concentrations compared to native forest. The distribution and fractionation of REEs in these Atlantic Forest topsoils are principally governed by the underlying parent material. The study establishes a clear geogenic baseline, showing that non-intensive agricultural land use does not significantly alter REE signatures. These findings underscore the importance of geologic maps for environmental assessments of REEs and provide critical data for distinguishing natural background levels from future anthropogenic pollution in this vulnerable ecosystem.

Keywords: REEs, land use, parent material, soil physicochemical properties, Atlantic Forest.

Lista de Figuras

1. Ilustração esquemática das respostas esperadas para a relação entre ETRs e propriedades do solo, do uso da terra e geologia local. A) variáveis físico-químicas do solo, (ex: $P_{adubação}$) e os diferentes usos e coberturas da terra (floresta, <i>Eucalyptus</i> e pastagem); B) uso e ocupação da terra e ETRs; C) influências relativas das variáveis preditoras (propriedades do solo, geologia e uso da terra) nas variáveis resposta (concentrações, anomalias e fracionamentos de ETRs); D) unidades geológicas e as concentrações de ETRs no solo; E) rochas metamórficas e magmáticas ácidas/intermediárias e as concentrações de ETRs no solo.....	20
2. Normalização de ETRs no solo (0–20 cm) sob vegetação nativa (n=77) no Brasil.....	25
3. Normalização de ETRs no solo (0–20 cm) sob formações geológicas (n=68) no Brasil.....	35
4. Domínios tectônicos na região das folhas Atibaia e Leste de Atibaia, limitadas pelo polígono em preto, mostrando a geologia da região de coleta de amostras	41
5. Porcentagem das principais classes de uso e cobertura da terra na área de estudo	43
6. A) Representação do desenho amostral utilizado para a amostragem de solos nas paisagens do projeto PELD CCM; B) As amostras foram coletadas par a par, neste exemplo, correspondem a uma amostra em área de floresta e outra em área de <i>Eucalyptus</i>	44
7. A) anéis volumétricos entregues no laboratório; B) amostra indeformada para agregação; C) amostra de solo de uma área de <i>Eucalyptus</i>	45
8. A) placas de Petri com as amostras na estufa para secagem; B) amostras dispostas em sacos plásticos após a segunda passagem pela peneira 2 merch.	45
9. Padrões de ETRs normalizados pelo PAAS e UCC na nappe Varginha-Guaxupé.....	48
10. Padrões de ETRs normalizados pelo PAAS, medidos na ICP-MS e corrigidos através da recuperação (%) da amostra de referência na nappe Varginha-Guaxupé (n=145).....	51
11. Localização da área de estudo. A) Região de Mata Atlântica no nordeste do estado de São Paulo, Brasil. B) Distribuição dos 48 sítios de amostragem em diferentes tipos de cobertura do solo (plantação de eucalipto, floresta nativa e pastagem)	62
12. Unidades geológicas e sua composição litológica na área de estudo. Os locais de amostragem são indicados por um ponto preto.....	63

13. Padrões de ETRs normalizados pelo Xisto Australiano (PAAS) em diferentes tipos de cobertura do solo	71
14. Efeitos dos materiais de origem em diferentes teores de ETRs (ítrio), anomalias (δEu), e fracionamento ($\text{La}_\text{N}/\text{Sa}_\text{N}$) de acordo com a seleção de modelos baseada no critério de AIC. Os painéis (A-C) mostram as influências do material de origem, com <i>boxplots</i> que apresentam a mediana (linha central), a gama interquartil (caixa) e a gama completa de dados (bigodes). Abreviações de unidades geológicas: ATI (Granito Atibaia), CANT (Granito Cantareira), MP (Monzodiorito Piracaia), PB (Granito Pedra Branca), SB (Socorro-Bragança), SBB (Granitoide Serra Barro Branco), SI (Serra do Itaberaba), SR (São Roque) e VG (Varginha-Guaxupé). ** indica significância estatística ($p < 0.05$)	73
15. Comparação estatística das propriedades físicas e químicas do solo (variáveis de resposta no eixo y) em solos de diferentes tipos de ocupação do solo. A) densidade do solo ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) - diferenças significativas entre Pastagem-Floresta. B) resistência à penetração (MPa) - diferenças significativas entre Pastagem-Floresta e Pastagem-Eucalipto. C) saturação de bases (%) - diferenças significativas entre Pastagem-Floresta e Pastagem-Eucalipto. D) Ca:Mg - diferenças significativas entre Pastagem-Floresta e Pastagem-Eucalipto. E) macroporosidade ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$) - diferenças significativas entre Pastagem-Floresta. F) porosidade total ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$) - diferenças significativas entre Floresta-Eucalipto. Os valores de $p \leq 0.05$ indicam diferenças significativas de acordo com os testes ANOVA/Kruskal-Wallis.	74
16. Pontos de coleta e as unidades geológicas mapeadas da área de estudo.....	89
17. Normalização de ETRs no solo (0–20 cm) pelo PAAS nas diferentes unidades geológicas: ígneas ácidas (azul), ígneas intermediárias (vermelha) e metamórficas	93
18. Normalização de ETRs no solo (0–20 cm) pelo PAAS em rochas ígneas ácidas/intermediárias e metamórficas	98
19. Anomalias de Ce, Eu, e Gd em rochas ígneas e metamórficas. A) anomalias de európio (δEu); B) anomalias de gadolínio (δGd) e C) anomalias de cério (δCe). Os painéis (A–C) mostram o valor da anomalia, sendo anomalias positivas onde $\delta\text{ETR} > 1.2$ e negativa quando $\delta\text{ETR} < 0.8$, com <i>boxplots</i> que apresentam a mediana (linha central), a gama interquartil (caixa) e a gama completa de dados (bigodes), onde as médias são significativamente diferentes se $p < 0.01$ (Mann–Whitney test)	100

