

ELEMENTOS TERRAS RARAS EM *Solanum lycocarpum* NO COMPLEXO ALCALINO-ULTRAMÁFICO DE SALITRE, MG, BRASIL

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICO
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRESTIMO

Piorino-Maria, S.¹; Figueiredo, A.M.G.¹; Ceccantini, G.²

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Supervisão de Radioquímica, C.P. 11049, 05422-970, São Paulo, SP, Brasil

² Instituto de Biociências, Depto. de Botânica, C.P. 11461, 05422-970, São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

The concentration of rare earth elements (REE) in plant leaves of the species *Solanum lycocarpum* grown in the alkaline-ultramafic complex of Salitre, MG, was determined by using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). The obtained values for the light REE (La to Sm) were higher than the reference values for REE in plants, and agreed with reference values for the heavy REE (Tb to Lu). These results suggest that the light ETR are more available in the soil than the heavy REE. The concentration of REE in *Solanum lycocarpum* was normalized to chondrite contents, showing a distribution pattern similar to that obtained for the average REE content in the soil, characterized by an enrichment in light REE.

Os elementos terras raras (ETR) são conhecidos como o grupo de elementos mais adequados para a compreensão da evolução química da crosta terrestre. Assim, muitos trabalhos são encontrados na literatura sobre a distribuição e abundância dos ETR do ponto de vista geoquímico e mineralógico (Henderson, 1984). Entretanto, pouco se conhece sobre seus teores, seu comportamento e absorção pelas plantas a partir do solo (Markert, 1987; Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Isso se deve, principalmente, à dificuldade analítica para sua determinação, especialmente em plantas, onde se apresentam em muitas vezes em concentrações na faixa de partes por bilhão e até partes por trilhão (Markert et al., 1989). Com o uso de metodologias analíticas sensíveis, como o ICP-MS (Markert & De Li, 1991) e Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA) (Caplan et al., 1987), tem sido possível aprofundar os estudos nessa área.

Já existem algumas informações a respeito das concentrações de ETR em espécies vegetais. Markert (1987) analisou os ETR em *Vaccinium vitisidaea* e *Pinus sylvestris*, e nos solos onde essas plantas cresceram, demonstrando que esses elementos exibem padrões de distribuição típicos de amostras geológicas, e que o conteúdo total dos ETR nessas espécies parece ser independente da concentração do solo. Apesar de normalmente os teores dos ETR em plantas serem muito baixos, já existem referências de espécies que apresentam teores excepcionalmente elevados. O gênero *Carya* sp., por exemplo, pode apresentar concentração total dos ETR ao redor de 2300 ppm (Markert, 1987).

No Brasil, até o presente, existem apenas dois trabalhos que abordam o conteúdo de ETR em plantas: o de Lima e Cunha et al. (1993), que estudou a espécie *Solanum lycocarpum*, no complexo alcalino-ultramáfico de Catalão I, Goiás, e o de Ceccantini et al. (1996), que estudou o teor de ETR em várias espécies de plantas de Salitre, em relação ao conteúdo do solo e das águas de percolação.

Apesar de se encontrarem na literatura alguns estudos sobre a concentração dos ETR em plantas, as informações a respeito de espécies tropicais ainda são muito limitadas, e não existe uma abordagem comparativa entre os diversos complexos alcalinos-ultramáficos existentes no Brasil. Nesse sentido, a espécie *Solanum lycocarpum* poderia consistir em objeto de interesse, uma vez que é uma espécie de ampla distribuição, ocorrendo em vários desses complexos.

No presente trabalho, foram determinados os teores dos ETR em folhas de plantas da espécie *Solanum lycocarpum*, e foram estudadas suas relações com os teores observados num perfil do solo onde elas cresceram. São objetivos do presente trabalho: a) obter os teores dos ETR na espécie

estudada; b) comparar os resultados com os obtidos para a mesma espécie no maciço alcalino-ultramáfico de Catalão I; c) estudar as relações de concentração planta-solo dos ETR na região de Salitre.

Área Estudada e Amostragem

O complexo alcalino-ultramáfico de Salitre localiza-se nas proximidades da região de Patrocínio, Minas Gerais. Devido à mineralogia das rochas originais, que contêm perovskita, apatita e calzirtita, esses alteritos apresentam altos teores de ETR (até 5% Σ ETR₂O₃). Sobre os solos lateríticos, ocorrem diversas fisionomias de cerrado, onde é comum a presença de arbustos de *Solanum lycocarpum*. A coleta foi realizada na estação seca, em áreas com o mínimo de interferência antrópica. Foram coletadas de 300 a 500 g de folhas (50-100g quando secas), de 10 indivíduos de uma mesma população. As folhas foram lavadas várias vezes com água deionizada, para eliminação de partículas sólidas provenientes do solo ou acumuladas nas folhas, secas a 30°C e homogeneizadas em um liquidificador. As amostras trituradas foram colocadas em cápsulas de cerâmica, secas a 105°C por 24h e levadas a cinzas em uma mufla a 450°C por 12 h (Brooks, 1972).

