Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

Intemperismo de solos e a energia eletromagnética sob a ótica de várias faixas do espectro (Gama, raios X, Vis, NIR, SWIR e MIR)

Clécia Cristina Barbosa Guimarães

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2019

Clécia Cristina Barbosa Guimarães
Licenciada em Ciências Biológicas

**Intemperismo de solos e energia eletromagnética sob a ótica de várias faixas do espectro
(Gama, raios X, Vis, NIR, SWIR e MIR)**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **JOSÉ ALEXANDRE MELO DEMATTÊ**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em
Ciências. Área de Concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Guimarães, Clécia Cristina Barbosa

Intemperismo de solos e a energia eletromagnética sob a ótica de várias faixas do espectro (Gama, raios X, Vis, NIR, SWIR e MIR) / Clécia Cristina Barbosa Guimarães. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

172 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Espectroscopia 2. Intemperismo 3. Rochas magmáticas 4. Rochas sedimentares I. Título

À minha família que comigo enfrenta todos os obstáculos que a vida impõe

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Nossa Senhora, por toda inteligência, discernimento, força, calma, paciência e coragem que me foram concedidos para concluir mais esse objetivo da minha vida.

À minha família, da qual fazem parte minhas irmãs Katiane Barbosa Guimarães e Cristiane Barbosa Guimarães e meu pai Cleto Lopes Guimarães, por ser o pilar que me sustenta em todos os momentos da minha vida. Em especial à minha mãe, Célia Barbosa Guimarães, que é a estrutura mais importante desse pilar e que sempre me deu muita força e amor.

À minha amiga-irmã Maria Valnélia Castro da Luz, por todo o carinho, atenção, cuidado, preocupação e compreensão que teve comigo durante essa longa caminhada de três anos e meio. Mesmo distante se fez presente, me levantou em minhas quedas, ergueu minha cabeça e com sua força, companhia e alegrias me auxiliou a chegar no meu objetivo final.

Ao meu orientador Professor Doutor José Alexandre Melo Demattê por ter me concedido a oportunidade de desenvolver um bom trabalho em seu laboratório de pesquisa e, por consequência, ter me permitido desenvolver habilidades diversas na área de Sensoriamento Remoto e por sua preocupação comigo nos meus momentos de saúde fragilizada.

Ao Professor Doutor Antônio Carlos de Azevedo por ter repassado a mim um pouco do muito do conhecimento que possui na área acadêmica e por ser um exemplo de ser humano, professor e orientador.

Ao Professor Doutor Pablo Vidal Torrado por ter assinado a carta fiança de fundamental importância para minha permanência em Piracicaba.

Ao Professor Doutor Igo Fernando Lepsch por sua amizade e pelos conhecimentos transmitidos em sala de aula e na vida. Agradeço por me mostrar a garra que um ser humano deve ter para vencer os obstáculos que surgem em nosso caminho.

Ao Professor Doutor Marcos Rafael Nanni por me emprestar o sensor AISA FENIX, pela ida ao campo comigo e pelo repasse dos conhecimentos necessários para o processamento dos dados.

À Professora do Centro de Estudos Linguísticos da Esalq, Fernanda Bacellar, por sua sensibilidade para comigo e pelo auxílio no aprofundamento da língua inglesa.

Ao Professor Doutor Gustavo Souza Valladares pelo incentivo durante todo esse período e por acreditar nas minhas capacidades mais que eu mesma.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-Código de Financiamento 001) e CNPQ pela concessão da bolsa de estudo.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, em especial, à coordenação de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, por ter me proporcionado os meios para redigir esta tese.

A todos os funcionários do Departamento de Ciência do Solo, especialmente aos técnicos Ednéia Cristina Scervino Mondoni, Luiz Antônio Silva Júnior e Dorival Grisoto pela atenção e auxílio durante os trabalhos de laboratório e campo; às auxiliares de limpeza Célia e Val por sua dedicação na limpeza das instalações do prédio e por seus cafezinhos maravilhosos; aos secretários Paulo Jaoude e Sueli Maria Amaral Campos Bovi por todo o apoio nos trabalhos burocráticos pelos quais passei durante o doutorado.

Ao Grupo de Pesquisas em Tecnologia em Ciência do Solo (GeoCis) pela troca de experiências nesses três anos e meio. Agradeço, em especial, ao Fellipe Alcântara de Oliveira Mello, Arnaldo Sousa Barros, Caroline Jardim da Silva Lisboa, Raul Roberto Poppiel, Ariane Francine da Silveira Paiva e Wanderson de Sousa Mendes pelas as alegrias, tristezas e experiências partilhadas no decorrer desse período que me deram mais força para seguir adiante. Agradeço ao André Carnielletto Dotto e José Lucas Safaneli por terem me transmitido um pouco dos seus conhecimentos. Em especial agradeço ao Diego Fernando Urbina Salazar por sua amizade, seu companheirismo, principalmente nos meus momentos mais fragilizados (quando passou horas comigo nos hospitais), pelas alegrias e dores de cabeça partilhadas.

Ao Grupo de Pesquisa em Mineralogia do Solo (GPEMSO) e ao Grupo de Pesquisa no Ensino do Solo (Solo na Escola) pelas experiências e alegrias partilhadas. Em especial, agradeço ao Rafael Cipriano da Silva por me acompanhar nas viagens de campo, por me emprestar sua força para limpeza dos perfis e coleta de amostras e por me auxiliar na análise de dados. Ao Fernando Henrique da Silva pela amizade, dores de cabeça, pelo auxílio na montagem da caixa de areia no Solo na Escola e por me deixar fazer parte de sua vida dentro e fora da Universidade. À Roseclênia Alves Santos por compartilhar momentos felizes e de saudade e por me dar força nos momentos de tristezas. À Jaqueline Kochan Lepchak pela ida ao campo, pelo ânimo nos momentos de tristeza e pelas alegrias partilhadas.

Às responsáveis pelo Canil da Esalq, Eduarda e Livia, que, mesmo sem saberem, me concederam um equilíbrio emocional, ao me permitirem cuidar dos cães e por eles ser cuidada.

À Anna Bárbara de Souza Cruz por ter sido a primeira pessoa que pude considerar como amiga em Piracicaba. Por seu enorme coração e boa vontade. Por ter me ajudado logo no início com a papelada da matrícula, mesmo sem me conhecer. Pela força e companheirismo durante a fase mais complicada do meu doutorado.

À Julyane Vieira Fontenelli por sua amizade e irmandade verdadeira. Por estar presente mesmo quando ausente. Por acreditar sempre em mim e por me passar confiança. Por cuidar de mim quando estive doente. Por dividir comigo problemas, tristezas e alegrias. Por me passar um pouco do vasto conhecimento que possui.

À Karina Patrícia Prazeres Marques pela convivência e amizade. Pelos momentos de descontração e partilha e por ter contribuído para o meu amadurecimento como pessoa.

À Veridiana Maria Sayão por ter sido uma irmã, uma amiga, uma confidente. Obrigada por ter suavizado os momentos complicados e por está comigo nos momentos felizes. Por, mesmo distante, se fazer presente em minha vida. Agradeço também ao Luis Gustavo Bedin e à Verônica Sayão pelos momentos de gargalhadas que me proporcionaram.

À Ellen Cristina Alves de Anicésio pelos momentos de partilha, companheirismo e amizade nesse final de doutorado.

Ao Leonardo Inforsato pelas experiências partilhadas, companhia, palavras de força e pela confiança em mim depositada.

Ao meu amigo Maury Lukas Oliveira Freitas, que, mesmo distante, esteve presente e que com suas partilhas me deu força para seguir em frente, pela ajuda com hardware e softwares e por seu carinho.

À minha amiga Amanda Sousa Gomes, pela amizade verdadeira e confiança, pela força que sempre me transmitiu, pela torcida para que alcançasse meu êxito e por dividir um pouquinho o Romeu comigo.

Ao Raimundo Nonato Camilo Neto por confiar em minha capacidade, por me passar força, pelo carinho e presença em momentos cruciais desse doutorado.

À família Castro, por trazer muitas alegrias para minha vida e por ter se tornado uma segunda família em minha vida. À Dona Luiza Castro e ao seu Chico Martins, em particular, por sempre terem me recebido com muito carinho em sua casa. Às famílias da Valdete, Valmélia e Conceição que sempre torceram por meu êxito.

Ao Rubens Lopes e Dona Aparecida pela torcida, carinho, preocupação e companheirismo.

Aos meus tios Irene Barbosa e Aderaldo Barbosa *in memoriam*.

Enfim, a todos os outros parentes, amigos, colegas e conhecidos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui. Em particular quero agradecer à minha tia Lúcia, tia Marinete, Darlete, Priscila Jardim, Jamilly Staicy, alunas do colégio Dom Helder Câmara (DHC): Lorena, Gabriela e Letícia; professores e funcionários do DHC, especialmente Priscila, Moisés, Fátima e Josielle.

Epígrafe

“O tempo muito me ensinou: ensinou a amar a vida, não desistir de lutar, renascer na derrota, renunciar às palavras e pensamentos negativos, acreditar nos valores humanos e a ser otimista. Aprendi que mais vale tentar que recuar... Antes acreditar do que duvidar, que o que vale na vida não é o ponto de partida e sim a nossa caminhada”.

Cora Coralina

SUMÁRIO

RESUMO.....	10
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS.....	12
LISTA DE TABELAS	14
1. VISÃO GERAL DO TRABALHO.....	15
1.1. INTRODUÇÃO GERAL	15
REFERÊNCIAS.....	16
2. INTEMPERISMO EM PERFIS DE SOLOS RECENTES ORIGINÁRIOS DE ROCHAS MAGMÁTICAS.....	19
RESUMO.....	19
ABSTRACT	19
2.1. INTRODUÇÃO	20
2.2. MATERIAL E MÉTODOS	21
2.2.1. Caracterização da área de estudo.....	21
2.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório	22
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
2.3.1. Análises químicas.....	25
2.3.2. Índices de intemperismo e balanço de massa	29
2.4. CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS.....	39
3. INTEMPERISMO DE SOLOS DE FORMAÇÕES MAGMÁTICAS AVALIADO POR MÚLTIPLAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA.....	43
RESUMO.....	43
ABSTRACT	43
3.1. INTRODUÇÃO	44
3.2. MATERIAL E MÉTODOS	46
3.2.1. Caracterização da área de estudo.....	46
3.2.2. Coleta de amostras e análises	46
3.2.2.1. Análise via sensores	48
3.2.3. Análise dos dados.....	49
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
3.3.1. Intemperismo com Espectroscopia gama e raio X	51
3.3.2. Comportamento espectral do visível ao infravermelho médio do CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico argiloso.....	60
3.3.3. Comportamento espectral do visível ao infravermelho médio do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico típico arenoso	73
3.3.4. Diferenciação dos perfis pela Análise de Componentes Principais.....	79
3.4. CONCLUSÃO	82
REFERÊNCIAS.....	83
4. INTEMPERISMO DE SOLOS RECENTES ORIGINÁRIOS DE ROCHAS SEDIMENTARES	89
RESUMO.....	89
ABSTRACT	89
4.1. INTRODUÇÃO	90
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	91
4.2.1. Caracterização da área de estudo.....	91

4.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório.....	93
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	96
4.3.1. Caracterização dos solos	96
4.3.2. Índices de intemperismo e balanço de massa	99
4.4. CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS	109
5. SINERGIA DE SENSORES NO PROCESSO DE INTEMPERISMO DA ROCHA SEDIMENTAR AO SOLO.....	113
RESUMO	113
ABSTRACT	114
5.1. INTRODUÇÃO	114
5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	117
5.2.1. Caracterização da área de estudo	117
5.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório.....	118
5.2.3. Análise dos dados	121
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	122
5.3.1. Intemperismo com Espectroscopia de raios Gama.....	122
5.3.2. Intemperismo com Espectroscopia de Fluorescência de raio X.....	127
5.3.3. Intemperismo com Espectroscopia do visível a infravermelho médio.....	131
5.3.4. Comportamento espectral do NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico Típico muito arenoso:	135
5.3.4.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR).....	135
5.3.4.2. Infravermelho Médio (MIR).....	139
5.3.5. Comportamento espectral do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso	143
5.3.5.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR).....	143
5.3.5.2. Infravermelho Médio (MIR).....	147
5.3.6. Comportamento espectral do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média	152
5.3.6.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR).....	152
5.3.6.2. Infravermelho Médio (MIR).....	153
5.3.7. Diferenciação dos perfis pela Análise de Componentes Principais	157
5.4. CONCLUSÕES	160
REFERÊNCIAS	160
ANEXOS.....	165

RESUMO

**Intemperismo de solos e energia eletromagnética sob a ótica de várias faixas do espectro
(Gama, raios X, Vis, NIR, SWIR e MIR)**

O estudo do intemperismo é de suma importância uma vez que a quebra química de minerais instáveis termodinamicamente na superfície da Terra por agentes do intemperismo é uma parte fundamental na ciclagem de elementos global. Esse processo é responsável pela formação dos solos dos quais depende toda a vida terrestre, desempenhando um papel central no controle da fertilidade dos solos através do fornecimento de muitos nutrientes que permitem o crescimento das plantas. Atualmente as análises relacionadas ao intemperismo são realizadas através de índices matemáticos ligados à presença ou ausência de determinados minerais e observação do comportamento dos elementos químicos ao longo do perfil de solo. Surge, portanto, a necessidade de técnicas mais rápidas e eficazes. Os objetivos do presente trabalho foram o de caracterizar e avaliar o potencial de vários instrumentos sensores próximos na identificação dos processos de intemperismo em cortes verticais originados de diferentes materiais de origem numa região de São Paulo, Brasil. Cinco perfis de solo com materiais de origem contrastantes (sedimentar e magmático) foram utilizados para a avaliação da espectroscopia como ferramenta capaz de identificar as mudanças ocorridas no perfil durante o intemperismo. Amostras de terra foram coletadas e enviadas para análises química, física, mineralógica e espectroscópica. As análises por sensoriamento próximo em laboratório foram realizadas utilizando três sensores, cada um contemplando uma região do espectro eletromagnético (raio x, visível e infravermelho). No campo, utilizou-se o sensor de raios gama e a câmera multiespectral AISA fênix que realizou a leitura, nas regiões espectrais do visível ao infravermelho de ondas curtas, de todo o perfil de solo desenvolvido sob arenito. Fez-se a descrição elementar, mineralógica e de outros atributos presentes nas amostras de terra coletadas a fim de avaliar a intensidade de intemperismo de cada horizonte dos perfis de solo. Esses dados foram utilizados na descrição do comportamento dos espectros. Os índices de intemperismo e os óxidos maiores foram quantificados a partir de modelos lineares e multivariados utilizando os dados do sensor gama e do visível ao infravermelho (Vis-IR), respectivamente. Os óxidos foram espacializados nas imagens do sensor AISA Fenix para a observação visual do comportamento dos elementos e minerais ao longo dos perfis. Calculou-se a diferença elementar entre horizontes a partir dos dados de fluorescência para comparação com o balanço de massa calculado pelos dados fornecidos pelas análises tradicionais e utilizou-se toda a região espectral, em separado e em conjunto, para a segregação das amostras de acordo com a intensidade de intemperismo. A partir do comportamento das curvas espectrais na região do visível ao infravermelho médio, foi possível identificar a diferença na textura dos horizontes, a presença de água estrutural e no solo, a influência da matéria orgânica e os principais minerais que são reflexos da intensidade de intemperismo de cada horizonte dos perfis analisados. Os dados dos sensores GAMA e FRX apresentaram altos valores de correlação com os óxidos e índices utilizados na quantificação da intensidade de intemperismo, indicando a viabilidade dos sensores para o cálculo dos índices. Os modelos de quantificação dos índices de intemperismo e dos óxidos apresentaram R^2 acima de 0,5. A aplicação do modelo do Vis-IR às imagens da AISA permitiu quantificar os óxidos pixel a pixel ao longo do perfil e observar a diferenciação dos horizontes, facilitando a interpretação da análise de intemperismo. Devido à especificidade de cada região espectral para analisar um objeto, a utilização de vários sensores que trabalham em diferentes comprimentos de onda pode ser uma alternativa para a mais rápida avaliação da intensidade de intemperismo ocorrendo em perfis provenientes de diferentes materiais de origem.

Palavras-chave: Espectroscopia; Intemperismo; Rochas magmáticas; Rochas sedimentares

ABSTRACT

Weathering of soils and electromagnetic energy from various ranges of the spectrum (Gama, X-ray, Vis, NIR, SWIR and MIR)

The study of weathering is of paramount importance since the chemical breakdown of thermodynamically unstable minerals on the surface of the earth by weathering agents is a fundamental part of the cycling of global elements. This process is responsible for the formation of soils on which all terrestrial life depends, playing a central role in soil fertility control by providing many nutrients that enable plant growth. Currently the analyzes related to weathering are performed through mathematical indexes linked to the presence or absence of certain minerals and observation of the behavior of the chemical elements along the soil profile. There is therefore a need for faster and more effective techniques. The objectives of the present work were to characterize and evaluate the potential of several proximal sensing instruments in the identification of weathering processes in vertical cuts originating from different rock parents in a region of São Paulo, Brazil. Five soil profiles with contrasting source materials (sedimentary and magmatic) were used to evaluate the spectroscopy as a tool capable of identifying changes in the profile during weathering. Soil samples were collected and sent for chemical, physical, mineralogical and spectroscopic analyzes. The proximal sensors analyzes in the laboratory were realized using three sensors, each contemplating a region of the electromagnetic spectrum (x-ray, visible and infrared). In the field, the gamma-ray sensor and the multispectral AISA fênix camera were used to read the entire soil profile developed under sandstone in the spectral regions of visible to shortwave infrared. The elemental, mineralogical and other attributes present in the soil samples collected were evaluated in order to evaluate the weathering intensity of each horizon of the soil profiles. These data were used to describe spectra behavior. The indexes of weathering and the major oxides were quantified from linear and multivariate models using gamma and visible infrared (Vis-IR) data, respectively. The oxides were spatialized in the images of the Fenix AISA sensor for the visual observation of the behavior of the elements and minerals along the profiles. The elemental difference between horizons was calculated from the fluorescence data for comparison with the mass balance calculated by the data provided by the traditional analyzes and the entire spectral region was used separately and together for the segregation of the samples according to with the intensity of weathering. From the behavior of the spectral curves in the region of visible to the medium infrared, it was possible to identify the difference in texture of the horizons, the presence of structural and soil water, the influence of the organic matter and the main minerals that are reflections of the intensity of weathering of each horizon of the analyzed profiles. The data of the GAMA and FRX sensors presented high values of correlation with the oxides and indices used in the quantification of the intensity of weathering, indicating the viability of the sensors for the calculation of the indices. The models for the quantification of the indexes of weathering and oxides presented R^2 above 0.5. The application of the Vis-IR model to the AISA images allowed quantifying the pixel-to-pixel oxides along the profile and observing the differentiation of the horizons, facilitating the interpretation of the weathering analysis. Due to the specificity of each spectral region to analyze an object, the use of several sensors working at different wavelengths may be an alternative for the faster evaluation of the intensity of weathering occurring in profiles from different source materials.

Keywords: Spectroscopy; Weathering; Magmatic rocks; Sedimentary rocks

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização dos perfis coletados e seus respectivos materiais de origem.	21
Figura 2. Climatograma e balanço hídrico da área de estudo..	22
Figura 3. Difrátograma de raio X dos perfis estudados..	28
Figura 4. Índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki, Kr e W nos perfis analisados..	30
Figura 5. Concentrações de ferro amorfo (Oxalato) e cristalino (Ditionito) nos perfis analisados..	32
Figura 6. Densidade (a) e índice de deformação (b) dos perfis analisados..	35
Figura 7. Balanço de massa dos óxidos maiores nos perfis analisados..	36
Figura 8. Concentração dos radioelementos (a), razão K/Th utilizada como índices de intemperismos (b) e correlação entre a razão K/Th e os índices CIA, CIW e PIA nos perfis CXbe (c.1) e RLe (c.2)..	53
Figura 9. Correlação entre a concentração elementar do sensor FRX e das análises de ICP-AES..	56
Figura 10. Índices de intemperismo e diferença elementar calculados com dados do sensor de FRX e ICP-AES..	58
Figura 11. Índice de intemperismo calculado com todos os óxidos maiores plotado em diagrama ternário.	60
Figura 12. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas CXbe..	63
Figura 13. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas CXbe..	64
Figura 14. Concentração de ferro amorfo e cristalino nos perfis analisados..	65
Figura 15. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do RLe..	75
Figura 16. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do RLe..	76
Figura 17. Gráficos de escores da Análise de componentes principais (PCA) construídos com a concentração elementar dos sensores FRX e gama, espectros FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto.	81
Figura 18. Localização da área de estudo.	92
Figura 19. Concentração de Ferro Oxalato (Feo) e Ferro Ditionito (Fed) e a relação Feo/Fed de cada perfil analisado.	98
Figura 20. Índice de deformação dos perfis analisados.	100
Figura 21. Índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki e Kr nos perfis analisados..	102
Figura 22. DRX dos perfis analisados..	103
Figura 23. Balanço de massa dos óxidos maiores presentes nos perfis analisados..	104
Figura 24. Área de estudo e fluxograma da metodologia.	118
Figura 25. Concentração dos radioelementos (a) e razões entre eles (b) utilizadas como índices de intemperismos nos perfis analisados.	123
Figura 26. Modelos de regressão linear múltipla utilizados na quantificação dos índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki e Kr a partir dos dados de espectrometria gama (K, Th, Dose, K/Th).	126
Figura 27. Correlação entre a concentração elementar do sensor FRX e das análises de ICP-AES..	128
Figura 28. Comportamento dos elementos químicos em função da profundidade dos perfis analisados.	129
Figura 29. Balanço de massa dos perfis analisados..	130
Figura 30. Índices de intemperismo calculados com dados elementares do sensor de FRX (Rb/Sr e Zr/Sr) e com ICP-AES (CIA, CIW e PIA)..	131
Figura 31. Média da curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos três perfis estudados (a) e Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso (RLd) (b)..	133

Figura 32. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso (RLd).....	136
Figura 33. Índices de intemperismo (1) e concentração de ferro amorfo e cristalino (2) no NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico muito arenoso (a), CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (b) e NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média (c).....	137
Figura 34. Distribuição dos óxidos maiores no perfil do NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico muito arenoso escaneado pelo sensor AISA Fenix.	138
Figura 35. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (CXve).....	144
Figura 36. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (CXve).....	145
Figura 37. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) (a) e DRX (b) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média (RLe).....	154
Figura 38. Gráficos de escores da Análise de componentes principais (PCA) construídos com a concentração elementar dos sensores FRX e gama, espectros FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto.	158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análises físicas e químicas dos perfis estudados.	26
Tabela 2. Análise química total dos perfis estudados.	29
Tabela 3. Análises físicas e químicas dos perfis estudados	51
Tabela 4. Concentração dos elementos nos perfis analisados determinada pela análise de ICP-AES.	54
Tabela 5. Tabela de correlação entre os radioelementos e o número de contagem dos minerais nos difratogramas de raios X.	55
Tabela 6. Balanço de massa calculado com a análise de ICP-AES e sensor de FRX.	57
Tabela 7. Correlação dos índices de intemperismo e óxidos com os índices espectrais da região Vis-NIR-SWIR do perfil CXbe.	66
Tabela 8. Correlação dos índices de intemperismo e óxidos com os índices espectrais da região MIR do perfil CXbe.	69
Tabela 9. Análises físicas e químicas dos perfis estudados	97
Tabela 10. Análise química total dos perfis estudados	99
Tabela 11. Tabela de correlação entre os radioelementos e o número de contagem dos minerais nos difratogramas de raios X e entre os índices de intemperismo.	124
Tabela 12. Correlação entre os elementos da espectroscopia gama medidos nos perfis e os índices de intemperismo calculados pelas análises tradicionais.	125
Tabela 13. Análise química dos perfis analisados.	134

1. VISÃO GERAL DO TRABALHO

1.1. Introdução Geral

O crescimento populacional mundial é esperado exceder 8 bilhões de pessoas até o ano 2050 (FAO, 2013), isso significa aumento nas taxas de produção alimentícia que requer um bom manejo do solo. O Brasil é caracterizado por apresentar uma grande diversidade de solos devido à interação das diferentes formas de relevo, clima, material de origem, vegetação e organismos associados. O Estado de São Paulo tem 40% do seu território recoberto por material sedimentar, principalmente arenitos cretácicos do Grupo Bauru, que originam solos de textura arenosa a média cujas características levam a limitações de uso. Outro domínio litológico que predomina no Estado são derrames basálticos que originam solos de fertilidade variada (Coelho et al., 2002). Esses solos têm sido exaustivamente utilizados na produção agrícola e muitos deles encontram-se bastante degradados.

Além da relevância agrícola, os solos possuem importância na melhoria da qualidade ambiental, tendo papel primordial nas questões sobre mudanças climáticas. Eles podem sequestrar carbono pelo aumento do carbono orgânico estável e estoque de carbono inorgânico através do uso adequado da terra (Cerri et al., 2006). Assim, o aumento da produtividade agrícola e da qualidade ambiental requer o entendimento das funções do solo, sua origem e processos.

A interação entre os processos de intemperismo químico e físico é amplamente reconhecida como crítica para o entendimento das questões sobre mudanças climáticas, taxas de erosão, evolução da paisagem e ciclagem geoquímica (Anderson et al., 2002). Uma visão dessa importância é que vários índices têm sido construídos com o intuito de entender e quantificar os processos de intemperismo (Parker, 1970; Nesbitt e Young, 1982; Harnois, 1988; Fedo et al., 1995; Ohta e Arai, 2007).

As técnicas de Sensoriamento Remoto (SR) têm sido empregadas como ferramentas de auxílio na identificação dos constituintes do solo, apoiando em pesquisas voltadas para quantificação de atributos e mapeamento ((Nocita et al., 2015b; Minasny e McBratney, 2016). Rossel et al. (2007) utilizaram 256 canais do sensor de raios gama para prever diversos atributos do solo. Vários autores têm conjugado informação do visível (Vis) ao infravermelho (IR) para criação de modelos quimiométricos (Stenberg et al., 2010; Soriano-Disla et al., 2014). Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos no estudo do intemperismo de solos, nos quais foram utilizados diferentes regiões espectrais. Wilford (2012) utilizou as concentrações de K, U e Th, fornecidos pelo sensor de raios gama, para calcular o intemperismo do continente Australiano. Weindorf et al. (2012a) avaliaram os padrões de horizontalização de 10 pédonos a partir

da utilização de dados de fluorescência de raio X. Mohanty et al. (2016) criaram modelos a partir das regiões do Vis, infravermelho próximo (NIR), infravermelho de ondas curtas (SWIR) e infravermelho médio (MIR) e conseguiram estimar diferentes índices de intemperismo, como Índice de Alteração Química, Índice de Alteração de Plagioclásios, Índice de Alteração Máfico, Índice de Laterização dentre outros.

As técnicas tradicionais de avaliação do intemperismo têm ganhado auxílio das técnicas de SR. No entanto, como observado nos trabalhos desenvolvidos e citados acima, não há uma conjugação dessas técnicas para uma melhor avaliação e estudo daquele processo. Como cada técnica de SR apresenta uma especificidade de análise, em conjunto poderão mostrar sua viabilidade para a análise da intensidade de intemperismo de perfis de solo. Os objetivos do presente trabalho foram o de caracterizar e avaliar o potencial de vários instrumentos sensores na identificação dos processos de intemperismo em cortes verticais originados de diferentes materiais de origem numa região de São Paulo, Brasil.

Todo o trabalho foi dividido em 4 capítulos independentes, assim as análises presentes nos materiais e métodos se repetirão ao longo dos capítulos. Apesar da independência dos capítulos há uma interligação entre os capítulos 2 e 3, 4 e 5. O capítulo 1 trata da análise da intensidade de intemperismo em dois perfis de solos originados de rochas magmáticas (diabásio). Para tanto, fez-se a análise a partir dos índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki e Kr e de um novo índice proposto por Otah e Arai (2007). Além disso observou o comportamento dos elementos químicos nos perfis a partir do balanço de massa. Esses dados foram comparados ao comportamento dos minerais ao longo do perfil identificados a partir da difratometria de raio X (DRX). O capítulo 3 contém a análise do potencial do uso dos sensores gama, fluorescência de raio X (FRX), Vis-NIR-SWIR e MIR para o estudo do intemperismo dos solos avaliados no capítulo 2. O capítulo 4 traz a avaliação de três perfis de solo desenvolvidos sobre rochas sedimentares (arenito, siltito e folhelho) utilizando as mesmas análises do capítulo 2. E, por fim, o capítulo 5 foi desenvolvido utilizando os sensores remotos nas regiões espectrais acima citada para a avaliação do intemperismo dos solos estudados no capítulo 4.

Referências

- Anderson SP, Dietrich WE, Brimhall GH. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Bull Geol Soc Am.* 2002;114:1143–1158.
- Cerri CEP, Cerri CC, Bernoux M, Volkoff B, Rondón MA. Potential of soil carbon sequestration in the Amazonian Tropical Rainforest. In: Lal R, Cerri CC, Bernoux M, Etchevers J, Cerri CEP. *Carbon sequestration in soils of Latin America.* Haworth. New York; 2006. p. 245-266.

- Coelho MR, Santos HG, Silva EF, Aglio MLD. *Uso Agrícola dos Solos Brasileiros*. 1a ed. Manzatto CV, Junior EDF, Perez JRR, organizadores. Embrapa Solos. Rio de Janeiro; 2002.
- Fedo CM, Nesbitt HW, Young GM. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. 1995;23:921–924.
- Harnois LUC. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sediment Geol*. 1988;55:319–322.
- Minasny B, McBratney AB. Digital soil mapping: A brief history and some lessons. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2016;264:301–311.
- Mohanty B, Gupta A, Das BS. Estimation of weathering indices using spectral reflectance over visible to mid-infrared region. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2016;266:111–119.
- Nesbitt HW, Young GM. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*. 1982;21:715–717.
- Nocita M, Stevens A, van Wesemael B, Brown DJ, Shepherd KD, Towett E, Vargas R, Montanarella L. Soil spectroscopy: An opportunity to be seized. *Glob Chang Biol*. 2015b;21:10–11.
- Ohta T, Arai H. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chem Geol*. 2007;240:280–297.
- Rossel RAV, Taylor HJ, McBratney AB. Multivariate calibration of hyperspectral γ -ray energy spectra for proximal soil sensing. *Eur J Soil Sci*. 2007;58:343–353.
- Soriano-Disla JM, Janik LJ, Viscarra Rossel RA, MacDonald LM, McLaughlin MJ. The performance of visible, near-, and mid-infrared reflectance spectroscopy for prediction of soil physical, chemical, and biological properties. *Appl Spectrosc Rev*. 2014;49:139–186.
- Stenberg B, Viscarra Rossel RA, Mouazen AM, Wetterlind J. *Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science*. Adv Agron. Academic Press; 2010;107:163–215.
- Weindorf DC, Zhu Y, Haggard B, Lofton J, Chakraborty S, Bakr N, Zhang W, Weindorf WC, Legoria M. Enhanced Pedon Horizonation Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Soil Sci Soc Am J*. 2012a;76:522.
- Wilford J. A weathering intensity index for the Australian continent using airborne gamma-ray spectrometry and digital terrain analysis. *Geoderma*. Elsevier B.V.; 2012;183–184:124–142.

2. INTEMPERISMO EM PERFIS DE SOLOS POUCO INTEMPERIZADOS ORIGINÁRIOS DE ROCHAS MAGMÁTICAS

Guimarães, C. C. B.; Demattê, J. A. M.; Azevedo, A. C.; Silva, R. C.

RESUMO

Solos desenvolvidos sobre rochas máficas são especialmente importantes para o uso agrícola no tocante à fertilidade e, no Brasil, devido à enorme extensão que ocupam, necessitam ser extensivamente estudados. O intemperismo do material de origem é o processo inicial que garantirá ao solo maior ou menor fertilidade, tornando o estudo desse processo fundamental para entender a dinâmica do solo e desenvolver melhores técnicas de manejo que possibilitem benefícios agrícolas. Foram utilizados dados de balanço geoquímico e de índices de intemperismo para analisar a intensidade de intemperismo ocorrendo em dois perfis desenvolvidos sobre rochas magmáticas pertencentes à Formação Serra Geral no Estado de São Paulo. Os índices de intemperismo possibilitaram observar a maior intemperização nos horizontes mais superficiais dos perfis e o balanço de massa mostrou perdas elementares elevadas, principalmente de cátions básicos, nesses horizontes. Foi possível observar as modificações mineralógicas durante o processo e comparar a solubilidade e mobilidade dos elementos.

Palavras-chave: Rochas máficas; Balanço de massa; Índices de intemperismo

ABSTRACT

Soils developed on mafic rocks are especially important for agricultural use in terms of fertility and, in Brazil, due to the enormous extent they occupy, they need to be extensively studied. The weathering of the parents material is the initial process that will guarantee the soil more or less fertility, making the study of this process fundamental to understand soil dynamics and develop better management techniques that allow agricultural benefits. Mass balance and weathering index data were used to analyze the intensity of weathering occurring in two profiles of magmatic rocks belonging to the Serra Geral Formation in the State of São Paulo. The indexes of weathering made it possible to observe the greater weathering in the more superficial horizons of the profiles and the mass balance showed elevated elementary losses, mainly of basic cations, in these horizons. It was possible to observe the mineralogical modifications during the process and to compare the solubility and mobility of the elements.

Keywords: Mafic rocks; Mass balance; Indices of weathering

2.1. INTRODUÇÃO

As rochas da Bacia do Paraná, que cobre uma extensa área do Estado de São Paulo, ao sofrerem intemperismo, formam solos de grande importância agrícola, tanto pela sua fertilidade natural como pela grande extensão que ocupam no país (Moniz et al., 1973). Apesar de ser considerada uma bacia sedimentar, derrames magmáticos ocorreram no período Cretáceo dando origem a Formação Serra Geral constituída de rochas básicas extrusivas ou hipoabissais.

Rochas ígneas extrusivas são particularmente sensíveis à erosão química (Berner e Berner, 1996) e seu intemperismo é 5 a 10 vezes mais rápido que o de rochas intrusivas (Dessert et al., 2001). O maior grau de intemperismo dessas rochas origina solos profundos, ricos em ferro e com predominância de minerais silicáticos 1:1 do grupo das caulinitas e óxidos de ferro. Os minerais primários são rapidamente intemperizados nas condições climáticas locais (Melfi, 1967). A intemperização de rochas básicas apresenta consequências práticas, por fornecer produtos para a construção civil e material original da formação de importantes grupos de solos (Hypolito, 1972).

O solo resulta dos processos que ocorrem na paisagem (Targulian e Goryachkin, 2004) e é capaz de registrar as condições do ambiente durante sua formação (Breemen e Buurman, 2002). Seu grau de intemperismo permite inferir as condições ambientais nas quais ele evoluiu (ou está evoluindo) e auxilia na qualificação e quantificação dos elementos químicos e dos atributos do solo importantes para o melhor manejo agrícola.

Índices geoquímicos têm sido utilizados para estimar o grau de intemperismo do solo (Price e Velbel, 2003; Ceryan, 2008; Buggle et al., 2011). Eles monitoram a decomposição de um mineral instável, sendo o índice de alteração química (CIA), o índice de Parker (WIP) e o índice de alteração máfica (MIA) (Jost et al., 1996; Bowen et al., 2013), os mais utilizados. Ohta e Arai (2007) desenvolveram um índice específico para rochas ígneas (W) que considera toda a variabilidade geoquímica da rocha intemperizada utilizando a análise de componentes principais (ACP) como método e as concentrações elementares dos principais óxidos presentes no solo como matriz.

As concentrações dos elementos individuais presentes no perfil do solo são diretamente influenciadas pelas mudanças nas concentrações de outros constituintes (Nesbitt et al., 1980). As modificações elementares ao longo do perfil que ocorrem durante o intemperismo podem ser avaliadas pelo balanço geoquímico que é uma análise que relaciona a composição química, a densidade e a mudança de volume dos horizontes do solo com a rocha e permite estimar os ganhos e perdas dos elementos em cada horizonte (Chadwick et al., 1990).

Diante do exposto, utilizou-se dados dos índices geoquímicos (CIA, CIW, PIA, Ki, Kr, W), relação ferro ditionito/oxalato e do balanço de massa para avaliar a intensidade de intemperismo ocorrendo em dois perfis de solo originários de diabásio.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Piracicaba, estado de São Paulo, e está contida na Depressão Periférica da bacia do Paraná, preenchida por pacotes sedimentares e intrusões de rochas vulcânicas (Figura 1). Penteadó (1976) definiu a região como uma área de topografia plana, medianamente acidentada, onde predominam colinas amplas e médias. Os perfis coletados pertencem a Formação Serra Geral, sendo um deles proveniente de um morro testemunho próximo à escarpa do Planalto Ocidental Paulista, e o outro de um sill intrudido na Formação Corumbataí. O clima é tropical úmido do tipo “Cwa” segundo classificação de Köppen, com dois períodos distintos: chuvoso no verão e com estiagem no inverno. A pluviosidade no período mais seco pode chegar a 29 mm e no mês mais chuvoso 229 mm. A temperatura média no mês mais quente é 25 °C (Figura 2).

Figura 1. Localização dos perfis coletados e seus respectivos materiais de origem.

2.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório

Foram amostrados dois perfis regolíticos desenvolvidos de diabásio. Em campo, fez-se a limpeza de uma seção lateral de 50 cm e vertical que seguiu da superfície até o contato lítico. Os perfis foram divididos em seus respectivos horizontes e camadas e procedeu-se a descrição morfológica de acordo com Santos et al. (2005). Foram coletadas, em duplicata, amostras de solo, saprolito e rocha, deformadas e indeformadas, e através de um anel volumétrico de aço de bordas cortantes para a determinação da densidade do material. Utilizou-se o método do torrão parafinado para as amostras de rochas não coletadas com anel volumétrico (EMBRAPA, 1997).

Figura 2. Climatograma e balanço hídrico da área de estudo. Fonte: Série de Dados Climatológicos do Campus Luiz de Queiroz de Piracicaba, SP- Departamento de Engenharia de Biosistemas Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo (LEB - ESALQ – USP) (2018); Sentelhas et al., 2018.

No laboratório, as amostras foram secas em estufa a 45° C, destorroadas e peneiradas em malha de dois milímetros e procedeu-se a caracterização física, química e mineralógica. Para a determinação da granulometria, agitou-se horizontalmente a 150 ciclos por minuto por 16 horas e fez-se a dispersão química com solução de NaOH 0,1 N e hexametáfosfato de sódio 0,1 N. Determinou-se a argila pelo método do densímetro, a areia por peneiramento e o cálculo do silte por diferença entre a concentração de argila e areia total (EMBRAPA, 1997).

O pH foi determinado em água e em KCl 1 N a partir de uma relação solo-líquido na proporção de 1:2,5. A matéria orgânica (MO) foi determinada a partir da sua oxidação via úmida com dicromato de potássio 0,4 N em meio ácido, empregando-se, como fonte de energia, calor externo a 175°C. A titulação foi realizada com sulfato ferroso amoniacal 0,1 N. O fósforo disponível (P), potássio e sódio trocáveis foram extraídos por solução ácida Mehlich 1 (HCl 0,05 N e H₂SO₄ 0,025 N). O fósforo foi determinado a partir de leitura da densidade ótica no fotolorímetro, usando filtro vermelho (comprimento de onda de 660 nm), e K e Na por fotometria de chama. O cálcio e magnésio trocáveis e o alumínio foram extraídos por solução de KCl 1 N. A determinação do Ca e Mg ocorreu por espectrofotometria de absorção atômica e a

do Al por titulação com solução diluída de NaOH 0,025 N, utilizando como indicador azul de bromotimol. A acidez potencial foi extraída com solução de acetato de cálcio tamponado a pH7 e determinada a partir da titulação com NaOH 0,025 N, em presença de fenolftaleína como indicador (EMBRAPA, 1997). Os dados coletados foram utilizados para o cálculo de soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases (V%) e por alumínio (m%). Esses valores, acompanhados das descrições morfológicas dos perfis realizadas em campo, foram utilizados para classificação dos solos.

Foi feito a análise dos elementos expressos em óxidos constituintes: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅, pela fusão das amostras com metaborato de lítio (LiBO₂) a 1000°C, com posterior dissolução do material em solução contendo ácido nítrico (4%) e ácido hidrocloreídrico (2%). A leitura dos teores foi feita através espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para o cálculo do percentual dos óxidos (Le Blond et al., 2008). A partir dos dados elementares foram determinados índices matemáticos da intensidade de intemperismo, sendo eles:

1. Índice de Alteração Química (CIA) responsável por mensurar a evolução intempérica dos perfis (Nesbitt e Young, 1989). Foi desenhado para interpretar a dimensão de alteração dos feldspatos (equação 1):

$$CIA=100.\left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O}\right) \quad (01)$$

O Índice de Intemperização Química (CIW) e o Índice de Alteração dos Plagioclásios (PIA) são modificações do CIA que elimina o potássio (K), que pode exibir comportamento inconsistente durante o intemperismo (Price e Velbel, 2003).

2. Índice de Intemperização Química (CIW) (Harnois, 1988)(equação 2):

$$CIW=100.\left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3+CaO+Na_2O}\right) \quad (02)$$

3. Índice de Alteração de plagioclásios (PIA) (Fedo et al., 1995) (equação 3):

$$PIA=100.\frac{(Al_2O_3-K_2O)}{(Al_2O_3+CaO+Na_2O-K_2O)} \quad (03)$$

O CIA, CIW e PIA foram utilizados porque medem o intemperismo associado aos feldspatos, que são minerais abundantes nos diabásios. Mas se significativa quantidade de outros minerais compostos de K, Na e Ca estiverem presentes na rocha, como os anfibólios, os resultados desses índices podem não indicar com clareza a intensidade de intemperismo

ocorrendo no horizonte ou camada. Ohta e Arai (2007) propuseram um novo índice para rochas magmáticas no qual as incertezas apontadas acima foram diluídas.

4. Índice de intemperismo químico empírico estatístico específico para rochas ígneas (W) (Ohta e Arai, 2007). A análise de componentes principais (ACP) foi usada para análise exploratória dos dados.

Para o cálculo do índice W utiliza-se a concentração de todos os principais óxidos do solo tornando o índice independente da variabilidade geoquímica do material de origem (Ohta e Arai, 2007).

Fez-se a solubilização das amostras de solo com H_2SO_4 1:1, visando à determinação de relações moleculares K_i e K_r , permitindo a avaliação dos estágios de intemperização dos solos (Equações 04 e 05). Após a solubilização, a amostra foi filtrada e o filtrado utilizado para determinação de ferro e alumínio total por espectrofotometria de absorção atômica e o resíduo utilizado para a solubilização da sílica. A sílica foi solubilizada com solução de NaOH a 30% e determinada em espectrofotômetro com absorbância a 695 nm após formação de cor devido reação com solução de molibdato de amônio, ácido tartárico a 28% e ácido ascórbico (EMBRAPA, 1997).

$$K_i = \frac{\%SiO_2 * 1.70}{\%Al_2O_3} \quad (04)$$

$$K_r = \frac{(\%SiO_2 / 0.60)}{(\%Al_2O_3 / 1.02) + (\%Fe_2O_3 / 1.60)} \quad (05)$$

A dissolução seletiva compreendeu a determinação, por espectrometria de absorção atômica, de compostos de ferro e alumínio livres nas amostras de solo extraídos por solução de citrato-ditionito-bicarbonato (Mehra e Jackson, 1960); e compostos de ferro, alumínio e sílica amorfos extraídos com solução de oxalato ácido de amônio (Schwertmann, 1964). Essas extrações foram utilizadas para relacionar o ferro amorfo ao cristalino que reflete o grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e é útil para medir o nível de intemperismo (Zheng et al., 2016).

Além da determinação dos índices de intemperismo, foi feito o cálculo do índice de deformação (ε - equação 06) com o intuito de observar a perda de isovolumetricidade a medida que aumenta o intemperismo no perfil. Valores positivos indicam aumento do volume do horizonte superior em relação ao horizonte mais profundo e o inverso ocorre quando ε apresenta valores negativos (Brimhall e Dietrich, 1987). Este índice é também uma variável de entrada no cálculo do balanço de massa.

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_0}{\rho} * \frac{|X_i|_0}{|X_i|} \right) - 1 \quad (06)$$

Onde ϵ é o índice de deformação, ρ_0 é a densidade da camada ou horizonte mais profundo, ρ é a densidade do horizonte superior, X_{i0} é a concentração de titânio (Ti) no horizonte ou camada mais profundo, X_i é a concentração de Ti nos horizontes superiores.