19. Normalização de ETRs no solo (0–20 cm) e na rocha pelo PAAS na unidade geológica Cantareira.....	102
--	-----

Lista de Tabelas

1. Produção e reservas mundiais de ETRs.....	16
2. Número e massa atômica, formas estáveis, compostos comuns e raio iônico.....	24
3. Concentração de ETRs em ppm (máx./min.), e material parental de solos selecionados ao redor do mundo.	29
4. Concentrações médias (ppm) dos elementos, média da ΣETRL e ΣETRP , e o fracionamento da série terras raras em países selecionados	31
5. Parâmetros médios, mediano, mínimo e máximo, MAD e concentração natural de referência em partes por milhão (ppm) para terras raras no Brasil	32
6. Mediana e MAD em ppm dos elementos terras raras em amostras de 0–20 cm de profundidade em solos cobertos por vegetação nativa (referência) e solos cultivados sobre diferentes formações geológicas	36
7. Concentração natural de referência em ppm para solos brasileiros.....	38
8. Unidades geológicas, litologias e agrupamento dos pontos amostrais.....	42
9. Y e ETRs normalizados pela UCC na nappe Varginha-Guaxupé.	47
10. Índices de ETRs normalizados pelo PAAS na nappe Varginha-Guaxupé... ..	50
11. Elementos terras raras corrigidos e medidos diretamente via ICP-MS.....	51
12. Variáveis mantidas após análise de correlação ($R < 0.7$). Os valores normalizados ($\Sigma\text{ETRL}_N/\Sigma\text{ETRP}_N$, δCe , δEu , Sm_N/Yb_N , La_N/Yb_N e La_N/Sm_N) foram calculados em relação ao PAAS (<i>Post-Archean Australian Shale</i>), onde Σ = soma, δ = anomalias	66
13. Média e desvio padrão (DP) das concentrações de elementos terras raras ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) em diferentes tipos de cobertura do solo na Mata Atlântica, Brasil. ETRLs (La a Eu), ETRPs (Gd a Lu) e ETRs (La a Lu); $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N/(0.5\text{La}_N\cdot0.5\text{Pr}_N)$ e $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N/(\text{Sm}_N\cdot\text{Dy}_N)/2$	68

14. Resultados da Análise de Similaridade (ANOSIM) comparando as concentrações de ETRs nos diferentes usos da terra e unidades geológicas na Mata Atlântica, Brasil. O sombreamento cinza destaca valores de R próximos a 1, indicando maior dissimilaridade entre os grupos comparados	69
15. Elementos terras raras e Y no escudo Atlântico, São Paulo, Br. Modelos selecionados que explicam as variações de concentração de ETRs nos solos da Mata Atlântica (Brasil) com base na seleção de modelos AICc ($\Delta AICc < 2$). Apenas os modelos com R^2 ajustado > 0.10 são mostrados, incluindo graus de liberdade (df) e coeficientes múltiplos de determinação (Mult R^2). Os resultados completos do modelo estão disponíveis (Material Suplementar; Tabela S2), enquanto as relações entre os ETRs e as variáveis físico-químicas do solo são ilustradas no Material Suplementar na Figura S7	73
16. Propriedades físico-químicas dos solos na área de estudo	92
17A. Média e desvio padrão (Dp) das somatórias de ETRs (leves, médios e totais) e das anomalias de cério e gadolínio para as unidades geológicas.	94
17B. Média e desvio padrão (Dp) dos fracionamentos entre leves e pesados, leves e médio e médios e pesados para as unidades geológicas na área de estudo.....	95
18. Elementos terras raras em rochas ígneas e metamórficas na nappe Varginha-Guaxupé, localizado no escudo oriental, bioma Mata Atlântica.....	97

Sumário

Capítulo 1

Elementos terras raras (ETRs) em solos brasileiros: concentrações, anomalias e fracionamentos da nappe Varginha-Guaxupé (folha Atibaia SF.23-Y-C-III, leste e norte).

1. Introdução	15
1.1 Efeitos da antropização da paisagem, da geologia local e das propriedades físico-químicas nas quantidades de ETRs no solo.....	17
2. Fundamentação teórica	22
2.1 História da descoberta e individualização dos ETRs	22
2.2 Caracterização geoquímica dos ETRs	24
2.3 Terras raras no material parental.....	26
2.4 Terras raras no solo	27
2.5 Terras raras em solos no mundo	29
2.6 Terras raras em solos brasileiros	32
2.7 Terras raras e o uso de fertilizantes.....	39
3. Material e Métodos	41
3.1 Características geológicas da área de estudo e dos pontos amostrados	41
3.2 Descrição do uso e ocupação da terra	43
3.3 Desenho amostral e coleta de solo	44
3.4 Preparo e análise das amostras de solo	45
4. Resultados.....	47
4.1 Concentrações e índices de ETRs normalizados pela UCC.....	47
4.2 Índices de ETRs normalizados pelo PAAS	49
4.3 Recuperações de ETRs pela amostra de referência	50

5. Conclusão	52
6. Referências	54

Capítulo 2

Elementos terras raras em solos agrícolas tropicais: uso da terra, material parental e propriedades do solo