Irradiação e Medidas

Cerca de 200 mg do material foram pesados acuradamente em envelopes de polietileno, que foram selados a quente. Como padrões, foram utilizadas alíquotas de soluções dos ETR de concentração conhecida e os materiais de referência Pine Needles (NIST 1575) e Citrus Leaves (NIST 1572). As amostras, os padrões e os materiais de referência foram irradiados por 16 h em um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n cm⁻² s⁻¹ no reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. As medidas da atividade gama foram realizadas em um sistema de espectrometria gama constituído de um detector de Ge hiperpuro GMX (CANBERRA), ligado a um analisador multicanal e a um microcomputador. A resolução do sistema foi de 1,90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ⁶⁰Co.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1, são apresentados os níveis de ETR em amostras de *Solanum lycocarpum*, assim como os teores médios de ETR no solo onde elas se desenvolveram (Ceccantini et al., 1996) e os valores de referência para os ETR em plantas (Markert, 1991). Os resultados apresentados representam a faixa de concentração obtida na análise de indivíduos da mesma população. A reprodutibilidade do método foi verificada por análises em replicata (três determinações para o mesmo indivíduo), e o desvio entre as réplicas foi menor que 10%. Esse procedimento foi adotado para permitir uma real avaliação da variação entre diferentes indivíduos.

Pode-se observar que os valores obtidos para os ETR leves (La a Sm) encontram-se bem acima dos valores de referência para os teores de ETR em plantas. Já os valores obtidos para os ETR intermediários e pesados (Eu a Lu) foram concordantes com os valores de referência. Isso pode indicar uma maior disponibilidade dos ETR leves nas camadas superficiais do solo, onde se encontram as raízes de plantas como a espécie vegetal estudada. Houve, entretanto, uma grande discrepância com os teores reportados por Lima e Cunha et al. (1993), que encontraram, para a mesma espécie, no complexo alcalino ultramáfico de Catalão I, uma concentração de ETRs total de 600 a 6000 $\mu\text{g g}^{-1}$ nas cinzas, muito acima, portanto, da obtida neste trabalho (cerca de 60 $\mu\text{g g}^{-1}$). Estes resultados sugerem uma diferença na absorção dos ETR pela espécie *Solanum lycocarpum*, no solo de Catalão I.

Tabela 1. Concentração dos ETR em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g g}^{-1}$) e valores médios do solo da região (ppm), complexo alcalino-ultramáfico de Salitre

Elemento	Faixa de teores nas cinzas (ppm)	Média (ppm)	Base seca ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Teores médios no solo (ppm)	Valores de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$) (Markert, 1991)
La	14,3-26,7	19,7 \pm 6,4	1,024	879	0,15-0,25
Ce	23-44	31 \pm 11	1,612	1613	0,25-0,55
Nd	10-14	12 \pm 2	0,624	555	0,1-0,25
Sm	3,0-3,2	3,1 \pm 0,1	0,161	96,2	0,02-0,04
Eu	0,39-0,57	0,54 \pm 0,14	0,028	25,5	0,005-0,015
Tb	0,15-0,31	0,22 \pm 0,08	0,011	5,8	0,005-0,015
Yb	0,20-0,31	0,25 \pm 0,06	0,013	8,3	0,015-0,030
Lu	0,05-0,099	0,075 \pm 0,035	0,0039	1,2	0,0025-0,005

Observaram-se diferenças consideráveis nos teores dos indivíduos analisados, o que reforça a idéia de que, para a comparação entre os complexos alcalinos-ultramáficos, será necessário o estudo de um grande grupo de amostras. Lima e Cunha et al (1993) já mencionaram a ocorrência desse tipo de diferenças, relacionando-as às variações nos substratos. No presente estudo, os indivíduos se encontravam agrupados em uma mesma população, e as diferenças podem ser atribuídas a variações metabólicas individuais ou de expansão das raízes, uma vez que há uniformidade no substrato em questão.

Os fatores de transferência para os ETR do solo para a planta foram calculados dividindo-se a concentração dos ETR na planta pela concentração no solo. Os fatores obtidos variaram de 0,0011 a 0,0032, sendo no mínimo dez vezes menores que os reportados na literatura, que se encontram na faixa de 0,041 a 0,088 (Markert & De Li 1991). Isso se deve ao fato de que a concentração de ETR no solo de Salitre é muito mais elevada que as concentrações encontradas normalmente. Esses valores parecem confirmar a hipótese de Markert (1987) de que o teor de ETR nas plantas independe da concentração do solo.