Foi calculado o balanço geoquímico nos perfis pela comparação da composição química de cada horizonte do solo com a rocha que representa o material de origem menos ou não intemperizado. Considera-se que o titânio (Ti) ou o zircônio (Zr) são imóveis e estáveis dentro do processo pedogenético e, assim, podem ser usados como referência em relação à perda dos outros elementos. As equações utilizadas nos cálculos encontram-se na metodologia desenvolvida por Biddle et al. (1998), sendo a densidade do solo e da rocha, a concentração dos elementos e a deformação do horizonte (ϵ) as variáveis imprescindíveis para realização do balanço.

A análise mineralógica exploratória foi efetuada em amostras de solo e rocha em pó, pela difração de raios-X. O preparo e o tratamento das amostras seguiram o método descrito por Jackson (1969). Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, operando em modo de aquisição contínua, tensão de 30 Kv, com corrente de 20 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo 3 a $40^\circ 2\theta$, disponível no Laboratório de Mineralogia de Solo da ESALQ/USP. A identificação dos minerais foi baseada no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração observados no programa Match! 3.2.1 (Putz, 2016), utilizando-se como referência e consulta Chen (1977).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Análises químicas

O perfil 1, constituído pelos horizontes A-Bi-BC-CB-Cr de cor vermelho escura, foi coletado no terço médio inferior de uma encosta e classificado como CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico textura argilosa (EMBRAPA, 2018) e enquadrado na Base de Referência Mundial como Eutrofic Rhodic Cambisol (Clayic) (WRB, 2015). Apresentou-se com mais de 120 cm de profundidade, sem contato lítico. O horizonte A mostrou um provável deslocamento lateral de argila e o grau de desenvolvimento de sua estrutura foi classificado como moderado do tipo grumoso com tamanho médio. O horizonte Bi apontou um maior desenvolvimento de estrutura, formando blocos angulares grandes, com grau de desenvolvimento forte, além de cerosidade abundante e forte. O BC revelou menor cerosidade que o Bi. No CB e Cr houve aparecimento de mosqueados vermelhos amarelados, e, neste último horizonte, ocorreram também nódulos ferromagnesianos que apresentaram efervescência ligeira e forte (Anexo A).

O perfil 2 foi coletado sobre mata nativa em trecho do terço superior, com declividade de 42 % e classificado como NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média. O perfil foi dividido nos horizontes A e Cr. Os dois horizontes mostraram cor escura devido alta concentração em matéria orgânica e apresentaram grau de estruturação fraco do tipo bloco subangulares pequenos (Anexo A).

Os perfis apontaram uma evolução recente, com pedogênese pouco avançada evidenciando ainda características da rocha fonte, com profundidades do solo menores que 100 cm. Essas características foram objetivadas para testar a sensibilidade dos métodos utilizados nesta pesquisa uma vez que a proximidade da rocha fonte indica a prevalência das alterações físicas e químicas do material rochoso formando resíduos incosolidados (intemperismo). Esses resíduos ainda não passaram por grandes reorganizações estruturais, formação de novos minerais e transferências dos mesmos entre os níveis superiores do manto de alteração que caracterizam o processo pedogenético (Bloom, 1978; Pedro, 1983).

Houve maior diferenciação de horizontes no perfil 1, com formação de B incipiente (Tabela 1). Apesar de possuir melhor estrutura, este horizonte não apresentou acúmulo de argila proveniente do horizonte superior. O solo mais intemperizado, CXbe, apresentou predominância de frações finas ao longo de todo o perfil e no solo com níveis iniciais de alteração, RLe, houve predominância de areia, fatos corroborados pelo trabalho de Melfi (1967).

Tabela 1. Análises físicas e químicas dos perfis estudados.

Hor,	Areia	Silte	Argila	S/A ¹	pHH ₂ O	pHKCl	ΔpH ²	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	H+Al	Ca ⁺²	Mg ²⁺	SB ³	CTCef, ⁴	CTCpH7	Tb ⁵	V ⁶	m ⁷	MO	P
	g,kg ⁻¹							cmol _c kg ⁻¹									cmol _c kg ⁻¹		%	gkg ⁻¹	mgkg ⁻¹
CXbe- Eutrofic Rhodic Cambisol (Clayic)																					
A	233	136	631	0,2	7,0	5,9	-1,1	0,00	0,02	1,43	1,26	1,27	0,41	3,1	3,1	4,4	7,0	71,3	0,0	18,6	5,8
Bi	260	176	563	0,3	7,1	5,9	-1,2	0,02	0,03	1,52	1,80	1,35	0,44	3,3	3,4	5,1	9,1	65,0	0,6	21,1	6,3
BC	222	91	687	0,1	7,0	6,0	-1,0	0,03	0,03	1,37	1,10	1,43	0,45	3,3	3,3	4,4	6,4	74,9	0,9	15,8	4,0
CB	198	111	690	0,2	6,6	5,7	-0,9	0,00	0,05	0,91	1,20	1,90	0,62	3,5	3,5	4,7	6,8	74,4	0,0	9,3	4,1
Cr	294	256	450	0,6	6,3	5,1	-1,2	0,03	0,09	0,37	1,64	2,42	0,77	3,6	3,7	5,3	11,7	69,0	0,8	5,7	7,9
Rle- Eutric Leptosol (Arenic)																					
A	662	199	140	1,4	6	5,2	-0,8	0,00	0,00	1,13	2,10	15,90	4,50	21,5	21,5	23,6		91,1	0,0	50	163
Cr	684	133	183	0,7	6,1	4,8	-1,3	0,20	0,00	0,88	2,70	13,20	4,50	18,6	18,8	21,3		87,3	1,1	32	163

CXbe= CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico; RLe= NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário; 1- relação silte/argila; 2- balanço de cargas elétricas (pHKCl – pHH₂O); 3- soma de bases; 4- capacidade de troca de cátions ao valor de pH do solo; 5- atividade da argila; 6- porcentagem de saturação por cátions; 7- saturação por alumínio

De acordo com Melfi (1967), dentro de um perfil mais intemperizado, há um decréscimo no teor das frações grosseiras e consequente aumento de argila nos horizontes superiores, fato não observado nos perfis estudados nos quais é perceptível a baixa variação das frações granulométricas ao longo do perfil. A maior variação foi observada na fração silte do perfil CXbe ocasionada pela maior intemperização de micas, feldspatos e piroxênios (Tabela 1, Figura 3 a). O horizonte Bi do perfil CXbe mostrou aumento nas concentrações das frações mais grosseiras (areia e silte) e redução da argila indicando translocação dos minerais da fração argila para o horizonte BC.

Van Wambeke (1962) propôs o uso da relação silte/argila para separar solos altamente intemperizados de solos mais jovens. O Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (EMBRAPA, 2006) considera solos altamente intemperizados aqueles que apresentam valores de relação silte/argila menores que 0,7 para solos de textura média e inferiores a 0,6 para de textura argilosa ou muito argilosa. Na realização do cálculo da relação silte/argila utiliza-se o horizonte B, mas devido à ausência desse horizonte no perfil RLe, fez-se uma adaptação utilizando o horizonte intermediário. O menor valor foi encontrado no perfil mais desenvolvido e o maior valor no perfil menos desenvolvido, como esperado (Tabela 1). No entanto, essa relação não mostrou-se adequada para avaliar os perfis estudados uma vez que houve permanência de cátions básicos indicando menor intemperismo. Em condições de maior intemperização esses elementos são lixiviados da solução do solo. Assim, um perfil altamente intemperizado, ou seja, com valores abaixo de 0,7 na relação silte/argila, deveria apresentar depleção dos cátions trocáveis.

Os solos apresentaram valores de ΔpH negativos indicando predominância de cargas negativas com capacidade de retenção de cátions. No CXbe, a CTC mostrou-se de média a baixa e com baixa atividade da argila (Tb) (Tabela 1). A baixa Tb indica que há predominância de óxidos em relação aos argilominerais e é a matéria orgânica que está contribuindo mais para a quantidade de cargas negativas que os minerais de argila. Apenas o Cr do perfil CXbe apresentou minerais de argila no DRX (observado também na camada R), justificando um leve aumento na CTC desse horizonte (Figura 3). Não foi calculado o valor da atividade de argila (Tb) do RLe por apresentar textura média. A alta CTC encontrada nos horizontes A e Cr do RLe é devida à matéria orgânica uma vez que a concentração de argila no perfil apresentou-se muito baixa, mas é perceptível o elevada teor de MO.

Legenda: A- Anfíbio; B- Brucita; Ca- Caulinita; Sm- Essectita; F- Feldspato; Fe- Ferrihidrita; FI- Flogopita; G- Goetita; Ha- Halosita; H- Hematita; I- Ilmenita; Mh- Maghemita; Mg- Magnetita; Mu- Muscovita; O- Olivina; Pi- Piroxênio; Q- Quartzo; Sr- Serpentina; V- Vermiculita; Zr- zircão

Figura 3. Difratoograma de raio X dos perfis estudados. a. CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico (CXbe); b. NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RLe).

2.3.2. Índices de intemperismo e balanço de massa

Durante a decomposição dos minerais alguns dos seus produtos podem permanecer no sítio do intemperismo, graças à formação de óxidos hidratados pouco solúveis, ou mesmo filossilicatos de alumínio. Os elementos que não tomaram parte da formação de minerais secundários ou de produtos insolúveis, são rapidamente lixiviados, fluindo para as águas superficiais (Hypolito, 1972). Os índices CIA, CIW e PIA medem a grau de perdas de componentes móveis em relação aos componentes imóveis durante o intemperismo, e foram obtidos a partir da concentração dos óxidos Al_2O_3 , CaO , Na_2O e K_2O (Harnois, 1988) (Tabela 2, Figura 4). Quanto mais próximo de 100% maiores são as perdas de bases e, portanto, o intemperismo.

Tabela 2. Análise química total dos perfis estudados.

Hor./ cam.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	LOI
%											
CXbe											
A	43,8	16,4	18,9	0,3	0,5	0,0	0,3	5,1	0,2	0,3	13,6
Bi	44,4	13,8	20,6	0,4	0,4	0,1	0,5	5,8	0,2	0,4	13,2
BC	45,4	17,2	17,3	0,4	0,5	0,1	0,4	4,4	0,1	0,3	14,5
CB	38,6	17,8	17,5	0,5	0,7	0,4	0,9	3,6	0,2	0,3	17,4
Cr	42,5	17,1	18,1	0,6	1,2	0,5	1,2	3,9	0,2	0,3	13,8
R	52,0	12,1	14,3	6,9	3,4	2,6	1,7	3,3	0,2	0,7	2,9
RLe											
A	49,7	11,4	12,5	2,2	1,1	0,9	2,1	3,8	0,3	0,6	12,5
Cr	49,3	13,9	12,9	3,1	1,6	1,3	2,4	3,5	0,2	0,7	10,8
RCr	49,5	14,9	11,9	5,7	2,7	2,5	2,3	2,6	0,2	0,9	5,7

CXbe= CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico; RLe= NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário; LOI= Perda por ignição.

O CIA, em perfis com maior evolução pedogenética, pode mostrar valores baixos, mesmo com a intemperização dos minerais primários. Isso ocorre porque esse índice apresenta em sua fórmula a concentração de potássio que, durante os processos pedogenéticos, pode fazer parte da formação de minerais secundários potássicos ou ser adsorvido em minerais de argila através da troca de cátions. O índice CIW aumenta com a perda de Na e Ca em relação ao Al. O potássio foi retirado da equação devido ao seu comportamento inconsistente, ou seja, ser lixiviado ou acumulado no resíduo (Harnois, 1988). O PIA foi desenvolvido para demonstrar a evolução intempérica vertical a partir da mensuração do grau de alteração dos plagioclásios (Fedo et al., 1995). Os maiores valores deste índice sugerem incremento no grau de intemperização destes minerais com a diminuição da profundidade.

Figura 4. Índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki, Kr e W nos perfis analisados. a. - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico (CXbe); b.- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RLe); c.- Diagrama ternário contendo o índice de intemperismo específico para rochas magmáticas (W); F- minerais félsicos menos intemperizados; M- minerais máficos menos intemperizados. CIA= índice de alteração química; CIW= índice químico de intemperismo; PIA= índice de alteração dos plagioclásios.

CIA, CIW e PIA apresentaram comportamento semelhantes, com aumento em direção à superfície, no entanto, no perfil CXbe, a partir do horizonte CR a variação foi menos pronunciada apontando para rápido intemperismo dos minerais primários que ocorre logo na transição da rocha para solo (Figura 4 a). O perfil RLe mostrou uma menor intemperização dos minerais primários que o perfil CXbe no qual os valores de CIA, CIW e PIA se aproximam de 100% (Figura 4 b). Ki e Kr apresentaram valores acima de 1,5 onde a permanência e formação de filossilicatos de alumínio se sobressai a de óxidos secundários do solo que estão associados aos estágios avançados de pedogênese.

O horizonte Bi do perfil CXbe mostrou uma leve redução nos índices CIA, CIW e PIA acompanhada de um aumento no Ki (Figura 4 a). Esse horizonte, mais superficial, deveria mostrar valores de CIA, CIW e PIA mais elevados e redução no Ki. O comportamento contrário observado pode ser explicado pela ação da pedogênese, com formação de minerais de argila secundários. Como CIA, CIW e PIA apresentam a concentração de K_2O , CaO e Na_2O em sua fórmula, a redução nesse horizonte indica que esses óxidos devem fazer parte da estrutura cristalina dos minerais formados. Além disso, esses minerais de argila secundários devem conter mais Si que Al, comuns em perfis com estágios intermediários de desenvolvimento, levando ao aumento no Ki. No DRX desse horizonte foram observados apenas picos de caulinita e haloisita (Figura 3 a).

O horizonte A do perfil RLe mostrou maior intemperização dos minerais primários, representada pelos maiores valores de CIA, CIW e PIA, com retenção e formação de filossilicatos de alumínio secundários indicadas pelos maiores valores de Ki. Os minerais de argila identificados no DRX desse horizonte foram muscovita, flogopita e caulinita (Figura 3 b, Figura 4 b).

Os perfis apresentaram diminuição de Kr em direção à superfície apontando o aumento de óxidos de ferro nos horizontes superficiais (Figura 4 a). Nos horizontes A dos dois perfis houve redução na relação Fe_o/Fe_d indicando que os minerais óxidos de ferro desses horizontes apresentavam-se com maior cristalinidade (Figura 5 a). A camada R do perfil CXbe apresentou valor dessa relação muito elevado devido à menor intemperização do perfil e alta concentração de ferro amorfo (o valor não foi mostrado no gráfico devido seu valor elevado que estava interferindo na melhor visualização da tendência dessa relação nos horizontes superiores). No CR do mesmo perfil houve queda brusca nos valores dessa forma de ferro e concomitante aumento de ferro cristalino (Figura 5 a). O relativo aumento do Kr no horizonte BC desse perfil está relacionado à modificação de ferro amorfo (ferrihidrita) para ferro cristalino e possível translocação de argila do horizonte superior. O horizonte Bi apresentou redução do Kr devido ao

aumento na concentração de ferro na fração argila. Os minerais de ferro com maior cristalinidade desse horizonte parecem ter sido trasnlocados para o horizonte inferior, ocasionando aumento da relação Fe_o/Fe_d . O horizonte A do perfil CXbe apresentou-se mais intemperizado com maior redução do Kr relacionada à elevação de óxidos de ferro e alumínio. O aumento de minerais contendo alumínio pode ser avaliada pela redução do Ki. Nesse horizonte, houve predomínio das formas de ferro mais cristalinas que pode ser perceptível pela redução na relação Fe_o/Fe_d .

Figura 5. Concentrações de ferro amorfo (Oxalato) e cristalino (Ditionito) nos perfis analisados. Fe_o/Fe_d - relação entre ferro oxalato (Fe_o) e ferro ditionito (Fe_d).

O horizonte R do perfil RLe apresentou concentrações de ferro amorfo e cristalino semelhantes (Figura 5 a). Houve concomitante aumento dessas formas de ferro no CR e o maior aumento de ferro ditionito ocasionou uma leve diminuição na relação Fe_o/Fe_d . O horizonte A do perfil RLe apresentou menor valor de Kr devido ao aumento de óxidos de ferro cristalino e intemperização dos filossilicatos de alumínio (Figura 4 b). Houve conversão de minerais de ferro amorfos (ferrihidrita) para hematita e goetita nesse horizonte no qual é perceptível diminuição na relação Fe_o/Fe_d (Figura 5 b).

Os índices de intemperismo analisados acima utilizam alguns óxidos para observar a mudança intempérica que possa estar ocorrendo ao longo do perfil e são dependentes da química do material de origem. Por exemplo, o CIA assume que os óxidos de alumínio, sódio, cálcio e potássio residem apenas em feldspatos (Nesbitt e Young, 1982). Se outros minerais contendo esses óxidos estão presentes nas rochas, por exemplo em anfibólios, a aplicação desse índice pode se tornar complexa e os seus valores refletir mais a variação na química do material do que o grau de intemperismo (Price e Velbel, 2003). Um índice de intemperismo adequado deve ser independente da variabilidade geoquímica do material de origem e ser analisado pelo comportamento de múltiplos elementos (Price e Velbel, 2003; Ohta e Arai, 2007). Por isso, a metodologia de Ohta e Arai (2007) foi aplicada aos perfis analisados para observar se grau de intemperismo dos horizontes se assemelhava a dos outros índices de intemperismo estudados (Figura 4 c).

A partir da análise de componentes principais, as variáveis calculadas usando os dados de ICP-AES foram plotadas em um diagrama ternário. Foi possível observar que as amostras mais intemperizadas se posicionaram à esquerda do triângulo e as menos intemperizadas à direita (Figura 4 c). Os horizontes A, Bi e BC do perfil CXbe se aproximaram mais do eixo W, sendo o Bi um pouco deslocado para valores mais altos de F (corresponde aos minerais félsicos). Isso ocorreu devido às maiores concentrações de óxidos de Na, Ca e K nesse horizonte (Tabela 2). CB e CR se aproximaram do eixo correspondente aos minerais félsicos (F), com os valores mais altos do índice de intemperismo e mais baixos para os minerais máficos (M). Esses horizontes apresentaram elevada intemperização de minerais primários e óxidos de ferro amorfo, reduzindo os valores de minerais máficos e aproximando esses horizontes do campo dos minerais mais claros e menos densos (Figura 3 a, Figura 5 a). Esses horizontes mostraram aumento nas concentrações dos óxidos de Na, Ca, e K que também influenciaram no maior deslocamento em direção ao índice F. O perfil RLe mostrou menor intemperização que o CXbe estando todos os seus horizontes posicionados quase ao centro do diagrama e com altos valores do índice de minerais máficos. O horizonte A apresentou-se mais intemperizado e as camadas CR e RCR

menos intemperizadas. O comportamento desse índice foi semelhante ao que ocorreu com os índices CIA, CIW e PIA, indicando que a composição dos minerais presentes nas rochas não interferiu na análise de intemperismo dos perfis (Figura 4).

Outra forma de avaliar o comportamento dos elementos móveis em relação aos imóveis é o cálculo do balanço geoquímico dos horizontes/camadas. Nessa metodologia, o índice de deformação (strain) é uma variável de entrada imprescindível para a realização dos cálculos. Ele refere-se à mudança volumétrica que o solo sofre a partir da rocha e é dependente de um elemento de referência e da densidade do solo. Os valores positivos desse índice indicam que o solo aumentou de volume, devido ao fluxo de massa, intemperismo ou crescimento de raízes; valores negativos indicam o contrário (Brimhall e Dietrich, 1987; Brimhall et al., 1988; Stolt e Baker, 2000).

Os perfis mostraram natural diminuição da densidade em direção à superfície (Figura 6 a). Isso ocorre devido à quebra da rocha ao longo das rachaduras e planos de clivagens dos minerais, além dos processos químicos atuantes facilitados pelo aumento na área superficial específica. Essa desintegração da rocha, ocasiona a formação de poros de tamanhos diferentes, diminuindo a massa do horizonte e, conseqüentemente, sua densidade (Carroll, 1970). Na maioria das vezes, o volume de poro aumenta com o intemperismo e o grande volume de poro condiciona uma menor densidade do solo, especialmente em materiais de origem máfica (Breemen e Buurman, 2002).

Todos os horizontes dos perfis mostraram aumento do volume (strain positivo), no entanto, no CXbe esse aumento não foi gradual (Figura 6 b). O elemento de referência (Ti) mostrou comportamento distinto ao longo do perfil com aumento no Bi (Tabela 2). Este horizonte sofreu menor expansão que os outros devido ao aumento da porosidade e, principalmente, da concentração de Ti. O titânio (Ti) e o zircônio (Zr) são utilizados como referência em estudos de balanço de massa, pois eles são constituintes de minerais considerados resistentes ao intemperismo, como o Rutilo, Anatase e Zircão (Brimhall et al., 1991; White, 1995). Moniz et al. (1973) consideraram o Ti como elemento mais imóvel ao estudarem a mobilidade dos constituintes de rochas básicas em São Paulo e por isso foi utilizado como referência nesse trabalho. Nos perfis analisados, principalmente no CXbe, não foi possível observar picos de anatase e rutilo no DRX indicando que a presença de Ti nos perfis deve-se à sua presença em minerais de magnetita e ilmenita (Figura 3). No entanto, esse elemento apresentou certa mobilidade no perfil estudado, reduzindo seus valores no horizonte A e ficando concentrado no Bi. Em ambiente menos intemperizado, esse elemento pode ficar retido em minerais de argila

secundários (Kronberg et al., 1979) e permanecer em minerais primários com menor tamanho de partícula que, possivelmente, foram translocados do horizonte superior.

Os dois perfis são derivados de diabásio e, por isso, na rocha, o silício não está concentrado na forma de quartzo, sendo solúvel e reativo no perfil, uma parte perdendo-se por lixiviação e outra re-fixada em minerais secundários silicatados. As perdas observadas no CXbe são devidas à intemperização de piroxênios, feldspatos e filossilicatos do grupo das serpentinas (Figura 3 a, Figura 7 a). O maior valor negativo no balanço de massa para o silício no horizonte Bi indica a perda de minerais de argila, que deve ter ocorrido por translocação para o BC, e intemperização de minerais primários como o quartzo que mostrou redução no número de contagem no DRX em relação ao horizonte CB.

Figura 6. Densidade (a) e índice de deformação (b) dos perfis analisados. 1. - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico (CXbe); 2.- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RL.e).

Pode ser observada no gráfico de balanço de massa do CXbe a permanência do alumínio e do ferro em relação ao silício (Figura 7 a). Este apresenta as maiores perdas em todos os horizontes, indicando o elevado grau de intemperismo nesse perfil. Houve maior ganho de alumínio e ferro no horizonte CB ocasionado pela formação de filossilicatos de alumínio, amorfos e óxidos de ferro, e degradação dos minerais primários, com redução na concentração

de areia e silte e aumento da fração argila. A fase amorfa não pode ser identificada no DRX, mas é perceptível um leve aumento de haloisita e de óxidos de ferro, como a ferrihidrita, que apresenta um pico mais pronunciado no difratograma próximo a $45\ 2\theta$ (Figura 3 a). O Ki e Kr apresentaram redução nesse horizonte, indicativo do aumento da concentração de Fe e Al em relação ao silício presentes em filossilicatos de alumínio e óxidos de ferro (Figura 4 a). O horizonte Bi apresentou a maior perda de ferro e alumínio e o já observado aumento no Ki indicam translocação de minerais de argila para o BC levando a redução na concentração da fração argila. A saída de óxidos de ferro cristalino do horizonte ocasionou as maiores perdas de Fe resultando no maior valor da relação Fe_o/Fe_d .

Figura 7. Balanço de massa dos óxidos maiores nos perfis analisados. a. - CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico (CXbe); b.- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RLe);

No perfil CXbe, a menor estabilidade de feldspatos plagioclásios calco-sódicos (Goldich, 1938), comuns em rochas básicas, ocasionaram as grandes perdas de Ca e Na observadas no perfil, aumentando os valores de CIA, CIW e PIA desde o horizonte CR até a superfície (Figura 7 a, Figura 4 a). Devido sua maior solubilidade (Schaetzl; Anderson, 2005), os feldspatos cálcicos foram mais intensamente intemperizados nos horizontes CR e CB em relação aos feldspatos sódicos, justificado pelas maiores perdas de Ca em relação ao Na. Este elemento também está ligado à estrutura de feldspatos potássicos que são mais estáveis e, desta forma, demoram mais para sua completa intemperização, e aos sítios de troca da estrutura das vermiculitas, sendo mais intensivamente intemperizados nos horizontes mais superficiais, apresentando maiores perdas de Na nos horizontes A e BC (Figura 3 a).

O potássio residual permaneceu em movimento ao longo do perfil CXbe, observado pela variação no CIA e corroborado pelo gráfico do balanço de massa (Figura 4 a, Figura 7 a). As maiores perdas desse elemento ocorreram nos horizontes A e BC, e a menor perda no CR. O balanço negativo desse elemento é relativo à intemperização da vermiculita e dos feldspatos K-Na (Figura 3 a). No horizonte Bi pode-se observar menor perda desse óxido em relação ao A e BC indicando sua retenção em minerais de argila secundários.

CIA, CIW, PIA apresentaram redução em seus valores no horizonte Bi que pode ser explicado pela intemperização de todos os minerais e perda de Ca e Na (Figura 4 a, Figura 7 a). Como o K apresenta menor solubilidade que os outros dois elementos e a região apresenta períodos de estiagem prolongados durante o ano, com déficit hídrico, aquele elemento deve ter sido imobilizado em estruturas amorfas e isso reduziu a perda desse elemento e a diminuição nos valores dos índices de intemperismo (Figura 2). Como houve intemperização de haloisita e flogopita, a concentração da fração argila foi diminuída (Figura 3 a).

O material de origem do perfil CXbe apresentou picos de minerais constituídos de magnésio como olivinas, piroxênios, anfibólios e serpentinas, alguns deles não apresentados no DRX devido seu baixo número de contagem e está presente apenas no material de origem (Figura 3 a). Esses minerais e, possivelmente, vermiculita, são responsáveis pela diferença no balanço do MgO desse perfil (Figura 7 a). A intemperização total daqueles minerais nos horizontes superiores A, Bi e BC, ocasionaram as maiores perdas desse óxido.

O perfil RLe apresentou aumento do intemperismo em direção à superfície (Figura 4 b: CIA, CIW e PIA). Interessante observar que o Ki e Kr mostraram comportamentos distintos com aumento do Ki e diminuição do Kr no horizonte A. O comportamento do Ki no horizonte A indica perda de alumínio em relação ao silício na fração argila ocasionada pela modificação e intemperismo dos minerais presentes no material de origem, com saída do alumínio da estrutura

cristalina e permanência do Si. Apenas a caulinita, dentre os filossilicatos de alumínio, apresentou um pico mais expressivo no DRX do horizonte A (Figura 3 b). O gráfico do balanço de massa também aponta para maior perda de Al_2O_3 em relação ao silício no horizonte A (Figura 7 b). Apesar do balanço de massa apontar para uma maior perda de Fe no horizonte A, a diminuição do Kr indica aumento desse elemento na fração argila, e a diminuição na relação de Fe_o/Fe_d mostrou aumento de ferro cristalino no perfil, corroborado pelo aumento no número de contagens de hematita e goetita (Figura 5 a). A perda desse elemento deve-se a intemperização de ferrihidrita, magnetita-maghemita como pode ser observado no DRX desse horizonte.

Ca e Na apresentaram comportamento semelhante no gráfico de balanço de massa do perfil RLe, com as maiores perdas em relação aos outros elementos devido suas maiores solubilidades (Hudson, 1995) (Figura 7 b). Os balanços negativos desses elementos são relativos às intemperizações dos feldspatos e olivinas (Figura 3 b). Observando a tabela 1 é possível perceber a lixiviação do sódio e a permanência do cálcio no complexo de troca, estando de acordo com a sequência de mobilidade de Hudson (1995)(Tabela 1).

Si, K e Mg também apresentaram comportamentos semelhantes, com as maiores perdas no horizonte A (Figura 7 b). Esses valores negativos foram ocasionados pela total dissolução da opala e maior intemperização de piroxênios, olivinas e dos feldspatos (Figura 3b). Devido a menor intensidade de intemperismo nesse perfil, quase todos os minerais presentes na rocha também foram encontrados no horizonte A, justificando a baixa porcentagem de mudança dos óxidos de Si, Al, Mg e K em direção à superfície.

2.4. CONCLUSÃO

Os índices de intemperismo utilizados em conjunto (CIA, CIW, PIA, Ki, Kr, Fe_o/Fe_d) foram adequados para a avaliação do grau de intemperismo dos perfis analisados, apresentando informações complementares entre si.

No perfil com menor influência pedogenética (RLe), CIA, CIW e PIA mostraram com clareza maior intemperização do horizonte superficial. No entanto, no perfil CXbe, esses índices sofreram influência da ação pedogenética, ocasionando redução de valor no horizonte Bi que, por sua evolução, deveria apresentar valor mais elevado que os subsequentes. O Ki, a relação Fe_o/Fe_d e o balanço geoquímico indicaram formação de minerais secundários e translocação de minerais de argila nesse horizonte. Esses índices indicam que o Bi está evoluindo para um possível horizonte eluvial e o BC para um iluvial (possível Bt).

O índice de intemperismo específico para rochas máficas (W) apresentou resposta semelhante ao CIA, CIW e PIA.

O balanço de massa permitiu observar a influência dos minerais amorfos no perfil, não possíveis de identificação pela técnica de difratometria de raio X.

Os perfis mostraram perdas elevadas de cations básicos no horizonte imediatamente superior à rocha. O potássio e magnésio foram menos depletados no RLe devido à menor intemperização do perfil e a mais baixa solubilidade e mobilidade desses elementos.

Os minerais de ferro no perfil RLe foram rapidamente intemperizados com baixa formação de óxidos de ferro secundários.

Referências

- Berner EK, Berner RA. Global environment: Water, air and geochemical cycles. Prentice hal. 1996; 367p.
- Alvares CA, Stape JL, Sentelhas PC, de Moraes Gonçalves JL, Sparovek G. Köppen's climate classification map for Brazil. Meteorol Zeitschrift. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung; 2013;22:711–728.
- Anderson SP, Dietrich WE, Brimhall GH. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. Bull Geol Soc Am. 2002;114:1143–1158.
- Biddle DL, Chittleborough DJ, Fitzpatrick RW. An algorithm to model mass balances quantitatively. Comput Geosci. 1998;24:77–82.
- Bowen BB, Story S, Oboh-Ikuenobe F, Benison KC. Differences in regolith weathering history at an acid and neutral saline lake on the Archean Yilgarn Craton and implications for acid brine evolution. Chem Geol. Elsevier B.V.; 2013;356:126–140.
- Breemen N Van, Buurman P. Soil Formation [Internet]. Second. Kluwer Acad. Publ. New York: Kluwer Academic Publisher; 2002.
- Brimhall GH, Christopher J. L, Ford C, Bratt J, Taylor G, Warin O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. Geoderma. 1991;51:51–91.
- Brimhall GH, Dietrich WE. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. Geochim Cosmochim Acta. 1987;51:567–587.
- Brimhall GH, Lewis CJ, Ague JJ, Dietrich WE, Hampel J, Teague T, Rix P. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust. Nature. 1988;333:819–824.
- Buggle B, Glaser B, Hambach U, Gerasimenko N, Marković S. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. Quat Int. 2011;240:12–21.
- Carroll D. Rock Weathering. Fairbridge RW, organizador. Plenum Press. London: Plenum Press; 1970.
- Ceryan S. New chemical weathering indices for estimating the mechanical properties of rocks: A case study from the Kurtun granodiorite, NE turkey. Turkish J Earth Sci. 2008;17:187–207.

- Chadwick OA, Brimhall GH, Hendricks DM. From a black to a gray box--a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*. 1990;3:369–390.
- Chen P-Y. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks. Bloomington: Department of Natural Resources; 1977. p. 1–77.
- Dessert C, Dupre B, Francois LM, Schott J, Gaillardet J, Chakrapani G, Bajpai S. Erosion of Deccan Traps determined by river geochemistry: impact on the global climate and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater. *Earth Planet Sci Lett*. 2001;188:459–474.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2a. Embrapa. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos; 1997.
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5a. Santos HG dos, Jacomine PKT, Anjos LHC dos, Oliveira VA de, Lumberras JF, Coelho MR, Almeida JA de, Araujo Filho JC de, Oliveira JB de, Cunha TJF, organizadores. Rio de Janeiro: EMBRAPA; 2018.
- Fedo CM, Nesbitt HW, Young GM. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. 1995;23:921–924.
- Harnois LUC. The CIW index: a new chemical index of weathering *. *Sediment Geol*. 1988;55:319–322.
- Hudson BD. Reassessment of Polynov's Ion Mobility Series. *Soil Sci Soc Am J*. 1995;59:1101.
- Hypolito R. Estudo experimental de alteração intempérica de diabásios. São Paulo: Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo; 1972. p. 1–113.
- IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. [Internet]. 106o ed. Reports WSR, organizador. Exp. Agric. Rome: FAO; 2015.
- Jost H, Maria S, Huff DEC, Maria a N a, Figueiredo G, Boaventura GR. Propriedades Geoquímicas E Proveniência De Rochas Metassedimentares Detríticas Arqueanas Dos Greenstone Belts De Crixás E Guarinos , Goiás. *Rev Bras Geociências*. 1996;26:151–166.
- Kronberg BI, Fyfe WS, Leonardos Júnior OH, Santos AM. The Chemistry Of Some Brazilian Soils: Element Mobility During Intense Weathering. *Chem Geol*. 1979;24:211–229.
- Le Blond JS, Williamson BJ, Horwell CJ, Monro AK, Kirk CA, Oppenheimer C. Production of potentially hazardous respirable silica airborne particulate from the burning of sugarcane. *Atmos Environ*. 2008;42:5558–5568.
- Mehra OP, Jackson ML. Iron Oxide Removal From Soils And Clays By a Dithionite–Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate. *Clays Clay Miner*. Pergamon; 1960;317–327.
- Melfi AJ. Intemperismo de granitos e diabásios no município de Campinas e arredores, Estado de São Paulo. São Paulo: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo; 1967. p. 175.
- Moniz AC, Nascimento AC, Paiva Neto JE. Mobilidade Dos Constituintes De Rochas Básicas De São Paulo Durante o Intemperismo. *Rev Bras Geociências*. 1973;3:201–213.
- Nesbitt HW, Markovics G, price RC. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim Cosmochim Acta*. 1980;44:1659–1666.
- Nesbitt HW, Young GM. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*. 1982;21:715–717.

- Ohta T, Arai H. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chem Geol.* 2007;240:280–297.
- Pedro G. Structuring of Some Basic Pedological Process. *Geoderma.* 1983;31:289–299.
- Price JR, Velbel MA. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem Geol.* 2003;202:397–416.
- Putz H. MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction. Germany: Crystal Impact; 2016. p. 1–119.
- Santos RD do, Lemos RC de, Santos HG dos, Ker JC, Anjos LHC dos. Manual de Descrição e Coleta de Solos no Campo. 5a. Soc. Bras. Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2005.
- Schaetzl RJ, Anderson S. Soils Genesis and Geomorphology. New York: Cambridge University Press; 2005.
- Targulian VO, Goryachkin S V. Soil memory: Types of record, carriers, hierarchy and diversity. *Rev Mex Ciencias Geol.* 2004;21:1–8.
- Zheng G, Jiao C, Zhou S, Shang G. Analysis of soil chronosequence studies using reflectance spectroscopy. *Int J Remote Sens.* Taylor & Francis; 2016;37:1881–1901.
- Van Wambeke, AR. Criteria for classifying tropical soils by age. *Journal of soil Science.* 1969;13(1):124-132.
- White AF. Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 1995;31(1):407-461.

3. INTEMPERISMO DE SOLOS DE FORMAÇÕES MAGMÁTICAS VIA MÚLTIPLAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA.

Guimarães, C. C. B.; Demattê, J. A. M.; Azevedo, A. C.; Silva, R. C.

RESUMO

As transformações pelas quais o solo passa durante os processos de intemperismo são de fundamental importância para o seu melhor manejo agrícola. As rochas magmáticas são materiais que originam, no Brasil, solos de especial importância agrícola por sua profundidade, estrutura e fertilidade. O estudo do intemperismo pode ser feito, tradicionalmente, a partir da determinação, com ataque ácido, dos óxidos que compõem a estrutura cristalina dos minerais do solo. Essa metodologia destrói as amostras de terra, são demoradas e caras e podem contaminar o ambiente. As regiões do espectro eletromagnético (GAMA, FRX, Vis, NIR, SWIR e MIR) fornecem dados de forma mais automática e sem destruição amostral, que podem ser utilizados como auxiliares nos estudos de intemperismo. Dois perfis de solo desenvolvidos sobre rocha magmática foram utilizados para a extração de dados por sensores de raios gama, fluorescência, visível e infravermelho e extração de óxidos por ICP-AES e ataque sulfúrico. Os dados dos sensores foram relacionados à mineralogia, partir da difratometria de raios X, e aos índices de intemperismo e balanço de massa calculados com os dados de óxidos fornecidos pelas análises tradicionais. Os elementos fornecidos pela espectroscopia gama mostraram alta correlação com a mineralogia do solo e com o grau de intemperismo dos horizontes. Os dados de fluorescência de raio X possibilitaram o cálculo do balanço de massa e novos índices de intemperismo que apresentaram alta correlação com os índices e balanço calculados pela análise tradicional. Os espectros da região do visível ao infravermelho mostraram modificações quanto à profundidade, forma e largura das bandas espectrais relacionadas ao grau de intemperismo dos horizontes. A união de todas as regiões do espectro eletromagnético mostrou-se eficaz para a diferenciação dos horizontes de solo quanto ao grau de intemperismo.

Palavras-chave: Rochas máficas; Gama; Índices de intemperismo; Fluorescência, visível; Infravermelho

ABSTRACT

The transformations that the soil undergoes during weathering processes are fundamental for its better agricultural management. Magmatic rocks are material that originate, in Brazil, soils of the special agricultural importance due to their better depth, structure and fertility. The study of weathering can be done, traditionally, from the determination, with acid attack, that make up the crystalline structure of the soil's minerals. Thi methodology destroys soil samples, it is time consuming and expensive and can contaminate the environment. The regions of the electromagnetic spectrum (GAMA, FRX, Vis, NIR, SWIR and MIR) provide data more automatically, without sample destruction, and can be used as an auxiliary in weather studies. Two soil profiles developed on magmatic rock were used for the extraction of data by gamma, fluorescence, visible and infrared sensors and extraction of oxides by ICP-AES and sulfuric attack. The data of the sensors were related to

the mineralogy, from the X-ray diffraction, and the weathering indexes and mass balance calculated with the data of the oxides provided by the traditional analyzes. The elements provided by gamma spectroscopy showed a high correlation with the soil mineralogy and the degree of weathering of the horizons. The X-ray fluorescence data enabled the calculation of mass balance and new weathering indexes that showed high correlation with the indices and balance calculated by the traditional analysis. The spectra of the visible to infrared region showed changes in the depth, shape and width of the spectral bands related to the degree of weathering of the horizons. The union of all regions of the electromagnetic spectrum proved to be effective for the differentiation of soil horizons as to the degree of weathering.

Keywords: Mafic rocks; Gamma; Weathering indexes; Fluorescence; Visible; Infrared

3.1. INTRODUÇÃO

Extensos derrames e intrusões de rochas de natureza magmática recobrem 1,2 x 106 Km² da Bacia do Paraná, originando a Formação Serra Geral constituída de rochas extrusivas diabásicas e basálticas, abrangendo toda a região centro-sul do Brasil (Melfi et al., 1988), onde está inserido o Estado de São Paulo (de Almeida et al., 1981), e estendendo-se ao longo das fronteiras do Paraguai, Uruguai e Argentina. Essas rochas, ao sofrerem intemperismo, formam solos, no geral, profundos, ricos em ferro e com predominância de minerais silicáticos 1:1 do grupo das caulinitas e óxidos de ferro. Esses são solos de grande importância agrícola tanto pela sua fertilidade natural como pela grande extensão que ocupam e muitos deles têm sido intensamente utilizados na agricultura (Camargo and Bennema, 1966; Coelho et al., 2002; Melfi, 1967; Moniz et al., 1973). O grau de intemperismo desses solos permite inferir as condições ambientais nas quais eles evoluem e auxilia na qualificação dos atributos do solo importantes para o melhor manejo agrícola.

O intemperismo é um processo de alteração física e química que permite o desenvolvimento de novos minerais a partir daqueles alterados (Melfi and Pedro, 1977). Durante a formação do solo, são originados produtos residuais presentes na rocha matriz que permanecem mais ou menos inalterados, ao lado de novos minerais transformados/formados pelo intemperismo e pedogênese, além de materiais em solução (Suguio, 2003). A análise de uma sequência de amostras da rocha para a superfície deve mostrar alterações na concentração dos componentes químicos em concordância com a acumulação relativa de alguns elementos menos móveis e com a perda de elementos mais móveis ou mais solúveis (Filho et al., 2012). O uso de certos atributos geoquímicos baseia-se na ideia de que os depósitos residuais são produtos do intemperismo diferencial e da lixiviação, responsáveis pela remoção de elementos mais solúveis do perfil, deixando os relativamente menos móveis, como o Al, Fe, Zr e Ti (Moreira and Oliveira, 2008).

Os índices geoquímicos de alteração química (CIA), de Parker (WIP) e de alteração máfica (MIA) têm sido utilizados para estimar o grau de intemperismo do solo (Buggle et al., 2011; Ceryan, 2008; Price and Velbel, 2003) juntamente com o balanço de massa, que relaciona a composição química, a densidade e a mudança de volume dos horizontes do solo em relação à rocha, utilizando elementos pouco móveis como índice (Chadwick et al., 1990). Os índices de intemperismo e o balanço de massa são calculados a partir da concentração de óxidos elementares cuja quantificação é dependente de análises químicas de custo elevado nas quais utiliza-se grandes quantidades de reagentes prejudiciais ao meio ambiente (Nocita et al., 2015).

Nas últimas décadas, ganharam destaque as avaliações do intemperismo de solos por meio de técnicas de sensoriamento remoto que são de baixo custo e não causam prejuízo ao meio ambiente (Viscarra Rossel et al., 2016). Além das regiões do visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR) (Clemente et al., 2000; Demattê et al., 2015) surgem outras como infravermelho médio (MIR) (Mohanty et al., 2016), raios gama (Wilford, 2012) e fluorescência de raio X (FRX) (Weindorf et al., 2012a).

Cada região espectral contém um nível de energia específico que permite interação com o objeto de forma diferenciada, onde os raios gama e o infravermelho médio possuem maior e menor energia, respectivamente. Os sensores de raios gama são passivos e captam a energia liberada pelo decaimento radioativo natural dos elementos potássio (K), urânio (U) e tório (Th) (Wilford et al., 1997). O sensor de fluorescência de raio X possibilita a qualificação e quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras (Weindorf et al., 2012b). A região óptica (Vis-NIR-SWIR) e MIR fornecem dados espectrais de absorção de energia que são característicos dos íons e moléculas que compõem os minerais presentes em amostras de solos. Para o estudo do intemperismo do solo, estas técnicas em conjunto podem fornecer informações robustas uma vez que elas indicam a permanência e/ou lixiviação ao longo do perfil. Trabalhos desenvolvidos por O'Rourke et al. (2016a e 2016b) têm mostrado que as regiões espectrais são complementares e quando usadas em sinergia resultam em melhores previsões dos atributos do solo do que quando usadas isoladamente.

Objetiva-se, portanto, avaliar o potencial das várias faixas espectrais (Gama, Fluorescência de raio X (FRX), visível (VIS), infravermelho próximo (NIR), infravermelho de ondas curtas (SWIR) e infravermelho médio (MIR)) em relacionar-se com o intemperismo ao longo de perfis de solo. Espera-se que cada faixa do espectro adquira informações complementares que permitam atingir o objetivo final.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Piracicaba, estado de São Paulo, e está contida na Depressão Periférica da bacia do Paraná, preenchida por pacotes sedimentares e rochas vulcânicas. Foram analisados dois perfis pertencentes à Formação Serra Geral, desenvolvidos sobre diabásio, sendo um proveniente de um morro testemunho próximo à escarpa do Planalto Ocidental Paulista e o outro de um sill intrudido na Formação Corumbataí, coordenadas UTM 221438 E e 7482277 S, 21290 E e 7482081 S, respectivamente. O clima é do tipo “Cwa” (Köppen) (tropical úmido). A temperatura média anual é de 21 °C com precipitação de, aproximadamente, 1300 mm/ano.