1. Introdução	60
2. Material e métodos	62
2.1 Área de estudo.....	62
2.2 Amostragem do solo e análise das propriedades físico-químicas.....	63
2.3 Determinação de elementos terras raras (ETRs).....	64
2.4 Padrões normalizados e fracionamento de ETRs, anomalias de Eu e Ce	65
2.4 Análise estatística.....	65
3. Resultados.....	68
3.1 Distribuição de ETRs pelos tipos de uso da terra e materiais de origem.....	68
3.2 Influência dos tipos do uso da terra, materiais parentais e propriedades do solo no teor de ETRs	71
3.3 Propriedades do solo nos tipos de cobertura da terra	74
4. Discussão	76
5. Conclusão	81
6. Referências	83

Capítulo 3

Terras raras em solos de associações graníticas e metamórficas da nappe Varginha-Guaxupé na Mata Atlântica paulista

1. Introdução	87
2. Material e métodos	89
2.1 Área de estudo	89
2.2 Desenho experimental, coleta de dados e amostragem de solos	90
2.3 Análises estatísticas	91
2.4 Anomalias de gadolínio	91
2.5 Propriedades físico-químicas do solo nas diferentes unidades geológicas	91
3. Resultados e discussão	93
3.1 Elementos terras raras no solo nas diferentes unidades geológicas	93
3.2 Elementos terras raras no solo de rochas ígneas e metamórficas	96
3.3 Enriquecimento de Eu em CANT e assinatura isotópica rocha-solo	101
4. Conclusão	104
5. Referências	106

Anexos

1. Localização dos pontos amostrais	108
2. Análises estatísticas das diferenças entre rochas ígneas e metamórficas.	114

Material Suplementar

1. S1	119
-------------	-----

1. Introdução

Os elementos chamados popularmente de terras raras (ETRs) incluem um grupo de 17 metais: escândio (Sc, $Z = 21$) ítrio (Y, $Z = 39$) e mais 15 elementos da série dos lantanídeos ($57 \geq Z \geq 71$): 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. (Loell *et al.*, 2011a). Os lantanídeos (Ln) são um grupo químico uniforme pertencente ao grupo IIIb da Tabela Periódica e têm propriedades físicas e químicas similares com massa atômica de 138.9–175.0.

Apesar de sua denominação “rara”, os ETRs são relativamente abundantes na crosta terrestre. Como exemplo, as concentrações esperadas são de 64 mg kg⁻¹ (ppm) para o Ce; 30 mg kg⁻¹ para o La; 26 mg kg⁻¹ para o Nd; 22 mg kg⁻¹ para o Y; chegando até o valor de 0.32 mg kg⁻¹ para o Lu na crosta superior (Taylor & McLennan, 1985). Somados, todos os elementos terras raras chegam a valores de 179 mg kg⁻¹ (ppm), o que equivale a uma concentração de 0.01—0.02 %, equivalente às porcentagens encontradas para níquel, cobre e chumbo (Loell *et al.*, 2011a). O cério é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre (Migaszewski & Gałuszka, 2014), enquanto os elementos em menores concentrações - Lu e Tm - são mais abundantes na crosta do que o cádmio (Cd) e o selênio (Se) (Tyler, 2004).

Os elementos terras raras - ETRs podem ser divididos com base na sua massa atômica e no seu raio iônico. Os ETRs leves (ETRLs) têm uma massa atômica menor do que 153 u e um raio iônico acima de 95 p.m.; La, Ce, Pr, Nd, Sm e o Eu pertencem a esse grupo e possuem maior alcalinidade e solubilidade. Os ETRs pesados (ETRPs) têm uma massa atômica acima de 153 u e raio iônico efetivo abaixo de 95 p.m.; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu pertencem a esse grupo (Tyler, 2004), com menor solubilidade e alcalinidade (Tyler, 2004; Šmuc *et al.*, 2012).

Os elementos terras raras possuem características físicas e químicas similares. Em geral eles ocorrem como íons trivalentes - o cério pode aparecer como um elemento tetravalente, enquanto o európio pode ocorrer como divalente. Os isótopos de promécio são radioativos e esse elemento não é encontrado na natureza devido a sua instabilidade natural e decaimento (Wytttenbach *et al.*, 1998).

Os ETRs ocorrem naturalmente em aproximadamente 200 minerais, em carbonatos, fluoretos, silicatos e fosfatos. Em silicatos existe grande variabilidade na concentração de ETRs, enquanto nos fosfatos normalmente são encontradas altas concentrações relativas e nos

carbonatos predominam baixas concentrações (Laveuf & Cornu, 2009). As reservas e a produção mundial das terras raras são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Produção e reservas mundiais de ETRs.