Alguns autores já demonstraram que o padrão de distribuição do teor dos ETR em solos (Markert et al., 1989) e em plantas (Markert, 1987) segue a lei de Oddo-Harkins'. É frequente a utilização do diagrama de Masuda-Coryell, que consiste na normalização da concentração dos ETR com a concentração dos ETR nos condritos, em estudos geológicos e geoquímicos (Masuda, 1962).

Na figura 1, são apresentados os diagramas de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo de Salitre. O diagrama obtido para a espécie vegetal apresentou um padrão de ETR muito semelhante aos solos de Salitre, mostrando valores mais altos para as terras raras leves (do La ao Sm), o que também foi observado para essa espécie em Catalão I (Lima e Cunha et al., 1993).

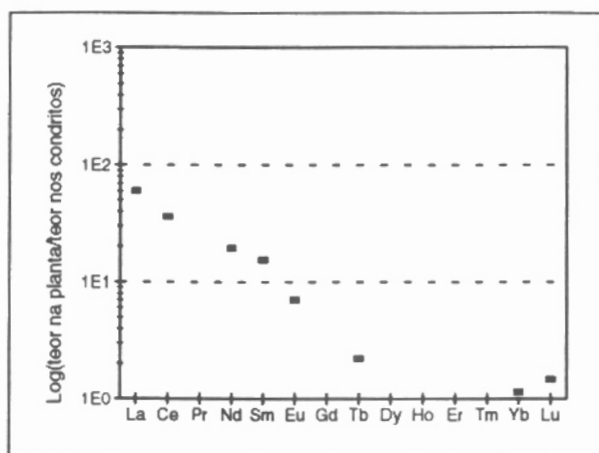
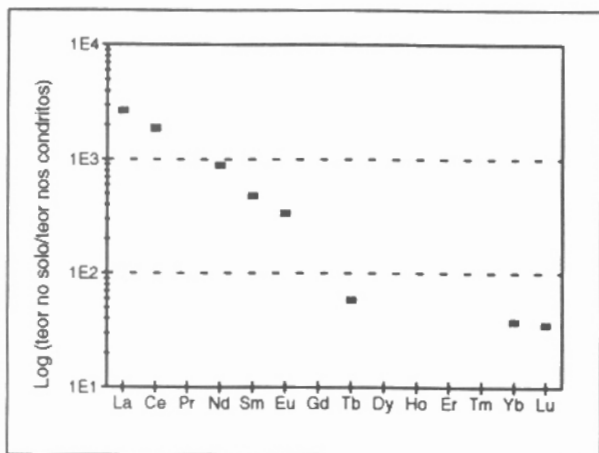


Figura 1. Teor de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo.

CONCLUSÕES

A espécie *Solanum lycocarpum*, no complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, apresentou teores de ETR acima dos valores de referência dos ETR em plantas, para os ETR leves (La a Sm), mostrando valores concordantes para os ETR pesados (Tb a Lu). O padrão de ETR obtido, normalizado para os condritos, foi similar ao do solo, com um enriquecimento em ETR leves. Os valores dos fatores de transferência solo-planta, encontrados para os ETR, parecem indicar que a quantidade total de ETR nas plantas é independente do substrato.

Agradecimentos: Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP e ORSTOM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brooks R.R. (1972) *Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row Pub., New York, 290p.
- Caplan J., Lobersli E., Naeumann R., Steinnes, E. (1987) A neutron activation study of trace element contents in plants growing on soils of different acidity. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 114:13-19.
- Ceccantini G., Figueiredo A.M.G., Sondag F., Soubiés F. (1996) Rare earth elements and titanium in plants, soils and groundwaters in the alkaline-ultramafic complex of Salitre, MG, Brazil. *Third International Conference on the Biogeochemistry of trace Elements, Paris, 1995, Proceedings* (no prelo).
- Henderson P. (1984) General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: *Rare earth elements geochemistry*, ed. P.Henderson. Elsevier, Amsterdam, p. 1-32.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1984) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Florida, 250p.
- Lima e Cunha M.C., Formoso M.L.L., Pereira V. (1993) Estudos biogeoquímicos no complexo alcalino ultramáfico de Catalão I, Goiás. *4o Congresso Brasileiro de Geoquímica, Resumos Expandidos*, 286-289.
- Markert B. (1987) The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochemistry*, 26:3167-3170.
- Markert B., Piehler, H., Lieth H., Sugimae A. (1989) Normalization and calculation of lanthanide element concentration in environmental samples. *Radiat. Environ. Biophys.*, 28:213-221.
- Markert B., De Li Z. (1991) Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Sci. Total Environ.*, 103:27-35.
- Masuda A. (1962) Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10:173-187.