3.2.2. Coleta de amostras e análises

Localizado o perfil, fez-se a limpeza de uma seção lateral de 50 cm e vertical que seguiu da superfície até o material rochoso. Os perfis foram divididos em seus respectivos horizontes e camadas, procedendo-se a descrição morfológica (Santos et al., 2005). Foram coletadas, em duplicata, amostras de solo, saprolito e rocha, com estruturas indeformadas por meio de um anel volumétrico de aço de bordas cortantes para a determinação da densidade do solo. As amostras não coletadas com anel volumétrico tiveram sua densidade determinada pelo método do torrão parafinado (EMBRAPA, 1997).

Amostras de terra, deformadas e indeformadas, de cada horizonte de solo e camada de rocha foram coletadas e encaminhadas para análise de laboratório. As mesmas foram secas em estufa a 45° C, destorroadas e peneiradas em malha de dois milímetros e procedeu-se a caracterização física, química e mineralógica. Após dispersão química em solução de NaOH 0,1 N e hexametáfosfato de sódio 0,1 N, determinou-se a argila pelo método do densímetro, a areia por peneiramento e o cálculo do silte por diferença entre a concentração de argila e areia total (EMBRAPA, 1997). As análises químicas compreenderam pH (água e KCl), carbono orgânico, fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), alumínio (Al), sódio (Na) e acidez potencial (H + Al). Foram calculados a soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases (V%) e por alumínio (m%) (EMBRAPA, 1997). Esses valores, acompanhados das descrições morfológicas dos perfis realizadas em campo, foram utilizados para classificação dos solos.

Foi feito a análise dos elementos expressos em óxidos constituintes: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5 , pela fusão das amostras com metaborato de lítio (LiBO_2) a 1000°C , com posterior dissolução do material em solução contendo ácido nítrico (4%) e ácido hidrocloreídrico (2%). A leitura dos teores foi feita via espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para o cálculo do percentual dos óxidos (Le Blond et al., 2008). A partir dos dados elementares foram determinados índices matemáticos da intensidade de intemperismo, sendo eles: Índice de Alteração Química (CIA) = $100 \cdot \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \right)$, responsável por mensurar a evolução intempérica dos perfis (Nesbitt and Young, 1989). Foi desenhado para interpretar a dimensão de alteração dos feldspatos; O Índice de Intemperização Química (CIW) = $100 \cdot \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}} \right)$ (Harnois, 1988) e o Índice de Alteração dos Plagioclásios (PIA) = $100 \cdot \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O})}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})}$ (Fedo et al., 1995) são modificações do CIA que elimina o potássio (K) que pode exibir comportamento inconsistente durante o intemperismo (Price and Velbel, 2003); O índice de intemperismo químico empírico estatístico específico para rochas ígneas (W) (Ohta and Arai, 2007), calculado a partir da análise de componentes principais (ACP) de todos os óxidos maiores tornando o índice independente da variabilidade geoquímica do material de origem (Ohta and Arai, 2007).

Fez-se a solubilização das amostras de solo com H_2SO_4 1:1, visando à determinação de relações moleculares $K_i = \frac{\% \text{SiO}_2 \cdot 1.70}{\% \text{Al}_2\text{O}_3}$ e $K_r = \frac{(\% \text{SiO}_2 / 0.60)}{(\% \text{Al}_2\text{O}_3 / 1.02) + (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / 1.60)}$ (EMBRAPA, 1997), permitindo a avaliação dos estágios de intemperização dos solos.

A dissolução seletiva compreendeu a determinação, por espectrometria de absorção atômica, de compostos de ferro e alumínio livres nas amostras de solo extraídos por solução de citrato-ditionito-bicarbonato (Mehra and Jackson, 1960); e compostos de ferro, alumínio e sílica amorfos extraídos com solução de oxalato ácido de amônio (Schwertmann, 1964). O ferro total, cristalino e amorfo foi utilizado para o cálculo da proporção entre ferro cristalino e ferro total, que reflete o grau de transformação irreversível dos minerais primários silicatados para óxidos de ferro secundário; e para relacionar o ferro amorfo ao cristalino que reflete o grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e é útil para medir o nível de intemperismo (Zheng et al., 2016).

Foi também realizado o índice de deformação $(\epsilon) = \left(\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{|X_{i0}|}{|X_i|} \right) - 1$, que é uma variável de entrada no cálculo do balanço de massa. Onde ρ_0 é a densidade da camada ou horizonte mais profundo, ρ é a densidade dos horizontes superiores, X_{i0} é a concentração de titânio (Ti) no horizonte ou camada mais profundo, X_i é a concentração de Ti nos horizontes superiores.

Calculou-se o balanço de massa nos perfis pela comparação da composição química de cada horizonte do solo com a rocha, uma vez que ela representa o material de origem menos ou não intemperizado (Biddle et al., 1998). Considerou-se o titânio (Ti) como imóvel e estável dentro do processo pedogenético podendo ser usado como referência em relação à perda dos outros elementos.

A análise mineralógica exploratória foi efetuada em amostras de solo e rocha em pó, pela difração de raios-X (Jackson, 1969). Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, operando em modo de aquisição contínua, tensão de 30 Kv, com corrente de 20 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo 3 a $40^\circ 2\theta$. A identificação dos minerais foi baseada no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração observados no programa Match! 3.2.1 (Putz, 2016), utilizando-se como referência (Chen, 1977).

3.2.2.1. Análise via sensores

Nos perfis, foi realizada a medição com o sensor de raios gama RS- 230 Spectrometer para obtenção das concentrações de potássio (%), urânio (ppm) e tório (ppm). O sensor foi calibrado por dez minutos para estabilização do sistema. Em seguida, o equipamento, configurado para fazer dois escaneamentos num tempo de 60 segundos, foi apoiado na superfície de cada horizonte e camada de rocha. A partir dos valores obtidos, as proporções Th/U, K/U e K/Th foram calculadas para relacionar com os dados de intemperismo.

Os dados de reflectância na região do VIS-NIR-SWIR foram obtidos pelo FieldSpec Pro (Analytical Spectral Devices, Boulder, Colo.) com resolução espectral de 1 nm para os comprimentos de onda de 350 a 1100 nm e 2 nm para os comprimentos de onda de 1100 a 2500 nm. As amostras peneiradas em malha de 2 mm foram colocadas em placas de petri (9 cm de diâmetro por 1,5 cm de altura) e homogeneizadas para reduzir a influência da rugosidade. A geometria e aquisição de dados foi obtida de acordo com Terra et al. (2015).

Para análise na região do MIR (2500- 16700 nm) e FRX, as amostras de solo e rocha foram moídas, homogeneizadas e tamisadas a 0,149 mm (100 mesh). No MIR, os dados foram obtidos pelo sensor Alpha Sample Compartment RT-DLaTGS ZnSe (Bruker Optik GmbH) equipado com um acessório para aquisição de reflectância difusa (Drift). O equipamento utiliza laser de HeNe como fonte de luz posicionada internamente e com padrão de calibração para cada comprimento de onda. O sensor tem um divisor de feixe KBr que permite grande amplitude de radiação incidente sobre a amostra (de 4000 a 600 cm^{-1}). Os espectros foram adquiridos com

resolução de 2 cm⁻¹ e 64 scans por espectro. Uma placa de ouro foi utilizada como referência antes de cada leitura.

Para qualificação e quantificação da composição elementar via sensor de FRX, vinte gramas de cada amostra de solo e rocha (100 mesh) foram depositadas em saco de polietileno de alta densidade de cor transparente com largura de 5 cm e analisadas por fluorescência de raio X. Os elementos selecionados foram os mesmos da análise por ICP-AES, da geoquímica convencional. Além destes, rubídio (Rb), zircônio (Zr) e estrôncio (Sr) também foram selecionados com o intuito de criar dois índices de intemperismo a partir da relação Rb/Sr e Zr/Sr (Dasch, 1969).

Para a coleta de dados, as amostras ensacadas foram dispostas à frente do analisador portátil XRF DELTA Professional. Este apresenta tubo de raio X de 4 W com ânodo de prata (Ag), com detector de desvio de silício com variação analítica do fósforo para elementos superiores. Foram selecionados três e dois feixes de energia (beam 1 e beam 2), com tempo de captura de 30 segundos para cada feixe, no modo de operação “Geochem” (50 e 10 kV) para a ótima quantificação elementar. O modo “Geochem” utiliza taxas de contagem mais longas que permitem o uso dessa configuração para medir elementos químicos com baixo número atômico, tais como Al e Si que são importantes para os cálculos dos índices de intemperismo. Antes das leituras, foi feita a calibração do equipamento usando uma moeda de aço inoxidável de padrão conhecido (NIST 316) contendo 16,13% de cromo, 1,78% de manganês, 68,76% de ferro, 10,42% de níquel, 0,20% de cobre e 2,10% de molibdênio. Com os dados do FRX, foram calculados os índices de intemperismo, o balanço de massa e a diferença de concentração elementar em função da profundidade.

3.2.3. Análise dos dados

Os perfis foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2014) e a Base Mundial de Referência para Solos (WRB, 2015).

Os índices de intemperismo calculados a partir da concentração dos radionuclídeos foram correlacionados com os índices CIA, CIW e PIA. Os índices de intemperismo, o balanço de massa e a diferença de concentração elementar da análise geoquímica foram correlacionados com os mesmos dados calculados pelo sensor de FRX.

Foi utilizada a metodologia de Weindorf et al. (2012a) para se observar a diferença de concentração elementar entre horizontes e camadas do solo e rocha. De acordo com esses

autores, a variabilidade de concentração de elementos dentro de um perfil pode ser usada como parâmetro de diferenciação de horizontes ou camadas (equação 1):

$$DE_n = \sqrt{\sum_{i=1}^F (L_{i(n-1)} - L_{in})^2} \quad (01)$$

sendo DE a diferença do conteúdo elementar de uma camada n em relação à camada acima, F o número de componentes principais obtidos na PCA, tendo como matriz a concentração elementar; $L_{i(n-1)}$ e L_{in} os loadings da camada n e da camada n -1 acima do componente principal i, respectivamente. A diferença de elementos entre camadas de solo aumenta com a variação da concentração do elemento dentro do perfil.

As diferenças espectrais e as feições de absorção presentes nas curvas, na região do Vis-NIR-SWIR-MIR, foram avaliadas descritivamente, procedendo-se a sua classificação de acordo com os tipos de curvas e formas descritas em Demattê et al. (2015). Os minerais presentes nas curvas foram identificados e corroborados pela análise de DRX.

Foram determinados índices espectrais relacionados a profundidade (D), comprimento (W), largura a meia altura (F) e assimetria (AS) das bandas de absorção de na região Vis-NIR-SWIR-MIR (adaptado de Zhao et al., 2017) e correlacionado com os óxidos maiores e índices de intemperismos. A posição (P) é definida como o comprimento de onda correspondente ao pico na banda de absorção. A profundidade (D) corresponde à diferença entre os valores de reflectância no nadir (valor de absorção máxima) e o ombro da banda de absorção. O comprimento (W) representa o comprimento ombro a ombro de uma banda espectral. A largura à meia altura (F) representa o comprimento da banda de absorção na metade da profundidade. A assimetria (AS) é calculada pela proporção entre a largura à meia altura da porção esquerda e da porção direita (Dufréhou et al., 2015). P, W e F são calculados em nanômetros (nm) enquanto D e AS são adimensionais.

O grau de diferenciação entre horizontes de um perfil também foi avaliado pela análise de componentes principais (PCA), usando os dados espectrais e as concentrações elementares quantificadas pelo sensor de raios gama e FRX como dados da matriz.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis indicaram pedogênese pouco avançada evidenciando características da rocha fonte, com profundidades do solo menores que 100 cm. Os solos foram classificados como CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico textura argilosa (CXbe- perfil 1) e NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico típico textura média (RLc- perfil 2). Houve maior diferenciação de

horizontes no perfil 1, com formação de B incipiente (Tabela 3). Apesar de possuir melhor estrutura, o mesmo não apresentou acúmulo de argila proveniente do horizonte superior.

3.3.1. Intemperismo com Espectroscopia gama e raio X

A espectrometria de raios gama foi usada para determinar as concentrações de potássio (K), urânio (U) e tório (Th) desde à rocha até a superfície. O RLe apresentou maior concentração de K que o CXbe que está relacionado ao menor grau de intemperismo, uma vez que o aumento do intemperismo causa a lixiviação de K nos horizontes superiores (Figura 8 a). As concentrações de K nos horizontes RLe medidas com o sensor gama foram superestimadas em relação à análise de ICP-AES (Tabela 4). No entanto, observa-se correlação significativa entre as análises, com r igual a 0,91.

Tabela 3. Análises físicas e químicas dos perfis estudados

Hor.	Areia	Silte	Argila	pHH ₂ O	pHKCl	ΔpH	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	H+Al	Ca ⁺²	Mg ⁺²	SB	CTCef.	CTCpH7	Tb	V	m	MO	
	%						mmol _c kg ⁻¹										cmol _c kg ⁻¹	%		gkg ⁻¹
CXbe- Eutrófico Rhodic Cambisol (Clayic)																				
A	23.3	13.6	63.1	7.0	5.9	-1.1	0.0	0.2	14.3	12.6	12.7	4.1	31.3	31.3	43.9	7.0	71.3	0.0	18.6	
Bi	26.0	17.6	56.3	7.1	5.9	-1.2	0.2	0.3	15.2	18.0	13.5	4.4	33.4	33.6	51.4	9.1	65.0	0.6	21.1	
BC	22.2	9.1	68.7	7.0	6.0	-1.0	0.3	0.3	13.7	11.0	14.3	4.5	32.9	33.2	43.9	6.4	74.9	0.9	15.8	
CB	19.8	11.1	69.0	6.6	5.7	-0.9	0.0	0.5	9.1	12.0	19.0	6.2	34.8	34.8	46.8	6.8	74.4	0.0	9.3	
CR	29.4	25.6	45.0	6.3	5.1	-1.2	0.3	0.9	3.7	16.4	24.2	7.7	36.4	36.7	52.8	11.7	69.0	0.8	5.7	
RLe- Eutríc Leptosol (Arenic)																				
A	66.2	19.9	14.0	6	5.2	-0.8	0	0	11.3	21	159	45	215	215.3	236.3		91.1	0	50	
CR	68.4	13.3	18.3	6.1	4.8	-1.3	2	0	8.8	27	132	45	186	187.8	212.8		87.3	1.1	32	

CXbe = CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico; RLe = NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário; pHH₂O = pH em água; pHKCl = pH em KCl; ΔpH = balanço de cargas elétricas no solo (pHKCl - pHH₂O); Al³⁺ = concentração de alumínio extraível; Na⁺ = concentração de sódio trocável; K⁺ = concentração de potássio trocável; H + Al = acidez potencial; Ca²⁺ = concentração de cálcio trocável; Mg²⁺ = concentração de magnésio trocável; SB = soma de bases; CTCef. = capacidade de troca de cátions efetiva; CTCpH7 = capacidade de troca de cátions a pH 7; Tb = atividade da argila baixa; V% = porcentagem de saturação por bases; m% = porcentagem de saturação por alumínio; MO = concentração de matéria orgânica.

Os principais minerais de rocha que contêm K em sua estrutura cristalina são os feldspatos potássicos (principalmente ortoclase e microclínio) e micas (biotita e muscovita). Como o K está ausente em minerais máficos, a concentração desse elemento em basalto é relativamente baixa (Fertl, 1983). No perfil CXbe, esse radioelemento mostrou correlação significativa com o número de contagem no DRX dos minerais vermiculita e, no perfil RLe, da muscovita estando pouco relacionado aos feldspatos indicando que estes apresentam em sua estrutura cristalina muito mais sódio e cálcio que potássio (Tabela 5).

Tanto o Th quanto o U estão comumente presentes em minerais acessórios de variadas rochas ígneas, podendo estar presentes em óxidos, silicatos e fosfatos (Boyle, 1982). A maior

concentração de urânio ocorreu nos horizontes CB e Bi do perfil CXbe e CR do RLe (Figura 8 a). Nos CB e CR, houve maior intemperização de minerais com a permanência dos mais resistentes. A redução de U no horizonte A dos dois perfis indica movimentação do elemento para o horizonte inferior, uma vez que o mesmo apresenta certo grau de solubilidade (Silva, 2006), aumentando sua concentração no Bi do CXbe e CR do RLe. Este elemento não apresentou correlação significativa com nenhum mineral identificado no DRX dos dois perfis. No entanto, a falta de significância observada ocorreu principalmente pelo baixo número de amostras, uma vez que o perfil apresentou desenvolvimento apenas de três horizontes o que requer um valor alfa (valor de significância) extremamente elevado (Figura 8, Tabela 5).

Figura 8. Concentração dos radioelementos (a), razão K/Th utilizada como índices de intemperismos (b) e correlação entre a razão K/Th e os índices CIA, CIW e PIA nos perfis CXbe (c.1) e RLe (c.2). Em cinza (c.2) correlação não significativa ao nível de 5%.

A concentração de Th apresentou baixa variação ao longo dos perfis (Figura 8 a). No entanto, percebe-se um maior acúmulo nos horizontes menos intemperizados, onde esse elemento ficou retido em filossilicatos primários. Esse elemento não apresentou correlação significativa com os minerais de argila identificados no DRX do perfil CXbe, mas houve

correlação positiva dele com o número de contagem da muscovita no perfil RLe (Tabela 5). Na medida em que o grau de intemperismo aumentou, esse elemento ficou retido nos minerais secundários, indicado pelos altos valores de correlação com os óxidos de ferro e haloisita, no perfil CXbe.

Tabela 4. Concentração dos elementos nos perfis analisados determinada pela análise de ICP-AES.

a.

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Mn
Hor./cam.	%								
CXbe									
A	20.47	4.34	6.61	0.20	0.28	0.03	0.13	3.06	0.13
Bi	20.75	3.67	7.21	0.31	0.26	0.05	0.21	3.51	0.19
BC	21.21	4.57	6.07	0.29	0.28	0.04	0.15	2.64	0.10
CB	18.04	4.72	6.12	0.34	0.45	0.17	0.37	2.16	0.15
CR	19.86	4.54	6.35	0.41	0.74	0.20	0.49	2.37	0.17
R	24.30	3.20	5.02	4.94	2.06	0.96	0.72	1.99	0.17
RLe									
A	23.22	3.03	4.39	1.58	0.66	0.36	0.89	2.28	0.26
Cr	23.04	3.69	4.53	2.24	0.96	0.49	1.01	2.10	0.19
R	23.13	3.94	4.16	4.09	1.63	0.93	0.94	1.58	0.14

b.

	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	Ti	Mn
Hor./cam.	%								
CXve									
A	15.20	14.68	15.29	0.00	2.81		0.28	2.17	0.12
Bi	15.77	13.84	16.61	0.10	2.58		0.51	2.43	0.20
BC	15.13	15.52	14.60	0.02	2.40		0.26	1.90	0.08
CB	16.41	15.78	15.31	0.15	2.07		0.80	1.63	0.16
CR	16.44	14.25	13.95	0.26	2.66		1.11	1.31	0.17
R	17.65	9.18	11.69	3.88	3.14		2.07	1.81	0.16
RLe									
A	19.24	10.05	10.46	1.57	1.78		2.76	1.98	0.29
CR	18.36	10.51	9.32	2.21	2.09		2.80	1.67	0.17
RCR	19.67	10.90	9.83	4.67	3.02		2.67	1.49	0.14

CXbe= CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico; RLe= NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário

Há uma clara distinção no comportamento do U e Th entre os perfis, relacionado ao grau de intemperismo. O RLe, menos intemperizado, apresentou acúmulo desses elementos em minerais primários com baixa correlação ou correlação negativa com óxidos de ferro, enquanto o CXbe, mais intemperizado, mostrou correlação desses elementos, principalmente o Th, com óxidos de ferro (Tabela 5).

Tabela 5. Tabela de correlação entre os radioelementos e o número de contagem dos minerais nos difratogramas de raios X.

<i>Minerais do Cxbe</i>	<i>K[%]</i>	<i>U[ppm]</i>	<i>Th[ppm]</i>	<i>Minerais do Rle</i>	<i>K[%]</i>	<i>U[ppm]</i>	<i>Th[ppm]</i>
Vermiculita	0.93	-0.31	-0.07	Esmectita	-0.48	0.15	-0.37
Haloisita	-0.04	0.23	0.95	Feldspato	-0.91	-0.47	-0.85
Flogopita	-0.28	0.22	0.87	Muscovita	0.98	0.91	0.99
Quartzo	-0.70	-0.44	0.01	Quartzo	0.25	-0.39	0.13
Piroxênio	0.68	-0.39	-0.45	Piroxênio	-0.74	-0.18	-0.65
Anfibólio	-0.33	0.61	0.25	Ferrihidrita	-0.97	-0.63	-0.94
Goetita	-0.69	0.05	-0.05	Hematita	-0.99	-0.70	-0.97
Ferrihidrita	0.17	0.23	0.98	Goetita	-0.49	-0.92	-0.59
Hematita	-0.29	0.26	0.88	Serpentina	-0.92	-0.49	-0.86
Serpentina	0.65	-0.42	-0.47	Brucita	0.04	0.64	0.16
Caulinita	-0.16	-0.17	0.75	Magnetita	-0.84	-0.33	-0.77

Em cinza, correlações não significativas ao nível de 5%.

CIA, CIW e PIA medem a grau de perdas de componentes móveis em relação aos componentes imóveis durante o intemperismo e variam de zero a 100 %. Quanto mais próximo do valor máximo, mais intemperizado é o horizonte ou camada (Harnois, 1988). Em relação aos radioelementos, sendo o K altamente solúvel em relação ao Th, quanto menor o valor da razão K/Th maior é o intemperismo (Wilford et al., 1997). Observa-se diminuição na razão K/Th em direção à superfície no perfil CXbe e correlação negativa com os índices CIA, CIW e PIA (Figura 8 c.1). O comportamento do K/Th no RLe mostrou-se anômalo, assemelhando-se diretamente ao comportamento do CIA, CIW e PIA, e correlação positiva não significativa, prejudicada pelo baixo número de amostras (Figura 8 c.2). A correlação positiva ocorreu porque o perfil é muito recente e não houve tempo suficiente para alta intemperização dos minerais contendo K e esse elemento, juntamente com Th, ficaram concentrados, especificamente, nos mesmos minerais primários, como pode ser observado pela correlação deles com o número de contagens dos minerais no DRX (Tabela 5).

A fluorescência de raio X permitiu a identificação e quantificação dos elementos Si, Al, Fe, Mg, K, Ca, Ti e Mg (Tabela 4 b). Elementos com baixa resposta energética não são possíveis de ser quantificados quando abaixo do limite de detecção (Hou et al., 2004; Potts e West, 2008). As correlações do Si e Mg quantificados pelo sensor e ICP-AES não foram significativas. Esses elementos apresentam baixo número atômico que associados às suas menores concentrações, devido ao material de origem e solubilidade do elemento no perfil, reduziu a capacidade de quantificação acurada do equipamento concordando com Stockmann et al. (2016). Apesar do alto valor de correlação, Fe e Al foram superestimados pela fluorescência de raio X (Figura 9).

Figura 9. Correlação entre a concentração elementar do sensor FRX e das análises de ICP-AES. Em cinza, correlação não significativa ao nível de 5%.

Uma forma de avaliar o comportamento dos elementos móveis em relação aos imóveis é o cálculo de ganhos e perdas de elementos, conhecido como balanço de massa. No CXbe, o comportamento do Ti, utilizado como elemento índice, mostrou variação entre as análises de ICP-AES e FRX dentro de um mesmo horizonte. Isso se reflete pela menor concentração na rocha em relação ao horizonte CR na análise de ICP-AES e maior concentração na análise de sensor de fluorescência (Tabela 4). Esses valores contrários ocasionaram menor correlação desse elemento e distintos resultados no balanço de massa (Figura 9). Ao utilizar os dados de óxidos e a concentração de Ti calculados pela fluorescência, pode-se observar uma clara modificação no balanço em relação ao calculado com a análise de ICP-AES. Ao utilizar como índice a concentração de Ti da análise de ICP-AES e os dados dos óxidos fornecidos pela fluorescência, pode-se observar uma maior semelhança entre os balanços calculados pelas análises das duas

técnicas (Tabela 6). A quantificação mais acurada do Ti pela fluorescência de raio X deverá permitir uma análise mais precisa do balanço de massa.

Tabela 6. Balanço de massa calculado com a análise de ICP-AES e sensor de FRX.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
ICP-AES							
CXbe							
A	-45,2	-11,8	-14,3	-91,2	-97,4	-88,0	-98,0
Bi	-51,5	-35,0	-18,5	-92,9	-96,4	-83,7	-96,9
BC	-34,1	7,6	-8,8	-89,6	-95,5	-84,4	-96,8
CB	-31,7	35,7	12,2	-79,8	-93,7	-53,0	-84,0
CR	-31,3	19,1	6,3	-69,8	-92,9	-42,5	-82,2
RLe							
A	-30,2	-46,6	-26,7	-71,7	-73,2	-34,5	-73,3
CR	-24,9	-29,4	-17,9	-55,6	-58,6	-19,3	-59,9
FRX							
CXbe							
A	-28,4	33,0	8,8	-25,6	-99,9	-88,6	
Bi	-33,6	12,1	5,6	-38,9	-98,1	-81,7	
BC	-18,4	60,8	18,8	-27,3	-99,4	-88,0	
CB	3,3	91,0	45,5	-26,8	-95,8	-57,2	
CR	28,4	114,0	64,5	16,8	-90,9	-26,0	
RLe							
A	-26,6	-30,8	-20,1	-22,7	-67,7	-22,5	
CR	-16,6	-13,9	-15,3	-10,7	-52,1	-6,4	
FRX com Ti do ICP-AES							
CXbe							
A	-43,9	4,1	-14,9	-92,1	-99,9	-91,0	
Bi	-49,3	-14,4	-19,4	-93,3	-98,6	-86,0	
BC	-35,3	27,6	-5,8	-91,3	-99,5	-90,5	
CB	-14,5	58,1	20,4	-89,5	-96,6	-64,6	
CR	-21,7	30,5	0,3	-90,4	-94,4	-54,9	
RLe							
A	-32,0	-35,9	-26,1	-28,4	-70,1	-28,3	
CR	-29,6	-27,3	-28,5	-24,6	-59,5	-21,0	

O balanço de massa é contabilizado em %.

Para os perfis estudados, o sensor de fluorescência mostrou limitação para quantificação de sódio que, na forma de óxido, participa do cálculo dos índices de intemperismo CIA, CIW e PIA (Tabela 4). Portanto, outros índices foram desenvolvidos com os dados de fluorescência e correlacionados com os calculados pela análise tradicional. A relação Rb/Sr e Zr/Sr têm sido utilizadas para medir o grau de intemperismo de solos uma vez que o estrôncio apresenta

comportamento geoquímico semelhante ao Ca, sendo facilmente solubilizado durante a lixiviação e intemperismo químico sendo encontrado em feldspatos cálcicos e carbonatos. O rubídio e o zircônio são considerados imóveis, pois ficam adsorvidos em minerais de argila (Bokhorst et al., 2009; Chen et al., 1999; Gallet et al., 1996). Todos os índices de intemperismo aumentaram em direção à superfície e os calculados pelos dados de FRX apresentaram correlação positiva com os da análise tradicional (Figura 10). Ki e Kr são índices de intemperismo que apresentam comportamento contrário aos demais. Esses índices, Rb/Sr e Zr/Sr mostram correlação negativa e valores mais baixos. Isso ocorreu porque Ki e Kr são calculados com valores de Si, Al e Fe presentes nos minerais de argila e óxidos de ferro que não estão relacionados diretamente à perda ou ganho total dos minerais do solo. Não foi possível obter um valor de correlação desses índices para o perfil RLe devido ao baixo número de amostras.

Figura 10. Índices de intemperismo e diferença elementar calculados com dados do sensor de FRX e ICP-AES. a. CIA, CIW, PIA, Rb/Sr, Zr/Sr; b. Ki e Kr; c. Diferença elementar; d. Correlação entre os índices calculados a partir da análise de ICP-AES (CIA, CIW,

PIA) e da análise do sensor de fluorescência de raio X (Rb/Sr, Zr/Sr). Os valores dos índices são dados em porcentagem. DE- diferença elementar. Rb/Sr, Zr/Sr, Kr e DE ICP-AES (Neossolo) em eixo secundário.

Outra forma de avaliar o grau de intemperismo é a diferença elementar (DE) ao longo do perfil (Weindorf et al., 2012a). A DE foi calculada usando os dados da concentração de Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Ti e Mn da análise de ICP-AES e do sensor de FRX (Tabela 4) e apresentou comportamento semelhante e redução em direção à superfície nos dois perfis (Figura 10 c).

As DE's do CXbe mostraram acúmulo de elementos no horizonte BC em relação ao Bi (Figura 10 c). Esse aumento da DE está relacionado ao alumínio que apresentou maior ganho no balanço de massa estando altamente relacionado ao aumento dos índices CIA, CIW e PIA (Tabela 6, Figura 10 a). O aumento do Ki no horizonte Bi indica perda de minerais de argila que devem ter sido translocados para que grande parte desse aluo BC ocasionando a maior DE observada nesse horizonte. O horizonte A do perfil CXbe também mostrou maior valor de CIA, CIW e PIA e menor de Ki e Kr, no entanto, não foi possível perceber DE elevada nesse horizonte. Isso ocorreu porque a diferença é sempre calculada em relação ao horizonte superior e, na ausência deste foi atribuído valor zero no Li(n-1), aproximando os valores de A ao do Bi, mais e menos intemperizado, respectivamente.

Como as concentrações dos óxidos na fluorescência de raio X foram semelhantes às da análise de ICP-AES no perfil RLe (Tabela 4), a DE calculada a partir desses dados apresentaram o mesmo comportamento no gráfico (Figura 10 c). O CR apresentou acúmulo elementar em relação ao horizonte A devido a menor perda de todos os elementos no balanço de massa. Apesar do horizonte A não refletir uma diferença, percebe-se que houve perda elementar corroborada pelos aumentos nos índices de intemperismos CIA, CIW, PIA, Rb/Sr e Zr/Sr (Figura 10 a, Tabela 6).

Os índices de intemperismo CIA, CIW e PIA são altamente influenciados pela geoquímica e material que deram origem aos solos. Por exemplo, assume-se que os óxidos que compõem a fórmula do CIA (Al_2O_3 , Na_2O , CaO e K_2O) estão presentes apenas em feldspatos. Porém, se um solo se desenvolve a partir de rochas que contêm outros minerais que apresentam esses óxidos em sua estrutura cristalina, o uso desse índice pode se tornar um problema. Ohta e Arai (2007) propuseram um novo índice para rochas magmáticas que considera todos os óxidos maiores e a análise de componentes principais a partir da qual são criadas três variáveis latentes, rochas máficas (M), rochas félsicas (F) e material intemperizado (W) que podem ser plotados em um diagrama ternário. Foi criado dois diagramas ternários com essas variáveis calculadas a partir dos dados de ICP-AES e do sensor de FRX (Figura 11). Foi possível observar que as amostras mais intemperizadas se posicionaram à esquerda do triângulo e as menos à direita. As maiores

diferenças foram observadas em relação à variável latente F, relacionada a rochas félsicas que são dominadas por minerais ricos em Si. O silício não foi quantificado acuradamente pela fluorescência de raio X causando a modificação no posicionamento das amostras observada nos gráficos, principalmente nos horizontes CB e CR do perfil CXbe. No entanto, o índice de intemperismo (W) calculado com os dados de sensor de FRX indica uma maior intemperização de A e Bi do CXbe e A o RLe mostrando uma melhor adequação para avaliação do intemperismo. Ao utilizar os índices CIA, CIW e PIA pode-se observar redução nos valores desses índices no horizonte Bi devido à ação de pedogênese e formação de minerais secundários de argila contendo em suas estruturas cristalinas os mesmos óxidos utilizados na fórmula daqueles índices (Figura 10 a).

Figura 11. Índice de intemperismo calculado com todos os óxidos maiores plotado em diagrama ternário. W- materiais intemperizados, M- materiais mais máficos, F- materiais mais félsicos. a- índice de intemperismo calculado com os dados de óxidos da análise de ICP-AES. b- índice de intemperismo calculado com os dados de óxidos da sensor de fluorescência de raio X.

3.3.2. Comportamento espectral do visível ao infravermelho médio do CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico textura argilosa

De 400 a 1100 nm (Vis-NIR), a morfologia dos espectros apresentou aspecto ascendente com inclinação pronunciada (Demattê et al., 2015) (Figura 12 a.1). A camada R apresentou comportamento linear e menor intensidade de reflectância devido à maior concentração de minerais máficos, como piroxênio, anfibólios, olivinas, magnetitas e ilmenitas (Hunt et al., 1974) (Figura 13 a). Olivina e anfibólio não foram discriminados no DRX devido ao pequeno tamanho dos seus picos e por estarem presentes apenas na rocha.

Na região de 400 a 700 nm, nos espectros dos horizontes pedogenéticos, ocorreu a formação de bandas de absorção amplas e suavizadas devido aos deslocamentos de elétrons entre

diferentes orbitais do ferro contido nos minerais ferrihidrita, goetita e hematita (Scheinost et al., 1998; Crowley et al., 2003). No DRX foi possível observar que a ferrihidrita está mais concentrada nos horizontes CB e CR (Figura 13 a). Os dados de FRX não mostraram variação de ferro significativa nos horizontes pedogenéticos e na rocha foi observada a menor concentração desse elemento que, pela análise de diotono e oxalato, apresenta-se na forma amorfa (Figura 13 b, Figura 14). É possível observar o aumento de ferro cristalino em direção à superfície e redução nos picos de ferrihidrita, indicativo do aparecimento de outros minerais óxidos de ferro secundários, como hematita e goetita, corroborado pela diminuição do K_r nos horizontes Bi e A (Figura 10 b). Houve correlação positiva entre Fe₂O₃ e o índice espectral de largura a meia altura (F) da banda próxima a 500 nm, indicando que a maior concentração de minerais de ferro causou uma maior alargamento da feição (Tabela 7). Também pode-se observar correlação positiva do CIA, CIW e PIA com a profundidade (D) denotando que, à medida que aumenta o intemperismo, mais intensa e larga se torna a banda espectral.

A região compreendida entre 700 e 1000 nm apresentaram bandas de absorções de campo cristalino características de óxidos de ferro (Clark et al., 2007) (Figura 12 a.1). O espectro do visível dos horizontes A e Bi mostrou um leve deslocamento no centro da banda de absorção próxima a 900 nm devido à mudança na mineralogia, de ferrihidrita para goetita e hematita (Figura 13 a). Houve correlação positiva entre Fe₂O₃ e D próxima a 900 nm e correlação negativa com o comprimento (W) e F, indicando que a maior concentração dos minerais de ferro causou bandas mais profundas e estreitas, como pode ser observado nos horizontes CB e CR. A correlação negativa observada entre os índices de intemperismo e a assimetria (AS) dessa banda indicam que em solos mais intemperizados a mesma torna-se mais simétrica, como se observa no maior alinhamento no centro da banda dos horizontes A, Bi e BC em relação ao CB e CR (Tabela 7, Figura 12 a.1).

De 1100 a 2280 nm os espectros tenderam a linearidade, tornando-se descendente ao final da curva (2280 a 2450 nm) (Figura 12 a.1). A absorção na região do SWIR (1000- 2500 nm) é frequentemente associada com componentes moleculares comuns em minerais carbonatados e filossilicatos (Clark et al., 1990; Goudge et al., 2017). As bandas de absorção produzidas por processos vibracionais são relativamente estreitas e agudas. As feições posicionadas em 1412 nm são devidas ao radical hidroxila (O-H) presente na água residual do solo ou na estrutura dos minerais 1:1 e/ou 2:1. A presença da feição de absorção em 1909 nm combinada com a anterior indica a presença de água e não apenas do radical hidroxila (Da Cruz et al., 2016; Zheng et al., 2016). As feições mais profundas próximas a 1400 e 1900 nm foram observadas nos horizontes CB, CR e R (apenas em 1900) ocasionadas pela presença de água na estrutura cristalina dos

minerais de argila como a vermiculita e haloisita (Figura 13 a). Os índices de comprimento (W), F e AS dessas regiões espectrais correlacionaram positivamente com os óxidos presentes nos minerais de argila 2:1 (CaO, MgO, Na₂O, K₂O) e negativamente com os índices de intemperismo (CIA, CIW e PIA), mostrando que o aumento na intemperização dos horizontes causa diminuição nessas bandas espectrais, uma vez que os minerais intemperizados e a formação de outros apresentam menor concentração de água em sua estrutura cristalina (Tabela 7).

Figura 12. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas CXbe. a.1 - espectros de reflectância na região do VIS-NIR-SWIR, em evidência a amplitude das bandas de absorção pela técnica do contínuo removível; a.2- espectros de reflectância na região do MIR de 2500 a 8000 nm transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção; a.3- espectros de reflectância na região do MIR de 8001 a 16000 nm transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção.

Legenda: B- Brucita; Ca- Caulinita; F- Feldspato; Fe- Ferrihidrita; FI- Flogopita; G- Goetita; Ha- Halosita; H- Hematita; I- Ilmenita; Mh- Maghemita; Mg- Magnetita; Pi- Piroxênio; Q- Quartzo; Sr- Serpentina; V- Vermiculita

b.

Figura 13. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas CXbe. Espectro FRX modo Geochem; Os símbolos que aparecem nos picos dos FRX são dos elementos da tabela periódica. Cada horizonte (Hor.) ou camada (cam.) está representado pela mesma cor da legenda nas análises.

Feições de absorção centradas próximas a 2200 nm são provenientes de vibrações fundamentais decorrentes da interação da energia eletromagnética com Al-OH presentes nas haloisitas (Figura 12 a.1). Esses minerais apresentaram um leve deslocamento na lateral esquerda da absorção semelhante ao espectro da caulinita (Dufréhou et al., 2015). Houve redução na intensidade de absorção nos horizontes mais superficiais A, Bi e BC devido à intemperização das haloisitas representada pela redução no número de contagens no DRX, sendo o horizonte Bi o que apresentou menor intensidade e também maior perda de óxidos de Si e Al no balanço de massa (Figura 13 a, Tabela 6). É possível observar correlação positiva do Al_2O_3 com D da banda de absorção próxima a 2200 nm, ou seja, a maior concentração de haloisita tornou a banda mais profunda nesse comprimento de onda (Tabela 7). Próximo à 2300 nm houve o aparecimento de uma pequena banda de absorção característica da presença de vermiculita nos horizontes R, CR e CB (Figura 12 a.1).

Figura 14. Concentração de ferro amorfo e cristalino nos perfis analisados. Fe_o - ferro oxalato; Fe_d - ferro ditionito.

Os fatores espectrais no MIR são devidos a vibrações de estiramento e dobramento dos átomos. Pode-se perceber duas regiões distintas no espectro: a primeira localiza-se entre 2500 e

8000 nm e é dominada pelo espalhamento de volume (EV)(Figura 12 a.2). O EV envolve os raios refratados no interior dos grãos e, em seguida, espalhados de volta ao observador, ocorrendo devido o pequeno tamanho dos grãos e baixo coeficiente de absorção nessa região espectral. Assim, mais fótons passam pelos grãos superficiais e são absorvidos no interior da amostra formando centros de bandas mais intensos e ocorrendo, assim, a reflectância mínima, com formação de feições de absorção (Salisbury et al., 1987a).

Tabela 7. Correlação dos índices de intemperismo e óxidos com os índices espectrais da região Vis-NIR-SWIR do perfil CXbe.

	Índices de intemperismo					Óxidos								
	<i>CIA</i>	<i>CIW</i>	<i>PIA</i>	<i>Ki</i>	<i>Kr</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>K₂O</i>	<i>TiO₂</i>	<i>MnO</i>
W500	-0.15	-0.08	-0.10	-0.11	0.15	-0.37	0.68	-0.50	-0.07	0.50	0.38	0.33	-0.55	-0.24
D500	0.82	0.82	0.82	-0.39	-0.58	0.74	-0.71	0.65	-0.77	-0.84	-0.95	-0.89	0.91	-0.11
F500	0.54	0.56	0.56	-0.26	-0.70	0.40	-0.83	0.87	-0.64	-0.65	-0.68	-0.62	0.92	0.31
AS500	-0.51	-0.45	-0.46	0.50	0.16	-0.24	-0.17	0.38	0.25	0.57	0.46	0.53	0.06	0.69
W900	-0.36	-0.35	-0.36	0.04	0.53	-0.44	0.97	-0.93	0.35	0.64	0.61	0.52	-0.94	-0.45
D900	0.04	0.01	0.02	0.26	-0.28	0.31	-0.94	0.89	0.02	-0.39	-0.32	-0.23	0.79	0.65
F900	-0.24	-0.21	-0.22	-0.12	0.37	-0.46	0.97	-0.90	0.17	0.55	0.52	0.42	-0.89	-0.51
AS900	-0.90	-0.87	-0.87	0.56	0.30	-0.73	0.13	0.03	0.69	0.79	0.88	0.90	-0.41	0.73
W1400	-0.93	-0.93	-0.93	0.09	0.58	0.69	-0.51	-0.97	0.93	0.94	0.95	0.85	-0.81	0.11
D1400	-0.31	-0.25	-0.25	0.37	0.58	-0.22	0.32	-0.53	0.21	0.40	0.36	0.67	-0.86	0.13
F1400	-0.98	-0.99	-0.99	-0.02	0.49	0.84	-0.79	-0.82	0.99	0.97	0.98	0.80	-0.54	0.30
AS1400	-0.98	-0.99	-0.99	-0.41	-0.70	0.84	-0.79	-0.81	0.99	0.96	0.98	0.79	-0.53	0.31
W1900	-0.83	-0.80	-0.80	0.48	0.14	0.42	-0.60	-0.54	0.77	0.85	0.84	0.90	-0.53	0.71
D1900	-0.63	-0.58	-0.58	0.42	0.62	0.11	-0.03	-0.74	0.54	0.70	0.67	0.88	-0.93	0.25
F1900	-0.59	-0.62	-0.62	0.11	-0.40	0.75	-0.97	-0.09	0.63	0.51	0.54	0.30	0.28	0.58
AS1900	0.18	0.19	0.19	0.21	-0.36	-0.06	-0.34	0.67	-0.19	-0.21	-0.22	-0.21	0.71	0.62
W2200	-0.57	-0.57	-0.56	0.52	-0.05	-0.30	-0.60	0.66	0.47	0.20	0.35	0.42	0.29	0.95
D2200	-0.66	-0.64	-0.65	0.21	0.51	-0.71	0.87	-0.78	0.57	0.80	0.86	0.78	-0.97	-0.10
F2200	0.50	0.48	0.49	-0.54	-0.81	0.04	-0.55	0.47	-0.48	-0.83	-0.59	-0.61	0.55	0.05
AS2200	-0.50	-0.46	-0.46	-0.14	-0.15	-0.99	0.53	-0.37	0.25	0.43	0.68	0.58	-0.65	0.18

Em cinza os valores não significativos ao nível de 5 %. W- comprimento da banda espectral; D- profundidade da banda espectral; F- largura a meia altura da banda espectral; AS- assimetria da banda espectral.

Em 7500 nm o índice de absorção é baixo para a maioria dos minerais silicáticos, assim, com pouco espalhamento e absorção, a radiação infravermelha pode penetrar na amostra com

maior facilidade, resultando na formação de calhas profundas e esse fenômeno é denominado fator Christiansen (Salisbury et al., 1987a). No entanto, as amostras não mostraram absorção máxima indicando que a maior mistura de minerais ocasionou modificação no índice de refração das partículas, que se distanciou do índice de refração do ar, não havendo mínima luz refletida por causa da diferença entre o índice de refração da amostra e do meio ao redor (Clark, 1999) (Figura 12 a.2).

A segunda região localiza-se entre 8000 e 25000 nm e é dominada por espalhamento de superfície que envolve raios refletidos da superfície dos grãos sem penetração (Figura 12 a.3). Nessa região ocorrem as mais fortes vibrações moleculares com absorções intensas devido ao alto coeficiente de absorção associado a essas bandas. Isso induz uma opacidade espelhada e formação de picos de reflectância, que nas amostras do perfil apresentaram valores próximos a 0,9, denominados de bandas “reststrahlen” (Salisbury et al., 1987a). É essa região que apresenta a mais forte informação diagnóstica dos minerais silicáticos (Thomson e Salisbury, 1993).