País	Produção				Reservas
	2001	2004	2021	2023	
EUA	5.000	5.000	43.000	43.000	1.800.000
Austrália	-	-	22.000	18.000	5.700.000
Brasil	200	-	500	80	21.000.000
Myanmar	-	-	26.000	38.000	NA
Burundi	-	-	100	-	NA
Canadá	-	-	-	-	830.000
China	74.000	95.000	168.000	240.000	44.000.000
Groelândia	-	-	-	-	1.500.000
Índia	2.700	2.700	2.900	2.900	6.900.000
Madagáscar	-	-	3.200	960	NA
Rússia	-	-	2.700	2.600	10.000.000
África do Sul	-	-	-	-	790.000
Tanzânia	-	-	-	-	890.000
Tailândia	-	2.200	8.000	7.100	NA
Vietnam	-	-	400	600	22.000.000
Outros	-	-	280.000	-	-
Mundo	-	-	280.000	350.000	110.000.000

(U.S. Geological Survey, 2024)

O ítrio é um mineral argênteo relativamente comum e, como outros lantanídeos, existe como íon trivalente Y^{3+} . É abundante como Óxido de Ítrio (Y_2O_3) e na década de 1980 foram descobertos supercondutores de altas temperaturas baseadas em Ítrio ($Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_4$) chamados de YBCO (Diné, 2016). No final da década de 1950 o interesse no érbio reapareceu com o surgimento do campo da fotônica, hoje sendo muito utilizado em lasers de equipamentos de odontologia e tratamento de pele (Piquet, 2014). Junto ao itérbio, na área de telecomunicações e energia solar (Skelton & Thornton, 2017), o térbio também é utilizado na indústria de lasers de alta tecnologia. O neodímio forma compostos altamente magnéticos (Gatteschi, 2011).

Devido às características desses elementos, como maciez, maleabilidade, ductibilidade e boa condução elétrica, os ETRs são adequados para uma variedade de aplicações tecnológicas como: indústria automotiva, cerâmica, nuclear, do petróleo, da energia renovável e eletrônica (como em baterias, fones de ouvido e televisores) e até mesmo na composição do substrato para manipulação celular e tecidos. Além disso, os ETRs são utilizados em luzes LED, baterias, e na manufatura de vidro (Haque *et al.*, 2014).

Os elementos chamados terras raras são utilizadas na indústria de alta tecnologia e na agricultura - em fertilizantes, suplementos de alimentação animal e cuidados de saúde. Todos esses usos, associados aos processos de mineração de terras raras e outros elementos, levam o seu depósito em solos e na água - a posterior transferência para plantas pode causar problemas para a saúde humana e o meio ambiente. A toxicidade e seu potencial de mobilização podem ser avaliados através do conteúdo total e do comportamento geoquímico em relação às propriedades do solo e da água (Vodyanitskii, *et al.*, 2021).

5. Conclusão

Neste primeiro de três capítulos, através de revisão bibliográfica, foram levantados os parâmetros básicos para solos mundiais e nacionais das somatórias de ETRs. As concentrações e os coeficientes de variação encontrados estão condizentes com o encontrado em outros trabalhos nacionais e mundiais para solos superficiais. Foi observado um enriquecimento de cério com relação ao PAAS, conforme a bibliografia para solos tropicais brasileiros (figura 2; Sá Payet *et al.*, 2016), decorrente da mudança de Ce (III) para Ce (IV) em ambientes óxidos e posterior acúmulo na estrutura cristalina de óxidos e hidróxidos. Outra das duas bibliografias básicas (figura 3; Bispo *et al.*, 2021) para solos brasileiros (0–20 cm) mostrou um enriquecimento de neodímio relativo ao PAAS, o que só pode ser explicado por um problema de interferência espectral desse elemento na medição via ICP-MS, já que não existe um processo descrito pela literatura que provoque o aumento das concentrações de neodímio em solos tropicais.

Os valores médios e medianos de todos os elementos leves (com exceção do Eu) se apresentam enriquecidos à UCC (Taylor & McLennam, 1995), assim como a média da Σ ETRLs. Enquanto os valores médios e medianos (tabela 9) de todos os ETRPs (com exceção do Gd) apresentam depleção (figura 9) em relação à UCC, o mesmo ocorre para a Σ ETRLs. Parte dessa depleção pode ser atribuída à baixa extração de alguns dos elementos pesados: notadamente o Er, Tm e Yb (< 60%). Porém releva-se que a amostra de referência não é solo, mas sim uma rocha sedimentar possuindo em sua composição mais complexa quantidade e qualidade de argila e maior quantidade de minerais primários.

Como o objetivo principal do estudo foi o de avaliar um possível incremento, ou uma contaminação antrópica de ETRs no solo, a normalização pelo PAAS se mostrou mais adequada para os capítulos seguintes, apresentando valores menores ou próximos de um para os elementos leves e destacando, assim, os que se apresentem em concentração maior do que o esperado. Estudamos nesse capítulo 1 também o impacto das diferentes normalizações nas anomalias e fracionamentos de ETRs. Por fim, o impacto da utilização de um fator de correção a partir da amostra de referência nos índices de ETRs (tabela 11; figura 10). Observamos valores para buscar linhas de comparação adequadas entre o PAAS e a UCC, e entre a amostra de referência (extração “total”) e semi-total, o que deve ser desenvolvido, pois muitos autores comparam ou estabelecem valores sem ter a referência adequada de normalização e método de extração.

Devido à variabilidade natural da composição mineralógica dos solos e à diferença em quantidade e qualidade dos minerais constituintes da amostra de referência não corrigimos os valores para os próximos capítulos e nas análises estatísticas.

6. Referências

- ANTONIASSI, J.L.; ULIANA, D., KAHN, H., TASSINARI, M.M.M.L., ULSEN, C. Assessment and characterization of REE minerals from an alkali-carbonatitic complex. *In: DONG, F. (org.). Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), Springer Geochemistry/Mineralogy*. Springer International Publishing, Cham, 2015. p. 173–186. DOI:10.1007/978-3-319-13948-7_18
- ARRUDA, D.M.; FERNANDES-FILHO, E.I.; SOLAR, R.R.C.; SCHAEFER, C.E.G.R. Combining climatic and soil properties better predicts covers of Brazilian biomes. **The Science of Nature**, v. 104, p. 32, 2017. DOI:10.1007/s00114-017-1456-6.
- BAO, Z.; ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, n. 33, p. 519–535, 2008. DOI:10.1016/j.oregeorev.2007.03.005
- BECKWITH, R. & BUTLER J. Aspect of the chemistry of soil organic matter. Soil, an Australian viewpoint. **Vic CSIRO/Academic Press**, p. 561–581, 1993.
- BISPO, F.H.A.; de MENEZES, M.D.; FONTANA, A.; SARKIS, J.E. de S.; GONÇALVES, C.M.; de CARVALHO, T.S.; CURI, N.; GUILHERME, L.R.G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, n. 289, 117972, 2021. DOI:10.1016/j.envpol.2021.117972
- BOWEN, H.J.M. **Environmental Chemistry of the Elements**. Londres: Academic Press, 1979. 333 p.
- BRIOSCHI, L.; STEINMAN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, M.C.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P.M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant Soil**, n. 366, v. 1–2, p. 143–163, 2013. DOI:10.1007/s11104-012-1407-0
- BRITO NEVES B.B. & FUCK R.A. The basement of South American Platform: half Gondwana + half Laurentia. **Precambrian Research**, v. 244, p. 75–86, 2014. DOI: 10.1016/j.precamres.2013.09.020
- CAO, X., CHEN, Y.; GU, Z.; WANG, X. Determination of trace rare earth elements in plant and soil samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 76 (4), p. 295–309, 2000. DOI:10.1080/03067310008034137
- CASTELLANO, G.R.; SANTOS, J.S.d.; ZANATTA, M.B.T.; ALVES, R.S.C.; SOUZA, Z.M.d.; RIBEIRO, M.C.; MENEGÁRIO, A.A. Rare Earth Elements in Tropical Agricultural Soils: Assessing the Influence of Land Use, Parent Material, and Soil Properties. **Agronomy**, n. 15, 1741, 2025. DOI:10.3390/agronomy15071741
- CHEN, J.; YANG, R. Analysis on REE geochemical characteristics of three types of REE-rich soil in Guizhou Province, China. **Journal of Rare Earths**, n. 28, v. 18, p. 517–522, 2010. DOI:10.1016/S1002-0721(10)60271-2
- COMPTON, J.S.; WHITE, R.A.; SMITH, M. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, n. 201, v. 3–4, p. 239–255, 2003. DOI:10.1016/S0009-2541(03)00239-0
- CPRM– Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais /Serviço Geológico do Brasil. **Geologia do Brasil**. 2004. Available online: <https://metadados.snirh.gov.br/geonetwork/srv/api/records/4de151f5-6d20-4e87-b49c-c9b0ea65440c> (17/07/2024).
- CPRM– Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais /Serviço Geológico do Brasil (Johannes Trouw, J.; Nunes, R. P. M.; Castro, E. M. O.; Trouw, C. C.; Matos, G. C.). **Varginha- SF.23-V-D-VI, escala 1:100.000: nota explicativa integrada com a Folha Itajubá**. Minas Gerais: CPRM, 2007. 99p. (Série Programa de Geologia do Brasil – PGB) versão em CD-Rom.
- CURRIE L.A. ch. 2 (Presentation of the Results of Chemical Analysis) and ch. 18 (Quality Assurance of Analytical Processes). *In: INCZÉDY, J.; LENGYEL, T.; URE, A.M. (org.) IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature*. Oxford: Blackwell Science, Oxford, 1998.
- DAVRANCHE, M.; GRUAU, G.; DIA, A.; MARSAC, R.; PEDROT, M.; POURRET, O. Biogeochemical factors affecting rare earth element distribution in shallow wetland groundwater. **Aquatic Geochemistry**, v. 21, n. 2–4, p. 197–215, 2015. DOI:10.1007/s10498-014-9247-6
- DIATLOFF, E.; ASHER, C. J.; SMITH, F. W. 1996. Concentrations of rare earth elements in some Australian soils. **Soil Research**, v. 34 (5), p. 735–747. DOI:10.1071/SR9960735
- DING, L.; AZIMI, G. Mathematical modeling of rare earth element separation in electrodialysis with adjacent anion exchange membranes and ethylenediaminetetraacetic acid as chelating agent. **Scientific Report**, v. 14, 12240, 2024. DOI:10.1038/s41598-024-62885-4
- DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- DINÉR, P. Yttrium from Ytterby. **Nature Chemistry**, v. 8, p. 192, 2016. DOI:10.1038/nchem.2442