Na faixa espectral de 2702 a 2762 nm ocorreram bandas relacionadas as vibrações moleculares do estiramento do OH presente na haloisita não observadas na camada R devido à baixíssima intemperização (Figura 12 a.2). O horizonte Bi mostrou menor intensidade de absorção nessas bandas devido à maior intemperização desse mineral e pode-se observar o surgimento de uma leve feição entre as referidas bandas espectrais, indicativo do surgimento de caulinita (Farmer, 1974; Madejová, 2003). W, D e F apresentaram correlação negativa com os óxidos de cátions móveis e positiva com os índices de intemperismo CIA, CIW e PIA indicando que a diminuição na concentração desses óxidos nos horizontes mais intemperizados ocasionou a formação de bandas mais profundas (Tabela 8). Isso ocorre porque esses óxidos estão presentes em argilominerais menos desenvolvidos e com o aumento do intemperismo são liberados da estrutura dos minerais e lixiviados. A estrutura dos novos minerais, por exemplo haloisita e caulinita, causam maior absorção, aumentando a profundidade da banda espectral. A camada R não apresentou bandas de absorção características da presença desses minerais e nem picos no difratograma (Figura 13 a).

A absorção próxima a 2911 nm está relacionada à presença de água estrutural e no solo. Quando a água não está fixada na estrutura do mineral, mas forma pontes de hidrogênio com outras moléculas de água, ela resulta em uma ampla banda espectral devido às vibrações de estiramento do O-H. Essa água pode estar presente em inclusões fluidas e como água intercamadas nas folhas dos silicatos. A água no ambiente cristalino produz banda espectral mais nítida que aquela da água líquida (Salisbury et al., 1987a). Pode-se observar uma elevada absorção

nesse comprimento de onda na camada R proveniente da vibração da água presente na estrutura dos minerais e bandas mais rasas nos outros horizontes do perfil (Figura 12 a.2).

Tabela 8. Correlação dos índices de intemperismo e óxidos com os índices espectrais da região MIR do perfil CXbe.

	Índices de intemperismo					Óxidos								
	CIA	CIW	PIA	Ki	Kr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
W2700	0.98	0.99	0.99	-0.59	-0.96	-0.83	0.70	0.87	-0.98	-0.98	-0.98	-0.85	0.63	-0.26
D2700	0.94	0.97	0.97	0.71	0.18	-0.84	0.79	0.88	-0.98	-0.92	-0.94	-0.72	0.57	-0.12
F2700	0.97	0.97	0.97	0.05	0.02	-0.70	0.69	0.85	-0.97	-0.95	-0.98	-0.85	0.66	-0.32
AS2700	-0.65	-0.65	-0.65	0.48	0.85	0.69	-0.34	-0.73	0.65	0.69	0.65	0.61	-0.57	-0.05
W27500	0.87	0.90	0.90	0.76	0.80	-0.81	0.76	0.71	-0.91	-0.83	-0.86	-0.59	0.37	-0.17
D27500	0.97	0.97	0.97	-0.02	-0.55	-0.76	0.62	0.93	-0.97	-0.97	-0.98	-0.84	0.72	-0.17
F27500	0.96	0.98	0.98	0.29	0.05	-0.85	0.77	0.83	-0.98	-0.93	-0.95	-0.74	0.53	-0.22
AS27500	-0.90	-0.89	-0.89	0.54	0.71	0.78	-0.60	-0.78	0.89	0.94	0.90	0.83	-0.59	0.28
W4500	0.92	0.89	0.89	-0.50	-0.59	-0.52	0.49	0.85	-0.87	-0.95	-0.94	-0.98	0.82	-0.40
D4500	0.99	0.99	0.99	-0.85	-0.86	-0.84	0.79	0.82	-1.00	-0.97	-0.98	-0.80	0.54	-0.31
F4500	0.85	0.81	0.81	-0.45	-0.49	-0.36	0.37	0.79	-0.78	-0.89	-0.87	-0.98	0.85	-0.44
AS4500	-0.69	-0.66	-0.66	0.83	0.70	0.61	-0.62	-0.44	0.64	0.68	0.66	0.70	-0.33	0.53
W4600	0.90	0.92	0.92	-0.25	0.00	-0.96	0.91	0.62	-0.93	-0.87	-0.87	-0.64	0.25	-0.35
D4600	0.99	1.00	1.00	-0.40	-0.72	-0.83	0.77	0.83	-1.00	-0.97	-0.99	-0.81	0.57	-0.30
F4600	0.90	0.90	0.90	0.06	-0.33	-0.72	0.51	0.89	-0.90	-0.93	-0.91	-0.79	0.70	-0.11
AS4600	-0.50	-0.53	-0.53	0.32	0.20	0.89	-0.77	-0.19	0.55	0.47	0.45	0.22	0.21	0.22
W5300	-0.20	-0.28	-0.28	-0.48	-0.52	0.70	-0.60	-0.05	0.33	0.13	0.16	-0.26	0.43	-0.20
D5300	0.97	0.95	0.95	-0.56	0.11	-0.67	0.79	0.69	-0.94	-0.95	-0.96	-0.90	0.53	-0.59
F5300	-0.29	-0.35	-0.35	-0.26	-0.44	0.73	-0.75	0.00	0.39	0.19	0.23	-0.14	0.47	0.05
AS5300	0.20	0.22	0.22	-0.30	-0.58	-0.64	0.21	0.26	-0.24	-0.23	-0.17	-0.05	0.00	0.28
W6200	0.67	0.61	0.61	-0.43	-0.49	-0.10	0.14	0.68	-0.57	-0.72	-0.70	-0.92	0.87	-0.42
D6200	0.92	0.94	0.94	0.64	0.76	-0.85	0.81	0.73	-0.95	-0.89	-0.91	-0.66	0.39	-0.25
F6200	0.67	0.63	0.63	-0.08	-0.43	-0.19	0.02	0.87	-0.61	-0.73	-0.71	-0.82	0.99	-0.03
AS6200	0.89	0.90	0.90	-0.58	-0.64	-0.90	0.73	0.71	-0.90	-0.91	-0.88	-0.75	0.42	-0.30
W8000	0.16	0.15	0.15	0.21	-0.31	0.04	-0.46	0.62	-0.15	-0.25	-0.21	-0.27	0.74	0.54
D8000	-0.39	-0.45	-0.45	-0.55	-0.80	0.64	-0.77	-0.11	0.48	0.28	0.34	-0.05	0.33	0.10
F8000	0.29	0.28	0.28	-0.31	-0.77	-0.41	-0.09	0.54	-0.28	-0.38	-0.30	-0.33	0.48	0.34
AS8000	-0.26	-0.20	-0.20	0.24	-0.12	-0.32	-0.11	-0.03	0.16	0.27	0.28	0.52	-0.29	0.71
W8800	-0.98	-0.99	-0.99	0.00	-0.18	0.75	-0.75	-0.81	0.98	0.97	0.98	0.84	-0.58	0.37
D8800	-0.67	-0.69	-0.69	-0.35	-0.80	0.46	-0.74	-0.33	0.69	0.62	0.66	0.48	-0.12	0.52
F8800	-0.91	-0.94	-0.94	-0.79	-0.98	0.79	-0.81	-0.73	0.95	0.87	0.91	0.66	-0.41	0.27
AS8800	-0.25	-0.27	-0.27	-0.65	-0.20	0.03	0.26	-0.65	0.28	0.29	0.30	0.20	-0.65	-0.55
W9400	0.98	0.99	0.99	-0.21	-0.26	-0.82	0.75	0.82	-0.99	-0.98	-0.98	-0.83	0.57	-0.32
D9400	0.57	0.58	0.58	-0.56	-0.39	-0.84	0.78	0.25	-0.59	-0.54	-0.52	-0.38	-0.08	-0.37
F9400	0.98	0.99	0.99	0.01	-0.35	-0.86	0.77	0.84	-0.99	-0.95	-0.97	-0.78	0.55	-0.24
AS9400	0.94	0.96	0.96	0.68	0.22	-0.82	0.70	0.88	-0.97	-0.91	-0.94	-0.71	0.59	-0.11

Em cinza os valores não significativos ao nível de 5 %. W- comprimento da banda espectral; D- profundidade da banda espectral; F- largura a meia altura da banda espectral; AS- assimetria da banda espectral.

As amostras de terra que apresentaram maior conteúdo de MO também mostraram duas leves feições centradas em 3420 e 3517 nm ocasionadas pela vibração nos C-H dos compostos orgânicos alifáticos (Figura 12 a.2, Tabela 3). Próximo de 4273 nm todos os espectros apresentaram uma leve feição de absorção devido à interação da energia eletromagnética com CO₂ presente nas amostras.

Os comprimentos de onda entre 3579 e 4151 nm compreendem a região de transparência da radiação para os minerais silicáticos (Salisbury et al., 1992). A não formação de bandas de absorção nos menores comprimentos e o maior tamanho de partícula, estabelecido pela moagem e peneiramento, ocasionaram o alargamento do espectro na camada R (Salisbury e Eastes, 1985) (Figura 12 a.2). O maior conteúdo de MO nos horizontes A, Bi e BC ocasionou um deslocamento da curva espectral e uma menor reflectância nesses horizontes (Tabela 3).

Na região de 4331 a 5000 nm é possível perceber que a camada R não apresentou bandas de absorções relacionadas ao quartzo e deslocou-se devido à formação de uma banda mais intensa nos maiores comprimentos de onda (Figura 12 a.2). Os outros horizontes do perfil apresentam feições rasas devido ao baixo conteúdo de quartzo, relacionado ao material de origem ígneo máfico. Os picos de silício no FRX desse perfil corroboram a menor expressividade desse mineral, estando ausente no R (Figura 13 b). No entanto, é possível observar picos de quartzo no difratograma dessa camada indicando sua baixa concentração, mas não sua completa ausência (Figura 13 a). A menor reflectância encontrada nos horizontes CB e CR está relacionada à maior intensidade nas bandas de absorção específicas das vibrações fundamentais de estiramento do Si-O presente no quartzo que ocorrem próximas à 4480 e 4689 nm (Thomson e Salisbury, 1993). Esses horizontes mostraram menor número de contagem para o quartzo no DRX, mas apresentaram-se menos intemperizados e, por isso, os minerais primários possuem melhor cristalinidade que os dos horizontes superiores, mais intemperizados (Figura 10 a).

As bandas de absorção das vibrações fundamentais são mais intensas à medida que aumenta a força de ligação entre os átomos, assim, minerais mais cristalinos apresentam átomos mais fortemente ligados e bandas fundamentais mais pronunciadas, mais finas e mais profundas (Cambier, 1986). CIA, CIW e PIA correlacionaram positivamente com W, D e F, calculados para a região entre 4500 e 4600 nm indicando que houve aumento na profundidade e largura nessas bandas de absorção com o aumento do intemperismo (Tabela 8). Isso ocorreu porque há aumento relativo do quartzo nos horizontes mais intemperizados. O óxido de silício correlacionou negativamente, principalmente com o índice D e W da banda espectral, devido ao quartzo não ser o mineral predominante nas amostras (Figura 13 a). Outros minerais silicáticos

predominaram, aumentando o conteúdo do óxido, mas as feições de absorção diminuíram pela intemperização do quartzo (Figura 12 a.2).

A região de 4990 a 7370 nm é dominada por bandas fundamentais de estiramento do Si-O presente nos silicatos (próximas a 5008, 5350, 5475, 5571, 5639 nm) (Salisbury et al., 1988; Salisbury and D'Aria, 1994). Pode-se perceber distinção entre os comportamentos espectrais dos horizontes e camadas do perfil (Figura 12 a.2). O R apresentou maior reflectância e três bandas de absorção relacionadas à presença de silicatos como piroxênios, feldspatos e anfibólios. Esses minerais apresentam menor coeficiente de absorção nesses comprimentos de onda levando a menor absorção.

No comprimento de onda de 5350 nm, a reflectância do Bi foi semelhante ao CB e CR, no entanto aquele horizonte mostrou maior contraste espectral ocasionado pela maior intemperização dos minerais e permanência do quartzo (Figura 12 a.2; Figura 13 a). A diminuição de outros minerais na amostra ocasionou modificação no caminho percorrido pelos fótons até serem retroespalhados de volta ao receptor ou serem absorvidos pelos grãos de quartzo e anfibólios, diminuindo o caminho óptico médio do fóton (CCOM). Quando o CCOM é menor que o diâmetro médio das partículas grande parte da radiação é absorvida, assim, as bordas da banda espectral sobem em relação ao centro da banda, aumentando o contraste (Salisbury et al., 1987a). Como os horizontes CB e CR apresentaram maior mistura de minerais, seus contrastes espectrais foram reduzidos. A maior concentração de quartzo nos horizontes A e BC corroborado pelo número de contagens no DRX ocasionou a maior absorção devido ao maior coeficiente de absorção desse mineral. O comportamento espectral próximo a 5475 nm está relacionado à modificação intempérica e pedogenética dos horizontes e camada. Essa banda não surge na camada R, menos intemperizada, e é quase ausente no Bi, com maior modificação pedogenética (Figura 10 a).

Pode-se observar uma correlação positiva entre D em 5300 nm e os índices de intemperismo CIA, CIA, e PIA, ou seja, os horizontes mais intemperizados (A e BC) apresentaram maior absorção ocasionada pela permanência do quartzo e seu maior coeficiente de absorção em relação aos outros minerais silicáticos (Tabela 8). A correlação negativa observada entre esse índice espectral e os óxidos de cátions móveis ocorreu porque a redução de minerais contendo esses óxidos em sua estrutura cristalina, que apresentam menor coeficiente de absorção nessa região, permite a maior absorção pelo quartzo ocasionando aumento na profundidade da banda espectral.

A profundidade de absorção da banda centrada próxima a 6170 nm é influenciada pela vibração do Si-O presente nos minerais silicatados e pela vibração de estiramento de moléculas

de água estrutural (Salisbury et al., 1988; Salisbury and D'Aria, 1994; Yitagesu et al., 2011). A menor absorção foi encontrada na camada R devido a menor concentração de minerais contendo água em sua estrutura (Figura 12 a.2). Os horizontes e camadas com maior concentração do óxido de silício apresentaram minerais com menor conteúdo de água estrutural, consequentemente, há uma correlação negativa entre a profundidade da banda e a concentração do óxido (Tabela 4). À medida que o horizonte tornou-se mais intemperizado, essa banda espectral tornou-se mais profunda e assimétrica, corroborado pela correlação positiva encontrada entre CIA, CIW e PIA e os índices espectrais D e AS (Figura 10 a, Tabela 8). O aumento nos silicatos de argila causou aumento na profundidade da banda espectral, como pode ser observado nos horizontes BC, CB e CR e alta correlação positiva do óxido de alumínio com D.

Na região de 8000 a 9500 nm ocorreu forte vibração fundamental assimétrica do Si-O-Si presente no quartzo, com formação de um dubleto característico da ocorrência do mineral, menos nítido na camada R e horizonte CR (Figura 12 a.3). Outros minerais silicáticos com alto coeficiente de absorção nesses comprimentos de onda ocasionaram modificações nas curvas espectrais. A maior concentração relativa de feldspatos no R ocasionou um aumento do pico e um deslocamento na curva espectral (Figura 13 a). A permanência do quartzo em relação aos outros minerais facilmente intemperizáveis nos horizontes A, Bi e BC ocasionou a formação de picos mais estreitos no comprimento de onda de 8200 nm. A intemperização dos feldspatos e a menor concentração relativa de quartzo nos horizontes CB e CR tornaram o pico menos intenso e menos nítido. Não foi possível observar correlação significativa entre os índices espectrais na região de 8000 nm, os óxidos e índices de intemperismo. Isso deve ter ocorrido porque a região espectral apresenta banda fundamental do quartzo não expressivo nas amostras coletadas pois apresentam origem máfica. A mistura de minerais com menor coeficiente de absorção nessa região ocasionou comportamento espectral não linear. Pode-se observar correlação negativa entre os índices espectrais W e F próximos a 8800 nm com índices de intemperismo e positiva com os óxidos de cátions básicos (Tabela 8). A influência dos silicatos primários nessa banda de absorção justificam essas correlações, ou seja, quanto maior a concentração desses minerais, que apresentam aqueles óxidos na sua estrutura cristalina, mais larga se tornaram os picos. Quanto mais intemperizado era o horizonte, com menor concentração em filossilicatos primários, mais estreitas se tornaram as bandas, pois há uma maior influência do quartzo.

Próximo a 9300 nm surgiram picos de reflectância relacionados à presença de filossilicatos. A baixa concentração desses minerais na camada R ocasionou o menor pico espectral e a maior concentração no horizonte CB levou ao maior pico de reflectância (Figura 12 a.3). Houve aumento na intensidade e largura dos picos nos horizontes e camadas mais

intemperizados corroborado pela correlação encontrada entre os índices espectrais e os índices de intemperismo (Tabela 8). Os óxidos de Si, Ca, Mg e Na correlacionaram negativamente com os índices espectrais indicando que a intemperização dos minerais contendo esses óxidos (principalmente, feldspatos, olivinas e piroxênios) e a formação e/ou permanência dos filossilicatos causaram o aumento no pico (Figura 12 a.3, Figura 13 a).

Dois pequenos picos surgiram em 9935 e 10278 nm, em todos os horizontes exceto na camada R, relacionados à presença dos minerais flogopita, feldspatos e halosita, presentes no DRX e que apresentam coeficientes de absorção nessa região espectral (Salisbury et al., 1988) (Figura 12 a.3, Figura 13 a).

Próximo a 11700 nm ocorreu um pico amplo de transparência em todos os espectros (Figura 12 a.3). Nessa região de transparência o coeficiente de absorção é baixo o suficiente para que os grãos tornem-se opticamente finos e devido ao tamanho reduzido do grão o caminho óptico médio dos fótons é maior que o tamanho médio dos grãos permitindo a sobrevivência de maior número de fótons que são espalhados de volta ao receptor aumentando a reflectância (Salisbury et al., 1988). Alguns minerais nas amostras, como flogopita e haloisita, apresentam baixo coeficiente de absorção nessa região, levando a formação de uma leve banda espectral no pico de transparência (Figura 13 a). Um segundo fator Christiansen relacionado aos minerais de quartzo ocorreu próximo a 12280 nm no espectro de todas as amostras, sendo menos intenso na camada R devido a menor concentração desse mineral.

3.3.3. Comportamento espectral do visível ao infravermelho médio do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico típico textura média

De 400 a 1100 nm (Vis-NIR), os horizontes e camadas apresentaram a morfologia dos espectros com aspecto ascendente sem inclinação pronunciada, quase linear e menor intensidade de reflectância devido à maior concentração de minerais máficos, como piroxênio, anfibólios, olivinas e magnetitas (Demattê et al., 2015; Hunt et al., 1974) (Figura 15 a.1). O horizonte A apresentou menor reflectância devido sua maior concentração em MO (Tabela 3). Na região de 400 a 700 nm, ocorreu a formação de pequenas bandas de absorção suavizadas devido a presença de ferrihidrita, hematita e goetita nas amostras (Scheinost et al., 1998; Crowley et al., 2003). No DRX foi possível observar que a goetita está mais concentrada nos horizontes A e CR nos quais ocorreram as maiores absorções (Figura 16 a). Os dados de FRX mostraram que o ferro está mais concentrado no horizonte A e, pela análise de diotonito e oxalato, apresenta-se na forma

crystalina (Figura 16 b, Figura 14 a). Esse horizonte também apresentou-se mais intemperizado com menor valor de K_r (Figura 10).

Figura 15. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do RLe. a.1 - espectros de refletância na região do VIS-NIR-SWIR, em evidência a amplitude das bandas de absorção pela técnica do contínuo removível; a.2- espectros de refletância na região do MIR de 2500 a 8000 nm transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção; a.3 espectros de refletância na região do MIR de 8001 a 16000 nm transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção.

Legenda: A- Anfibólio; Ca- Caulinita; Sm- Esmeclita; F- Feldspato; Fe- Ferrihidrita; FI- Flogopita; G- Goetita; H- Hematita; I- Ilmenita; Mh- Maghemita; Mg- Magnetita; Mu- Muscovita; O- Olivina; Pi- Piroxênio; Q- Quartzo; Zr- zircão

b.

Figura 16. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do RLe. Espectro FRX modo Geochem; Os símbolos que aparecem nos picos dos FRX são dos elementos da tabela periódica. Cada horizonte (Hor.) ou camada (cam.) está representado pela mesma cor da legenda nas duas análises.

A presença de banda espectral na região entre 700 e 1000 nm, apenas no horizonte RCR, indica que a mesma está relacionada a presença ferrihidrita uma vez que a hematita e goetita não apresentaram picos do DRX dessa camada (Figura 15 a.1, Figura 16 a).

No SWIR, os espectros tenderam a linearidade e as feições mais profundas posicionadas próximas à 1400 e 1900 e nm foram observadas no horizonte CR ocasionadas pela presença de água residual uma vez que os minerais nesse horizonte devem conter menor concentração de água estrutural (da Cruz et al., 2015; Zheng et al., 2016) (Figura 15 a.1, Figura 16 a).

Em 2200 não foi possível observar diferenças nas bandas espectrais dos horizontes com mesma profundidade espectral e a simplicidade na curva de absorção indica a presença de minerais como esmectita, na camada RCR, e muscovita, nos horizontes A e CR, identificados também no DRX (Figura 15 a.1, Figura 16 a). Esses horizontes apresentaram picos de caulinita no DRX que não foram identificados no espectro. Uma explicação para isso é a baixa concentração desse mineral na amostra e sobreposição da resposta espectral de outros minerais.

No MIR, de 2500 a 4000 nm, pode-se observar o mesmo comportamento espectral observado no NIR e SWIR, no qual a maior reflectância ocorreu na camada RCR e a menor no horizonte que apresentou rebaixamento da curva devido à maior concentração em MO (Figura 15 a.2, Tabela 3). Na faixa espectral de 2702 a 2762 nm ocorreram bandas de absorção relacionadas às vibrações moleculares do estiramento do OH presente na muscovita, não encontradas na camada RCR que apresentou pico mal formado desse mineral no difratograma (Figura 16 a). A esmectita, presente no RCR, foi responsável pela pequena banda de absorção observada nesse horizonte. No SWIR não foi possível distinguir qual horizonte apresentou maior concentração desses minerais, mas no MIR é possível perceber que o horizonte A apresentou maior absorção que está relacionada com maior número de contagens no difratograma da muscovita e da caulinita. Este mineral, quando bem cristalizado, apresenta três bandas de absorção nessa região, no entanto, o espectro mostrou apenas duas bandas de absorção indicando a menor cristalinidade do mesmo (Madejová, 2003).

Em 3420 e 3517 nm, o horizonte A, devido à maior concentração em MO, mostrou duas leves feições ocasionada pela vibração nos C-H dos compostos orgânicos alifáticos (Figura 15 a.2, Tabela 3). Próximo de 4273 nm todos os espectros apresentaram leve feição de absorção devido à presença de CO₂ nas amostras.

Na região de transparência da radiação para os silicatos (entre 3579 e 4151 nm) (Salisbury et al., 1992), houve alargamento do espectro na camada RCR devido a não formação de bandas de absorção nos menores comprimentos de onda e o maior tamanho de partícula, estabelecido pela moagem e peneiramento (Salisbury e Eastes, 1985) (Figura 15 a.2).

Na região de 4331 a 5000 nm é possível perceber que a camada R não apresentou bandas de absorções (Figura 15 a.2). Os outros horizontes do perfil apresentam feições rasas devido ao baixo conteúdo de quartzo, relacionado ao material de origem ígneo máfico. Os picos de silício no FRX desse perfil corroboram a menor expressividade desse mineral e, na camada RCR, é possível observar a não formação de picos de quartzo no difratograma (Figura 16 a, Figura 16 b). O silício encontrado no FRX deve estar relacionado a outros minerais silicáticos, como feldspatos, piroxênios, anfibólios e olivinas. A menor reflectância encontrada no CR está relacionada à maior intensidade nas bandas de absorção específicas das vibrações fundamentais de estiramento do Si-O presente no quartzo que ocorrem próximas à 4480 e 4689 nm (Thomson e Salisbury, 1993). Esse horizonte mostrou menor número de contagem para o quartzo no DRX em relação ao A, mas apresenta-se menos intemperizado e, por isso, os minerais primários possuem melhor cristalinidade que os do horizonte superior, mais intemperizado (Figura 10 a). As bandas de absorção das vibrações fundamentais foram mais intensas, mais finas e mais profundas devido ao aumento na força de ligação entre os átomos dos minerais mais cristalinos (Cambier, 1986).

Como o RCR não apresentou picos de quartzo no DRX e presença de outros silicatos (piroxênio, anfibólios e feldspatos) que possuem baixo coeficiente de absorção na região de 4990 e 7370 nm, não ocorreram bandas de absorção naquela camada (Figura 15 a.2). Novamente, o horizonte CR, menos intemperizado, apresentou maior absorção devido à maior cristalinidade dos minerais silicáticos primários, incluindo o quartzo (Cambier, 1986; Salisbury et al., 1988; Salisbury and D'Aria, 1994).

A menor absorção próxima a 6170 nm foi encontrada na camada RCR devido a menor concentração de minerais contendo água em sua estrutura. À medida que o horizonte torna-se mais intemperizado, essa banda espectral tende a se tornar mais larga e profunda devido ao aumento de minerais silicáticos com maior conteúdo de água estrutural (Salisbury et al., 1988; Salisbury and D'Aria, 1994; Yitagesu et al., 2011) (Figura 15 a.2, Figura 10 a).

Entre a região de 7200 a 7800 nm ocorreu absorção máxima em todos os espectros devido ao fator Christiansen (Clark, 1999). As modificações na posição e profundidade dessa banda espectral está relacionada a mistura de minerais em cada horizonte ou camada (Figura 15 a.2).

Na região de 8000 a 9500 nm não foi possível observar o dubleto característico da ocorrência do quartzo na camada R (Figura 15 a.3). Outros minerais silicáticos apresentam alto coeficiente de absorção nesses comprimentos de onda ocasionando alargamento das curvas

espectrais. A maior cristalinidade do quartzo no CR, menos intemperizado ocasionou maior reflectância nesse horizonte.

Um pico largo próximo a 10500 nm ocorreu nos horizontes A e CR relacionados a presença de minerais filosilicáticos, como muscovita, e tectosilicatos e inosilicatos, como feldspatos e anfibólios, respectivamente, que apresentam picos no difratograma desses horizontes e coeficientes de absorção nessa região espectral (Figura 15 a.3, Figura 16 a).

Na segunda região de transparência da radiação (próximo a 11700 nm) (Salisbury et al., 1987b), alguns minerais, como muscovita, apresentam baixo coeficiente de absorção nessa região, levando a formação de uma leve banda espectral no pico de transparência (Figura 15 a.3). Após o segundo fator Christiansen (próximo a 12280 nm), a absorção tornou-se constante na camada R. Os picos secundários, menos intensos do quartzo ocorreram nos horizontes A e CR, nos comprimentos de onda de 12490 e 12835 nm e pequenos picos de anfibólios surgiram próximos a 14570 nm nos horizontes A e CR corroborado pelo DRX desses horizontes (Figura 16 a).

3.3.4. Diferenciação dos perfis pela Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi realizada utilizando as concentrações dos elementos quantificadas pelos sensores de FRX e gama e pelos espectros fornecidos pelas análises de FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto (Figura 17). Os perfis CXbe e RLe foram identificados pelos números 1 e 2, respectivamente.

A PCA realizada a partir da concentração dos elementos quantificados por FRX e gama, mostrou a formação de três grupos. Há um início de separação amostral devido ao intemperismo que diferenciou os grupos 1 e 3. O primeiro foi separado dos demais pela maior concentração de Si e K (Figura 17 a). O espectro do FRX separou as amostras em dois grupos de acordo com o perfil de solo, indicando que os elementos presentes FRX foram importantes para diferenciar os perfis analisados, mas não suficientes para diferenciar o grau de intemperismo entre os horizontes de um mesmo perfil (Figura 17 b). A região espectral do Vis ao SWIR possibilitou observar uma melhor separação das amostras pelo intemperismo no qual as amostras mais intemperizadas localizaram-se na lateral direita da PCA enquanto as com menor grau de intemperismo, de um mesmo perfil, estavam dispostas na lateral esquerda. As amostras do segundo perfil se localizaram próximo ao eixo e não foram separadas adequadamente pelo grau de intemperismo, ficando o horizonte A do perfil RLe, mais intemperizado, agrupado com o RCR (Figura 17 c). A PCA do MIR agrupou os horizontes mais intemperizados dos dois perfis. O horizonte BC e R do perfil CXbe, foram separados nas extremidades dos eixos da PCA devido ao comportamento

espectral dos filosilicatos correlacionado à PC1 e dos outros silicatos correlacionados a PC2 (Figura 17 d).

Figura 17. Gráficos de escores da Análise de componentes principais (PCA) construídos com a concentração elementar dos sensores FRX e gama, espectros FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto. a- concentrações do Si, U, Th, Mg, K, Al, Ti, Mn, Fe, Ca e Ti quantificados pelos sensores FRX e GAMA; b- espectros do FRX; c- espectros do Vis-NIR-SWIR; d- espectros do MIR; e- espectros FRX + Vis-NIR-SWIR; f- espectros FRX + MIR; g- espectros Vis-NIR-SWIR + MIR; h- espectros FRX + Vis-NIR-SWIR + MIR; i- concentrações do Si, Zr, U, Th, Mg, K, Al, Ti, Mn e Fe + espectros FRX + Vis-NIR-SWIR + MIR

A junção dos espectros do FRX com a região Vis-NIR-SWIR permitiu melhor separação das amostras por intensidade de intemperismo, seguindo a sequência 3-1-2, da maior para a menor intemperização. A camada R do perfil CXbe foi isolada das demais devido seu menor grau de intemperismo (Figura 17 e). Mesmo havendo nítida separação amostral na PCA FRX-MIR pelo grau de intemperismo, a maior parte das amostras ficaram próximas umas das outras, indicando a falta de mais informação para melhor diferenciação dos grupos por grau de intemperismo (Figura 17 f). A união dos espectros do Vis ao MIR permitiu a maior diferenciação entre as amostras separando os horizontes por grau de intemperismo. É possível observar que o horizonte A do perfil RLe ficou bem distante do A do CXbe. O horizonte BC (perfil 1) mostra maior diferenciação, ficando isolado das demais amostras, comportamento observado em outras PCA's (Figura 17 g).

Os espectros em conjunto (FRX, Vis, NIR, SWIR e MIR) apresentaram mesma diferenciação observada na PCA dos espectros do Vis ao MIR. No entanto, as amostras encontram-se mais aproximadas uma das outras, com maior distância encontrada no BC e no R. A PCA feita com a junção de todas as regiões espectrais e as concentrações elementares do FRX e Gama foi semelhante à PCA dos espectros em conjunto (mas apresentou-se invertida) indicando que o máximo de diferenciação intempérica entre horizontes de um perfil pode ser alcançada utilizando as regiões espectrais (Figura 17 h, Figura 17 i).

3.4. CONCLUSÃO

1. As informações via sensores possibilitaram detectar as variações intempéricas ao longo dos perfis. A energia eletromagnética de cada região do espectro interagiu de maneira específica com os elementos do solo possibilitando a avaliação da alteração intempérica.
2. A Espectroscopia Gama mostrou correlação significativa com a mineralogia e, consequentemente, com o intemperismo do solo, exibindo perda de potássio e permanência, principalmente, de tório em óxidos de ferro e minerais secundários de argila nos horizontes mais intemperizados.
3. Os elementos quantificados por sensor de FRX apresentaram correlação significativa com os determinados pela análise de ICP-AES. A limitação do sensor na quantificação dos elementos leves impossibilitou o cálculo dos índices de intemperismo CIA, CIW e PIA, no entanto, os novos índices calculados Rb/Sr e

Zr/Sr mostraram alta correlação com os índices da análise tradicional. Os cálculos da diferença elementar e do índice de intemperismo específico para rochas máficas (W) apresentaram comportamento semelhante nas análises com sensor de FRX e ICP-AES.

4. O comportamento espectral na região do Vis-NIR-SWIR-MIR modificou-se de acordo com a transformação mineralógica que ocorreu durante o intemperismo.
5. A união espectral das regiões da fluorescência ao infravermelho médio mostrou-se mais eficiente que as regiões em separado para a diferenciação do grau de intemperismo dos horizontes estudados.

REFERÊNCIAS

- Bellinaso, H., Demattê, J.A.M., Romeiro, S.A., 2010. Soil Spectral Library and Its Use in Soil Classification. *R. Bras. Ci. Solo* 34, 861–870. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300027>
- Biddle, D.L., Chittleborough, D.J., Fitzpatrick, R.W., 1998. An algorithm to model mass balances quantitatively. *Comput. Geosci.* 24, 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(97\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(97)00125-8)
- Bokhorst, M.P., Beets, C.J., Marković, S.B., Gerasimenko, N.P., Matviishina, Z.N., Frechen, M., 2009. Pedo-chemical climate proxies in Late Pleistocene Serbian-Ukrainian loess sequences. *Quat. Int.* 198, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2008.09.003>
- Boyle, R., 1982. Geochemical Prospecting for Thorium and Uranium Deposits.
- Buggle, B., Glaser, B., Hambach, U., Gerasimenko, N., Marković, S., 2011. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. *Quat. Int.* 240, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.07.019>
- Camargo, M.N., Bennema, J., 1966. Delineamento Esquemático Dos Solos Do Brasil. *Pesqui. Agropecu. Bras.* 1, 47–54.
- Cambier, P., 1986. Infrared Study of Goethites of Varying Crystallinity and Particle Size: I. Interpretation of Oh and Lattice Vibration Frequencies. *Clay Miner.* 21, 191–200. <https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.2.08>
- Ceryan, S., 2008. New chemical weathering indices for estimating the mechanical properties of rocks: A case study from the Kurtun granodiorite, NE turkey. *Turkish J. Earth Sci.* 17, 187–207.
- Chadwick, O.A., Brimhall, G.H., Hendricks, D.M., 1990. From a black to a gray box--a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology* 3, 369–390.
- Chen, J., An, Z., Head, J., 1999. Variation of Rb/Sr ratios in the Loess-paleosol sequences of central China during the last 130,000 years and their implications for monsoon paleoclimatology. *Quat. Res.* 51, 215–219. <https://doi.org/10.1006/qres.1999.2038>
- Chen, P.-Y., 1977. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks.

- Clark, R.N., 1999. Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. *Remote Sens. Earth Sci. Man. Remote Sens.* 3, 3–58.
- Clemente, C.A., Alexandre, J., Demattê, M., Mafra, A.L., Bentivenha, P., 2000. Reflectância Espectral E Mineralogia De Materiais Formados Sobre Diabasio Spectral Reflectance and Mineralogy of Soil Materials 159–168.
- Coelho, M.R., Santos, H.G., Silva, E.F., Aglio, M.L.D., 2002. *Uso Agrícola dos Solos Brasileiros*, 1ª ed. ed, Embrapa Solos. Rio de Janeiro.
- Crowley, J.K., Williams, D.E., Hammarstrom, J.M., Piatak, N., Chou, I., Mars, J.C., 2003. Spectral reflectance properties (0.4–2.5 μm) of secondary Fe-oxide, Fe-hydroxide, and Fe-sulphate-hydrate minerals associated with sulphide-bearing mine wastes. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 3, 219–228. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/03-001>
- da Cruz, R.S., Fernandes, C.M.D., Villas, R.N.N., Juliani, C., Monteiro, L.V.S., Almeida, T.I.R. de, Lagler, B., Carneiro, C. de C., Misas, C.M.E., 2015. A study of the hydrothermal alteration in Paleoproterozoic volcanic centers, São Félix do Xingu region, Amazonian Craton, Brazil, using short-wave infrared spectroscopy. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 304, 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.023>
- da Cruz, R.S., Fernandes, C.M.D., Villas, R.N.N., Juliani, C., Monteiro, L.V.S., Lagler, B., Misas, C.M.E., 2016. Paleoproterozoic volcanic centers of the São Félix do Xingu region, Amazonian craton, Brazil: Hydrothermal alteration and metallogenetic potential. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 320, 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.023>
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1521–1552. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90153-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90153-7)
- de Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth-Science Rev.* 17, 1–29. <https://doi.org/10.1093/mollus/eyv062>
- Demattê, J.A.M., 2002. Characterization and discrimination of soils by their reflected electromagnetic energy. *Pesqui. Agropecu. Bras.* 37, 1445–1458. <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2002001000013>
- Demattê, J.A.M., Araújo, S.R., Fiorio, P.R., Fongaro, C.T., Nanni, M.R., 2015. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba (SP). *Rev. Cienc. Agron.* 46, 679–688. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20150054>
- Demattê, J.A.M., Garcia, G.J., 1999. Alteration of Soil Properties through a Wathering Sequence as Evaluated by Spectral Reflectance. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 327–342.
- Dufréchou, G., Grandjean, G., Bourguignon, A., 2015. Geometrical analysis of laboratory soil spectra in the short-wave infrared domain: Clay composition and estimation of the swelling potential. *Geoderma* 243–244, 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.014>
- EMBRAPA, 2018. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5a. Santos H.G. dos, Jacomine P.K.T., Anjos L.H.C. dos, Oliveira V.A. de, Lumberras J.F., Coelho M.R., Almeida J.A. de, Araujo Filho J.C. de, Oliveira J.B. de, Cunha T.J.F., organizadores. Rio de Janeiro: EMBRAPA.
- EMBRAPA, 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2ª. ed, Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. <https://doi.org/1517-2627>
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering

- conditions and provenance. *Geology* 23, 921–924. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO)
- Filho, J.P.N., Couto, E.G., Rodrigues, L.C.M., Chig, L.A., Johnson, M.S., 2012. Indicativos de descontinuidade litológica de regolitos derivados de granitos em uma microbacia sob floresta Amazônica, em Juruena- MT. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 36, 317–324. <https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20140229>
- Gallet, S., Jahn, B.M., Torii, M., 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem. Geol.* 133, 67–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00070-8)
- Goudge, T.A., Russell, J.M., Mustard, J.F., Head, J.W., Bijaksana, S., 2017. A 40,000 yr record of clay mineralogy at Lake Towuti, Indonesia: Paleoclimate reconstruction from reflectance spectroscopy and perspectives on paleolakes on Mars. *Bull. Geol. Soc. Am.* 129, 806–819. <https://doi.org/10.1130/B31569.1>
- Harnois, L.U.C., 1988. The CIW index: a new chemical index of weathering *. *Sediment. Geol.* 55, 319–322.
- Hou, X., He, Y., Jones, B.T., 2004. Recent advances in portable x-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* 39, 1–25. <https://doi.org/10.1081/ASR-120028867>
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps., 106th ed., Experimental Agriculture. FAO, Rome. <https://doi.org/10.1017/S0014479706394902>
- Jackson, M.L., 1969. Soil chemical analysis. Advanced course, 2nd ed. Univ. of Wisconsin. Madison. USA.
- Le Blond, J.S., Williamson, B.J., Horwell, C.J., Monro, A.K., Kirk, C.A., Oppenheimer, C., 2008. Production of potentially hazardous respirable silica airborne particulate from the burning of sugarcane. *Atmos. Environ.* 42, 5558–5568. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.018>
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960. Iron Oxide Removal From Soils And Clays By a Dithionite–Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate. *Clays Clay Miner.* 317–327. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-009235-5.50026-7>
- Melfi, A.J., 1967. Intemperismo de granitos e diabásios no município de Campinas e arredores, Estado de São Paulo.
- Melfi, A.J., Pedro, G., 1977. Estudo Geoquímico dos Solos e Formações Superficiais do Brasil. *Rev. Bras. Geociências* 7, 271–286.
- Mohanty, B., Gupta, A., Das, B.S., 2016. Estimation of weathering indices using spectral reflectance over visible to mid-infrared region. *Geoderma* 266, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.030>
- Moniz, A.C., Nascimento, A.C., Paiva Neto, J.E., 1973. Mobilidade Dos Constituintes De Rochas Básicas De São Paulo Durante o Intemperismo. *Rev. Bras. Geociências* 3, 201–213.
- Moreira, H.L., Oliveira, V.Á. de, 2008. Evolução e gênese de um Plintossolo Pétrico concrecionário êutrico argissólico no município de Ouro Verde de Goiás. *Rev. Bras. Cienc. do Solo* 32, 1683–1690.

- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1659–1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology* 97, 129–147.
- Nocita, M., Stevens, A., van Wesemael, B., Aitkenhead, M., Bachmann, M., Barthès, B., Dor, E., Ben, Brown, D.J., Clairotte, M., Csorba, A., Dardenne, P., Demattè, J.A.M., Genot, V., Guerrero, C., Knadel, M., Montanarella, L., Noon, C., Ramirez-Lopez, L., Robertson, J., Sakai, H., Soriano-Disla, J.M., Shepherd, K.D., Stenberg, B., Towett, E.K., Vargas, R., Wetterlind, J., 2015. Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. *Adv. Agron.* 132, 139–159. <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2015.02.002>
- O'Rourke, S.M., Minasny, B., Holden, N.M., McBratney, A.B., 2016. Synergistic Use of Vis-NIR, MIR, and XRF Spectroscopy for the Determination of Soil Geochemistry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 80, 888–899. <https://doi.org/10.2136/sssaj2015.10.0361>
- O'Rourke, S.M., Stockmann, U., Holden, N.M., McBratney, A.B., Minasny, B., 2016. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. *Geoderma* 279, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.05.005>
- Ohta, T., Arai, H., 2007. Statistical empirical index of chemical weathering in igneous rocks: A new tool for evaluating the degree of weathering. *Chem. Geol.* 240, 280–297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.02.017>
- Price, J.R., Velbel, M.A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem. Geol.* 202, 397–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.11.001>
- Putz, H., 2016. MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction.
- Salisbury, J.W., D'Aria, D.M., 1994. Emissivity of Terrestrial Materials in the 3-5/ μ m Atmospheric Window. *Remote Sens. Environ.* 47, 345–362.
- Salisbury, J.W., Eastes, J.W., 1985. The effect of particle size and porosity on spectral contrast in the mid-infrared. *Icarus* 64, 586–588. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(85\)90078-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(85)90078-8)
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., D'Aria, D., 1988. Mid-Infrared (2.5 to 13.5 μ m) Spectra of Igneous Rocks, U.S. Geological Survey Geological Survey. <https://doi.org/10.1029/JB094iB07p09192>
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., 1987a. Mid-Infrared (2.1-25 μ m) Spectra of Minerals: First Edition. US Geol. Surv.
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., 1987b. Mid-Infrared (2.1-25 μ m) Spectra of Minerals: First Edition.
- Santos, R.D. do, Lemos, R.C. de, Santos, H.G. dos, Ker, J.C., Anjos, L.H.C. dos, 2005. Manual de Descrição e Coleta de Solos no Campo, 5ª. ed, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa.
- Scheinost, A.C., Chavernas, A., Barrón, V., Torrent, J., 1998. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. *Clays Clay Miner.* 46, 528–536. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460506>

- Stockmann, U., Cattle, S.R., Minasny, B., McBratney, A.B., 2016. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. *Catena* 139, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.007>
- Suguio, K., 2003. Tópicos de geociências para o desenvolvimento sustentável: as regiões litorâneas. *Geologia USP. Série Didática* 2, 1-40.
- Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* 105, 194-202.
- Terra, F.S., Demattê, J.A.M., Viscarra Rossel, R.A., 2015. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma* 255–256, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>
- Thomson, J.L., Salisbury, J.W., 1993. The mid-infrared reflectance of mineral mixtures (7-14 μm). *Remote Sens. Environ.* 45, 1–13. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90077-B](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90077-B)
- Viscarra Rossel, R.A., Behrens, T., Ben-Dor, E., Brown, D.J., Demattê, J.A.M., Shepherd, K.D., Shi, Z., Stenberg, B., Stevens, A., Adamchuk, V., Aichi, H., Barthès, B.G., Bartholomeus, H.M., Bayer, A.D., Bernoux, M., Böttcher, K., Brodský, L., Du, C.W., Chappell, A., Fouad, Y., Genot, V., Gomez, C., Grunwald, S., Gubler, A., Guerrero, C., Hedley, C.B., Knadel, M., Morrás, H.J.M., Nocita, M., Ramirez-Lopez, L., Roudier, P., Campos, E.M.R., Sanborn, P., Sellitto, V.M., Sudduth, K.A., Rawlins, B.G., Walter, C., Winowiecki, L.A., Hong, S.Y., Ji, W., 2016. A global spectral library to characterize the world's soil. *Earth-Science Rev.* 155, 198–230. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.012>
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., Haggard, B., Lofton, J., Chakraborty, S., Bakr, N., Zhang, W., Weindorf, W.C., Legoria, M., 2012a. Enhanced Pedon Horizonation Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, 522. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0174>
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., McDaniel, P., Valerio, M., Lynn, L., Michaelson, G., Clark, M., Ping, C.L., 2012b. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. *Geoderma* 189–190, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.034>
- Wilford, J., 2012. A weathering intensity index for the Australian continent using airborne gamma-ray spectrometry and digital terrain analysis. *Geoderma* 183–184, 124–142. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.022>
- Wilford, J.R., Bierwirth, P.N., Craig, M.A., 1997. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. *AGSO – J. Aust. Geol. Geophys.* 17(2), 201–216.
- Yitagesu, F.A., van der Meer, F., van der Werff, H., Hecker, C., 2011. Spectral characteristics of clay minerals in the 2.5-14 μm wavelength region. *Appl. Clay Sci.* 53, 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.007>
- Zhao, L., Hong, H., Liu, J., Fang, Q., Yao, Y., Tan, W., Yin, K., Wang, C., Chen, M., Algeo, T.J., 2017. Assessing the utility of visible-to-shortwave infrared reflectance spectroscopy for analysis of soil weathering intensity and paleoclimate reconstruction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.07.007>
- Zheng, G., Jiao, C., Zhou, S., Shang, G., 2016. Analysis of soil chronosequence studies using reflectance spectroscopy. *Int. J. Remote Sens.* 37, 1881–1901. <https://doi.org/10.1080/01431161.2016.1163751>

4. INTEMPERISMO DE SOLOS RECENTES ORIGINÁRIOS DE ROCHAS SEDIMENTARES

Guimarães, C. C. B.; Demattê, J. A. M.; Azevedo, A. C.; Silva, R. C.

RESUMO

O crescimento agrícola no Brasil tem ocasionado o uso excessivo dos solos que, diversas vezes, têm sido manejados de forma inadequada. Solos rasos apresentam, na maioria das vezes, alto conteúdo de cátions básicos que são importantes para o crescimento vegetal, no entanto, o manejo errôneo desses solos pode levá-los à erosão, diminuição da fertilidade natural e até mesmo ao aumento das taxas de gás carbônico para a atmosfera. As características desses solos são fornecidas pelo material de origem e grau de intemperismo, que é responsável pelo fracionamento geoquímico e redistribuição dos elementos ao longo do perfil. O estudo do grau de intemperismo desses solos, torna-se, assim, indispensável para o melhor manejo agrícola. Três perfis de solo desenvolvidos sob material de origem sedimentar (arenito, siltito e folhelho) foram analisados quanto ao grau de intemperismo, utilizando como ferramentas diferentes índices de intemperismo (CIA, CIW, PIA, Ki, Kr e relação ferro ditionito/ferro oxalato) e o balanço de massa. CIA, CIW e PIA foram adequados para diferenciar os horizontes quanto ao grau de intemperismo, no entanto em horizontes com movimentação de potássio pode haver distorções nos valores de CIA. Ki e Kr, devido à baixa concentração de filossilicatos de alumínio secundários e óxidos de ferro, apresentaram-se quase invariável ao longo do perfil, no entanto, esses índices, juntamente com a relação ferro ditionito/oxalato, auxiliaram na interpretação do comportamento dos outros índices e do balanço de massa.

Palavras-chave: Rocha sedimentar; Balanço de massa; Índices de intemperismo

ABSTRACT

Agricultural growth in Brazil has led to the overuse of soils that have often been inadequately managed. Shallow soils present, for the most part, high content of basic cations that are important for agricultural growth. However, the mismanagement of these soils can lead to erosion, reduced natural fertility, and even increased carbon dioxide to the atmosphere. The characteristics of these soils are provided by the material of origin and degree of weathering, which is responsible for the geochemical fractionation and redistribution of the chemical elements along the profile. The study of the degree of weathering of these soils becomes indispensable for the best agricultural management. Three soil profiles developed under sedimentary rock parent (sandstone, silt, and shale) were analyzed for weathering using different weathering indexes (CIA, CIW, PIA, Ki, Kr and iron dithionite / iron oxalate ratio) and mass balance. The indexes CIA, CIW and PIA were adequate to differentiate the horizons regarding the degree of weathering, however in horizons with potassium movement there may be distortions in the CIA values. Ki and Kr, due to the low concentration of secondary clay minerals and iron oxides, showed low variation along the profile, however, these indices, together with the iron dithionite / iron oxalate ratio, helped to interpret the behavior of the other indices and of the mass balance.

Keywords: Sedimentary rocks; Mass balance; Indexes of weathering

4.1. INTRODUÇÃO

Solos rasos apresentam baixo potencial de uso devido à presença de contato lítico muito próximo à superfície (EMBRAPA, 2006; Pedron et al., 2009). Os Neossolos e Cambissolos rasos ocupam 19% do território brasileiro (EMBRAPA, 2006) e, devido à necessidade de produção alimentícia e energética, têm sido utilizados sem o adequado manejo agrícola. O estudo do intemperismo desses solos auxilia na qualificação dos atributos dos solos em formação e no entendimento da distribuição elementar ao longo do perfil, que é imprescindível para o manejo do crescimento vegetal e redução da erosão de solos.

O conjunto de processos físicos, químicos e biológicos atuando sobre a superfície das rochas e outros sedimentos ocasionam a transformação dos minerais e formação dos solos. Esse conjunto é denominado intemperismo e vem sendo estudado em diversos trabalhos nos quais são utilizados índices para determinar sua intensidade em uma amostra de terra ou rocha (Dengiz et al., 2013; Gong et al., 2013; Chiu e Ng, 2014; Le Blond et al., 2015; Murphy et al., 2016) e cálculos de balanço de massa para estimar as perdas e ganhos elementares nos perfis de solo intemperizados (Anderson et al., 2002; Riebe et al., 2003; Price et al., 2013; Price e Velbel, 2014).

O intemperismo resulta no fracionamento geoquímico na superfície da Terra através da redistribuição de elementos entre minerais primários e secundários no processo de formação de solos e sedimentos (Banfield et al., 1999). A quebra química de minerais instáveis termodinamicamente na superfície da Terra, por agentes do intemperismo, é uma parte fundamental na ciclagem de elementos global. Esse processo é responsável pela formação dos solos dos quais depende toda a vida terrestre, desempenhando um papel central no controle da fertilidade que permite o crescimento das plantas. Os solos são, também, responsáveis pela regulação, a longo prazo, das concentrações do CO₂ global uma vez que, dependendo de sua estrutura e textura e da precipitação pluvial e temperatura, são capazes de sequestrar e acumular carbono. O manejo inadequado em solos rasos tende a liberar mais carbono para a atmosfera, uma vez que esses solos apresentam o material de origem próximo da superfície, facilitando a aeração e mais rápida oxidação do carbono orgânico (Willenbring e Von Blanckenburg, 2010; Babechuk et al., 2014; Murphy et al., 2016).

Os processos de intemperismo ocasionam, nos solos, mudanças físicas e químicas, tais como variações de volume, massa, densidade e nas concentrações de elementos químicos. Esse processo progressivo está associado ao aumento de minerais secundários (filossilicatos de alumínio e óxidos de ferro) e diminuição nas concentrações de cátions móveis (Ca²⁺, Na⁺ e K⁺) como consequência da lixiviação e pedogênese (Varga et al., 2011; Clift et al., 2014). Os modelos físico-químicos baseados no princípio da conservação de massa são bastante utilizados para

analisar o comportamento dos elementos durante o intemperismo. Para tanto, relaciona-se a composição química, a densidade e a mudança de volume dos horizontes do solo com a rocha, utilizando-se elementos pouco móveis como índice. Esse processo é denominado balanço de massa e permite estimar os ganhos e perdas elementares durante o intemperismo (Chadwick et al., 1990).

O intemperismo, portanto, é influenciado por múltiplos fatores incluindo material de origem, tempo, topografia, organismos e clima (Brady e Weil, 2000; Stockmann et al., 2011). As propriedades pedogenéticas tais como composição elementar e mineralógica, e a distribuição no tamanho do grão mudam quando o intemperismo prossegue, tendendo ao equilíbrio (Zheng et al., 2016). Com o aumento do processo, elementos móveis e solúveis são lixiviados dos solos, e elementos estáveis (Al, Ti, por exemplo) são enriquecidos (Nesbitt e Young, 1982). Vários índices baseados na proporção elementar têm sido utilizados para estimar o grau de intemperismo do solo (Price e Velbel, 2003; Ceryan, 2008; Buggle et al., 2011). Tais índices são resultantes da razão de óxidos elementares presentes nos minerais, sendo o índice de alteração química (CIA), Parker (WIP) e alteração máfica (MIA) (Jost et al., 1996; Sardinha et al., 2010; Bowen et al., 2013) os mais utilizados. A maioria desses índices foram desenvolvidos para o estudo de intemperismo em rochas ígneas e seu uso em sedimentares precisam ser melhor avaliado.

Face ao exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o intemperismo ocorrendo em três perfis de solos oriundos de rochas sedimentares a partir do balanço de massa e dos índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki, Kr e relação ferro ditionito/oxalato. Espera-se que os índices expressem a variação intempérica de maneira diferenciada entre os perfis.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Piracicaba, estado de São Paulo, Brasil e está contida na Depressão Periférica da bacia do Paraná, preenchida por pacotes sedimentares e rochas vulcânicas. Penteado (1976) definiu a região como uma área de topografia plana, medianamente acidentada, onde predominam colinas amplas e médias. Os perfis coletados pertencem ao Grupo Tubarão (Formação Itararé) e ao Grupo Passa Dois (Formação Corumbataí) (Figura 18).

A Formação Itararé (FI) (permo-carbonífera) é uma das mais complexas da Bacia do Paraná, tanto estratigraficamente, devido à grande variedade dos ambientes de deposição, quanto

espacialmente, pela frequência de descontinuidades laterais. O perfil amostrado é muito próximo daqueles estudados por Arab et al. (2009), que reportam arenitos com predominância de quartzo e ocorrência de feldspatos. Esta mineralogia está relacionada ao transporte de sedimentos das bordas cristalinas da Bacia, em eventos associados à dinâmica glacial e, portanto, com capacidade de seleção e transporte variados. Tomando-se esta origem, portanto, não se estranha a ocorrência também de micas potássicas nestes sedimentos.

Figura 18. Localização da área de estudo. Fonte: RADAMBRASIL, 1983

A Formação Corumbataí (FC) é resultado da sedimentação em ambiente marinho raso (Eopermiano). No Estado de São Paulo, esta formação varia de espessura entre 60 e 130 metros, possuindo grande importância como matéria prima para fabricação de cerâmica (Zanardo et al., 2016). A mineralogia predominante nesta formação é ilita, quartzo, feldspatos, micas e subordinadamente carbonatos, montmorilonita e caulinita (Godoy et al., 2017).

O clima é do tipo “Cwa” (tropical úmido), com três meses intensamente secos (junho, julho, agosto), temperatura média anual de 21 °C e precipitação média de, aproximadamente, 1300 mm/ano (Alvares et al., 2013).

4.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório

Foram avaliados três perfis amostrais de origem sedimentar, sendo um de arenito (perfil 1FI), um de siltito (perfil 2, FC) e um de folhelho (perfil 3, FC), para o desenvolvimento do trabalho em campo e laboratório, localizados nas coordenadas UTM 242582 E, 7482277 S; 216069 E, 7489602 S; e 221127 E, 7498412 S, respectivamente (Figura 16). Em campo, fez-se a limpeza de uma seção lateral de 50 cm e vertical desde da superfície até o material rochoso. Os perfis foram divididos em seus respectivos horizontes e camadas e procedeu-se a descrição morfológica (Santos et al., 2005). Foram coletadas, em duplicata, amostras de solo, saprolito e rocha, com estruturas indeformadas através de um anel volumétrico de aço de bordas cortantes para a determinação da densidade do solo. Nas amostras em que não foi possível a coleta com anel, fez-se a determinação da densidade pelo método do torrão parafinado (EMBRAPA, 1997).

As amostras deformadas foram secas em estufa a 45° C, destorroadas e peneiradas em malha de dois milímetros e procedeu-se a caracterização física, química e mineralógica. Para a determinação da granulometria, fez-se agitação horizontal a 150 ciclos por minuto por 16 horas e dispersão química com solução de NaOH e hexametáfosfato de sódio. Determinou-se a areia por peneiramento, a argila pelo método do densímetro, e o silte foi estimado pelo cálculo da diferença entre a massa total e o conteúdo de argila e areia total (EMBRAPA, 1997).

A determinação de pH em água e em KCl 1 N relação solo: líquido 1:2,5) após contato de 1 hora e agitadas na eminência da. A matéria orgânica (MO) foi determinada por oxidação via úmida com dicromato de potássio 0,4 N em meio ácido e aquecimento a 175°C. A titulação foi realizada com sulfato ferroso amoniacal 0,1 N. O fósforo disponível (P), foi extraído com Mehlich 1 (HCl 0,05 N e H₂SO₄ 0,025 N) e determinado em fotocolorímetro-(comprimento de onda de 660 nm). O cálcio, o magnésio e o alumínio trocáveis foram extraídos por solução de KCl 1 N. A determinação do Ca e Mg ocorreu por espectrofotometria de absorção atômica e a do Al por titulação com solução diluída de NaOH 0,025 N, utilizando como indicador azul de bromotimol. O potássio e o sódio trocáveis foram extraídos com Mehlich 1 e determinados por fotometria de chama. A acidez potencial foi extraída com solução de acetato de cálcio tamponado a pH 7 e determinada a partir da titulação com NaOH 0,025 N, em presença de fenolftaleína como indicador (EMBRAPA, 1997). Esses valores, acompanhados das descrições morfológicas dos perfis realizadas em campo, foram utilizados para classificação dos solos. Os dados coletados foram utilizados para o cálculo de soma de bases ($SB = Ca + Mg + K + Na$) e capacidade de troca de cátions potencial ($CTC = SB + H + Al$) e efetiva ($SB + Al$), saturação por bases ($V\% = (SB/CTC) \cdot 100$) e por alumínio ($m\% = Al/(SB + Al) \cdot 100$).

A análise química total (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO e P_2O_5) foi executada pela fusão das amostras com metaborato de lítio (LiBO_2) a 1000°C , com posterior dissolução do material em solução de ácido nítrico (4%) e ácido hidrocloreídrico (2%). A leitura dos teores foi feita através espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) para o cálculo do percentual dos óxidos (Le Blond et al., 2008). A partir dos dados elementares foram determinados índices matemáticos da intensidade de intemperismo, sendo eles:

Índice de Alteração Química (CIA) estima a evolução intempérica dos perfis (Nesbitt; Young, 1989). Foi desenhado para interpretar a dimensão de alteração dos feldspatos (equação 1):

$$\text{CIA}=100.\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}}\right) \quad (01)$$

O Índice de Intemperização Química (CIW) e o Índice de Alteração dos Plagioclásios (PIA) são modificações do CIA que desconsideram o potássio (K), devido ao seu comportamento inconsistente durante o intemperismo (Price e Velbel, 2003).

Índice de Intemperização Química (CIW) (Harnois, 1988) (equação 2):

$$\text{CIW}=100.\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}}\right) \quad (02)$$

Índice de Alteração de plagioclásios (PIA) (Fedo et al., 1995) (equação 3):

$$\text{PIA}=100.\frac{(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O})}{(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})} \quad (03)$$

Para determinação de relações moleculares K_i e K_r (equações 04 e 05), fez-se a solubilização das amostras de solo com H_2SO_4 1:1, permitindo a avaliação dos estágios de intemperização. Após a solubilização, a amostra foi filtrada e o filtrado utilizado para determinação de ferro e alumínio total por espectrofotometria de absorção atômica e o resíduo utilizado para a solubilização da sílica. A sílica foi solubilizada com solução de NaOH a 30% e determinada em espectrofotômetro com absorbância a 695 nm após formação de cor devido reação com solução de molibdato de amônio, ácido tartárico a 28% e ácido ascórbico (EMBRAPA, 1997).

$$K_i=\frac{\% \text{SiO}_2 \cdot 1.70}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (04)$$

$$K_r=\frac{(\% \text{SiO}_2 / 0.60)}{(\% \text{Al}_2\text{O}_3 / 1.02) + (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / 1.60)} \quad (05)$$

A dissolução seletiva compreendeu a determinação, por espectrometria de absorção atômica, de compostos de ferro e alumínio livres nas amostras de solo extraídos por solução de citrato-ditionito-bicarbonato (Mehra e Jackson, 1960); e compostos de ferro, alumínio e sílica amorfos extraídos com solução de oxalato ácido de amônio (Schwertmann, 1964). O ferro amorfo (Fe_o) e o ferro cristalino (Fe_d) foram utilizados para o cálculo da relação Fe_o/Fe_d , que

reflete o grau de cristalinidade dos óxidos de ferro e é útil para medir o nível de intemperismo (Zheng et al., 2016).

Além da determinação dos índices de intemperismo, foi feito o cálculo do índice de deformação (ε - equação 06) com o intuito de observar a perda de isovolumetricidade com o aumento do intemperismo no perfil. Valores positivos indicam aumento do volume do horizonte superior em relação ao horizonte mais profundo e o inverso ocorre quando ε apresenta valores negativos (Brimhall e Dietrich, 1987). Este índice é também uma variável de entrada no cálculo do balanço de massa.

$$\varepsilon = \left(\frac{\rho_0}{\rho} - \frac{|X_{i0}|}{|X_i|} \right) - 1 \quad (06),$$

onde ε é o índice de deformação, ρ_0 é a densidade da camada ou horizonte mais profundo, ρ é a densidade dos horizontes superiores, X_{i0} é a concentração de titânio (Ti) no horizonte ou camada mais profundo, X_i é a concentração de Ti nos horizontes superiores.

Foi calculado o balanço de massa nos perfis pela comparação da composição química de cada horizonte do solo com a rocha, uma vez que ela representa o material de origem menos ou não intemperizado. Considera-se que o titânio (Ti) ou o zircônio (Zr) são imóveis e estáveis dentro do processo pedogenético e, assim, podem ser usados como referência em relação à perda dos outros elementos. Além de sua pequena reatividade, estes elementos são encontrados nos solos em minerais muito resistentes ao intemperismo, como o Rutilo, Anatase e Zircão (Brimhall et al., 1991; White, 1995). Moniz et al. (1973) consideraram o Ti como elemento mais estável ao estudarem a mobilidade dos constituintes de rochas básicas em São Paulo. As equações utilizadas nos cálculos foram as propostas por Biddle et al. (1998) e Chadwick et al. (1990), utilizando a densidade do solo e da rocha, a concentração dos elementos e a deformação do horizonte (ε).

A análise mineralógica foi efetuada em amostras de Terra Fina Seca em Estufa (solo) e rocha moída, em montagem em pó, por difração de raios-X. O preparo e o tratamento das amostras seguiram o método descrito por Jackson (1969). Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, operando em modo de aquisição contínua, tensão de 30 Kv, com corrente de 20 mA e radiação CuK α , no intervalo 3 a 40° 2 θ , disponível no Laboratório de Mineralogia de Solo da ESALQ/USP. A identificação dos minerais foi baseada no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração observados no programa Match! 3.2.1 (Putz, 2016), utilizando-se como referência e consulta Chen (1977).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Caracterização dos solos

O perfil 1(P1), com 48 cm de profundidade, constituído pelos horizontes A-AC-C-Cr de cor bruno claro acinzentado, foi coletado em relevo suave ondulado e classificado como NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico textura arenosa (RLd) (EMBRAPA, 2018) e enquadrado na Base de Referência Mundial como Distric Leptic Leptosol (Arenic) (WRB, 2015). O horizonte A mostrou unidades estruturais fortes do tipo granular pequena a muito pequena enquanto o AC apresentou estrutura mais fraca (Anexo 2). Os horizontes C e CR apresentaram cor bruno claro acinzentado a bruno amarelado com estrutura maciça.

O perfil 2 (P2) foi descrito e coletado em corte de estrada com, aproximadamente, 6% de declividade. Mostrou desenvolvimento de seis horizontes A-Bi-Cr-RCr1-RCr2-RCr3, com mais de 150 cm de profundidade sem contato lítico e classificado como CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico textura siltosa (CXve) (EMBRAPA, 2018) e como Eutric Leptic Rhodic Cambisol (Siltic) (WRB, 2015). O horizonte A, de cor vermelho muito escura, mostrou estrutura em blocos angulares muito pequenos com grau de desenvolvimento forte. O Bi apresentou estrutura moderada com blocos angulares pequenos a médio com 20% de saprolito (Anexo 2). Os outros três horizontes foram constituídos de mais de 90% de material saprolítico de cor vermelho acinzentada.

O perfil 3 (P3), formado de três horizontes A-CA-Cr, com profundidade de 125 cm, foi coletado em corte de estrada, em relevo suave ondulado e classificado como NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média (RLe) (EMBRAPA, 2018) e Eutric Leptosol (Loamic) (WRB, 2015). O horizonte A, de cor bruno escura, apresentou estrutura granular muito pequena com grau de desenvolvimento moderado enquanto o CA mostrou estrutura fraca (Anexo 2).

Todos os perfis apontaram uma evolução recente, com pedogênese pouco avançada evidenciando ainda características da rocha fonte, com profundidades do solo menores que 100 cm. Vidal-Torrado e Lepsch (1999) demonstraram que na região de Piracicaba os solos sobrejacentes à Formação Itararé são derivados de sedimentos retrabalhados, e não diretamente dos materiais desta formação, portanto para identificar os produtos de alteração é necessário encontrar exposições mais recentes que não sofreram a dinâmica do rebaixamento da paisagem pela evolução do Bacia do Rio Piracicaba

Houve maior diferenciação de horizontes no P2, com formação de B incipiente, identificado pelo maior desenvolvimento de estrutura, porém sem acúmulo de argila. O predomínio de areia em P1 e silte em P2 reflete o material de origem desses solos (Tabela 9).

Tabela 9. Análises físicas e químicas dos perfis estudados

Perfis	Hor.	Areia	Silte	Argila	pHH ₂ O	pHKCl	ΔpH	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	H+Al	Ca ⁺²	Mg ²⁺	SB	CTCef.	CTCpH7	Tb	V	m	MO
		g.kg ⁻¹						cmol _c kg ⁻¹									cmolckg-1	%		gkg ⁻¹
1																				
RLd	A	604	251	146	5.6	4.2	-1.4	0,54	0,02	0,34	2,24	0,62	0,33	1,3	1,8	3,5		36,9	29,2	23,5
Distric Leptic Leptosol (Arenic)	AC	709	152	139	5.6	4.1	-1.5	1,48	0,03	0,13	2,32	0,38	0,21	0,7	2,2	3,1		24,4	66,4	11,7
Material de origem- Arenito	C	613	273	114	6.1	4.1	-2.0	1,12	0,06	0,08	1,56	0,65	0,30	1,1	2,2	2,6		41,1	50,7	5,5
2																				
CXve	A	152	578	271	5.2	4.1	-1.1	1,41	0,18	0,26	4,04	4,10	2,10	6,6	8,0	10,7	39,5	62,2	17,5	34,1
Eutric Leptic Rhodic Cambisol (Siltic)	Bi	141	575	284	5.3	4.1	-1.2	0,31	0,15	0,15	3,78	4,15	1,93	6,3	6,7	10,2	35,8	62,8	4,6	21,5
Material de origem- Siltito	CR	104	452	444	5.0	3.6	-1.4	11,41	0,16	0,20	6,14	4,59	4,20	9,1	20,6	15,3	34,4	59,8	55,5	9,4
3																				
RLe	A	326	333	341	6.2	5.4	-0.7	0,03	0,07	0,70	2,90	2,22	0,80	3,8	3,8	6,7	19,6	56,6	0,8	72,9
Eutric Leptosol (Loamic)	CA	279	376	346	6.2	4.8	-1.4	0,10	0,10	0,19	1,60	1,28	0,53	2,1	2,2	3,7	10,7	56,9	4,5	11,1
Material de origem- Folhelho																				

RLd= NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico; CXve= CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico; RLe= NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário; S/A= relação silte/argila; Tb= atividade da argila

Todos os solos apresentaram valores de ΔpH negativos indicando predominância de cargas negativas, e também grande capacidade de retenção de cátions, o que sugere pequena contribuição de óxidos metálicos (Fe, Al e Mn), corroborada pelos pequenos valores de Fe_e, Al_e e Mn_e (Tabela 10). O horizonte Bi do P2 possui maior Fe_d e Fe_o dentre todos os analisados, indicando que o processo de acúmulo de coloides, principalmente óxidos de ferro, pode estar em sua fase inicial, ainda não se manifestando como incremento de argila na análise granulométrica, mas já produzindo melhor agregação neste horizonte (Figura 19). A atividade de argila pode ser utilizada como um indicador do estágio de desenvolvimento de solo, pois os coloides minerais com maior reatividade (argila de atividade alta), isto é, os filossilicatos 2:1, predominam nos ambientes com pequeno grau de dessilicatação (bissialitização, (Melfi e Pedro, 1978). No entanto, nestes solos, a maior contribuição aos filossilicatos da fração argila deve se originar das alterações

das micas presentes nos materiais de origem, e menos da neoformação durante a pedogênese, que nestes solos deve basear-se principalmente na dissolução dos feldspatos. Assim, a expectativa seria de que com a evolução pedogenética, a CTC destes solos aumente, como pode ser observado no P2, mais evoluído.

Figura 19. Concentração de Ferro Oxalato (Fe_o) e Ferro Ditionito (Fe_d) e a relação Fe_o/Fe_d de cada perfil analisado. a. Concentração de ferro oxalato por horizontes e camada de cada perfil analisado; b. comportamento do Fe_o/Fe_d ao longo de cada perfil analisado; os perfis estão indicados pelas cores na legenda; RLd- NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico; CXve- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico; RLe- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário

O conteúdo de cátions básicos (Na, K, Ca e Mg) resultou em porcentagem de saturação por bases (V%) acima de 50% nos perfis 2 e 3, justificando classificá-los como eutróficos e indicando baixo intemperismo, uma vez que em condições de maior meteorização esses

elementos são lixiviados da solução do solo. O perfil 1 (RLd) apresentou menor V% em resposta ao seu material de origem (Tabela 9).

4.3.2. Índices de intemperismo e balanço de massa

A partir da concentração dos óxidos Al_2O_3 , CaO , Na_2O e K_2O obteve-se os valores dos índices CIA, CIW e PIA. Estes índices medem a grau de perdas de componentes móveis em relação aos componentes imóveis durante o intemperismo (Harnois, 1988). Outra forma de avaliar o comportamento dos elementos móveis em relação aos imóveis é o cálculo de ganhos e perdas de elementos, conhecido como balanço de massa (Tabela 10).

Tabela 10. Análise química total dos perfis estudados

Perfis	Hor./ cam.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5	LOI
%												
1	A	81,10	7,93	1,98	0,10	0,24	0,24	1,70	0,35	0,02	0,03	4,42
	AC	82,00	8,09	1,85	0,17	0,26	0,66	1,87	0,32	0,04	0,04	3,56
	C	79,90	8,67	2,07	0,25	0,36	0,95	1,92	0,41	0,04	0,06	3,89
	CR	76,30	10,10	2,27	0,30	0,50	1,51	2,15	0,55	0,02	0,05	4,04
	R	81,20	8,30	1,84	0,35	0,37	1,61	2,14	0,35	0,02	0,05	2,61
2	A	75,40	7,37	5,73	0,12	0,63	0,07	1,14	0,60	0,16	0,08	8,10
	Bi	64,40	9,06	13,30	0,15	0,71	0,12	1,28	0,61	0,26	0,08	8,65
	CR	64,60	14,40	4,01	0,29	1,54	0,14	2,58	0,56	0,12	0,05	9,66
	RCR1	64,40	14,75	3,87	0,09	1,80	0,14	2,74	0,57	0,07	0,06	10,90
	RCR2	82,30	6,80	3,54	0,05	1,08	0,05	1,19	0,35	0,25	0,02	6,06
	RCR3	60,50	15,20	5,70	0,13	2,66	0,14	4,25	0,67	0,07	0,15	10,70
3	A	69,70	10,95	6,08	0,37	0,98	0,33	2,06	0,64	0,23	0,08	9,22
	CA	64,40	14,55	6,09	0,31	1,44	0,26	2,95	0,71	0,34	0,05	9,84
	CR	63,80	15,65	5,26	0,37	1,71	0,43	3,46	0,65	0,15	0,07	9,84
	R	67,20	13,85	4,96	0,38	1,42	1,05	2,85	0,55	0,03	0,06	8,16

RLd= NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico; CXve= CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico; RLe= NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário; LOI= Perda por ignição

Para o cálculo do balanço de massa, utilizou-se a concentração dos óxidos maiores e o índice de deformação (strain), que estima a mudança volumétrica que o solo sofre a partir do volume inicial da rocha (Tabela 10). Os valores positivos desse índice indicam que o solo aumentou de volume, ou seja, dilatou; valores negativos indicam colapso (Brimhall e Dietrich, 1987; Brimhall et al., 1988). Todos os horizontes dos perfis mostraram dilatação do volume, exceto o Cr do RLd (Figura 20). Como o strain é estimado pela mudança na concentração de um elemento imóvel no solo (neste caso, o Ti), este colapso reflete o aumento do teor de Ti na massa do solo. Este fenômeno, comum nos horizontes de transição entre o saprolito e o solo (Costa et

al., 2018; Santos et al., 2018), ocorre devido à dissolução de minerais e perda de massa pela lixiviação, criando porosidade. No entanto, devido ao peso dos horizontes superiores, este volume colapsa ao atingir uma porosidade-limite, gerando este adensamento que se reflete em valores negativos de ϵ (Schaetzl e Anderson, 2005).

Figura 20. Índice de deformação dos perfis analisados. a.- NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico (RLd); b.- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico (CXve); c.- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RLe)

Todos os perfis apresentaram aumento gradual de volume em direção à superfície indicando que as taxas de intemperização são maiores nas porções mais superficiais (Rice; Buol; Weed, 1985; Hewawasam et al., 2013) (Figura 20). Nos perfis RLd e CXve, os horizontes transicionais AC e Cr apresentaram uma expansão maior que seus horizontes adjacentes. Este fenômeno, por vezes, reflete a condição de máxima porosidade de um perfil, enquanto que, no horizonte acima, o sistema poroso de dissolução já colapsou refletindo que sua porosidade é pedogenética, resultado da formação de agregados.

CIA, CIW e PIA aumentaram em direção à superfície uma vez que ali o intemperismo tende a ser mais intenso e prolongado (Figura 21). O CIA é um índice sensível aos processos pedogenéticos uma vez que apresenta em sua fórmula a concentração de potássio. Este pode ser lixiviado durante a formação do solo e praticamente não forma complexos com a matéria orgânica, mas, durante os processos pedogenéticos, pode fazer parte da formação de minerais secundários potássicos ou ser adsorvido em minerais de argila através da troca de cátions. O índice CIW aumenta com a perda de Na e Ca em relação ao Al. Neste índice, o potássio não é considerado na equação devido ao seu comportamento inconsistente, ou seja, ser lixiviado ou acumulado no resíduo (Harnois, 1988). O PIA foi desenvolvido para demonstrar a evolução intempérica vertical a partir da mensuração do grau de alteração dos plagioclásios (Fedo et al.,

1995). Os maiores valores deste índice sugerem incremento no grau de intemperização destes minerais com a diminuição da profundidade.

Nos três perfis a intemperização se sobressaiu à pedogênese, pois o CIA teve comportamento semelhante aos outros índices não sensíveis aos processos pedogenéticos (CIW e PIA). RLd apresentou aumento do intemperismo à medida que se aproximou da superfície, indicado pelo aumento progressivo nos valores dos três índices da rocha para o horizonte A (Figura 21). O gráfico do Ki e Kr mostrou baixa variação de ferro, alumínio e silício ligados à mineralogia da argila, no entanto, os minerais óxidos de ferro, apesar de estarem em baixíssimas concentrações em relação aos outros perfis estudados, apresentaram diferenças quanto à sua concentração e cristalinidade ao longo do perfil. O ferro cristalino apontou redução progressiva em sua concentração à medida que se aproximou da rocha, com aumento na camada R (Figura 19). Por outro lado, só foi possível identificar minerais óxidos de ferro com cristalinidade definida como hematita e goethita no DRX do horizonte Cr desse perfil (Figura 22).

Observando os DRX e os gráficos de balanço de massa, pode-se perceber que os perfis, derivados de rochas sedimentares, são ricos em quartzo e tendem a apresentar um ganho relativo de SiO_2 devido à pequena solubilidade deste mineral e seu acúmulo relativo no perfil (Figura 22, Figura 23).

No perfil RLd, os elementos Si, Al e Fe apresentaram comportamentos semelhantes em todos os horizontes com perda desses elementos no Cr e C e ganho no AC que deve ter ocorrido pelo acúmulo residual de argila e óxidos de ferro (Figura 23 a). As perdas podem estar relacionadas à intemperização dos minerais do grupo das micas, feldspatos (cálcicos, sódicos e potássicos) e de minerais de ferro primários, conforme pode-se observar nos gráficos do DRX que mostraram diminuição de picos no Cr em relação ao horizonte R (Figura 22 a). Não é possível observar mudanças nos óxidos de ferro pelo DRX, ao longo de todo o perfil, devido à sua baixa concentração, no entanto, a relação Fe_o/Fe_d mostrou aumento de ferro amorfo no horizonte Cr em relação aos outros horizontes e menores concentrações de Fe cristalino quando comparado à camada R (Figura 19). A perda de ferro no balanço de massa e o aumento da relação Fe_o/Fe_d nesse horizonte indicam que houve intemperização de minerais de ferro cristalinos, como a Ilmenita, presentes nos materiais de origem e formação de minerais de baixa cristalinidade. As maiores concentrações de ferro ditonito no horizonte A indicam que o mesmo é mais intemperizado que os horizontes subsequentes o que pode ser corroborado pelos índices de intemperismo CIA, CIW e PIA (Figura 21 a).

Figura 21. Índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki e Kr nos perfis analisados. a.- NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico (RLd); b.- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico (CXve); c.- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário (RLe); CIA= índice de alteração química; CIW= índice químico de intemperismo; PIA= índice de alteração dos plagioclásios.

Cálcio, sódio também apresentaram comportamentos semelhantes no RLd, com perdas em todos os horizontes, sendo mais pronunciada no horizonte A (Figura 23 a). Esses elementos são mais extensivamente solubilizados nos solos porque são encontrados em minerais mais facilmente intemperizáveis como os feldspatos cálcicos e sódicos (Busacca e Singer, 1989). Há uma redução progressiva, em direção à superfície, nos picos dos minerais feldspáticos no DRX indicando que as perdas observadas de Ca e Na são devidas à intemperização desses minerais (Figura 22 a). Os feldspatos sódicos são mais resistentes ao intemperismo que os cálcicos, de acordo com a sequência de Bowen o que levaria às maiores perdas de Ca. No entanto, de acordo com Busacca e Singer (1989) e Harden (1987), a solubilidade do sódio é maior que a do cálcio, podendo este último ficar retido em minerais de argila secundários, o que explica as menores perdas de CaO em relação a Na₂O.

Figura 23. Balanço de massa dos óxidos maiores presentes nos perfis analisados. a- RLd; b- CXve; c- RLc

As perdas de Mg foram menores que dos outros elementos, com quase nenhuma perda no Cr, contrariando a sequência de solubilidade de Busacca e Singer (1989) e Harden (1987)

(Figura 23 a). No entanto, pela sequência de solubilidade de Polinov-Hudson (Hudson, 1995), o Mg é menos solúvel que Ca e Na, justificando seus valores de perdas serem menores que dos outros elementos citados. O DRX desse perfil não mostrou picos de minerais magnesianos e a perda de óxido de magnésio no balanço de massa indica a intemperização dos minerais amorfos contendo Mg em sua estrutura (Figura 22 a).

O potássio apresentou perdas em todos os horizontes do RLd, sendo maior no Cr (Figura 23 a). Esse elemento faz parte da estrutura molecular dos minerais do grupo das micas e dos feldspatos potássico. De acordo com Busacca e Singer (1989), os minerais biotita, muscovita e K-feldspatos são as fontes mais comuns de potássio e, no DRX do perfil, foi identificado a presença de muscovita e minerais do grupo dos feldspatos (Figura 22 a). Houve intemperização dos feldspatos no horizonte Cr representado pelos picos menos pronunciados no difratograma, justificando a maior perda desse elemento no horizonte em relação à rocha. O DRX dos horizontes A, AC e C mostra a intemperização, além dos feldspatos, de muscovita. A menor perda observada no balanço de massa no AC indica a formação de minerais amorfos contendo K em sua estrutura que não puderam ser identificados no DRX. As maiores perdas desse elemento e a dos outros cátions básicos foram observadas no horizonte A indicando sua maior intemperização.

RLd apresentou mineralogia simplificada devido ao seu material de origem ser arenito, além de não mostrar evolução pedogenética expressiva em nenhum horizonte, ou seja, não houve formação de filossilicatos de alumínio e os óxidos de ferro secundários, que surgiram nos horizontes mais superficiais, apresentaram-se em baixíssimas concentrações, com formação de pequenos picos no DRX (Figura 22 a). Importante frisar que a esmectita foi herdada do material de origem. Para corroborar esses resultados, os índices de Ki e Kr mostraram valores elevados e um comportamento linear no gráfico, indicando o baixo grau de evolução do perfil (Figura 21).

Existe maior grau de intemperismo no horizonte mais superficial do RLd, onde a perda de cátions móveis é maior e Fe, Al, e Si acumulam-se residualmente devido à sua pequena mobilidade (Figura 23 a). Esse horizonte é dominado por minerais resistentes ao intemperismo, como quartzo, feldspatos potássicos e muscovita (Figura 22 a). Segundo Schaetzl e Anderson (2005), a muscovita, dentre as micas, é a mais resistente ao intemperismo e os feldspatos potássicos apresentam maior persistência que os plagioclásios, fato não observado no difratograma desse perfil uma vez que houve maior redução nos picos de microclínio e mais lenta intemperização da albita (plagioclásio) em direção à superfície.

CIW e PIA apresentaram comportamento quase linear no CXve indicando baixas perdas de Na e Ca (Figura 21 b). Um leve desvio é observado no horizonte Cr que foi ocasionado

pelo ganho desses óxidos, como pode ser observado no gráfico do balanço de massa desse perfil. No DRX do horizonte não foi perceptível minerais de argila secundários de cálcio, no entanto, pelos valores mais baixos de Ki, é possível inferir a formação desses minerais (Figura 22 b). O Ki indica formação de minerais de argila secundários e o ganho de óxido de cálcio, juntamente com o de silício, alumínio e sódio, denota que esses óxidos ficaram retidos na estrutura desses novos minerais. O balanço de massa indica que o sódio, devido sua maior solubilidade (Busacca; Singer, 1989; Harden ,1987), ou seja, mais facilmente mobilizado dos horizontes superiores, ficou retido nesse horizonte e no RCr1.

O Bi apresentou perdas de Na e ganho de cálcio, novamente, devido à maior solubilização do primeiro (Busacca; Singer, 1989; Harden ,1987). Os feldspatos (feldspatos Ca e Na) mostraram redução nos picos do DRX nesse horizonte indicando sua intemperização a permanência ou ganho dos óxidos aponta para a formação de mineral de argila amorfos onde o Ca, principalmente, ficou retido. O aparecimento de minerais de argila pode ser corroborado pela redução no Ki (Figura 23 b; Figura 21).

As perdas de cálcio e sódio no horizonte RCr2 foram relativas à intemperização dos feldspatos com perdas semelhantes dos dois elementos (Figura 23 b, Figura 22 b). No RCr1 houve ganho de Na e perda de Ca uma vez que os feldspatos sódicos apresentam maior resistência ao intemperismo (Schaeztl e Anderson, 2005) e, por isso, permanece por mais tempo no perfil. A alta concentração de cálcio no complexo de troca em todo o perfil também corrobora a maior intemperização dos feldspatos cálcicos, com redução nos valores em direção à superfície. O horizonte A apresentou a maior perda de Na devido à intemperização dos feldspatos sódicos e, como esse elemento apresenta maior solubilidade que o Ca (Busacca; Singer, 1989; Harden ,1987) foi mais facilmente movimentado para os horizontes inferiores ou lixiviado, não ficando retido em minerais secundários de argila. O Ca, menos móvel, parece ter ficado retido nos filossilicatos secundários.

O CIA apresentou diferença em relação aos outros índices principalmente nos horizontes RCr2 e Bi, ocasionada pelas perdas de K, no entanto as maiores perdas desse elemento foram encontradas no Bi e A (Figura 21 b, Figura 23 b). Esse maior balanço negativo foi ocasionado pela intemperização de micas dioctaedrais, como a muscovita e feldspatos potássicos (Figura 22 b). Pode-se perceber que o horizonte RCr2 apresentou uma redução de pico no DRX desses minerais e houve um aumento no RCr1, isso indica perda de potássio da estrutura das muscovita no RCr2 e formação de illita no RCr1. A menor perda no Cr, em relação ao A e Bi, mostra continuação desse processo (formação de illita) e intemperização dos feldspatos. As maiores concentrações de potássio no complexo de troca encontram-se nos

horizontes A e Cr, esse aumento no horizonte A é indicativo de que, além do K liberado da intemperização da muscovita e feldspatos potássicos, houve ganho externo, por adição de fertilizantes, ou biociclagem (Tiessen et al., 1984) (Tabela 9). A redução desse cátion no complexo de troca no horizonte Bi e as maiores perdas observadas no balanço de massa tornam a biociclagem uma hipótese mais provável para a movimentação desse elemento no perfil.

O magnésio apresentou perda progressiva em direção à superfície. O RCr2, RCr1 e Cr mostraram as maiores perdas em relação à rocha devido à menor intemperização da vermiculita como pode ser observado pela permanência dos picos desse mineral no DRX, principalmente nas duas primeiras camadas (Figura 22 b, Figura 23 b).

Observando o gráfico do balanço de massa do perfil CXve é possível perceber semelhança no comportamento do Si e Al nos horizontes Cr e RCr1, com ganhos desses elementos ocasionados pela neoformação dos minerais de argila, como explicado anteriormente (Figura 23 b, Figura 22 b). O ganho de cálcio no RCr1 indica a formação de minerais de argila contendo esse elemento. O silício apresentou ganhos em todo o perfil, principalmente no horizonte RCr2 devido à permanência do quartzo e intemperização dos outros minerais presentes na rocha. O alumínio mostrou perdas no RCr2, A e Bi ocasionadas pela intemperização, principalmente, das micas e esmectitas.

O ferro apresentou ganho no RCr2 e o máximo no Bi. Esses aumentos são relativos à formação dos minerais secundários de óxidos de ferro, representados no gráfico do DRX pela hematita e corroborado pelos menores valores do Kr e maiores valores na concentração de Fe ditionito e oxalato nesses horizontes (Figura 23 b, Figura 22 b, Figura 21 b, Figura 19 a). Os valores mais elevados da relação Fe_o/Fe_d são contrários ao índice de intemperismo Kr, principalmente no horizonte Bi, e explica que houve um aumento relativamente maior de ferro amorfo em relação ao aumento de ferro cristalino. Isso indica o maior intemperismo e pedogênese intermediária ocorrendo nesse horizonte, em que a formação de minerais de ferro amorfo se sobressai a formação de minerais de ferro cristalino. Pode-se inferir que a diminuição no Kr do horizonte Bi ocorreu porque a concentração de ferro na fração argila considera minerais de ferro na forma mais e menos cristalina. O RCr1 e o Cr apresentaram perdas de Fe explicadas pela maior intemperização da vermiculita em relação à formação da hematita e goethita.

O maior grau de intemperismo é encontrado nos horizontes A e Bi do CXve em que houve perdas dos minerais primários e permanência dos mais resistentes, como microclínio e quartzo. A pedogênese surge no horizonte Bi, com formação de minerais secundários de argila e óxidos de ferro (Figura 22 b).

RLe mostrou uma leve diminuição nos valores de CIA, CIW e PIA no horizonte A em relação aos horizontes mais profundos e um aumento do Ki e Kr em relação ao horizonte CA (Figura 21 c). Esse horizonte também apresentou maior concentração de ferro amorfo em relação ao cristalino, denotado pelo maior valor no Fe_o/Fe_d , apontando para translocação de filossilicatos de alumínio e óxidos de ferro desse horizonte para o mais profundo e início de processo pedogenético (Figura 19 b).