- DUTRA, C.V.; FORMOSO, M.L.L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. **Geochimica Brasiliensis**, v. 9, p. 185–199, 1995. DOI:10.21715/gb.v9i2.91
- EL-RAMADY, H. R. H. **A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment**. 2008. Tese (Doutorado em ciências) - *Fakultät für Lebenswissenschaften*, 2008. *der Technischen, Universität Carolo-Wilhelmina*.
- FLEET, A. J. 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. (org.) **Rare Earth Element Geochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1984. p. 343–373.
- FONTANA, A.; VIANA, J. H. M.; DONAGEMMA, G. K.; ALMEIDA, B. G. de.; CORREA, J. C. de. O.; OLIVEIRA, E. M. de. Preparo de amostras e separação de terra fina, cascalho e calhaus. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. (org.). **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Brasília (DF): Embrapa, 2017. p. 21–28.
- FUNDAÇÃO FLORESTAL. **Plano de Manejo - APA Sistema Cantareira**. v.1 p.209. 2020. Disponível em: <https://fflorestal.sp.gov.br/planos-de-manejo/planos-de-manejo-planos-concluidos/apa-sistema-cantareira/>
- GATTESCHI, D. Anisotropic dysprosium. **Nature Chemistry**, v. 3, p. 830, 2011. DOI:10.1038/nchem.1157
- GEMEINER, H. **Assessment of Lability and Bioavailability of Metals in a Uranium Mining Restoration site using DGT and Phytoscreening techniques**. 2021. 144 p. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2021.
- GALBARCZYK-GASIROWSKA, L. Rare Earth Element mobility in a weathering profile e a case study from the Karkonosze Massif (SW Poland). **Acta Geologica Polonica**, v. 60, n.4, p. 599–616, 2010. Corpus ID: 127239792
- GROMET, L.P.; HASKIN, L.A.; KOROTEV, R.L.; DYMEK, R.F. The “North American shale composite”—its compilation, major and trace element characteristics. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, n. 12, p. 2469–2482, 1984. DOI:10.1016/0016-7037(84)90298-9
- GUPTA, C.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **Materials Science, Engineering**, v. 37, p. 197–248. DOI:10.1179/IMR.1992.37.1.197
- HAQUE, N.; HUGHES, A.; LIM, S.; VERNON, C. Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. **Resources**, v. 3, n. 614–635, 2014. DOI:10.3390/resources3040614
- HARDY, M.; CORNU, S. Location of natural trace elements in silty soils using particle-size fractionation. **Geoderma**, v. 133, n. 1-4, p. 295–308, 2006. DOI:10.1016/j.geoderma.2005.07.015
- HARLAVAN, Y.; EREL, Y.; BLUM, J.D. The coupled release of REE and Pb to the soil labile pool with time by weathering of accessory phases, Wind River Mountains, WY. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73 (2), p. 320–336, 2009. DOI:10.1016/j.gca.2008.11.002
- HASKIN, L. A.; FREY, F. A. Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. **Physics and Chemistry Earth**, v. 7, p. 167–321, 1966. DOI:10.1016/0079-1946(66)90004-8
- HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHUNG, E. Rare earth elements in soils. **Communications In Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, p. 1381–1420, 2006. DOI:10.1080/00103620600628680
- HU, Z.; RICHTER, H.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Physiological and Biochemical Effects of Rare Earth Elements on Plants and Their Agricultural Significance: A Review. **Journal of Plant Nutrition**, v. 27, p. 183–220, 2004. DOI:10.1081/PLN-120027555
- ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. **Environmental Pollution**, v. 76 (2), p. 157–162, 1992. DOI:10.1016/0269-7491(92)90103-H
- IPT–INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo - escala 1:500.000** (IPT, Série Monografias, 6). São Paulo: Divisão de Minas e Geologia Aplicada, 1981.
- JORDENS, A.; CHENG, Y.P.; WATERS, K.E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, n. 41, p. 97–114, 2013. DOI:10.1016/j.mineng.2012.10.017
- JULIANI, C.; MONTEIRO, L.V.S.; FERNANDES, C.M.D.; AGUILLAR, A.P. Geologia e recursos minerais da folha Atibaia SF.23-Y-C-III: escala 1:100.000, estado de São Paulo. São Paulo: CPRM: USP, 2024. **recurso eletrônico–PDF, Mapeamento geológico do Brasil. Levantamentos geológicos básicos**. Título. ISBN 978-65-5664-539-1
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2010; 578 p.
- KANAWAZA, Y.; KAMITANI, M. Rare Earth Minerals and Resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408–412, p. 1339–1343, 2006. DOI:10.1016/j.jallcom.2005.04.033
- 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, 2009. DOI:10.1016/j.geoderma.2009.10.002