O CA do perfil RLe apresentou maior valor para CIA, CIW e PIA e menores valores de Ki e Kr sendo o horizonte mais intemperizado (Figura 21 c). Os menores valores nos últimos índices indicam aumento de ferro em relação ao silício presentes na mineralogia da argila. Além disso, pode-se notar que houve aumento de ferro ditionito nesse horizonte apontando maior concentração dos minerais óxidos de ferro que deve ter ocorrido pela translocação a partir do horizonte A e formação in situ de minerais secundário de ferro (Figura 19 a). Houve um total desaparecimento dos picos representativos dos minerais primários feldspatos calco-sódicos no DRX, permanecendo apenas o quartzo e microclínio como mineral primário e uma maior intemperização das micas dioctaedrais, representadas pela muscovita (Figura 22 c). Pode-se perceber nos gráficos de balanço de massa que a permanência do quartzo em relação aos outros minerais é representada por um ganho relativo de Si nesse horizonte e perda dos elementos Al, Ca, Mg, Na e K (Figura 23 c).

O horizonte A apresentou reaparecimento de feldspatos cálcicos e sódicos. Esses minerais devem ter sido transportados da posição mais alta do relevo e depositados na mais baixa. A leve redução do balanço negativo de Ca nesse horizonte em relação ao CA indica que se tratam de minerais que possuem em sua estrutura química maior quantidade desse elemento em relação ao sódio (Figura 22 c, Figura 23 c).

Alumínio, magnésio e potássio apresentaram comportamento semelhante no balanço de massa, com maiores perdas nos horizontes A e CA relativas à intemperização da muscovita (Figura 23 c, Figura 22 c). O ferro apresentou variação ao longo do perfil no balanço de massa, com ganho no horizonte A. A menor intemperização de minerais ferromagnesianos, não identificados do DRX, e formação de minerais secundários de ferro no horizonte CA, corroborado pelo aumento na concentração de ferro ditionito, ocasionaram menor perda em relação ao Cr (Figura 19 a). O menor valor de Kr nesse horizonte é indicativo da presença de minerais de óxidos de ferro, não identificados no DRX, provavelmente, devido à sua pequena concentração (Figura 21 c). O horizonte A mostrou maior concentração em ferro amorfo, indicativo da formação de novos minerais de ferro que por sua baixa cristalinidade não foram identificados no DRX.

4.4. CONCLUSÃO

A maior variação nos índices de intemperismo que ocorreram no CXve indicam sua maior intemperização, principalmente no horizonte Bi. É apenas nesse perfil que o CIA apresenta diferenciação do CIW e PIA.

Os maiores valores nos índices de intemperismo no horizonte A do RLd demonstram que esse perfil apresenta baixo grau de intemperismo em relação aos outros. Os horizontes subsuperficiais intermediários são menos intemperizados que o superficial e os processos pedogenéticos que podem estar ocorrendo não são significativamente intensos para maior diferenciação dos horizontes.

Os ganhos relativos no balanço de massa que ocorreram no CXve em relação aos outros perfis indicam também o maior grau de intemperização e pedogênese daquele perfil, com formação de minerais secundários. As maiores perdas relativas ocorreram no perfil RLd indicando seu menor grau de intemperismo.

Apesar dos índices de intemperismo utilizados (CIA, PIA e CIW) terem sido propostos para avaliar o intemperismo de rochas ígneas, seu emprego na avaliação de intemperismo de rochas sedimentares foi bastante coerente, desde que se tenha cuidado na interpretação dos teores de Si, devido à presença de quartzo.

Referências

- Alvares CA, Stape JL, Sentelhas PC, de Moraes Gonçalves JL, Sparovek G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol Zeitschrift*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung; 2013;22:711–728.
- Anderson SP, Dietrich WE, Brimhall GH. Weathering profiles, mass-balance analysis, and rates of solute loss: Linkages between weathering and erosion in a small, steep catchment. *Bull Geol Soc Am*. 2002;114:1143–1158.
- Arab PB, Alexandre J, Perinotto J, Assine ML. Grupo Itararé (P – C Da Bacia Do Paraná) Nas Regiões De Limeira E Piracicaba – Sp: Contribuição Ao Estudo Das Litofácies. 2009;28:501–521.
- Babechuk MG, Widdowson M, Kamber BS. Quantifying chemical weathering intensity and trace element release from two contrasting basalt profiles, Deccan Traps, India. *Chem Geol*. Elsevier B.V.; 2014;363:56–75.
- Banfield JF, Barker WW, Welch SA, Taunton A. Biological impact on mineral dissolution: Application of the lichen model to understanding mineral weathering in the rhizosphere. *Proc Natl Acad Sci*. 1999;96:3404–3411.
- Biddle DL, Chittleborough DJ, Fitzpatrick RW. An algorithm to model mass balances quantitatively. *Comput Geosci*. 1998;24:77–82.

- Bowen BB, Story S, Oboh-Ikuenobe F, Benison KC. Differences in regolith weathering history at an acid and neutral saline lake on the Archean Yilgarn Craton and implications for acid brine evolution. *Chem Geol. Elsevier B.V.*; 2013;356:126–140.
- Brimhall GH, Christopher J. L, Ford C, Bratt J, Taylor G, Warin O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma*. 1991;51:51–91.
- Brimhall GH, Dietrich WE. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochim Cosmochim Acta*. 1987;51:567–587.
- Brimhall GH, Lewis CJ, Ague JJ, Dietrich WE, Hampel J, Teague T, Rix P. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature aeolian dust. *Nature*. 1988;333:819–824.
- Buggle B, Glaser B, Hambach U, Gerasimenko N, Marković S. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. *Quat Int*. 2011;240:12–21.
- Busacca A, Singer MJ. Pedogenesis of a chronosequence in the Sacramento Valley, California, U.S.A., I. Application of a soil development index. *Geoderma*. 1989;41:123–148.
- Ceryan S. New chemical weathering indices for estimating the mechanical properties of rocks: A case study from the Kurtun granodiorite, NE turkey. *Turkish J Earth Sci*. 2008;17:187–207.
- Chadwick OA, Brimhall GH, Hendricks DM. From a black to a gray box--a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology*. 1990;3:369–390.
- Chen P-Y. Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks. Bloomington: Department of Natural Resources; 1977. p. 1–77.
- Chiu CF, Ng CWW. Relationships between chemical weathering indices and physical and mechanical properties of decomposed granite. *Eng Geol. Elsevier B.V.*; 2014;179:76–89.
- Clift PD, Wan S, Blusztajn J. Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25Ma in the northern South China Sea: A review of competing proxies. *Earth-Science Rev. Elsevier B.V.*; 2014;130:86–102.
- Dengiz O, Sağlam M, Özyaytekin HH, Başkan O. Weathering rates and some physico-chemical characteristics of soils developed on a calcic toposequences. *Carpathian J Earth Environ Sci*. 2013;8:13–24.
- EMBRAPA. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2a. Embrapa. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos; 1997.
- EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5a. Santos HG dos, Jacomine PKT, Anjos LHC dos, Oliveira VA de, Lumberreras JF, Coelho MR, Almeida JA de, Araujo Filho JC de, Oliveira JB de, Cunha TJF, organizadores. Rio de Janeiro: EMBRAPA; 2018.
- Fedo CM, Nesbitt HW, Young GM. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*. 1995;23:921–924.
- Godoy LH, Sardinha D de S, Moreno MMT. Major and trace elements redistribution in weathered claystones from the Corumbataí Formation, Paraná Sedimentary Basin, São Paulo, Brazil. *Brazilian J Geol*. 2017;47:615–632.
- Gong Q, Deng J, Wang C, Wang Z, Zhou L. Element behaviors due to rock weathering and its implication to geochemical anomaly recognition: A case study on Linglong biotite granite in Jiaodong peninsula, China. *J Geochemical Explor. Elsevier B.V.*; 2013;128:14–24.

- Harden JW. Soils Developed in Granitic Alluvium near Merced, California. US Geol Surv Bull 1590-A. 1987;65pp.
- Harnois LUC. The CIW index: a new chemical index of weathering *. Sediment Geol. 1988;55:319–322.
- Hewawasam T, von Blanckenburg F, Bouchez J, Dixon JL, Schuessler JA, Maekeler R. Slow advance of the weathering front during deep, supply-limited saprolite formation in the tropical Highlands of Sri Lanka. Geochim Cosmochim Acta. Elsevier Ltd; 2013;118:202–230.
- Hudson BD. Reassessment of Polynov's Ion Mobility Series. Soil Sci Soc Am J. 1995;59:1101.
- IUSS Working Group WRB. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. [Internet]. 106o ed. Reports WSR, organizador. Exp. Agric. Rome: FAO; 2015.
- Jost H, Maria S, Huff DEC, Maria a N a, Figueiredo G, Boaventura GR. Propriedades Geoquímicas E Proveniência De Rochas Metassedimentares Detriticas Arqueanas Dos Greenstone Belts De Crixás E Guarinos , Goiás. Rev Bras Geociências. 1996;26:151–166.
- Le Blond JS, Cuadros J, Molla YB, Berhanu T, Umer M, Baxter PJ, Davey G. Weathering of the Ethiopian volcanic province: A new weathering index to characterize and compare soils. Am Mineral. 2015;100:2518–2532.
- Le Blond JS, Williamson BJ, Horwell CJ, Monro AK, Kirk CA, Oppenheimer C. Production of potentially hazardous respirable silica airborne particulate from the burning of sugarcane. Atmos Environ. 2008;42:5558–5568.
- Mehra OP, Jackson ML. Iron Oxide Removal From Soils And Clays By a Dithionite–Citrate System Buffered With Sodium Bicarbonate. Clays Clay Miner. Pergamon; 1960;317–327.
- Melfi AJ, Pedro G. ESTUDO GEOQUÍMICO DOS SOLOS E FORMAÇÕES SUPERFICIAIS DO BRASIL* Considerações sobre os mecanismos geoquímicos envolvidos na alteração superficial e sua repartição no Brasil. Revista Bras Geociências. 1978;8.
- Moniz AC, Nascimento AC, Paiva Neto JE. Mobilidade Dos Constituintes De Rochas Básicas De São Paulo Durante o Intemperismo. Rev Bras Geociências. 1973;3:201–213.
- Murphy BP, Johnson JPL, Gasparini NM, Sklar LS. Chemical weathering as a mechanism for the climatic control of bedrock river incision. Nature. 2016;532:223–227.
- Nesbitt HW, Young GM. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. Nature. 1982;21:715–717.
- Pedron F de A, Azevedo AC De, Dalmolin RSD, Stürmer SLK, Menezes FP. Morfologia e Classificação Taxonômica de Neossolos e Saprolitos Derivados de rochas Vulcânicas da Formação Serra Geral no Rio Grande do Sul. Rev Bras Cienc do Solo. 2009;33:119–128.
- Price JR, Rice KC, Szymanski DW. Mass-balance modeling of mineral weathering rates and CO₂ consumption in the forested, metabasaltic Hauer Branch watershed, Catoclin Mountain, Maryland, USA. Earth Surf Process Landforms. 2013;38:859–875.
- Price JR, Velbel MA. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. Chem Geol. 2003;202:397–416.
- Price JR, Velbel MA. Rates of Biotite Weathering, and Clay Mineral Transformation and Neoformation, Determined from Watershed Geochemical Mass-Balance Methods for the Coweeta Hydrologic Laboratory, Southern Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA. Aquat Geochemistry. 2014;20:203–224.

- Putz H. MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction. Germany: Crystal Impact; 2016. p. 1–119.
- Riebe CS, Kirchner JW, Finkel RC. Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochim Cosmochim Acta*. 2003;67:4411–4427.
- Santos RD do, Lemos RC de, Santos HG dos, Ker JC, Anjos LHC dos. Manual de Descrição e Coleta de Solos no Campo. 5a. Soc. Bras. Ciência do Solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; 2005.
- Santos JCB dos, Le Pera E, Souza Júnior VS de, Oliveira CS de, Juilleret J, Corrêa MM, Azevedo AC de. Porosity and genesis of clay in gneiss saprolites: The relevance of saprolithology to whole regolith pedology. *Geoderma*. Elsevier; 2018;319:1–13.
- Sardinha DS, Bonotto DM, da Conceição FT. Weathering rates at Alto Sorocaba basin, Brazil, using U-isotopes and major cations. *Environ Earth Sci*. 2010;61:1025–1036.
- Schaetzl RJ, Anderson S. Soils Genesis and Geomorphology. New York: Cambridge University Press; 2005.
- Varga A, Újvári G, Raucsik B. Tectonic versus climatic control on the evolution of a loess-paleosol sequence at Beremend, Hungary: An integrated approach based on paleoecological, clay mineralogical, and geochemical data. *Quat Int*. Elsevier Ltd and INQUA; 2011;240:71–86.
- Vidal-Torrado P, Lepsch IF. Relações Material de Origem/Solo e Pedogênese em uma Sequência de Solos Predominantemente Argilosos e Latossólicos sobre Psamitos na Depressão Periférica Paulista. *Rev Bras Ciência do Solo*. 1999;23:357–369.
- Willenbring JK, Von Blanckenburg F. Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-Cenozoic cooling. *Nature*. Nature Publishing Group; 2010;465:211–214.
- Zanardo A, Montibeller CC, Navarro GRB, Moreno MMT, Da Rocha RR, Roveri C Del, Azzi ADA. Formação corumbataí na região de rio claro/sp: Petrografia e implicações genéticas. *Geociencias*. 2016;35:322–345.
- Zheng G, Jiao C, Zhou S, Shang G. Analysis of soil chronosequence studies using reflectance spectroscopy. *Int J Remote Sens*. Taylor & Francis; 2016;37:1881–1901.

5. SINERGIA DE SENSORES NO PROCESSO DE INTEMPERISMO DA ROCHA SEDIMENTAR AO SOLO

Guimarães, C. C. B.; Demattê, J. A. M.; Azevedo, A. C.; Silva, R. C.; Poppiel, R. R.; Nanni, M. R.

RESUMO

O intemperismo de rochas sedimentares pode desenvolver solos arenoso com características que limitam o seu uso para a agricultura. Avaliar o grau de intemperismo de um perfil de solo é de fundamental importância para o seu melhor manejo. As técnicas habituais de avaliação do intemperismo de solo consideram índices que são baseados na intemperização dos minerais primários e o balanço elementar ao longo do perfil. O espectro eletromagnético, em seu conjunto, apresenta diferentes regiões com informações que podem auxiliar no desenvolvimento de novas metodologias para o estudo do intemperismo do solo, de forma mais rápida e automática. Foram utilizados sensores que cobrem quase todo o espectro eletromagnético para avaliar a intensidade de intemperismo em três perfis desenvolvidos sob rochas sedimentares. Amostras de terra foram coletadas e enviadas para análises química, física, mineralógica e espectroscópica. Para esta última foram utilizados três sensores, cada um contemplando uma região do espectro eletromagnético (raio x, visível e infravermelho). No campo, utilizou-se o sensor de raios gama e a câmera multiespectral AISA fênix que realizou a leitura, nas regiões espectrais do visível ao infravermelho de ondas curtas, de todo o perfil de solo. Os dados físicos, químicos e mineralógicos foram utilizados para entender o comportamento dos espectros e fez-se a descrição elementar, mineralógica e de outros atributos presentes nas amostras de terra coletadas. Os óxidos foram espacializados nas imagens do sensor AISA Fenix para a observação visual do comportamento dos elementos e minerais ao longo dos perfis. Fez-se a análise de componentes principais (ACP) utilizando as regiões espectrais, em separado e em conjunto, para entender o comportamento das amostras quanto ao grau de intemperismo. A partir das curvas espectrais na região do visível ao infravermelho médio, foi possível identificar a diferença na textura dos horizontes, a presença de água estrutural e no solo, a influência da matéria orgânica e os principais minerais que são reflexos da intensidade de intemperismo de cada horizonte dos perfis analisados. Os dados dos sensores GAMA e FRX apresentaram altos valores de correlação com os óxidos utilizados na quantificação da intensidade de intemperismo, indicando a viabilidade dos sensores para o cálculo dos índices. Os modelos multivariados apresentaram valores de R^2 acima de 0.6, com maior valor de RMSE para o silício de 6.6%. A aplicação desses modelos às imagens da AISA permitiu quantificar esses óxidos pixel a pixel ao longo do perfil e observar a diferenciação dos horizontes, facilitando a interpretação da análise de intemperismo. A ACP da união de todas as regiões espectrais foi mais eficiente para separar as amostras pela intensidade de intemperismo. Devido à especificidade de cada região espectral para analisar um objeto, a utilização de vários sensores que trabalham em diferentes comprimentos de onda pode ser uma alternativa para a mais rápida avaliação da intensidade de intemperismo ocorrendo em perfis de solo cujo material de origem sejam rochas sedimentares.

Palavras-chave: Rochas sedimentares; Gama; Índices de intemperismo; Fluorescência; Visível; Infravermelho

ABSTRACT

The weathering of sedimentary rocks can develop sandy soils with characteristics that hinder their use for agriculture. Evaluating the degree of weathering of a soil profile is of fundamental importance for its better management. The usual techniques of evaluation of soil weathering consider indexes that are based on the intemperization of the primary minerals and the elemental balance along the profile. The electromagnetic spectrum, as a whole, presents different regions with information that can help in the development of new methodologies for the study of soil weathering, in a faster and automatic way. The sensors covering almost the entire electromagnetic spectrum were used to evaluate the weathering intensity in three profiles developed under sedimentary rocks. Soil samples were collected and sent for chemical, physical, mineralogical and spectroscopic analyzes. For the latter, three sensors were used, each contemplating a region of the electromagnetic spectrum (x-ray, visible and infrared). In the field, the gamma ray sensor and the multispectral AISA fênix camera were used to read the entire soil profile in the spectral regions of the visible to the shortwave infrared. The physical, chemical and mineralogical data were used to understand the behavior of the spectra and the elemental, mineralogical and other attributes present in the soil samples. The oxides were spatialized in the images of the Fenix AISA sensor for the visual observation of the behavior of the elements and minerals along the profiles. Principal component analysis (PCA) was performed using the spectral regions, separately and together, to understand the behavior of the samples in the degree of weathering. From the spectral curves in the region of visible to the medium infrared, it was possible to identify the difference in texture of the horizons, the presence of structural and soil water, the influence of the organic matter and the main minerals that are reflections of the intensity of weathering of each horizon of the profiles analyzed. The data of the GAMA and FRX sensors presented high values of correlation with the oxides used in the quantification of the intensity of weathering, indicating the viability of the sensors for the calculation of the indices. The multivariate models presented values of R^2 above 0.6, with a higher value of RMSE for silicon of 6.6%. The application of these models to the AISA images allowed the quantification of these oxides pixel by pixel along the profile and observing the differentiation of the horizons, facilitating the interpretation of weathering analysis. The ACP of the union of all the spectral regions was more efficient to separate the samples by the intensity of weathering. Due to the specificity of each spectral region to analyze an object, the use of several sensors working at different wavelengths may be an alternative for the faster evaluation of the intensity of weathering occurring in soil profiles whose source material is sedimentary rocks.

Keywords: Sedimentary rocks; Gamma; Weathering indexes; Fluorescence; Visible; Infrared

5.1. INTRODUÇÃO

As rochas sedimentares têm grande importância no Brasil e cobrem cerca de 60% de todo o território. Ademais, desenvolvem solos de texturas arenosa e média que necessitam de fontes de estudo em manejo para viabilização agrícola com qualidade ambiental.

O intemperismo de rochas sedimentares inclui a decomposição química e a desintegração mecânica e, por isso, os produtos finais consistem em minerais argilosos, sais solúveis e grãos de minerais inertes tais como quartzo, zircão, rutilo e magnetita (Crepani et al.,

2001). Essas rochas apresentam baixo grau de intemperismo e originam solos com textura que varia de média a arenosa (Schiavo et al., 2010). São solos com baixa retenção de água que limita a produção vegetal (Taiz; Zeiger, 1991).

Os processos de intemperismo nos solos ocasionam mudanças, tais como variações de volume, massa, densidade e concentrações de elementos químicos. Esse processo progressivo está associado ao aumento de minerais secundários (minerais de argila e óxidos de ferro) e diminuição nas concentrações de cátions móveis (Ca^{2+} , Na^{+} e K^{+}) como consequência da lixiviação e pedogênese (Clift et al., 2014). O grau de intemperismo tem sido avaliado a partir do uso de índices baseados na proporção elementar presente nos minerais (Buggle et al., 2011; Ceryan, 2008; Price and Velbel, 2003), sendo os de alteração química (CIA), Parker (WIP) e alteração máfica (MIA) (Bowen et al., 2013; Jost et al., 1996; Sardinha et al., 2010) os mais utilizados. Outra forma de avaliar o intemperismo do solo ocorre pela análise dos ganhos e perdas elementares, denominada balanço de massa (Chadwick et al., 1990).

Para a extração dos óxidos elementares é necessária a fusão da amostra com alta concentração de reagente aquecida a altas temperaturas, por várias horas. Além disso, a adição de reagentes pode levar à contaminação e as altas temperaturas empregadas aumentam o risco de perda por volatilização (Summers et al., 2011). Uma alternativa para a otimização destas complexas análises é via sensores próximos. Existem muitas faixas do espectro eletromagnético que podem ser utilizadas para o estudo diferenciado do objeto, como a região do gama, raio X, visível (Vis: 400 – 700 nm), infravermelho próximo (Nir: 700 – 1000 nm), infravermelho de ondas curtas (SWIR: 1000 – 2500 nm) e médio (MIR: 2500 – 14000 nm) (Ben-Dor; Demattê, 2016). Cada uma apresenta uma especificidade com as características do alvo e várias vantagens, como rapidez, preparo simples e não utiliza reagentes (Viscarra Rossel et al., 2016). Trata-se de uma ciência que se apresenta em rápido crescimento e trabalhos recentes têm mostrado sua aplicação na caracterização das alterações mineralógicas que ocorrem durante o intemperismo (Mohanty et al., 2016; Terra et al., 2015). As regiões do VIS, NIR e SWIR foram usadas para mapear a distribuição mineral na Austrália, que forneceu informações sobre os processos de intemperismo, erosão e deposição (Cudahy et al., 2016). Mohanty et al. (2016) utilizaram a região do MIR para estimar índices de intemperismo como CIA, MIA e WIP.

Outras regiões do espectro eletromagnético como raios gama e os raios X têm sido pouco utilizadas nos estudos de intemperismo de solos tropicais. Por outro lado, trabalhos em regiões temperadas têm mostrado que apresentam importante correlação com diversos atributos do solo e grau de intemperismo (Stockmann et al., 2016; Weindorf et al., 2012a; Wilford, 2012).

A espectroscopia gama (ou gamaespectrometria) é uma técnica passiva que mede a abundância relativa ou a concentração de potássio, urânio e tório em rochas e materiais intemperizados, através da radiação emitida pelo decaimento radioativo natural desses elementos (Wilford et al., 1997). Triantafilis et al. (2013) conseguiram agrupar unidades geológicas e geomorfológicas de acordo com as concentrações de K, U e Th. Wilford (2012) utilizou as concentrações dos três radionuclídeos para calcular um índice de intemperismo que foi correlacionado com os consagrados CIA e WIP.

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) portátil é não destrutiva, não invasiva e que permite a quantificação de elementos químicos com número atômico que variam de 15 ao 94 em menos de dois minutos (Weindorf et al., 2012b). A composição elementar de solos e rochas reflete a intensidade de intemperismo ocorrendo nos mesmos e está diretamente relacionada à composição mineralógica e aos óxidos a ela associados (Breemen and Buurman, 2002). Stockmann et al. (2016) coletaram em campo as concentrações elementares, em perfis de solo oriundos de diferentes materiais de origem, através do FRX portátil comparando-as com dados de análises tradicionais. Os autores calcularam diferentes índices matemáticos para estimar a intensidade de intemperismo nos perfis selecionados. Apesar de haver diferenças nas concentrações entre os dados do sensor e do laboratório, ocorreu uma tendência semelhante de distribuição elementar ao longo do perfil. Além disso, os índices via análises tradicionais apresentaram boa correlação (R^2 acima de 0,6) com os via sensor, demonstrando que este pode ser usado como ferramenta de auxílio para análises de formação do solo em campo.

Os trabalhos citados utilizaram os sensores próximos, com diferentes faixas espectrais, de forma independente. Porém, cada faixa fornece informações diferenciadas sobre o objeto em estudo, e sua análise em simultâneo poderá fornecer informações mais robustas. Face ao exposto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial de sinergia de informações via sensores próximos no estudo do processo de intemperismo desde a rocha até o solo respectivo. Objetiva-se avaliar as respostas dos sensores gama, fluorescência de raio X (FRX), visível (VIS), infravermelho próximo (NIR), infravermelho de ondas curtas (SWIR) e infravermelho médio (MIR). Espera-se que cada faixa do espectro adquira informações complementares que permitam relacionar com a formação do solo.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Caracterização da área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Piracicaba, estado de São Paulo, Brasil e está contida na Depressão Periférica da bacia do Paraná, preenchida por pacotes sedimentares e rochas vulcânicas. Apresenta topografia variada, de plana a acidentada (Penteado, 1976). O clima é do tipo “Cwa” (Köppen, 1928) (tropical úmido), temperatura média anual de 21 °C e precipitação média de 1300 mm/ano. A área de estudo pertence a dois grupos geológicos: Tubarão (Formação Itararé) e Passa Dois (Formação Corumbataí) (Figura 24).

Figura 24. Área de estudo e fluxograma da metodologia.

5.2.2. Coleta de amostras e análises de campo e de laboratório

Foram escolhidos perfis amostrais, pertencentes a material de origem sedimentar (arenito (perfil 1), siltito (perfil 2) e folhelho (perfil 3)) (Figura 24). Em campo, fez-se a limpeza de uma seção lateral de 50 cm e vertical que seguiu da superfície até o material rochoso. Os perfis foram divididos por horizontes e camadas e procedeu-se a descrição morfológica (Santos et al., 2005).

Em cada horizonte/camada foram coletadas amostras e encaminhadas para análise de laboratório. Foi determinado a densidade do solo pelo método do anel volumétrico para amostras indeformadas e do torrão parafinado para amostras de rocha ou saprolito. As determinações químicas compreenderam pH (água e KCl), carbono orgânico, fósforo disponível (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K), Al extraível, sódio (Na) e acidez potencial (H + Al). Os dados coletados foram utilizados para o cálculo de soma de bases (SB) e capacidade de troca de cátions (CTC), saturação por bases (V%) e por alumínio (m%) (EMBRAPA, 1997). Além dessas, foi realizada a análise dos elementos expressos em óxidos constituintes: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO e P₂O₅ (Le Blond et al., 2008); fez-se a solubilização das amostras de solo com H₂SO₄ 1:1, visando à determinação de relações moleculares K_i e K_r, e a dissolução seletiva para obtenção da concentração de ferro amorfo e cristalino (EMBRAPA, 1997). A partir dos dados elementares foram determinados índices de intemperismo CIA, CIW e PIA (Nesbitt and Young, 1989; Harnois, 1988; Fedo et al., 1995) e o balanço de massa dos perfis (Biddle et al., 1998).

A análise mineralógica foi efetuada em amostras de solo e rocha em pó, pela difração de raios-X. O preparo e o tratamento das amostras seguiram o método descrito por Jackson (1969). Os difratogramas de raios-X foram obtidos no Miniflex II Desktop X-Ray Diffractometer Rigaku, operando em modo de aquisição contínua, tensão de 30 Kv, com corrente de 20 mA e radiação CuK α , no intervalo 3 a 40° 2 θ . A identificação dos minerais foi baseada no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração observados no programa Match! 3.2.1 (Putz, 2016), utilizando-se como referência e consulta (Chen, 1977).

No perfil foi realizada a medição com o sensor de raios gama RS- 230 Spectrometer para obtenção das concentrações de potássio (%), urânio (ppm) e tório (ppm). Após a estabilização do sistema, o equipamento foi configurado para fazer dois escaneamentos em 60 segundos e apoiado na superfície de cada horizonte/camada. A partir dos valores obtidos pelo sensor, as proporções Th/U e K/Th foram calculadas para auxiliar na caracterização dos horizontes quanto à intensidade de intemperismo.

No perfil desenvolvido sobre arenito foram coletados dados hiperespectrais utilizando a câmera AISA FÊNIX que trabalha na região de 380 nm a 2500 nm com 620 bandas e resolução espectral de 3.5 nm (Vis) e 12 nm (SWIR). O sensor foi posicionado a uma distância do alvo que permitiu sua completa visualização. Foi realizada calibração com placa branca de 1 x 1 m de comprimento, posicionada ao lado do perfil a ser analisado. As imagens foram obtidas em número digital, transformadas em radiância no software CaliGeoPRO e em reflectância pela normalização radiométrica realizada no software ENVI 5.0.

Os dados de reflectância na região do VIS-NIR-SWIR foram obtidos pelo FieldSpec Pro (Analytical Spectral Devices, Boulder, Colo.) com resolução espectral de 1 nm (350 a 1100 nm) e 2 nm (1100 a 2500 nm). As amostras peneiradas em malha de 2 mm foram colocadas em placas de petri e homogeneizadas para reduzir a influência da rugosidade. O sensor ficou a uma distância vertical de oito centímetros da plataforma onde a amostra foi colocada. Duas lâmpadas halógenas de 50 W foram utilizadas como fontes de luz com o feixe não colimado para o campo do visado e posicionada a 35 cm da plataforma com o ângulo zenital de 30°. Uma placa spectralon branca foi usada como padrão de referência. Uma média de 100 escaneamentos foi calculada e três medidas foram obtidas para a mesma amostra pela rotação da placa a cada 90°. O espectro final foi representado pela média das três leituras.

Para análise na região do MIR (2500- 16700 nm) e FRX, as amostras de solo e rocha foram moídas, homogeneizadas e tamisadas a 0,149 mm (100 mesh). No MIR, os dados foram obtidos pelo sensor Alpha Sample Compartment RT-DLaTGS ZnSe (Bruker Optik GmbH) equipado com um acessório para aquisição de reflectância difusa (Drift). O equipamento utiliza laser de HeNe como fonte de luz posicionada internamente e com padrão de calibração para cada comprimento de onda. O sensor tem um divisor de feixe KBr que permite grande amplitude de radiação incidente sobre a amostra (de 4000 a 600 cm^{-1}). Os espectros foram adquiridos com resolução de 2 cm^{-1} e 64 scans por espectro. Menos de 1 cm^3 de amostra foi colocado no recipiente do equipamento para leitura. Uma placa de ouro foi utilizada como referência removendo a interferência da radiação do espectro da amostra.

Para qualificação e quantificação da composição elementar via sensor de FRX, 20 g de terra (100 mesh) foram depositadas em saco de polietileno de alta densidade de cor transparente. Os elementos selecionados foram aqueles que compõem os óxidos maiores presentes nas amostras de terra, os mesmos da análise por ICP-AES, da geoquímica convencional. Além destes, rubídio (Rb), zircônio (Zr) e estrôncio (Sr) também foram selecionados com o intuito de criar índices de intemperismo a partir da relação Rb/Sr e Zr/Sr (Dasch, 1969).

As amostras ensacadas foram dispostas à frente do analisador portátil XRF DELTA Professional que apresenta tubo de raio X de 4 W com ânodo de prata (Ag), com detector de desvio de silício com variação analítica do fósforo para elementos superiores. Foram selecionados três e dois feixes de energia (beam 1, beam 2 e beam 3), com tempo de captura de 30 segundos para cada um, nos modos de operação “Soil” (50, 40 e 15 kV) e “Geochem” (50 e 10 kV), respectivamente, para a ótima quantificação elementar. A calibração do equipamento foi feita apenas uma vez, antes das leituras das amostras, usando uma moeda de aço inoxidável de padrão conhecido (NIST 316) contendo 16,13% de cromo, 1,78% de manganês, 68,76% de ferro,

10,42% de níquel, 0,20% de cobre e 2,10% de molibdênio. Com os dados do FRX, foram calculados os índices de intemperismo, o balanço de massa e a diferença de concentração elementar.

5.2.3. Análise dos dados

Os perfis foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SIBCS)(EMBRAPA, 2018) e a Base Mundial de Referência para Solos (WRB, 2015). Os índices de intemperismo calculados a partir da concentração dos radionuclídeos foram correlacionados com os índices CIA, CIW e PIA. Os dados radiométricos fornecidos pelo sensor de raios gama foram utilizados para a criação de modelos de regressão linear múltipla para quantificação dos índices de intemperismo. CIA, CIW, PIA, Ki e Kr, o balanço de massa e a diferença de concentração elementar da análise geoquímica foram correlacionados com os mesmos dados calculados pelo sensor de FRX.

Foi utilizada a metodologia de (Weindorf et al., 2012a) para se observar a diferença de concentração elementar entre horizontes e camadas do solo e rocha. De acordo com esses autores, a variabilidade de concentração de elementos dentro de um perfil pode ser usada como parâmetro de diferenciação de horizontes ou camadas (equação 1):

$$DE_n = \sqrt{\sum_{i=1}^F (L_{i(n-1)} - L_{i(n)})^2} \quad (01)$$

sendo DE a diferença do conteúdo elementar de uma camada n em relação à camada acima, F o número de componentes principais obtidos na PCA; $L_{i(n-1)}$ e $L_{i(n)}$ os loadings da camada n e da camada n -1 acima do componente principal i, respectivamente. A diferença de elementos entre camadas de solo aumenta com a variação da concentração do elemento dentro do perfil.

As feições de absorção presentes nas curvas espectrais, na região do Vis, NIR, SWIR e MIR, foram avaliadas descritivamente (Demattê et al., 2015). Os minerais presentes nas curvas foram identificados e corroborados pela análise de DRX. Foram determinados índices espectrais relacionados a profundidade (D), comprimento (W), largura a meia altura (F) e assimetria (AS) das principais bandas de absorção de toda a região Vis-NIR-SWIR-MIR e correlacionado com os óxidos maiores e índices de intemperismos. A profundidade (D) corresponde à diferença entre os valores de reflectância no nadir (valor de absorção máxima) e o ombro da banda de absorção. O comprimento (W) representa o comprimento ombro a ombro de uma banda espectral. A largura à meia altura (F) representa o comprimento da banda de absorção na metade da profundidade. A

assimetria (AS) é calculada pela proporção entre a largura à meia altura da porção esquerda e da porção direita (Dufréhou et al., 2015). W e F são calculados em nanômetros (nm) enquanto D e AS são adimensionais.

Os dados espectrais foram utilizados em conjunto e isoladamente para diferenciar os horizontes e camadas de solo através da análise de componentes principais (ACP). A ACP utiliza a transformação linear ortogonal para converter um grupo de dados em um novo sistema de coordenadas multi-dimensional.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos foram classificados como NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico arenoso (Perfil 1- RLd) (Distric Leptic Leptosol (Arenic)), CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (Perfil 2- CXve) (Eutric Leptic Rhodic Cambisol (Siltic)) e NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário arenoso (Perfil 3- RLe) (Eutric Leptosol (Loamic)) (EMBRAPA, 2018; WRB, 2015). Todos os perfis apontaram para uma evolução recente, com pedogênese pouco avançada evidenciando ainda características da rocha fonte, com profundidades do solo menores que 100 cm.

5.3.1. Intemperismo com Espectroscopia de raios Gama

A espectrometria de raios gama foi usada para determinar as concentrações de potássio, urânio e tório desde à rocha até a superfície, uma vez que todas as rochas e solos contêm isótopos radioativos e seus decaimentos dão origem aos fluxos de raios gama na superfície da Terra (Wilford and Minty, 2006). A distribuição desses radionuclídeos no solo é dependente de sua origem e subsequentes processos de intemperismo, erosão e remobilização, sendo ditada primariamente pela geologia (Tyler, 1994). O potássio quantificado pelo sensor de raios gama correlacionado com análise de ICP-AES apresentou valor de correlação igual a 0,79. As maiores concentrações desse radioelemento foram encontradas em todos os horizontes do perfil RLe devido à mineralogia da rocha, rica em mica e feldspatos potássicos, e ao menor grau de intemperização do perfil (Figura 25 a). Foi possível observar correlação positiva entre o número de contagem no difratograma dos minerais filossilicatos e a concentração desse radioelemento nos perfis (Tabela 11). A correlação negativa observada entre o potássio e os feldspatos é justificada pela permanência desse elemento no perfil mesmo após a intemperização dos feldspatos potássicos. Houve correlação positiva entre o K e os óxidos de ferro no RLe porque a hematita

foi herdada do material de origem e não houveram processos pedogenéticos suficientes para o aumento em concentração de óxidos de ferro e lixiviação do K nos perfis mais intemperizados.

Figura 25. Concentração dos radioelementos (a) e razões entre eles (b) utilizadas como índices de intemperismos nos perfis analisados.

A maior concentração de U no material de origem foi encontrada no perfil CXve e RLe (Figura 25 a). Esse fato está relacionado a granulometria das rochas que originaram os perfis e ao posicionamento diferencial do urânio nos seus minerais constituintes (Wedepohl, 1969; Gabelman e Gabelman, 1977). O U ocorre como elemento traço em minerais de quartzo, biotita e feldspatos e é abundante em outros minerais resistentes ao intemperismo como zircão e monazita. Observa-se correlação positiva desse elemento com o número de contagem dos minerais de argila e feldspatos no DRX do perfil CXve (Tabela 11). Ao ser intemperizado, esse elemento fica retido em minerais de argila e óxidos de ferro, sendo dependente da granulometria

do material (Wedepohl, 1969). O intemperismo de rochas sedimentares libera facilmente U devido sua alta solubilidade em água (menor que a do K) e esse elemento, durante o transporte, pode ser removido da solução (Tyler, 1994), justificando a redução na concentração desse elemento nos horizontes mais superficiais dos perfis. No horizonte Cr do perfil RLd ocorreu um aumento na concentração de U indicando um aporte proveniente dos horizontes superiores. O comportamento do U é inverso ao dos feldspatos nesse perfil corroborada pela correlação negativa observada. Ou seja, nesse perfil, mesmo com a intemperização dos feldspatos o U permaneceu retido em outros minerais (Figura 25 a).

Tabela 11. Tabela de correlação entre os radioelementos e o número de contagem dos minerais nos difratogramas de raios X e entre os índices de intemperismo.

Elem.	Albita	Esmectita	Muscovita	Quartzo	Microclínio	Vermiculita	Escapolita	Hematita	Anortita	Anatase	Augita	Anidrita
RLd												
K	0.81	0.93	0.37	0.37	-0.56	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
U	0.42	0.43	-0.04	0.08	-0.95	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Th	-0.04	0.64	0.88	0.25	-0.32	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Cxve												
K	NI	NI	0.79	-0.70	0.79	0.83	0.73	0.33	NI	NI	NI	NI
U	NI	NI	0.73	-0.40	0.83	0.90	0.65	0.13	NI	NI	NI	NI
Th	NI	NI	-0.05	0.34	0.17	0.50	-0.23	0.16	NI	NI	NI	NI
RLe												
K	NI	NI	0.83	-0.76	-0.97	NI	NI	0.95	0.40	0.87	0.75	0.40
U	NI	NI	0.07	-0.70	-0.42	NI	NI	0.82	0.79	0.30	-0.02	-0.17
Th	NI	NI	0.76	-0.79	-0.94	NI	NI	0.98	0.48	0.83	0.67	0.33

Em cinza, correlação não significativa ao nível de 5 %. NI- Não Identificado.

A concentração de Th é quase invariável ao longo dos perfis (Figura 25 a). Isso ocorre porque esse elemento apresenta baixa solubilidade em água e durante o intemperismo é rapidamente adsorvido em minerais de argila e óxidos e hidróxidos de Fe e Al (Boyle, 1982; Dickson e Scott, 1997). As concentrações de Th são ditadas pela concentração do elemento no material de origem e à existência de materiais resistentes, estando presente em minerais como monazita, quartzos e feldspatos (Tyler, 1994), justificando a maior concentração observada no horizonte RCr2 do perfil CXve (Figura 25 a). Observa-se correlação positiva do Th com a contagem dos minerais de argila e óxidos de ferro nos DRXs dos perfis e negativa com os feldspatos que são intemperizados, reduzindo o número de contagem, enquanto o Th aumenta em concentração (Tabela 11).

Durante o intemperismo dos solos, a razão Th/U tende a crescer devido à mobilidade diferenciada desses dois elementos (Boyle, 1982). A maior razão foi encontrada nos horizontes mais intemperizados ou que estão sofrendo maior intemperização, como o A e C do perfil RLd,

Cr do perfil CXve e CA do perfil RLe (Figura 25 b). As razões K/Th e K/U podem ser usadas para estimar o grau de intemperismo, uma vez que a resposta do K está associada com minerais facilmente intemperizáveis, enquanto Th e U estão normalmente vinculados com minerais secundários e óxidos (Wilford et al., 1997). Devido à mobilidade do U encontrada nos perfis analisados, optou-se pelo uso da razão K/Th para avaliar a intensidade de intemperismo. Há um comportamento inverso entre esse índice e o CIA, CIW e PIA com valores de correlação em torno de -0,89 indicando que essa relação pode ser utilizada como índice de intemperismo.

Índices de intemperismo foram modelados a partir das concentrações dos elementos fornecidos pela espectroscopia gama. Esses elementos se correlacionaram de forma distinta com os índices (Tabela 12). O urânio não foi escolhido na quantificação dos índices porque apresentou baixa correlação com CIA, CIW e PIA e, apesar da alta correlação com Kr, ao ser utilizado na construção dos modelos tornou a variável dose sem significância e diminuiu os valores de R² e RMSE. Apesar do K não mostrar correlação significativa com os índices de intemperismo a utilização do mesmo como variável independente foi importante para os melhores valores nas figuras de mérito avaliadas. Os melhores modelos foram observados para o CIA, Ki e Kr com R² da validação de 0,65, 0,82 e 0,73, respectivamente, com baixos valores de RMSE (Figura 26).

Tabela 12. Correlação entre os elementos da espectroscopia gama medidos nos perfis e os índices de intemperismo calculados pelas análises tradicionais.

	<i>K</i>	<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Dose</i>	<i>ThK</i>	<i>CIA</i>	<i>CIW</i>	<i>PIA</i>	<i>CIA</i>	<i>CIW</i>	<i>PIA</i>	<i>Ki</i>	<i>Kr</i>
<i>K</i>	1												
<i>U</i>	0.17	1.00											
<i>Th</i>	0.29	0.36	1.00										
<i>Dose</i>	0.57	0.55	0.93	1.00									
<i>ThK</i>	-0.19	0.27	0.87	0.66	1.00								
<i>CIA</i>	-0.28	-0.16	0.60	0.33	0.78	1.00							
<i>CIW</i>	0.01	-0.09	0.65	0.47	0.65	0.86	1.00						
<i>PIA</i>	0.00	-0.09	0.65	0.47	0.66	0.87	1.00	1.00					
<i>CIA</i>	0.41	0.25	0.72	0.73	0.50	0.57	0.65	0.65	1.00				
<i>CIW</i>	0.45	0.23	0.63	0.67	0.37	0.51	0.71	0.71	0.92	1.00			
<i>PIA</i>	0.50	0.12	0.53	0.58	0.23	0.44	0.71	0.70	0.79	0.96	1.00		
<i>Ki</i>	0.42	0.63	0.68	0.79	0.47	0.07	0.35	0.34	0.33	0.39	0.39	1.00	
<i>Kr</i>	0.50	0.70	0.37	0.59	0.05	-0.33	0.00	-0.02	0.32	0.35	0.30	0.79	1.00

Em cinza, correlação não significativa ao nível de 5 %.

Figura 26. Modelos de regressão linear múltipla utilizados na quantificação dos índices de intemperismo CIA, CIW, PIA, Ki e Kr a partir dos dados de espectrometria gama (K, Th, Dose, K/Th).

5.3.2. Intemperismo com Espectroscopia de Fluorescência de raio X

A fluorescência de raio X permitiu a identificação e quantificação dos elementos Si, Al, Fe, Mg, K, Ti e Mg. Não foi possível quantificar Na e Ca devido à limitação da técnica, elementos com baixa resposta energética não são possíveis de serem quantificados quando abaixo do limite de detecção (Hou et al., 2004; Potts e West, 2008).

Correlação não significativa entre os dados do sensor e os dados de ICP-AES foram encontrados para Mg (Figura 27). A performance do equipamento de fluorescência pode ser afetada por vários fatores e isso pode levar a super ou sub estimativa dos conteúdos elementares. O efeito mais significativo está relacionado à natureza da matriz da amostra, ou seja, quanto menos homogênea, menos precisa é a estimativa (Hou et al., 2004). A fluorescência obteve êxito ao atingir valores significativos de R^2 para Si, Al, Fe, K, Ti e Mn entre 0,78 e 0,99. Os elementos com baixo número atômico, tais como Na, Mg, Si e Al, são especialmente afetados na quantificação, principalmente se apresentam baixa concentração na amostra como foi o caso do sódio, não tendo sido possível quantificá-lo pela fluorescência. O cálcio, apesar de seu maior número atômico, não foi detectado pelo sensor devido seu baixo teor.

A concentração de elementos em função da profundidade mostra que há variação no comportamento do Si, Al e Mg quantificados pelo sensor e em laboratório, principalmente no perfil RLd (Figura 28). Esse efeito está relacionado à matriz mais arenosa do perfil que ocasiona maior erro durante a quantificação. Os dados obtidos com FRX foram super ou sub estimados em relação à análise de ICP-AES e, por isso, plotados em eixo secundário no gráfico. Apesar disso, os elementos quantificados pela fluorescência mostraram comportamento em profundidade semelhante ao ICP.

A densidade dos perfis RLd e RLe diminuiu em direção à superfície, reflexo do intemperismo dos horizontes (Figura 28, meio do perfil). Nos horizontes que apresentaram concentrações elementares semelhantes ou maiores que a rocha, houve ganho relativo desses elementos no balanço de massa (Figura 29). Os perfis CXve e RLe apresentaram comportamento semelhante entre os dados do sensor e do laboratório. Como o perfil RLd mostrou variação considerável entre os dados de Si, Al e Mg medidos pelo sensor de FRX e ICP-AES, a comparação entre o comportamento em profundidade e o balanço de massa foi feita com os dados de laboratório. Quando a densidade do solo foi semelhante à da rocha, como ocorre no horizonte RCr1 do CXve, os aumentos ou diminuições na concentração elementar não refletiram em ganhos ou perdas expressivos no balanço de massa.

Figura 27. Correlação entre a concentração elementar do sensor FRX e das análises de ICP-AES. Em cinza, correlação não significativa ao nível de 5%.

A diferença elementar (DE) foi calculada usando a concentração de Si, Al, Fe, Mg, K, Ti e Mn. O comportamento geral da DE calculada pelos dados de fluorescência e ICP-AES é semelhante nos três perfis. Este índice possibilitou a observação de diferenças marcantes na distribuição dos elementos em conjunto em cada horizonte, com aumento da DE nos horizontes mais intemperizados (Figura 28).

Figura 29. Balanço de massa dos perfis analisados. a.- RLd- NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso; b.-CXVe- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso; c.- RLe- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média. $(1 + \tau)p_0/p$ - balanço de massa; p_0 - densidade da rocha; p - densidade do horizonte superior. τ - fração da massa do elemento adicionada ao sistema durante o intemperismo do horizonte relacionada à massa do elemento no material de origem.

Como o sensor de FRX apresentou limitação na quantificação de Na e Ca, que são utilizados nos cálculos dos índices de intemperismo, outros dois índices foram desenvolvidos com elementos quantificados pelo sensor. O estrôncio é considerado um elemento móvel ligado a feldspatos cálcicos e carbonatos sendo facilmente solubilizado durante a lixiviação e processos de intemperismo químico, semelhante ao Ca. O zircônio e rubídio são considerados elementos imóveis e ficam retidos na zona de intemperismo devido à sua adsorção ou substituição nos minerais de argila (Nesbitt et al., 1980). A razão entre esses elementos móveis e imóveis foi utilizada em substituição aos índices calculados pela análise tradicional (Bokhorst et al., 2009; Chen et al., 1999; Gallet et al., 1996). Os índices de intemperismo calculados pelos dados de FRX (Rb/Sr e Zr/Sr) apresentaram comportamento semelhante ao CIA, CIW e PIA calculados com dados de ICP-AES, principalmente no perfil RLd (Figura 30). O perfil CXVe apresentou maior semelhança entre o Zr/Sr e CIA, com baixos valores de correlação entre os demais índices

possivelmente devido à maior evolução do perfil no qual os processos pedogenéticos de manifestaram afetando o comportamento do Sr que se torna anômalo ao Ca, se assemelhando ao K. Como o CIA é o índice que considera K em sua fórmula, justifica a maior correlação apresentada.

Figura 30. Índices de intemperismo calculados com dados elementares do sensor de FRX (Rb/Sr e Zr/Sr) e com ICP-AES (CIA, CIW e PIA). a- RLd- NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso; b- CXve- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso; c- RLe- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média. Os valores dos índices são dados em porcentagem. Abaixo dos gráficos os valores de correlação entre os índices.

5.3.3. Intemperismo com Espectroscopia do visível a infravermelho médio

A intensidade da reflectância, na região Vis-NIR-SWIR (350 a 2500 nm), principalmente após 600 nm, sofreu alteração de acordo com o material de origem, concordando com (Dalmolin et al., 2005) (Figura 31 a.1). O perfil RLd mostrou maior intensidade reflectância, por ser um material originário de Arenito que contém muito quartzo em sua constituição. O RLe apresentou menor reflectância devido a maior concentração de matéria orgânica (MO) no horizonte A

(Figura 31 a.1, Tabela 13). De 400 a 1000 nm, a morfologia dos espectros apresentou aspecto ascendente com inclinação pronunciada, principalmente no RLd (Demattê et al., 2015). Na região de 400 a 700 nm ocorreu a formação de bandas de absorção amplas e suavizadas devido aos deslocamentos de elétrons entre diferentes orbitais do ferro contido nos minerais goetita e hematita (Burns, 1994), sendo menos expressivas no perfil RLd. A região compreendida entre 700 e 1000 nm apresentam bandas de absorções de campo cristalino características de óxidos de ferro (goethita e hematita), no entanto, a absorção próxima a 700 nm é específica para distinção de goethita (Clark et al., 2007). Esses últimos minerais estão presentes em maiores concentrações em solos com maior intensidade de intemperismo em que as reações pedogenéticas se sobressaem e originam novos constituintes a partir dos produtos primários intemperizados o que não foi observado nos perfis estudados.

De 700 a 2280 nm (NIR-SWIR os espectros tenderam a linearidade, tornando-se descendente ao final da curva (2280 a 2450 nm) (Figura 31 a.1). As feições posicionadas em 1412 nm são devidas ao radical hidroxila (O-H) presente na água residual do solo ou na estrutura dos minerais 1:1 e/ou 2:1. A presença da feição de absorção em 1909 nm combinada com a anterior indica a presença de água e não apenas do radical hidroxila (da Cruz et al., 2015; Zheng et al., 2016). O perfil RLe apresentou feições mais rasas indicando menor concentração de água ou mascaramento devido à grande quantidade de matéria orgânica no perfil (Figura 31 a.1, Tabela 13).

Em 2200 nm ocorreu a formação de leve feição espectral característica da presença de caulinita e/ou minerais 2:1, como as esmectitas (Figura 31 a.1). A média dos espectros de cada perfil indica a baixa ocorrência de caulinita, pois não é visível desvio que ocorre na feição desses minerais nesse comprimento de onda.

Os fatores espectrais no MIR são devidos a vibrações de estiramento e dobramento dos átomos. Pode-se perceber duas regiões distintas no espectro: a primeira localiza-se entre 2500 e 8000 nm e é dominada pelo espalhamento de volume (Figura 31 a.2). O espalhamento de volume envolve os raios refratados no interior dos grãos e, em seguida, espalhados de volta ao observador, isso ocorre devido o pequeno tamanho dos grãos e baixo coeficiente de absorção nessa região espectral. Assim mais fótons passam pelos grãos superficiais e são absorvidos no interior da amostra formando centros de bandas espectrais mais intensos e ocorrendo, assim, a reflectância mínima, com formação de calhas (feições de absorção (Salisbury et al., 1987).

Figura 31. Média da curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos três perfis estudados (a) e Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso (RLd) (b). a.1 - Média dos espectros dos horizontes de cada perfil estudado na região do visível (VIS), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho de ondas curtas (SWIR); a.2 - Média dos espectros dos horizontes de cada perfil estudado na região do infravermelho médio (MIR); Cada horizonte (Hor.) ou camada (cam.) está representado pela mesma cor da legenda em todas as análises. RLd- NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico muito arenoso; CXve- CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltooso; RLe- NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média.

Tabela 13. Análise química dos perfis analisados.

Hor.	Areia	Silte	Argila	pHH ₂ O	pHKCl	ΔpH	Al ³⁺	Na ⁺	K ⁺	H+Al	Ca ⁺²	Mg ²⁺	SB	CTCef.	CTCpH7	Tb	V	m	MO
	g.kg ⁻¹						cmol _c kg ⁻¹										cmolckg ⁻¹	%	gkg ⁻¹
RLd																			
A	604	251	146	5,6	4,2	-1,4	0,54	0,02	0,34	2,24	0,62	0,33	1,3	1,8	3,5		36,9	29,2	23,5
AC	709	152	139	5,6	4,1	-1,5	1,48	0,03	0,13	2,32	0,38	0,21	0,7	2,2	3,1		24,4	66,4	11,7
C	613	273	114	6,1	4,1	-2,0	1,12	0,06	0,08	1,56	0,65	0,30	1,1	2,2	2,6		41,1	50,7	5,5
CXve																			
A	152	578	271	5,2	4,1	-1,1	1,41	0,18	0,26	4,04	4,10	2,10	6,6	8,0	10,7	39,5	62,2	17,5	34,1
Bi	141	575	284	5,3	4,1	-1,2	0,31	0,15	0,15	3,78	4,15	1,93	6,3	6,7	10,2	35,8	62,8	4,6	21,5
CR	104	452	444	5,0	3,6	-1,4	11,41	0,16	0,20	6,14	4,59	4,20	9,1	20,6	15,3	34,4	59,8	55,5	9,4
RLe																			
A	326	333	341	6,2	5,4	-0,7	0,03	0,07	0,70	2,90	2,22	0,80	3,8	3,8	6,7	19,6	56,6	0,8	72,9
CA	279	376	346	6,2	4,8	-1,4	0,10	0,10	0,19	1,60	1,28	0,53	2,1	2,2	3,7	10,7	56,9	4,5	11,1

Próximo a 7500 nm ocorreu absorção máxima em todos os espectros (Figura 8 a.2). Tal fato é função do fator Christiansen no qual há diminuição do índice de refração das partículas que compõem as amostras, que se aproxima do índice de refração do ar, e resulta em mínima luz refletida devido a pequena diferença entre o índice de refração da amostra e do meio ao redor (Clark, 1999). Além disso, nesse comprimento de onda o índice de absorção é baixo para a maioria dos minerais silicáticos. Logo, com pouco espalhamento e absorção, a radiação infravermelha pode penetrar na amostra com maior facilidade, resultando numa reflectância mínima (Salisbury et al., 1987) (Figura 31 a.2).

A segunda região localiza-se entre 8000 e 25000 nm e é dominada por espalhamento de superfície que envolve raios refletidos da superfície dos grãos sem penetração (Figura 31 a.2). Nessa região ocorrem as mais fortes vibrações moleculares com absorções intensas devido ao alto coeficiente de absorção associado a essas bandas. Esse fato induz uma opacidade espelhada e formação de picos de reflectância denominados bandas “reststrahlen” (Salisbury et al., 1987). Essa região carrega forte informação diagnóstica de minerais silicáticos (Thomson e Salisbury, 1993).

5.3.4. Comportamento espectral do NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico Típico muito arenoso:

5.3.4.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR)

O perfil RLd apresentou leves bandas de absorção características de óxidos de ferro nos horizontes A e AC, devido a origem sedimentar contendo minerais primários com baixa quantidade de ferro (Figura 31 b.1; Figura 32 a). A extração de ferro com ditionito e oxalato mostrou que este perfil continha baixíssima concentração de minerais óxidos de ferro amorfo e cristalino causando a não formação das bandas ou bandas pouco expressivas na região do visível (Figura 33). O elevado valor de Kr e a não variação ao longo do perfil indica baixo nível de intemperização e corrobora a pouca concentração de minerais de argila e óxidos de ferro. O gráfico da análise de fluorescência de raio X mostrou uma baixa contagem para esse elemento em todos os horizontes e camadas, que está ligado a baixa concentração de minerais óxidos de ferro e de argila contendo ferro (Figura 32 b).

Na região do SWIR, o horizonte C apresentou reflectância mais elevada condizente com a maior concentração de quartzo encontrada no DRX (Figura 31 b.1; Figura 32 a). O FRX indicou diminuição no número de contagem de silício, ou seja, há perdas de outros minerais contendo silício (por exemplo, micas) e permanência do quartzo (Figura 32 b). Essa perda pode ser observada no gráfico de balanço de massa (Figura 29 a) e diminuição nos picos de muscovita no DRX (Figura 32 a). Esse horizonte mostrou bandas de absorções mais pronunciadas próximas a 1400 e 1900 nm que são indicativas da presença de água e OH⁻ e uma banda de absorção simétrica e intermediária próxima a 2200 nm. Pode-se inferir que esse horizonte apresenta mineralogia de transição, com menor concentração de minerais remanescentes de esmectita, muscovita e formação de caulinita. A caulinita não foi identificada no DRX devido à sua baixa concentração em terra fina ou estrutura amorfa. Observa-se comportamento similar no balanço de massa dos óxidos de silício, alumínio e potássio desse horizonte, que fazem parte da estrutura da muscovita, no entanto, Si e Al apresentaram menor perda quando comparado ao K, indicativo do aparecimento de minerais de argila (Figura 29 a).

O horizonte A e AC apresentaram-se mais intemperizados com formação de um leve desvio no lado esquerdo da banda de absorção próximo a 2200 nm que é indicativo da presença de caulinita (Figura 31 b.1). Observa-se que o horizonte AC apresentou maior concentração de água e OH⁻ estrutural que o horizonte A indicativo da maior intemperização do segundo. Esses

dados estão de acordo com os índices de intemperismo e é possível perceber um ganho de silício e alumínio no gráfico de balanço de massa que indica aumento na concentração desses minerais de argila e maior perda de potássio no horizonte A (Figura 30 a, Figura 29 a). Tais resultados concordam com FRX no qual há uma diminuição no número de contagens do potássio e aumento de silício e alumínio nesses horizontes (Figura 32 b).

Figura 32. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO distrófico típico muito arenoso (RLd). FRX modo Geochem; Os símbolos que aparecem nos picos dos FRX são dos elementos da tabela periódica. Cada horizonte (Hor.) ou camada (cam.) está representado pela mesma cor da legenda em todas as análises.

horizontes são representados pelas esmectitas, como pode ser observado no gráfico do DRX (Figura 32 a). Devido à maior quantidade de água estrutural nesse mineral e maior concentração do mesmo na camada R, as bandas de absorção próximas a 1400 e 1900 nm são mais pronunciadas (Figura 31 b.1).

Os modelos dos óxidos maiores utilizando os dados espectrais foram aplicados à imagem do sensor AISA Fenix. Observa-se expressiva correlação entre os dados do sensor e os de laboratório (Figura 34). As menores correlações ocorreram com os óxidos de potássio e cálcio. Nota-se que o perfil de solo não apresenta concentração homogênea com clara distinção entre os horizontes.

Figura 34. Distribuição dos óxidos maiores no perfil do NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico muito arenoso escaneado pelo sensor AISA Fenix.

5.3.4.2. Infravermelho Médio (MIR)

Observa-se na faixa espectral de 2702 a 2762 nm a evolução do intemperismo ao longo do perfil (Figura 31 b.2). As vibrações moleculares que ocorrem nesses comprimentos de onda são devidas ao estiramento do OH presente na estrutura dos minerais de argila (Farmer, 1974). Nessa região, os silicatos de argila 1:1 exibem 2 ou mais vibrações de estiramento, enquanto os minerais 2:1 contêm somente uma banda de vibração do OH (Madejová, 2003). A camada R do perfil apresentou uma única banda de absorção característica de minerais 2:1, enquanto o espectro do Cr mostra minerais que estão em transição, com modificação da absorção, e os três horizontes superiores (C, AC e A) apontam absorções características de caulinita. O horizonte Cr mostra absorções menos pronunciadas indicando minerais pouco cristalinos. A exata posição da absorção dos minerais 2:1 é dependente do cátion ligado ao OH (Farmer, 1974). A feição em 2762 nm indica a presença de montmorilonita (esmectita) na camada R e horizonte Cr, corroborado pelo DRX (Figura 32 a).

A absorção próxima a 2911 nm está relacionada à presença de água estrutural e no solo. Quando a água não está fixada na estrutura do mineral, mas forma pontes de hidrogênio com outras moléculas de água, ela resulta em uma ampla banda espectral devido às vibrações de estiramento do O-H. Essa água pode estar presente em inclusões fluidas e como água intercadas nas folhas dos silicatos. A água no ambiente cristalino produz banda espectral mais nítida que aquela da água líquida (Salisbury et al., 1987). Os horizontes A, AC e C apresentaram feições amplas e rasas nesse comprimento de onda devido à presença de água no solo (Figura 31 b.2). Como as feições mais pronunciadas foram encontradas no horizonte Cr e na camada R, pode-se inferir que essas absorções são relativas à água estrutural, uma vez que não há microporosidade suficiente para retenção de água no solo.

Os comprimentos de onda entre 3579 e 4151 nm compreendem a região de transparência de radiação para os minerais silicáticos (Salisbury et al., 1992). As maiores reflexões do perfil RLd ocorrem na camada R e no horizonte Cr, uma vez que as absorções devido à presença de matéria orgânica (MO) no horizonte A e AC deslocam os picos dos mesmos para baixo (Figura 31 b.2, Tabela 13). Além disso, R e Cr apresentam tamanho de partícula maior estabelecido pela moagem e peneiramento, enquanto os outros horizontes apresentam partículas menores, devido a maior intensidade de intemperismo, esse menor tamanho de partícula diminui a reflectância devido às armadilhas de fótons que se formam com o aumento da porosidade. Ou seja, o aumento da porosidade permite que mais fótons passem entre os grãos e penetrem em maior profundidade aumentando a absorção e diminuindo a reflexão (Salisbury and Eastes, 1985). A reflectância dos horizontes A, AC e C nessa região está diretamente relacionada à

concentração de partículas finas (silte + argila), por exemplo, a maior concentração de partículas finas ocorreu no horizonte A, por conseguinte, sua reflectância foi menor (Tabela 13, figura 31 b.2). Próximo a 4198 nm, surgiram em todos os espectros pequenas bandas de absorção características da presença de gás carbônico atmosférico (Salisbury et al., 1987).

Na região de 4348 a 5000 nm é possível observar na camada R menor reflectância que está relacionada à maior intensidade nas bandas de absorção específicas das vibrações fundamentais de estiramento do Si-O presente nos minerais de quartzo que ocorrem próximas a 4480 e 4689 nm (Thomson and Salisbury, 1993) (Figura 31 b.2). Essa camada mostrou menor número de contagem para o quartzo no DRX, mas ela apresenta-se menos intemperizada e, por isso, os minerais primários possuem melhor cristalinidade que os dos horizontes superiores, mais intemperizados (Figura 32 a, Figura 30 a). As bandas de absorção das vibrações fundamentais são mais intensas à medida que aumenta a força de ligação entre os átomos, assim, minerais mais cristalinos apresentam átomos mais fortemente ligados e bandas fundamentais mais pronunciadas, mais finas e mais profundas (Cambier, 1986). Além disso, essa camada apresenta tamanho de grãos maior que os horizontes superiores, estabelecido pela moagem e peneiramento, que resulta em maior quantidade de fótons sendo absorvidos pelos grãos de quartzo (Salisbury et al., 1987).

O comportamento espectral dos horizontes superiores entre 4348 e 5000 nm está diretamente relacionado aos índices de intemperismo, sendo os horizontes A, AC e C os mais intemperizados e os que apresentaram maiores reflectâncias (Figura 31 b.2, Figura 30 a). Os menores tamanhos de grãos resultantes do aumento do intemperismo e a maior perda de cristalinidade dos minerais de quartzo ocasionaram as maiores reflectâncias nesses horizontes. É possível perceber uma diminuição no contraste espectral no horizonte Cr em relação aos horizontes superiores, isso deve ter ocorrido pelo aumento no comprimento do caminho óptico médio (CCOM) em relação aos tamanhos dos grãos. Esse horizonte apresentou estágio intermediário de intemperismo, com formação de novos minerais (Figura 30 a, Figura 32 a). O aumento de outros minerais na amostra ocasiona modificação no caminho que será percorrido pelos fótons até serem retroespalhados de volta ao receptor ou serem absorvidos pelos grãos de quartzo, aumentando o CCOM. Quando o CCOM é muito maior que o diâmetro médio das partículas grande parte da radiação retornará ao receptor depois de poucos encontros dos grãos com os fótons, assim, as bordas da banda espectral sobem pouco em relação ao centro da banda, diminuindo o contraste espectral (Salisbury et al., 1987).

A região de 4990 a 7370 nm é dominada por bandas fundamentais de estiramento do Si-O presente no quartzo (próximas a 5018, 5350, 5578, 6568, 6753 nm) (Salisbury et al., 1988;

Salisbury e D'Aria, 1994). A maior cristalinidade do quartzo na camada R, devido ao seu menor grau de intemperismo, ocasiona as maiores absorções naqueles comprimentos de onda (Figura 31 b.2, Figura 30 a). O horizonte AC apresenta número de contagem de quartzo semelhante à camada R, mas possui maior grau de intemperismo, assim sua absorção é menor ocasionada pela perda de cristalinidade do mineral (Figura 32 a). Em relação aos horizontes A e C, o AC apresenta maior absorção, apesar daqueles mostrarem maior número de contagem no gráfico do DRX. Isso ocorre porque uma parte do quartzo desses horizontes encontra-se na fração silte e essa redução no tamanho de partícula ocasiona uma menor absorção de energia pelo mineral (Tabela 13) (Salisbury et al., 1987).

Próximo a 5920 nm surgem pequenas bandas que estão diretamente relacionadas à intensidade de intemperismo dos horizontes e camadas no RLd (Figura 31 b.2). É possível observar que o horizonte Cr não apresenta banda de absorção nessa região uma vez que ele é um horizonte de transição entre o menos e os mais intemperizados, em que os minerais primários estão sofrendo intemperização e formação de novos minerais (Figura 30 a). A camada R apresenta uma banda mais leve que a dos horizontes superiores, pois contém minerais 2:1 herdados, como a montmorilonita (esmectita). A banda mais pronunciada ocorre no horizonte A que apresenta maior valor nos índices de intemperismo, sendo assim, essa banda deve estar relacionada a presença de minerais de argila 2:1 e 1:1 e à intemperização de outros minerais. Comportamento semelhante pode ser observado entre 6546 e 6890 nm. Próximo aos comprimentos de onda de 6753 e 6833 nm não há formação de banda de absorção no R e ela se torna progressivamente mais profunda à medida que se aproxima da superfície (horizonte A), indicando aumento na concentração de minerais de argila secundários, como a caulinita.

A profundidade de absorção da banda centrada próxima a 6170 nm é influenciada pela vibração do Si-O presente nos minerais silicatados e pela vibração de estiramento de moléculas de água estrutural (Salisbury et al., 1988; Salisbury e D'Aria, 1994; Yitagesu et al., 2011) (Figura 31 b.2). Os horizontes C e Cr do perfil RLd apresentaram as maiores profundidades nessa banda uma vez que não sofreram intemperização suficiente para a perda de água da estrutura cristalina de seus minerais.

Na região de 8000 a 9500 nm ocorreu forte vibração fundamental assimétrica do Si-O-Si presente no quartzo, com formação de um duplete característico da ocorrência do mineral (Figura 31 b.3). No entanto, a presença de outros minerais com bandas *reststrahlen* nessa mesma região ocasionou modificação na forma do espectro do quartzo, com formação de bandas de absorção nos ombros do duplete. Os minerais identificados no DRX que ocasionaram aumento na largura do ombro do espectro do quartzo, nos menores comprimentos de onda foram os

feldspatos (Figura 32 a). Isso ocorreu porque aqueles minerais apresentam bandas reststrahlen na região mencionada e a sobreposição dessas bandas ocasionou um alargamento do pico. A presença de feldspato (albita) e muscovita nas amostras do RLd atuou como filtro de absorção no pico de reflectância do quartzo, nos maiores comprimentos de onda, produzindo característica assimétrica no dubleto, uma vez que aqueles minerais apresentam bandas de absorção próximas à 9000 nm.

O horizonte C apresentou maior contraste espectral próximo à 8970 nm devido a sua menor mistura espectral, ou seja, quanto maior a mistura de minerais, e maior diferença existir entre as absorções desses minerais, maior será a feição espectral naquele comprimento de onda e, conseqüentemente, menor será a reflectância (Thomson e Salisbury, 1993) (Figura 31 b.3). O horizonte Cr apresentou reflectância reduzida, na região de 8000 a 9500 nm, devido à maior mistura de minerais em relação aos horizontes A, AC e C e menor tamanho de partícula em relação à camada R (Thomson e Salisbury, 1993; Salisbury e Eastes, 1985). A permanência da muscovita e a formação da caulinita (não identificada no DRX) e o intemperismo de outros minerais menos resistentes no horizonte A e AC ocasionou a formação de uma leve banda de absorção no ombro do espectro do quartzo, nos menores comprimentos de onda. A presença de caulinita nesses horizontes também causou um maior contraste espectral próximo à 8960 nm.

O pequeno ombro que surge no espectro do horizonte C em 9875 nm indica a presença de feldspatos, corroborado pelo DRX (Salisbury e Daria, 1992) (Figura 31 b.3, Figura 32 a). Essa protuberância espectral indica maior concentração relativa desses minerais nesse horizonte comparada a dos outros horizontes do perfil. Na região de 9790 a 11090 nm o comportamento espectral está, novamente, diretamente relacionado com os índices de intemperismo, com formação de bandas de caulinita, mais pronunciadas no horizonte A, mais intemperizado.

Em 10470 nm surgiu nos espectros dos horizontes A e AC um pequeno pico de reflectância característico da presença de minerais de argila 1:1, como a caulinita, não identificada no DRX devido sua baixa concentração ou condição amorfa (Figura 31 b.3).

Próximo a 11700 nm ocorre um pico amplo de transparência em todos os espectros do RLd (Figura 31 b.3). Um segundo fator Christiansen relacionado aos minerais de quartzo ocorreu próximo a 12280 nm no espectro de todas as amostras do RLd. As bandas reststrahlen mais fracas do estiramento simétrico do Si-O presente no quartzo ocorreram entre 12380 e 13180 nm. Apesar da redução de quartzo no horizonte AC este apresentou maiores picos de reflectância devido à sobreposição dos picos reststrahlen daquele mineral e dos picos de caulinita, também presente no horizonte A. Pode-se observar perda da cristalinidade do quartzo nos horizontes Cr e C com redução nos picos de reflectância e deformação da linha espectral nessa região (Cambier,

1986). A presença de feldspatos em quase todos os horizontes e camadas do perfil, exceto o horizonte AC, ocasionaram o aparecimento de um pico de reflectância largo resultante do modo de estiramento simétrico do Si-O-Si, Si-O-Al e (Si,Al)-O-(Si,Al) próximo à 13810 nm (Thomson; Salisbury, 1993) (Figura 32 a). A maior proporção desses minerais no Cr e A ocasionou às maiores reflectâncias nesses horizontes comparado ao C e R. O horizonte AC apresentou menor pico de reflectância devido à perda de cristalinidade desses minerais e, por isso, não identificados no DRX.

5.3.5. Comportamento espectral do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso

5.3.5.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR)

De 400 a 700 nm, todos os horizontes e camadas do perfil CXve, apresentaram bandas de absorção características da presença de hematita (Figura 35 a.1). A amostra do horizonte A apresentou leve comportamento espectral nessa região indicando baixa concentração dos óxidos de ferro que pode ser corroborado pelo gráfico de DRX (Figura 36 a). O gráfico de fluorescência de raio X mostrou menor contagem de Fe nesse horizonte em relação ao subsequente e a concentração de ferro ditonito é menor, justificando a menor absorção de óxidos de ferro na amostra (Figura 36 b, Figura 33 b.2). As bandas espectrais nesse horizonte são mais suavizadas que as do horizonte subsequente indicando menor intemperização e pedogênese, corroborado pelos valores de CIA, Ki e Kr (Figura 30 b, Figura 33 b.1).

O horizonte Bi apresentou as bandas de absorção e picos no difratograma da hematita mais expressivos que os outros horizontes e camadas, indicando maior grau de intemperismo e pedogênese que os horizontes subsequentes, com maior concentração desse mineral. A maior concentração de ferro pode ser observada no gráfico de fluorescência e de Fe ditonito e oxalato, e o maior grau de intemperização é demonstrado no menor valor de Kr nesse horizonte (Figura 36 b; Figura 33 b).

Houve o surgimento de uma leve banda de absorção próximo à 700 nm, característica de goethita, nos horizontes Cr, RCr1 e RCr2, não presente DRX devido sua baixa cristalinidade (Figura 35 a.1). A presença desses dois minerais no mesmo perfil, em horizontes diferentes, fornece indícios de que houve mudança nas características ambientais durante a formação desses

horizontes, uma vez que a formação de hematita é favorecida em ambientes quentes e úmidos e de goethita em ambientes frios e secos (Zhao et al., 2017).

A última camada do perfil apresentou uma forte banda de absorção próxima a 550 nm característica de hematita que pode ser corroborado pelo DRX (Figura 35 a.1, Figura 36 a). O ferro está presente em altas concentrações nesta camada constituindo minerais óxidos de ferro o que pode ser ratificado pelo elevado número de contagens no gráfico do FRX e elevada concentração de ferro ditonito (Figura 36 b, Figura 33 b.2).

Figura 35. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) dos horizontes e camadas do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (CXve). a.1- espectros de reflectância na região do VIS-NIR-SWIR, em evidência a amplitude das bandas de absorção pela técnica do contínuo removível; a.2- espectros de reflectância na região do MIR transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção.

Os horizontes A e Cr mostraram as maiores reflectâncias na região do SWIR (Figura 35 a.1). O primeiro apresentou o maior número de contagem de quartzo no DRX, o que justifica a sua reflectância mais alta, no entanto ela é menor que a do segundo devido à sua elevada concentração de matéria orgânica (Figura 36 a, Tabela 13). O horizonte Bi, RCr1 e RCr2

apresentaram reflectâncias semelhantes e intermediárias. Isso ocorre porque o Bi apresenta alta concentração de quartzo que é mascarada pela concentração de matéria orgânica, RCr1 mostrou redução na concentração de quartzo, representada pela diminuição nos picos do DXR e FRX, e o RCr2, apesar de mostrar mais alta concentração de quartzo que os outros dois horizontes, deve conter minerais remanescentes de ilmenita que não apareceram no DRX devido sua baixa concentração ou baixa cristalinidade e porque a distância desse mineral no difratograma se confunde com a distância da hematita (Figura 36 b). A, Bi e RCr2, apresentaram maiores ganhos relativos de silício no gráfico de balanço de massa, indicativo da permanência do quartzo em relação a outros minerais (Figura 29 b).

Figura 36. DRX (a) e FRX (b) dos horizontes e camadas do CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico siltoso (CXve). FRX modo Geochem; Os símbolos que aparecem nos picos dos FRX são dos elementos da tabela periódica. Cada horizonte (Hor.) ou camada (cam.) está representado pela mesma cor da legenda em todas as análises.

O horizonte A apresentou menores bandas de absorção em 1400 e 1900 nm relacionadas à menor concentração de água no horizonte e na estrutura dos minerais (Figura 35 a.1). Em 2200 nm formou-se banda de absorção que indica a presença de filossilicatos como muscovita que estão presentes no DRX, mas a curva espectral mostrou um pequeno deslocamento à esquerda característico da presença de caulinita ou, provavelmente, haloisita. No entanto, a cristalinidade da caulinita no horizonte parece ser baixa, não aparecendo no difratograma e os picos de haloisita se confundem com os de muscovita (Figura 36 a).

O horizonte Cr mostrou absorções mais profundas em 1400 e 1900 nm apontando a maior concentração de água no horizonte e na estrutura dos minerais (Figura 35 a.1). Em 2200 nm a banda de absorção relacionada à presença de filossilicatos apresentou-se bem expressiva e profunda. No DRX é possível identificar a presença de muscovita, no entanto, a alta quantidade de água estrutural nesse horizonte indica a presença de outros minerais de argila com maior conteúdo de água, como a montmorilonita e haloisita, não identificadas no DRX (Figura 36 a). No balanço de massa é possível perceber que os elementos que compõem a estrutura da montmorilonita (silício, alumínio, cálcio e sódio) apresentaram o mesmo comportamento no Cr, sendo um indicativo de sua formação. Além disso, há um deslocamento à esquerda na banda de absorção em 2200 nm relativo à presença de caulinita ou haloisita que também não foram identificadas no DRX pelas mesmas questões levantadas anteriormente. As características espectrais dos dois horizontes mostram que o horizonte A é mais intemperizado que o Cr o que pode ser corroborado pelos índices de intemperismo do perfil (Figura 30 b).

O horizonte Bi apresentou menores absorções em 1400 e 1900 nm relacionadas à menor quantidade de água estrutural e no solo (Figura 35 a.1). Devido a isso, a absorção observada em 2200 nm é característica de caulinita uma vez que haloisita apresenta maior concentração de água estrutural o que tornaria as absorções em 1400 e 1900 nm mais profundas.

O RCr1 e RCr2 apresentaram quantidade superior de água estrutural e no solo representada pelas maiores bandas de absorção em 1400 e 1900 nm (Figura 35 a.1). A resposta espectral em 2200 nm indica a ausência de caulinita e haloisita, uma vez que não há deslocamento à esquerda da curva. Essa banda de absorção está relacionada à presença de minerais de argila 2:1 representados no DRX pela vermiculita (Figura 35 b). No entanto, esse mineral absorve em 2230 nm, sendo a absorção em 2200 nm indicativa da presença de montmorilonita, não identificada no DRX. No RCr1, esse mineral apresentou maior concentração de água uma vez que o mesmo apresenta as bandas espectrais, relativas à presença de água estrutural, mais pronunciada que o RCr2, mas não foi possível perceber diferenças espectrais nessa região relacionadas ao

intemperismo, fato corroborado pelos índices de intemperismo que não mostraram diferenciação entre esses dois horizontes (Figura 30 b).

O RCr3 apresentou a menor reflectância entre todos os horizontes do perfil devido a sua mais baixa concentração em quartzo (Figura 35 a.1; Figura 36 a). O FRX dessa camada também apresentou menor número de contagem para o silício que os outros horizontes (Figura 36 b). As bandas de absorção em 1400 e 1900 nm indicam alta concentração de água estrutural e no solo. Pode-se inferir que essas respostas espectrais estão mais relacionadas à água estrutural uma vez que esta camada ainda não apresentava condições pedogenéticas para ser considerada como solo e estrutura suficiente para retenção de água. Em 2200 nm surgiu feição de absorção relacionada à presença de minerais 2:1 como montmorilonita e em 2230 nm indicativa da presença de vermiculita (Figura 36 a). A resposta espectral desse horizonte indica sua menor intemperização, corroborado pelos índices de intemperismo (Figura 30 b).

5.3.5.2. Infravermelho Médio (MIR)

No perfil CXve também é possível observar modificação intempérica ao longo do perfil na região do infravermelho médio, na faixa espectral de 2702 a 2762 nm, com presença de minerais de argila 2:1 e 1:1 que causa diferenças nas curvas espectrais (Figura 35 a.2). Todos os horizontes apresentaram duas ou mais vibrações de estiramento do OH, indicando a presença de minerais de argila 1:1, não identificados no DRX. Nos difratogramas do perfil é possível observar a presença de minerais de argila 2:1 nos horizontes RCr3, RCr2 e RCr1 (Figura 36 a). A banda de absorção desses minerais é coincidente com a segunda banda de absorção dos minerais 1:1 o que dificulta a identificação daqueles, no entanto sua presença na amostra de terra aumenta a profundidade da banda espectral, uma vez que a profundidade de uma absorção está relacionada a abundância do absorvedor (Clark, 1999).

Próximo à 2700 nm, os horizontes A e Bi apresentaram a formação de minerais caulinita com melhor cristalinidade que aqueles do perfil RLd, uma vez que é perceptível a formação de quatro bandas espectrais (Figura 35 a.2, Figura 31 b.2) (Madejová, 2003). Os horizontes Cr e RCr1 mostraram comportamento espectral que indica fases intermediárias de intemperismo entre os horizontes mais profundos e os mais próximos à superfície, com diminuição da profundidade da segunda banda espectral e leve surgimento de uma terceira banda ocasionada pelo intemperismo dos minerais 2:1 e formação de minerais de argila 1:1 com menor cristalinidade. A diminuição na segunda banda também está relacionada à presença do mineral haloisita que apresenta banda característica nesse comprimento de onda, no entanto ela é mais ampla e menos

definida do que as bandas de outros minerais de argila (Nguyen et al., 1991). A semelhança entre os dois horizontes também pode ser observada no gráfico dos índices de intemperismo (Figura 30 b). No entanto, estes índices não conseguiram diferenciar os dois horizontes do RCr2, mostrando que, em alguns casos, a técnica de sensoriamento remoto é mais sensível para obter diferenças quanto ao intemperismo ocorrendo entre horizontes de um perfil.

Devido a textura mais fina, ditada pelo material de origem no qual se originou o perfil, todos os horizontes mostraram feição de absorção relacionada à presença de água em 2911 nm (Figura 35 a.2). Esse perfil é originário de material mais fino (siltito) e durante o intemperismo e desenvolvimento pedogenético origina microporosidades nos horizontes mais desenvolvidos que permitem a retenção da água enquanto os horizontes mais profundos, menos intemperizados, apresentam minerais de argila contendo água em sua estrutura.

As maiores reflectâncias na região espectral de 3579 e 4151 nm ocorreram nos horizontes Cr, A e Bi respectivamente (Figura 35 a.2). A ocorrência de bandas de absorções relativas à presença de MO em 1048 e 1128 nm deslocaram as curvas dos horizontes A e Bi para baixo (Tabela 13). O Cr apresentou maior concentração de argila que os outros dois horizontes e esse menor tamanho de partícula aumentou o caminho óptico médio dos fótons, ampliando o espalhamento e, conseqüentemente, a reflectância nesse horizonte (Salisbury et al., 1987). RCr1, RCr2 e RCr3 apresentaram as menores reflectâncias devido ao maior tamanho de partícula estabelecido pela moagem e peneiramento. Além disso, a formação de bandas de absorção próximo a 3980 nm relacionadas à presença de carbonatos na amostra diminuiu a reflectância em todo o intervalo espectral mencionado (Salisbury; D'Aria, 1994). Não foi possível identificar picos de carbonatos no DRX (Figura 36 a). O comportamento semelhante no balanço de massa para CaO e MgO apontam para minerais carbonatos contendo esses dois óxidos na estrutura cristalina, herdados do material de origem (Figura 29 b).

O perfil apresentou menores bandas de absorção na região de 4348 a 4860 nm que o RLd devido à diferença no material de origem entre os dois perfis (Siltito e Arenito, respectivamente), com menor concentração de quartzo no primeiro (Figura 31 a.2). As bandas de absorção na região de 4350 a 4790 nm, específicas das vibrações de estiramento do Si-O contido na estrutura cristalina do quartzo, estão associadas à concentração desse mineral no CXve e estão diretamente relacionadas ao número de contagem do mesmo no DRX e ao número de contagem do Si no FRX (Figura 35 a.2, Figura 36 a, Figura 36 b). Os menores números de contagem do quartzo no DRX e do Si no FRX foram identificados nos horizontes RCr3, RCr1 e Cr, respectivamente, e é possível observar redução na profundidade da absorção próximo à 4470 e

4685 nm. Os horizontes A e RCr2 apresentaram os maiores números de contagens para o quartzo e Si, consequentemente, maior contraste espectral.

O mesmo comportamento espectral do RLd pode ser observado no perfil CXve na região de 4850 a 7370 nm devido às bandas fundamentais de estiramento do Si-O presente no quartzo (próximas a 5031, 5344, 5587, 6546 e 6735 nm) e de deformação do OH dos minerais de argila silicatados, próxima a 6132 nm, que se sobrepõe à banda espectral de estiramento do Si-O nesse mesmo comprimento de onda (Salisbury et al., 1988; Salisbury e D'Aria, 1994) (Figura 31 a.2). As absorções que ocorreram no perfil CXve, nessa região espectral, são mais rasas que as do perfil RLd isso ocorre porque o RLd foi formado a partir de Arenito e os minerais de quartzo estão concentrados na fração areia, enquanto o CXve foi originado de Siltito que, além de conter menor concentração de quartzo, apresenta minerais menos cristalinos, uma vez que os mesmos estão acumulados na fração silte, mais intemperizada (Tabela 13).

O menor contraste espectral e a menor profundidade de absorção nos comprimentos de onda de 5023, 5350 e 5578 nm ocorreram no horizonte RCr3 que apresenta o menor número de contagem para o quartzo no gráfico do DRX e para o silício no gráfico do FRX (Figura 35 a.2, Figura 36 a, Figura 36 b). O horizonte A apresentou no gráfico do DRX o maior número de contagem para o quartzo seguido pelo horizonte RCr2. Devido à maior cristalinidade dos minerais e ao maior tamanho de partículas do RCr2, este apresentou maior contraste espectral e maior profundidade de absorção que horizonte A.

Os horizontes Bi, Cr e RCr1 apresentaram reflectâncias intermediárias, entre 5000 e 5700 nm, em relação aos outros horizontes e camadas do perfil (Figura 35 a.2). RCr1 apresentou menor número de contagem para o quartzo no gráfico do DRX por isso sua absorção foi menos profunda que dos outros dois horizontes (Figura 36 a). Em 5023 nm o horizonte Cr apresentou menor absorção e contraste espectral que o horizonte Bi. Isso ocorreu porque nesse comprimento de onda o coeficiente de absorção é menor para o quartzo, como o horizonte Bi mostrou maior número de contagem para o quartzo no DRX e, além disso, o Cr apresentou menor tamanho de partícula, que ocasionou maior espalhamento, houve menor absorção nesse horizonte. Em 5350 nm, o coeficiente de absorção do quartzo para esse comprimento de onda é muito maior e o CCOM do fóton se torna muito menor que o tamanho médio dos grãos, assim, mesmo com diminuição no tamanho da partícula e menor concentração de quartzo no Cr sua absorção é tão alta quanto à do Bi, havendo modificação apenas no contraste espectral que permanece maior no Bi devido seu maior número de contagem para o quartzo no DRX (Salisbury et al., 1987). Em 5578 nm o horizonte Bi apresentou menor absorção que o Cr. Nesse comprimento de onda, além do quartzo, os feldspatos potássicos também apresentam resposta

espectral. No gráfico do DRX do horizonte Cr é possível observar maior quantidade de picos de feldspatos que o horizonte Bi, justificando a maior absorção naquele horizonte uma vez que o mesmo apresenta maior quantidade de absorvedores.

A profundidade de absorção da banda centrada próxima a 6170 nm é influenciada pela vibração do Si-O presente nos minerais silicatados e pela vibração de estiramento de moléculas de água estrutural (Yitagesu et al., 2011) (Figura 35 a.2).

Todos os horizontes e camadas do perfil mostraram profundidades de absorção semelhantes, com modificação no contraste espectral na lateral direita da banda de absorção, próximo a 6417 nm (Figura 35 a.2). A porcentagem de reflectância na região entre 6417 e 6867 nm estão inversamente relacionados à concentração de quartzo nos horizontes e camadas, sendo a maior encontrada na camada RCr3 e a menor no horizonte A que apresentaram menor e maior número de contagem para o quartzo no gráfico do DRX, respectivamente (Figura 36 a). Também é possível perceber uma relação inversa entre a porcentagem de reflectância e os índices de intemperismo em que a maior reflectância é observada no horizonte menos intemperizado (Figura 30 b). Os horizontes RCr2, Bi e A mostraram maior modificação espectral nessa região que pode ser explicada pela maior intensidade de intemperismo no qual há alteração e perda de cristalinidade de alguns minerais. Pode-se observar que, dentre os índices de intemperismo, o CIA apresenta maior valor nos horizontes mencionados e este índice leva em sua fórmula a intemperização de minerais contendo potássio, assim, maiores valores nesse índice indicam perda de minerais contendo esse elemento em sua estrutura cristalina. É possível perceber no gráfico do balanço de massa maiores perdas de K nos horizontes A e Bi e aumento de Si indicando a intemperização dos minerais de muscovita e feldspatos e permanência do quartzo (Figura 29 b). As menores reflectâncias ocorreram devido à maior absorção em 6507 nm relativa à presença de caulinita nos horizontes A e Bi. O RCr2 mostrou menor pico em 6494 nm e bandas de absorção inexpressivas entre 6550 e 6872 nm indicativas da perda de cristalinidade dos minerais 2:1 e 1:1 desse horizonte. Bandas menos expressivas nessa região espectral também ocorrem no horizonte A.