- LAND, M.; ÖHLANDER, B.; INGRI, J.; THUNBERG, J. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. **Chemical Geology**, v. 160, p. 121–138, 1999. DOI:10.1016/S0009-2541(99)00064-9
- 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, p. 5962–5983, 2008. DOI:10.1016/J.GCA.2008.09.022
- LIANG, T.; SONG, W-C.; WANG, L.-Q.; KLEINMAN, P. J. A., CAO, H.-Y. Interactions between exogenous rare earth elements and phosphorus leaching in packed soil columns. **Pedosphere**, v. 20, n. 5, p. 616–622, 2010. DOI:10.1016/S1002-0160(10)60051-3
- LI, F.; SHAN, X.; ZHANG, T.; ZHANG, S. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, v. 102 (2–3), p. 269–277, 1998. DOI:10.1016/S0269-7491(98)00063-3
- LIJUN, W.; SHEN, Z.; XIAONJUNG, G.; SHUJUAN, L.; YUQI, W.; JINGXIN, S.; AITANG, H.; HONGMIN, C.; FANQING, G. Geochemical characteristics of rare earth elements in different types of soils in China. **Journal of Rare Earths**, v. 16, n. 1, p. 51–58, 1998.
- LIJUN, W. et al. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, n. 22, p. 701–706, 2004.
- LOELL, M.; ALBRECHT, C.; FELIX_HENNINGSSEN, P. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant Soil**, v. 349 (1–2), p. 303–317, 2011b. DOI:10.1007/s11104-011-0875-y
- LOELL, M.; REIHER, W.; FELIX-HENNINGSSEN, 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, 644–654, 2011a. DOI:10.1002/JPLN.201000265
- MAO, L.-J.; MO, D.-W.; YANG, J.-H.; SHI, C.-X. Geochemistry of trace and rare earth elements in red soils from the Dongting lake area and its environmental significance. **Pedosphere**, v. 19 (5), p. 615–622, 2009. DOI:10.1016/S1002-0160(09)60156-9
- MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B.R. & MCKAY, G.A. (org.) **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Berlin: De Gruyter, 1989, p. 169–200. DOI:10.1515/9781501509032-010
- MENEZES, M.D.; BISPO, F.H.A.; FARIA, W.M., GONÇALVES, M.G.M., CURI, N., GUILHERM, L.R.G. Modeling arsenic content in Brazilian soils: what is relevant? **Science of Total Environment**, v. 712, p. 136511, 2020. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.136511.
- MIAO, L.; MA, Y.; XU, R.; YAN, W. Environmental biogeochemical characteristic of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the Hetai goldfield, Guangdong Province, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 63, n. 3, 501–511, 2011. DOI:10.1007/s12665-010-0718-9
- MIGASZEWSKI, Z.M. & GALUSKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology**, v. 45, p. 429–71, 2014. DOI:10.1080/10643389.2013.866622
- MIHAJLOVIC, J.; STÄRK, H.-J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements and their release dynamics under pre-defined redox conditions in a floodplain soil. **Chemosphere**, v. 181, p. 313–319, 2017. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.04.036
- MIHAJLOVIC, J.; GIANI, L.; STÄRK, H.-J.; RINKLEBE, J. Concentrations and geochemical fractions of rare earth elements in two different marsh soil profiles at the North Sea, Germany. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 8, p. 1417–1433, 2014a. DOI:10.1007/s11368-014-0895-3
- MIHAJLOVIC, J.; STÄRK, H.-J.; RINKLEBE, J. Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. **Geoderma**, v. 228–229, p. 160–172, 2014b. DOI:10.1016/j.geoderma.2013.12.009
- MIHAJLOVIC, J. & RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils - a review. **Chemosphere**, v. 205, p. 514–523, 2018. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.04.059
- MINARIK, L.; ŽIGOVÁ, A.; BENDL, J., SKRIVAN, P.; ŠTASTNY, M. The behavior of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Říčany granite massif, Central Bohemia. **Science of the total environment**, v. 215(1-2), p.101-111, 1998.
- NEUMANN, R.; MEDEIROS, E.B. Comprehensive mineralogical and technological characterization of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. **International Journal of Mineral Processing**, v. 144, p. 1–10, 2015. DOI:10.1016/j.minpro.2015.08.009
- PASQUINI, A.I.; CAMPODONICO, V.A.; ROUZAUT, S.; GIAMPAOLI, V. Geochemistry of a soil catena developed from loess deposits in a semiarid environment, Sierra Chica de Cordoba, central Argentina. **Geoderma**, v. 295, p. 53–68, 2017. DOI:10.1016/j.geoderma.2017.01.033
- PIQUET, C. Extricating erbium. **Nature Chemistry**, v. 6, p. 370, 2014. DOI:10.1038/nchem.1908

- PELD-CCM–Pesquisa Ecológica de Longa Duração - Projeto Diversidade e Serviços Associados no Corredor Cantareira Mantiqueira. 2024. <https://peldcom.eco.br/lista-dos-sitios-peld/>
- PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M.; GRUAU, G. Upper soil horizons control the rare earth element patterns in shallow groundwater. **Geoderma**, v. 239–240, p. 84–96, 2015. DOI:10.1016/J.GEODERMA.2014.09.023
- POURMAND, A.; DAUPHAS, N.; IRELAND, T.J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. **Chemical Geology**, v. 291, p. 38–54, 2012. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.08.011.
- RAMAKRISHNAN, D.; TIWARI, K.C. REE chemistry of arid zone calcrete profiles – a case study from the Thar dessert, India. **Turkish Journal of Earth Sciences**, v. 7, n. 3, 97–103, 1998. Corpus ID: 55432875
- RAMOS, S.J.; DINALI, G.S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G.C.; MOREIRA, C.G.; SIQUEIRA, J.O.; GUILHERME, L.R.G. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, p. 28–50, 2016a. DOI:10.1007/s40726-016-0026-4
- RAMOS, S.J., DINALI, G.S.; de CARVALHO, T.S.; CHAVES, L.C.; SIQUEIRA, J.O.; GUILHERME, L.R.G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 168, p. 177–186, 2016b. DOI:10.1016/j.gexplo.2016.06.009
- REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRET, R.G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **The Science of Total Environment**, v. 346, n. 1–16, 2005. DOI:10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
- ROEDER, P.K.; MAC ARTHUR, D.; MA, X.P.; PALMER, A.N.; MARIANO, A.N. Cathodoluminescencia and microprobe study of Rare Earth Elements in Apatite. **American mineralogist**, v. 72, p. 801-811, 1987.
- RÖNSBO, J.G. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in Apatites in alkaline rocks from the Ilmaussaq, Intrusion, South Greenland and the petrological implications. **American mineralogist**, v. 74, p. 696-901, 1989. Corpus ID: 204233194
- RUDNICK, R.L.; GAO, S. Composition of the continental crust. **Treatise on Geochemistry**, p. 1–51, 2014. DOI:10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
- SADEGUI, M.; MORRIS, G.A.; CARRANZA, E.J.M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: an application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133, p. 160–175, 2013. DOI:10.1016/J.GEXPLO.2012.10.015
- SÁ PAYET, de H.; MELLO, J.W.V.; MASCARENHAS, G.R.L. de M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, n. 27–41, 2016. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.09.003
- SANEMATSU, K. & WATANABE, Y. Characteristics and Genesis of Ion Adsorption-Type Rare Earth Element Deposits. **Reviews in Economic Geology**, v. 18, p. 55–79, 2016. DOI: 10.5382/Rev.18.03
- SILVA, F.B.V.; NASCIMENTO, C.W.A.; ALVAREZ, A.M.; ARAÚJO, P.R.M. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 90–96, 2019. DOI:10.1016/j.jenvman.2018.11.031
- SOUZA FILHO, P. C.; GALAÇO, A.R.B.S.; SERRA, O.A. Terras Raras: Tabela Periódica, Descobrimto, Exploração no Brasil e Aplicações. **Química Nova**, v. 42(10), 1208-1224, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170438
- SHA, L.K.; CHAPPELL, B.W. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, p. 3861–81, 1999. DOI:10.1016/S0016-7037(99)00210-0
- SKELTON, A., THORNTON, B. Iterations of ytterbium. **Nature Chemistry**, v. 9. p. 402, 2017. DOI:10.1038/nchem.2755
- ŠMUC, N.R.; DOLENEC, T.; SERAFIMOVSKI, M.D.; 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, 2012. DOI:10.1016/j.geoderma.2012.03.009
- SMIDT, G.A.; KOSCHINSKY, A.; CARVALHO, L.M.; MONSERRAT, J.M.; SCHNUG, E. Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil. **Agriculture and Forestry Research**, v. 61, p. 353–64, 2011. Corpus ID: 59377542
- TANG, J.; JOHANNESSON, K. H. Rare earth elements adsorption onto Carrizo sand: influence of strong solution complexation. **Chemical Geology**, v. 279, p. 120–33, 2010. DOI:10.1016/j.chemgeo.2010.10.011
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews in Geophysics**, v. 33, p. 611–627, 1995. DOI:10.1029/95RG00262
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The continental crust, its composition and Evolution: an Examination of the Geochemical Record Preserved Sedimentary Rocks**. Orford: Blackwell Scientific, 1985

- TEIXEIRA, W.; de TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. 1. ed. São Paulo: Editora Nacional, 2000.
- TYLER, G. Rare Earth elements in soil and plant systems – a review: **Plant Soil**, v. 267, n. 1–2, p. 191–206, 2004. DOI:10.1007/s11104-005-4888-2
- TYLER, G. & OLSSON, T. Rare earth elements in forest-floor herbs as related to soil conditions and mineral nutrition. **Biological Trace Element Research**, n. 106, v. 2, 177–192, 2005. DOI:10.1385/BTER:106:2:177
- TYLER, G.; OLSSON, T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165 (5), p. 594–601, 2002. DOI:10.1002/1522-2624(200210)165:5<594::AID-JPLN594>3.0.CO;2-K
- TURRA, C.; BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Agricultural and Food Sciences**, 2011. Corpus ID: 131725909
- U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries**, January 2022.
- VERMEIRE, M.-L.; CORNU, S.; FERIAKIOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNELIS, J.-T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils. **Chemical Geology**, v. 446, p. 163–174, 2016. DOI:10.1016/J.CHEMGEO.2016.06.008
- VODYANITSKII, Y.N.; MINKINA, T.; BAUER, T.V. Sources of lanthanides in soils and estimation of their hazards. **Geochemistry Exploration Environmental Analysis**, v. 21 (3), p. 2021–2024, 2021. DOI:10.1144/geochem2021-024
- VOGEL, A.I.; MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 488 p.
- WANG, G.-P.; YU, X.-F.; WANG, J.; ZHAO, H.-M.; BAO, K.-S.; LU, X.-G. Dominants and accumulation of rare earth elements in sediments derived from riparian and depressional marshes. **Environmental Earth Sciences**, v. 62 (1), p. 207–216, 2011a. DOI 10.1007/s12665-010-0515-5
- WANG, L.; LIANG, T.; CHONG, Z.; ZHANG, C. Effects of soil type on leaching and runoff transport of rare earth elements and phosphorous in laboratory experiments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 1, 38–45, 2011b. DOI:10.1007/s11356-010-0357-4
- WYTTEBACH, A.; FURRER, V.; SCHLEPPI, P.; TOBLER, L. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. **Plant Soil**, v. 199, n. 2, p. 267 – 273, 1998. DOI:10.1023/A:1004331826160
- XIE Y.; MENG, J.; GUO, L. REE geochemistry of modern eolian dust deposits in Harbin city, Heilongjiang province. China: Implications for provenance. **Catena**, v. 123, p. 70–78, 2014. DOI:10.1016/j.catena.2014.07.008
- XIANGKE, W.; WENMING, D.; XIONGXIN, D.; AIXIA, W.; JINZHOU, D.; ZUYI, T. Sorption and desorption of Eu and Yb on alumina: mechanisms and effect of fulvic acid. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 52, p. 165–73, 2000.
- XING, B. & DUDAS, M. J. Trace and rare earth element content of white clay soils of the Three River Plain, Heilongjiang Province, P.R. China. **Geoderma**, v. 58, p. 181–199, 1993. DOI:10.1016/0016-7061(93)90041-I
- ZHU, Q.; LIU, Z. Rare earth elements in soils of eastern part of China. **Journal of the Chinese Society of Rare Earths**, v. 6, n. 4, p. 59–65, 1988.