As absorções próximas a 7500 nm devidas ao fator Christiansen no CXve mostraram-se menos uniforme que as do RLd devido à mineralogia mais diversificada daquele perfil (Salisbury et al., 1987) (Figura 31 b.2, Figura 35 a.2). Na região de 7780 a 9600 nm ocorreu a formação das bandas reststrahlen do quartzo devido à forte vibração de estiramento assimétrico fundamental do Si-O (Thomson e Salisbury, 1993) (Figura 35 a.3). O pico de reflectância próximo a 8192 nm está diretamente relacionado ao número de contagem do quartzo e do Si no DRX e FRX, respectivamente (Figura 36 a, Figura 36 b). O RCr3 apresentou o menor número de contagem

para o quartzo e pode-se perceber deformação nas bandas características da presença desse mineral na amostra. O segundo pico característico desse mineral que ocorre próximo a 8900 nm apresentou influência da presença de outros minerais que possuem alto coeficiente de absorção nesse comprimento de onda, como feldspatos e muscovita. A influência do último mineral pode ser identificada nos horizontes RCr3, RCr1 e Cr com a formação de um pico deslocado próximo a 9428 nm e um outro pico menor e menos expressivo em 9935 nm (Salisbury e D'Aria, 1992). Os picos mais largos encontrados nesses horizontes é indicativo da perda de cristalinidade deste mineral (Cambier, 1986). Esses horizontes apresentaram estágios intermediários de intemperismo em relação aos demais, indicando que os minerais que os compõem estão passando por transformações (Figura 30 b).

O pico de reflectância em 10521 nm ocorreu devido à expressiva quantidade de minerais de argila 1:1 e 2:1 nas amostras estudadas (Figura 35 a.3). A menor reflectância no Cr está relacionada ao aumento na concentração de argila (Tabela 13). Quando o espalhamento de superfície domina, como nesse caso, há um aumento da porosidade resultando em formação de armadilhas de fótons, isto é, o aumento da porosidade permite mais fótons passar entre os grãos e penetrar em maior profundidade, reduzindo a reflectância (Salisbury e Eastes, 1985). O aumento na concentração de partículas mais grosseiras, como ocorre no horizonte Bi e A, ocasiona um aumento progressivo da reflectância. A maior mistura de minerais menos intemperizados na camada RCr3 ocasionou uma diminuição na reflectância uma vez que existem partículas não absorventes naquele comprimento de onda. Assim, a radiação refletida por um pico *reststrahlen* de um grão mineral será menos fortemente refletido quando o próximo encontro for com um grão de composição diferente que perde o pico *reststrahlen* para o mesmo comprimento de onda, resultando na redução do pico em relação aos horizontes com menores misturas, como RCr1 e RCr2 (Thomson e Salisbury, 1993).

Próximo a 11500 nm ocorre um pico amplo de transparência em todos os espectros do CXve (Figura 35 a.3). No Cr, a presença de minerais de haloisita que apresentam coeficiente de absorção próximo a essa região espectral (10964 nm) e que ocasionam vibração de dobramento OH da superfície interna desses minerais (Cheng et al., 2010), reduziu a transparência devido ao aumento da absorção da energia.

As bandas mais fracas do estiramento do Si-O presente nos minerais de quartzo podem ser observadas entre 12300 e 12700 nm nos horizontes RCr2, RCr1 e A, sendo menos expressiva neste último (Figura 35 a.3). Os horizontes RCr3, Cr e Bi não formaram pico característico da presença de quartzo nessa região espectral. O RCr3 apresentou baixo número de contagem para esse mineral no gráfico do DRX, enquanto o Cr, devido à sua maior concentração em partículas

finas, sobrepôs a reflectância pela maior absorção e no Bi há indicativo da perda de cristalinidade dos minerais devido o maior grau de intemperismo no horizonte (Figura 36 a, Tabela 13).

5.3.6. Comportamento espectral do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média

5.3.6.1. Visível (VIS), Infravermelho Próximo (NIR) e Infravermelho de Ondas Curtas (SWIR)

Todos os horizontes e camadas do perfil RLe apresentaram bandas de absorção características de hematita, mais suavizadas no A e CA e mais profundas no Cr e R (Figura 37 a.1). A relação Feo/Fed indica aumento na concentração de minerais óxidos de ferro amorfos nos horizontes A e CA (Figura 33 c). A hematita apareceu no gráfico do DRX em pequenos picos, em todos os horizontes, desde à rocha, sendo quase ausente no Cr (Figura 37 b). Esse mineral não foi neoformado e sim herdado do material de origem (autigênico) e encontra-se em menor concentração horizontes A e CA, justificando as suavizações das bandas espectrais nesses horizontes. A presença de hematita herdada não permite inferir maior intemperização nesse perfil pela presença de óxidos de ferro. Houve um leve desvio no gráfico dos índices de intemperismo no horizonte CA indicando ser este o mais intemperizado do perfil, no entanto suas bandas espectrais característica de óxidos de ferro não foram as mais pronunciadas (Figura 33 c.1).

O horizonte Cr e a camada R apresentaram as maiores reflectâncias na região do SWIR relacionada à concentração de quartzo nesses horizontes (Figura 37 a.1). Apesar do DRX do horizonte A ter mostrado a maior concentração de quartzo, a reflectância desse horizonte foi mascarada pela alta concentração de MO (Figura 37 b, Tabela 13). O horizonte CA apresentou a menor reflectância nessa região espectral relacionada ao menor número de contagem do quartzo.

Todos os horizontes mostraram bandas de absorção menos pronunciada em 1400 nm, relativa à presença de OH na estrutura cristalina, e maior absorção em 1900 nm, relacionada à presença de água estrutural e no solo (Figura 37 a.1). A mineralogia do perfil mostrada no DRX é composta principalmente por minerais primários que são comuns desde a rocha até o horizonte A. Em 2200 nm formou-se uma banda de absorção de minerais de argila, identificados no DRX como muscovita (Figura 37 b). Pelas características espectrais é possível perceber uma leve diferença no horizonte CA associada a menores bandas de absorção em 1400 e 1900 nm. Pelos índices de intemperismo, esse horizonte é indicado como o mais intemperizado (Figura 30 c).

5.3.6.2. Infravermelho Médio (MIR)

No perfil RLe todos os horizontes e camadas mostraram comportamento espectral semelhante na faixa espectral de 2702 a 2762 nm (Figura 37 a.2). Formou-se duas bandas de vibração nessa região indicando a presença de minerais de argila (Madejová, 2003) que no gráfico do DRX pode ser observado picos representativos de muscovita (Figura 37 b).

Figura 37. Curva espectral (VIS-NIR-SWIR-MIR) (a) e DRX (b) dos horizontes e camadas do NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário textura média (RLe). a.1- espectros de reflectância na região do VIS-NIR-SWIR, em evidência a amplitude das bandas de absorção pela técnica do contínuo removível; a.2- espectros de reflectância na região do MIR transformado pela técnica de remoção do contínuo, em evidência as principais bandas de absorção.

Próxima a 2911 nm todos os horizontes e camadas mostraram bandas de absorção largas, mais rasas no A e CA e mais profundas no Cr e R, indicando que houve maior retenção de água nos últimos horizonte e camada (Figura 37 a.2).

Na região de transparência da radiação para os minerais silicáticos, entre 3570 e 4194 nm (Salisbury et al., 1992), a menor reflexão ocorreu no horizonte A uma vez que as absorções devido à presença de matéria orgânica (MO) deslocaram o pico do mesmo para baixo (Figura 37 a.2, Tabela 13).

Na região de 4368 a 5115 nm é possível perceber que a camada R apresentou a menor reflectância que está relacionada à maior intensidade nas bandas de absorção de estiramento do Si-O presente nos minerais de quartzo que ocorrem próximas a 4475 e 4689 nm (Thomson e Salisbury, 1993) (Figura 37 a.2). Essa camada mostrou o segundo maior número de contagem para o quartzo no DRX e mostrou-se menos intemperizada, por isso, os minerais primários possuem melhor cristalinidade que os dos horizontes superiores, mais intemperizados (Figura 37 b, Figura 30 c). Isso ocasionou a formação de bandas de absorção mais pronunciadas, mais finas e mais profundas (Cambier, 1986). Além disso, essa camada apresenta tamanho de grãos maior que os horizontes superiores, estabelecido pela moagem e peneiramento, que resulta em maior quantidade de fótons sendo absorvidos pelos grãos de quartzo (Salisbury et al., 1987).

O Cr apresentou bandas mais rasas nos comprimentos de onda próximos à 4475 e 4689 nm devido ao menor número de contagem para o quartzo no DRX, ao maior diâmetro dos grãos estabelecido pela moagem e peneiramento e a maior mistura de minerais (Figura 37 a.2, Figura 37 b) (Thomson e Salisbury, 1993). O aumento de outros minerais na amostra ocasionou modificação no caminho percorrido pelos fótons, aumentando o CCOM do fóton. Como o CCOM é maior que o tamanho do grão, há um menor contraste espectral naqueles comprimentos de onda (Salisbury et al., 1987). O comportamento espectral dos horizontes superiores (A e AC) entre 4368 e 5115 nm está relacionado ao maior grau de intemperismo desses horizontes (Figura 30 c). Os menores tamanhos de grãos resultantes do aumento do intemperismo e a maior perda de cristalinidade dos minerais de quartzo ocasionaram as maiores reflectâncias nesses horizontes.

Na região de 4900 a 6417 nm, a maior cristalinidade do quartzo na camada R, devido ao seu menor grau de intemperismo, ocasiona as maiores absorções (Figura 37 a.2, Figura 30 c). O maior número de contagem do quartzo no DRX e a menor cristalinidade dos minerais devido ao maior grau de intemperismo do horizonte A ocasionou a segunda maior absorção naqueles comprimentos de onda. O horizonte Cr mostrou comportamento espectral semelhante aos dos comprimentos de onda de 4475 e 4689 nm, podendo ser explicado da mesma forma. O horizonte

CA apresentou número de contagem para o quartzo semelhante ao Cr, mas sua menor mistura mineral ocasionou maior absorção das bandas do quartzo.

Próximo a 6117 nm todos os horizontes e camadas do perfil mostraram profundidades de absorção semelhantes, com modificação no contraste espectral na lateral direita da banda de absorção, próximo a 6417 nm (Figura 37 a.2). A porcentagem de reflectância em 6417 nm está relacionada à concentração de quartzo nos horizontes e camadas e à mistura de minerais. O horizonte A apresentou o maior número de contagem para o quartzo no gráfico do DRX e maior absorção naquele comprimento de onda (Figura 37 b). Os horizontes AC e R apresentaram picos de reflectâncias semelhantes, apesar da diferença no número de contagem do quartzo no gráfico do DRX. No entanto, a maior mistura mineral no R diminuiu as absorções pelo quartzo aumentando a reflectância nessa camada (Thomson e Salisbury, 1993). O horizonte Cr apresentou número de contagem para o quartzo semelhante ao AC, no entanto a perda de cristalinidade dos minerais ocasionou maior reflectância neste último.

Entre 6417 e 6867 nm foram observados pequenos picos de reflectância cujo comportamento espectral apresentou maior diferenciação no horizonte A (Figura 37 a.2). Esse horizonte apresentou maior perda de alumínio, magnésio, sódio e potássio indicando que essa modificação espectral está diretamente relacionada à intemperização de minerais contendo esses elementos (Figura 29 c).

O baixo coeficiente de absorção nos horizontes Cr e R associado ao maior tamanho de partícula ocasionou absorções mais profundas na região do fator Christiansen, próximo a 7500 nm (Figura 37 a.2). Na região de 8000 a 9500 nm houve formação de um dubleto característico da ocorrência do quartzo (Figura 37 a.3). No entanto, a presença de outros minerais que apresentam bandas reststrahlen nessa mesma região ocasionou modificação na forma do espectro, principalmente no horizonte R e Cr. O pico de reflectância em 9339 nm ocorreu devido ao estiramento assimétrico do Si-O-Al presente na estrutura cristalina dos minerais de argila, representado no gráfico do DRX como muscovita (Figura 37 b). Os picos maiores e mais estreitos no horizonte A e AC indicam a permanência do quartzo e intemperização de outros minerais..

O pico de reflectância em 10521 nm ocorreu devido à quantidade de minerais de argila 2:1 e feldspatos nas amostras estudadas (Figura 37 a.3). A maior reflectância foi encontrada no horizonte A que apresenta a permanência da muscovita e o maior pico de feldspato em relação aos outros minerais, exceto o quartzo (Figura 37 b) . E a menor reflectância foi observada no horizonte R ocasionada pela maior mistura de minerais na amostra (Thomson e Salisbury, 1993).

Próximo a 11700 nm ocorreu o pico amplo de transparência em todos os espectros (Salisbury et al., 1987). Como o quartzo é mineral predominante no horizonte A este apresentou maior pico de reflectância nessa região espectral (Figura 37 a.3). Um segundo fator Christiansen relacionado aos minerais de quartzo ocorreu próximo a 12380 nm em todos os espectro. As bandas reststrahlen mais fracas do estiramento simétrico do Si-O presente no quartzo ocorreram entre 12400 e 13000 nm e, devido ao baixo número de contagem desse mineral no gráfico do DRX nos horizontes e camadas, que está relacionado ao material de origem no qual se desenvolveu o perfil, elas aparecem bastante suavizadas nos horizontes CA, Cr e R (Figura 37 b).

A presença de feldspatos em quase todos os horizontes e camadas, ocasionaram o aparecimento de um pico de reflectância largo resultante do modo de estiramento simétrico do Si-O-Si, Si-O-Al e (Si,Al)-O-(Si,Al) próximo à 13810 nm (Thomson e Salisbury, 1993) (Figura 37 a.3). A maior proporção desses minerais no Cr e A ocasionou às maiores reflectâncias nesses horizontes comparado ao CA e R (Figura 37 b). O horizonte CA apresentou menor pico de reflectância devido à menor concentração desses minerais.

5.3.7. Diferenciação dos perfis pela Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais foi realizada utilizando as concentrações dos elementos quantificadas pelos sensores de FRX e gama e pelos espectros fornecidos pelas análises de FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto (Figura 38). Os perfis RLd, CXve e RLe foram identificados pelos números 1, 2 e 3, respectivamente.

A PCA realizada a partir da concentração dos elementos quantificados por FRX e gama, mostrou a formação de três grupos (Figura 38 a, scores). As amostras do perfil desenvolvido sobre arenito (grupo 1) foram separadas daquelas desenvolvidas sobre material mais fino (grupos 2 e 3) pela maior concentração de Si (Figura 38 a, loadings). Há um início de separação amostral devido ao intemperismo principalmente no grupo 2 no qual as amostras assemelharam-se quanto ao grau de intemperismo fornecido pelo CIA, CIW e PIA (Figura 30). A região espectral do FRX mostrou-se mais eficiente para o agrupamento das amostras por grau de intemperismo, separando a camada R do perfil 1 (menos intemperizado) do restante das amostras. No entanto, a amostra RCr3 do perfil dois, menos intemperizada, foi agrupada com as amostras Cr e CA do perfil 3, mais intemperizado, e não houve uma nítida segregação por material de origem, havendo mistura de amostras do perfil um e dois no grupo 1 (Figura 38 b, scores).

Figura 38. Gráficos de escores da Análise de componentes principais (PCA) construídos com a concentração elemental dos sensores FRX e gama, espectros FRX, Vis-NIR-SWIR e MIR, isolados e em conjunto. A PCA foi construída com: a- concentrações do Si, Zr, U, Th, Mg, K, Al, Ti, Mn e Fe quantificados pelos sensores FRX e GAMA; b- espectros da região do raio X (FRX); c- espectros da região do visível ao infravermelho de ondas curtas (Vis-NIR-SWIR); d- espectros do infravermelho médio (MIR); e- espectros FRX + Vis-NIR-SWIR; f- espectros FRX + MIR; g- espectros Vis-NIR-SWIR + MIR; h- espectros FRX + Vis-NIR-SWIR + MIR; i- concentrações do Si, Zr, U, Th, Mg, K, Al, Ti, Mn e Fe e espectros FRX + Vis-NIR-SWIR + MIR

A região espectral do Vis-NIR-SWIR possibilitou a separação das amostras em seis grupos (Figura 38 c. scores). A PC1 separou os grupos nos lados direito (1, 2 e 3) e esquerdo (4, 5 e 6) pelo albedo e os subgrupos foram formados pelas semelhanças espectrais (Figura 38 c, loadings). É possível perceber uma maior diferenciação intemperica entre os grupos. No entanto, no grupo 4, o RCr3 do perfil 2 (menos intemperizado) foi agrupado com A do perfil 3 (mais intemperizado). A PCA do MIR mostrou maior diferenciação entre as amostras devido às vibrações fundamentais dos minerais do solo (Figura 38 d, scores). A PC1 dessa região foi dominada pela resposta do quartzo e a PC2 pela resposta dos silicatos de argila (com maior peso negativo) e do quartzo (com maior peso positivo). Os grupos 1, 2, 4 e 5 mostram segregação amostral por grau de intemperismo e o agrupamento 4 uniu horizontes distintos dos três perfis (grupo 3) que mostraram modificação na resposta espectral próximo a 8000 nm indicativo da intemperização do quartzo (Figura 31 b.3, Figura 35 a.3, Figura 137 a.3).

A junção dos espectros do FRX com Vis-NIR-SWIR permitiu a formação de seis grupos nos quais as amostras se agruparam por grau de intemperismo (Figura 38 (scores), Figura 30). No entanto, as amostras RCr3 do perfil 2 e A e CA do perfil 3 foram unidas no mesmo grupo. O horizonte Bi do perfil CXve (2.Bi) apresentou-se mais diferenciado devido sua maior evolução pedogenética. A PCA FRX-MIR mostrou a separação das amostras dos perfis mais argilosos em dois grupos, os mais e menos intemperizados (Figura 38 f, scores). As amostras do perfil RLd apresentaram comportamento diferenciado devido à dominância do quartzo e Si em relação aos outros minerais e elementos. A união dos espectros do Vis-NIR-SWIR e MIR permitiu a maior separação entre os perfis e o CXve apresentou maior diferenciação entre as amostras (Figura 38 g, scores). 2Bi e 2RCr3 ficaram separados das demais amostras do perfil (grupo 3) por apresentarem maior diferenciação pedogenética e menor grau de intemperismo, respectivamente. O horizonte C do perfil 1, de acordo com o grau de intemperismo, deveria ter sido agrupado no grupo 1.

Os espectros em conjunto (FRX, Vis, NIR, SWIR e MIR) apresentaram maior capacidade de diferenciação das amostras em relação ao intemperismo dos perfis, agrupando horizontes de acordo com o grau de intemperização. Alguns horizontes não entraram nos grupos estabelecidos por causa de suas características mais marcantes, por exemplo, o Bi do CXve que apresentou maior grau de evolução pedogenética (Figura 38 h, scores). O horizonte C não foi agrupado adequadamente. A PCA feita com a junção de todas as regiões espectrais e as concentrações elementares do FRX e Gama misturou amostras mais e menos intemperizadas em um mesmo grupo (grupo 1), mostrando que o máximo de diferenciação quanto ao grau de

intemperismo foi alcançada utilizando todas as regiões espectrais em conjunto (Figura 38 i, scores).

5.4. CONCLUSÕES

Os elementos fornecidos pela espectroscopia gama apresentaram-se adequados para análise de intemperismo com correlação significativa entre a relação K/Th e os índices calculados a partir das análises tradicionais.

Os dados fornecidos pelo sensor FRX apresentou resultados extremamente semelhante aos dados da análise de ICP-AES, podendo ser utilizado como um meio auxiliar nos estudos de intemperismo. A limitação do sensor não foi empecilho para a análise de intemperismo dos perfis uma vez que a técnica fornece elementos alternativos para criação de índices que apresentam comportamento semelhante aos índices das análises tradicionais.

A aplicação dos modelos multivariados às imagens do sensor AISA Fenix permitiu a quantificação dos óxidos pixel a pixel e observar a diferenciação entre os horizontes do perfil.

O comportamento espectral na região do Vis-NIR-SWIR-MIR modificou-se de acordo com a transformação mineralógica que ocorreu durante o intemperismo. A região do infravermelho médio apresenta relação tanto com a modificação mineralógica como textural pela qual os horizontes passam durante o intemperismo.

A junção de toda a região espectral FRX-Vis-NIR-MIR mostrou-se mais adequada para a diferenciação do intemperismo entre horizontes do que cada região em separado.

Sensores próximos permitem determinara variação intempérica de perfis, ode cada faixa do espectro contribui com informações complementares.

Referências

- Ben-Dor, E., Demattê, J.A.M., 2016. Remote Sensing of Soil in the Optical Domains. In: Thenkabail, PS. (Ed.). Land resources monitoring, modeling, and mapping with remote sensing. CRC Press.
- Biddle, D.L., Chittleborough, D.J., Fitzpatrick, R.W., 1998. An algorithm to model mass balances quantitatively. *Comput. Geosci.* 24, 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(97\)00125-8](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(97)00125-8)
- Bokhorst, M.P., Beets, C.J., Marković, S.B., Gerasimenko, N.P., Matviishina, Z.N., Frechen, M., 2009. Pedo-chemical climate proxies in Late Pleistocene Serbian-Ukrainian loess sequences. *Quat. Int.* 198, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2008.09.003>
- Bowen, B.B., Story, S., Oboh-Ikuenobe, F., Benison, K.C., 2013. Differences in regolith weathering history at an acid and neutral saline lake on the Archean Yilgarn Craton and implications for acid brine evolution. *Chem. Geol.* 356, 126–140. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.005>
- Boyle, R., 1982. Geochemical Prospecting for Thorium and Uranium Deposits.

- Breemen, N. Van, Buurman, P., 2002. *Soil Formation*, Second. ed, Kluwer Academic Publisher. Kluwer Academic Publisher, New York.
- Buggle, B., Glaser, B., Hambach, U., Gerasimenko, N., Marković, S., 2011. An evaluation of geochemical weathering indices in loess-paleosol studies. *Quat. Int.* 240, 12–21. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.07.019>
- Burns, R.G., 1994. Mineral Mössbauer spectroscopy: correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters. *Hyperfine Interactions* 91, 739–745.
- Cambier, P., 1986. Infrared Study of Goethites of Varying Crystallinity and Particle Size: I. Interpretation of Oh and Lattice Vibration Frequencies. *Clay Miner.* 21, 191–200. <https://doi.org/10.1180/claymin.1986.021.2.08>
- Ceryan, S., 2008. New chemical weathering indices for estimating the mechanical properties of rocks: A case study from the Kurtun granodiorite, NE turkey. *Turkish J. Earth Sci.* 17, 187–207.
- Chadwick, O.A., Brimhall, G.H., Hendricks, D.M., 1990. From a black to a gray box--a mass balance interpretation of pedogenesis. *Geomorphology* 3, 369–390.
- Chen, J., An, Z., Head, J., 1999. Variation of Rb/Sr ratios in the Loess-paleosol sequences of central China during the last 130,000 years and their implications for monsoon paleoclimatology. *Quat. Res.* 51, 215–219. <https://doi.org/10.1006/qres.1999.2038>
- Chen, P.-Y., 1977. *Table of Key Lines in X-ray Powder Diffraction Patterns of Minerals in Clays and Associated Rocks*.
- Cheng, H., Yang, J., Liu, Q., Zhang, J., Frost, R. L., 2010. A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite—A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 77, 856–861.
- Clark, R.N., 1999. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. *Manual of remote sensing* 3, 2-2.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, K.E., Hoefen, T., Kokaly, R.F., Sutley, S.J., 2007. USGS digital spectral library splib06a. US geological survey, digital data series 231.
- Clift, P.D., Wan, S., Blusztajn, J., 2014. Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25Ma in the northern South China Sea: A review of competing proxies. *Earth-Science Rev.* 130, 86–102. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.01.002>
- Crepani, E., Medeiros, J.S. De, Hernandez Filho, P., Florenzano, T.G., Duarte, V., Barbosa, C.C.F., 2001. Sensoriamento Remoto e Geoprocessamento Aplicados ao Zoneamento Ecológico-Econômico e ao Ordenamento Territorial. *Inpe* 103. <https://doi.org/INPE-8454-RPQ/722>
- Cudahy, T., Caccetta, M., Thomas, M., Hewson, R., Abrams, M., Kato, M., Kashimura, O., Ninomiya, Y., Yamaguchi, Y., Collings, S., Laukamp, C., Ong, C., Lau, I., Rodger, A., Chia, J., Warren, P., Woodcock, R., Fraser, R., Rankine, T., Vote, J., De Caritat, P., English, P., Meyer, D., Doescher, C., Fu, B., Shi, P., Mitchell, R., 2016. Satellite-derived mineral mapping and monitoring of weathering, deposition and erosion. *Sci. Rep.* 6, 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep23702>
- da Cruz, R.S., Fernandes, C.M.D., Villas, R.N.N., Juliani, C., Monteiro, L.V.S., Almeida, T.I.R. de, Lagler, B., Carneiro, C. de C., Misas, C.M.E., 2015. A study of the hydrothermal alteration in Paleoproterozoic volcanic centers, São Félix do Xingu region, Amazonian Craton, Brazil, using short-wave infrared spectroscopy. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 304, 324–335. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.023>
- Dalmolin, R.S.D., Gonçalves, C.N., Klamt, E., Dick, D.P., 2005. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. *Ciência Rural* 35, 481–489. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782005000200042>
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1521–1552. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90153-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90153-7)

- Demattê, J.A.M., Araújo, S.R., Fiorio, P.R., Fongaro, C.T., Nanni, M.R., 2015. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba (SP). *Rev. Cienc. Agron.* 46, 679–688. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20150054>
- Dickson, B.L., Scott, K.M., 1997. Interpretation of aerial gamma-ray surveys - adding the geochemical factors. *AGSO J. Aust. Geol. Geophys.* 17, 187–200.
- Dufrécho, G., Grandjean, G., Bourguignon, A., 2015. Geometrical analysis of laboratory soil spectra in the short-wave infrared domain: Clay composition and estimation of the swelling potential. *Geoderma* 243–244, 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.014>
- EMBRAPA, 1997. Manual de Métodos de Análise de Solo, 2ª. ed, Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. <https://doi.org/1517-2627>
- EMBRAPA, 2018. Sistema brasileiro de classificação de solos. 5a. Santos HG dos, Jacomine PKT, Anjos LHC dos, Oliveira VA de, Lumberras JF, Coelho MR, Almeida JA de, Araújo Filho JC de, Oliveira JB de, Cunha TJF, organizadores. Rio de Janeiro: EMBRAPA.
- Farmer, V.C., 1974. Infrared spectra of minerals. Mineralogical society.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1995. Unravelling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology* 23, 921–924. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1995\)023<0921:UTEOPM>2.3.CO](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0921:UTEOPM>2.3.CO)
- Gabelman, J.W., Gabelman, J.W., 1977. Migration of uranium and thorium: exploration significance (No. 3). American Association of Petroleum Geologists.
- Gallet, S., Jahn, B.M., Torii, M., 1996. Geochemical characterization of the Luochuan loess-paleosol sequence, China, and paleoclimatic implications. *Chem. Geol.* 133, 67–88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00070-8)
- Harnois, L.U.C., 1988. The CIW index: a new chemical index of weathering *. *Sediment. Geol.* 55, 319–322.
- Hou, X., He, Y., Jones, B.T., 2004. Recent advances in portable x-ray fluorescence spectrometry. *Appl. Spectrosc. Rev.* 39, 1–25. <https://doi.org/10.1081/ASR-120028867>
- IUSS Working Group WRB, 2015. World Reference Base for Soil Resources 2014, update 2015 International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps., 106th ed, Experimental Agriculture. FAO, Rome. <https://doi.org/10.1017/S0014479706394902>
- Jackson ML. Soil chemical analysis: advanced course. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America. 1969; 895p.
- Jost, H., Maria, S., Huff, D.E.C., Maria, a N. a, Figueiredo, G., Boaventura, G.R., 1996. Propriedades Geoquímicas E Proveniência De Rochas Metassedimentares Detriticas Arqueanas Dos Greenstone Belts De Crixás E Guarinos , Goiás. *Rev. Bras. Geociências* 26, 151–166.
- Le Blond, J.S., Williamson, B.J., Horwell, C.J., Monro, A.K., Kirk, C.A., Oppenheimer, C., 2008. Production of potentially hazardous respirable silica airborne particulate from the burning of sugarcane. *Atmos. Environ.* 42, 5558–5568. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.03.018>
- Madejová, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 31, 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Mohanty, B., Gupta, A., Das, B.S., 2016. Estimation of weathering indices using spectral reflectance over visible to mid-infrared region. *Geoderma* 266, 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.030>
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1659–1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)
- Nesbitt, H.W., Young, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The Journal of Geology* 97, 129–147.

- Nguyen, T.T., Janik, L.J., Raupach, M., 1991. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy in soil studies. *Australian Journal of Soil Research* 29, 49–67.
- Penteado, M.M. Geomorfologia do setor centro-ocidental da Depressão Periférica Paulista. Universidade de S. Paulo. Instituto de Geografia; 1976.
- Potts, P. J., West, M. (Eds.), 2008. Portable X-ray fluorescence spectrometry: Capabilities for in situ analysis. Royal Society of Chemistry.
- Price, J.R., Velbel, M.A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. *Chem. Geol.* 202, 397–416. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2002.11.001>
- Putz, H., 2016. MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction.
- Salisbury, J.W., D'Aria, D.M., 1994. Emissivity of Terrestrial Materials in the 3-5/ m Atmospheric Window. *Remote Sens. Environ.* 47, 345–362.
- Salisbury, J.W., Eastes, J.W., 1985. The effect of particle size and porosity on spectral contrast in the mid-infrared. *Icarus* 64, 586–588. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(85\)90078-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(85)90078-8)
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., D'Aria, D., 1988. Mid-Infrared (2.5 to 13.5 μm) Spectra of Igneous Rocks, U.S. Geological Survey Geological Survey. <https://doi.org/10.1029/JB094iB07p09192>
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., 1987. Mid-Infrared (2.1-25 μm) Spectra of Minerals: First Edition. US Geol. Surv.
- Salisbury, J.W., Walter, L.S., Vergo, N., D'Aria, D.M., 1992. Mid-Infrared (2.1 to 25 μm) Spectra of Minerals, Johns Hopkins University Press, Baltimore.
- Santos, R.D. do, Lemos, R.C. de, Santos, H.G. dos, Ker, J.C., Anjos, L.H.C. dos, 2005. Manual de Descrição e Coleta de Solos no Campo, 5ª. ed, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa.
- Sardinha, D.S., Bonotto, D.M., da Conceição, F.T., 2010. Weathering rates at Alto Sorocaba basin, Brazil, using U-isotopes and major cations. *Environ. Earth Sci.* 61, 1025–1036. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0424-7>
- Schiavo, J.A., Pereira, M.G., Miranda, L.P.M. de, Dias Neto, A.H., Fontana, A., 2010. Caracterização e classificação de solos desenvolvidos de arenitos da formação Aquidauana-MS. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34, 881–889. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000300029>
- Stockmann, U., Cattle, S.R., Minasny, B., McBratney, A.B., 2016. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. *Catena* 139, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.007>
- Summers, D., Lewis, M., Ostendorf, B., Chittleborough, D., 2011. Visible near-infrared reflectance spectroscopy as a predictive indicator of soil properties. *Ecol. Indic.* 11, 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2009.05.001>
- Taiz, L., Zeiger, E., 1991. Plant Physiology The Benjamin. Cummings Redwood City, 565.
- Terra, F.S., Demattê, J.A.M., Viscarra Rossel, R.A., 2015. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma* 255–256, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>
- Thomson, J.L., Salisbury, J.W., 1993. The mid-infrared reflectance of mineral mixtures (7-14 μm). *Remote Sens. Environ.* 45, 1–13. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(93\)90077-B](https://doi.org/10.1016/0034-4257(93)90077-B)
- Triantafyllis, J., Gibbs, I., Earl, N., 2013. Digital soil pattern recognition in the lower Namoi valley using numerical clustering of gamma-ray spectrometry data. *Geoderma* 192, 407–421. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.08.021>
- Tyler, A.N., 1994. Environmental Influences on Gama Ray Spectrometry. University of Glasgow.

- Viscarra Rossel, R.A., Behrens, T., Ben-Dor, E., Brown, D.J., Demattê, J.A.M., Shepherd, K.D., Shi, Z., Stenberg, B., Stevens, A., Adamchuk, V., Aichi, H., Barthès, B.G., Bartholomeus, H.M., Bayer, A.D., Bernoux, M., Böttcher, K., Brodský, L., Du, C.W., Chappell, A., Fouad, Y., Genot, V., Gomez, C., Grunwald, S., Gubler, A., Guerrero, C., Hedley, C.B., Knadel, M., Morrás, H.J.M., Nocita, M., Ramirez-Lopez, L., Roudier, P., Campos, E.M.R., Sanborn, P., Sellitto, V.M., Sudduth, K.A., Rawlins, B.G., Walter, C., Winowiecki, L.A., Hong, S.Y., Ji, W., 2016. A global spectral library to characterize the world's soil. *Earth-Science Rev.* 155, 198–230. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.01.012>
- Wedepohl, K.H., 1969. Handbook of geochemistry (No. 550.4 HAN).
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., Haggard, B., Lofton, J., Chakraborty, S., Bakr, N., Zhang, W., Weindorf, W.C., Legoria, M., 2012a. Enhanced Pedon Horizonation Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76, 522. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0174>
- Weindorf, D.C., Zhu, Y., McDaniel, P., Valerio, M., Lynn, L., Michaelson, G., Clark, M., Ping, C.L., 2012b. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. *Geoderma* 189–190, 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.06.034>
- Wilford, J., 2012. A weathering intensity index for the Australian continent using airborne gamma-ray spectrometry and digital terrain analysis. *Geoderma* 183–184, 124–142. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.12.022>
- Wilford, J., Minty, B., 2006. Chapter 16 The Use of Airborne Gamma-ray Imagery for Mapping Soils and Understanding Landscape Processes. *Dev. Soil Sci.* 31. [https://doi.org/10.1016/S0166-2481\(06\)31016-1](https://doi.org/10.1016/S0166-2481(06)31016-1)
- Wilford, J.R., Bierwirth, P.N., Craig, M.A., 1997. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. *AGSO – J. Aust. Geol. Geophys.* 17(2), 201–216.
- Yitagesu, F.A., van der Meer, F., van der Werff, H., Hecker, C., 2011. Spectral characteristics of clay minerals in the 2.5–14µm wavelength region. *Appl. Clay Sci.* 53, 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.007>
- Zhao, L., Hong, H., Liu, J., Fang, Q., Yao, Y., Tan, W., Yin, K., Wang, C., Chen, M., Algeo, T.J., 2017. Assessing the utility of visible-to-shortwave infrared reflectance spectroscopy for analysis of soil weathering intensity and paleoclimate reconstruction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.07.007>
- Zheng, G., Jiao, C., Zhou, S., Shang, G., 2016. Analysis of soil chronosequence studies using reflectance spectroscopy. *Int. J. Remote Sens.* 37, 1881–1901. <https://doi.org/10.1080/01431161.2016.1163751>

ANEXOS

Descrição geral- Magmáticas

Perfil 1

DATA: 14/04/2016

CLASSIFICAÇÃO: CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Eutrófico típico.

LOCALIZAÇÃO/COORDENADAS: próximo à Rodovia Hermínio Peltrim (SP- 308), ao lado da mineradora Equipav, sob as coordenadas UTM: 221438 m E, 7493808 m S.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Descrito e coletado em corte de mata com aproximadamente 16% de declividade.

COBERTURA VEGETAL: Área desmatada, com ocorrência de gramíneas espontâneas e plantio de cana nas proximidades.

ALTITUDE: 562 m.

LITOLOGIA: Diabásio

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Serra Geral.

RELEVO LOCAL: Ondulado

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado

EROSÃO: Laminar moderada a forte e em sulcos frequentes e superficiais.

DRENAGEM: Bem drenado

CLIMA: Cwa (classificação de Köppen)

DESCRITO POR: Antônio Carlos de Azevedo, Clécia Cristina Barbosa Guimarães, Karina Patrícia Prazeres Marques; Rafael Cipriano Silva.

Descrição Morfológica

A 0-20 cm: vermelho escuro (2,5YR 3/5 úmida e seca); Argilosa; moderada pequena e média grumosa; Ligeiramente dura, muito friável, plástica e pegajosa; raízes abundantes médias; transição gradual e plana.

B 20-42 cm: vermelho escuro (2,5YR 3/6, úmido); Muito argilosa; Forte média e grande blocos angulares, cerosidade abundante e forte; Muito dura, friável, plástica e pegajosa; raízes finas abundantes; transição gradual e plana.

BC 42-64 cm: Bruno avermelhado escuro (2,5YR 3/4, úmido); Argilosa; Forte pequena e média blocos angulares cerosidade abundante e forte; Muito dura, muito friável, plástica e pegajosa; raízes finas abundantes; transição gradual e plana.

CB 64-110 cm: Bruno avermelhado escuro (5YR 3/4, úmido); Mosqueado comum pequeno difuso vermelho amarelado (5YR 4/6) e pouco pequeno distinto bruno avermelhado escuro (5YR 2,5/2); Argilosa; Forte pequena e média blocos subangulares; Muito dura, friável, plástica e pegajosa; raízes finas e muito finas poucas; transição gradual e ondulada.

CR 110-120+ cm: Bruno avermelhado escuro (5YR 3/4, úmido); Mosqueado comum pequeno e médio difuso bruno forte (7,5YR 5/6) e pouco pequeno e médio distinto preto avermelhado (2,5YR 2,5/1); Argilosa; Forte pequena e média blocos angulares; Muito dura, friável, plástica e pegajosa; Nódulo pouco pequeno, macio, esférica, preto, ferro magnesiano com efervescência ligeira a forte.

Observação: B apresenta macrofraturas com crescimento de raízes. Cerosidade maior que em BC; No horizonte BC a ocorrência de fraturas é menor, com feições de redução nas paredes dos agregados (coloração esverdeada) no entorno das raízes, que ocorrem predominantemente nestas fraturas; Em CB há feições de redução, mas em menor quantidade comparado a BC.

Figura 7. Imagem evidenciando o relevo regional do perfil 1.

Figura 8. Perfil 1 de solo

Perfil 2

DATA: 08/02/2017

CLASSIFICAÇÃO: NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário

LOCALIZAÇÃO/COORDENADAS: próximo à Rodovia Samuel de Castro Neves (SP- 147), Distrito de Artemis, Piracicaba- SP, sob as coordenadas UTM: 211290 m E, 7482081 m S.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Descrito e coletado sob mata nativa em trecho do terço superior, com declividade de 42%.

COBERTURA VEGETAL: Mata nativa

ALTITUDE: 595 m.

LITOLOGIA: Diabásio

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Serra Geral.

RELEVO LOCAL: Forte ondulado

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado

EROSÃO: Não aparente

DRENAGEM: Bem drenado

CLIMA: Cwa (classificação de Köppen)

DESCRITO POR: Ricardo Mitsuo Iamachita e Antônio Carlos de Azevedo.

Descrição Morfológica

A 0- 20 cm: Preto acastanhado (10 YR 2/2, úmida); preto (10YR 2/1; seca); Franco arenosa; blocos subangulares, pequena, fraca; solta; ligeiramente plástica; não pegajosa; raízes finas a médias abundantes; transição clara e irregular.

Cr 20- 35+ cm: Preto (10 YR 2/1; úmida); Preto acastanhado (10 YR 3/1; seca); Franco arenosa; blocos subangulares, pequena, fraca; muito friável; plástica, não pegajosa; raízes finas e poucas.

R*: Preto (10 YR 2/1; úmida).

Observação: Presença de macrofauna (formigas e minhocas) no horizonte A. O fragmento do material de origem foi coletado à jusante do perfil. No horizonte Cr a textura é referente a TFSA. 70% do horizonte Cr é fração grosseira (maior que 2 mm).

Figura 9. Imagem evidenciando o relevo regional do perfil 2.

Figura 10. Perfil 2 de solo

Descrição geral- Sedimentares

Perfil 1

DATA: 07/04/2016

CLASSIFICAÇÃO: NEOSSOLO LITÓLICO Distrófico típico.

LOCALIZAÇÃO/COORDENADAS: as margens da Rodovia Luiz de Queiroz (SP- 304), sob as coordenadas UTM: 242582 m E, 7482277 m S.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Descrito e coletado em corte de estrada com aproximadamente 6% de declive.

COBERTURA VEGETAL: Vegetação de gramíneas espontâneas.

ALTITUDE: 572 m

LITOLOGIA: Arenitos branco e vermelho, apresentando lentes com cimentação por carbonato.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Itararé.

RELEVO LOCAL: Suave ondulado

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado

EROSÃO: Laminar. Ligeira a moderada.

DRENAGEM: Bem drenado

CLIMA: Cwa (classificação de Köppen)

Descrito por: Antônio Carlos de Azevedo, Clécia Cristina Barbosa Guimarães, Karina Patrícia Prazeres Marques; Rafael Cipriano Silva.

Descrição Morfológica

A: 0-8 cm; bruno acinzentado escuro (10YR 4/2, úmida) bruno claro acinzentado (10YR 6/3, seca); Franca; Forte muito pequena e pequena granular; Ligeiramente dura, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e plana.

AC: 8-20 cm; bruno amarelado (10YR 5/4, úmido) bruno muito claro acinzentado (10YR 7/4, seco); mosqueado comum grande e distinto amarelo brunado (10YR 6/6) e amarelo avermelhado (7,5YR 6/6); Franco-arenosa; Fraca pequena granular; Ligeiramente dura, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição clara e plana.

C: 20-30 cm; Coloração variegada, composta de amarelo brunado (10YR 6/8), bruno claro acinzentado (2,5Y 7/3), amarelo (2,5Y 7/6) e bruno amarelado (10YR 5/4); Franco-arenosa; Maciça; Ligeiramente dura, muito friável, ligeiramente plástica e não pegajosa; transição clara e plana.

CR: 30-48 cm; Coloração variegada, composta de bruno claro acinzentado (2,5Y 7/3), bruno amarelado claro (2,5Y 6/3) e amarelo brunado (10YR 6/6); Estrutura maciça de rocha em fragmentos; transição clara e plana.

R: 48-135 cm; bruno claro acinzentado (2,5Y 7/3); Maciça.

Figura 1. Imagem evidenciando o relevo regional do perfil 1

Figura 2. Perfil 1 de solo + rocha coletado na região de Piracicaba-SP.

Perfil 2

DATA: 08/02/2017

CLASSIFICAÇÃO: CAMBISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico.

LOCALIZAÇÃO/COORDENADAS: as margens da Rodovia Geraldo de Barros (SP- 304), próximo ao distrito de Artemis (SP), sob as coordenadas UTM: 216069 m E, 7489602 m S.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Descrito e coletado em corte de estrada, com aproximadamente 6% de declive.

COBERTURA VEGETAL: Pastagem.

ALTITUDE: 510 m

LITOLOGIA: Siltito

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Corumbataí

RELEVO LOCAL: Suave ondulado

RELEVO REGIONAL: Forte ondulado

EROSÃO: Ligeira

DRENAGEM: Excessivamente drenado

CLIMA: Cwa (classificação de Köppen)

Descrito por: Adriano R. Guerra, Maria Vitória Vasconcelos; Leandro Goya.

Descrição Morfológica

A 0-10 cm: pedrs vermelhos muito escuro acinzentado (7,5 R 2,5/2); argilo-siltosa, forte blocos angulares muito pequena a pequena; ligeiramente dura, firme, muito plástica, ligeiramente pegajosa; transição plana e gradual; raízes finas e médias, muitas.

Bi 10- 30 cm: pedrs preto –avermelhado (7,5 R 2,5/2); argilho-siltosa cascalhenta, moderada blocos angulares pequeno e médio; ligeiramente dura/dura, firme, muito plástica, ligeiramente pegajosa; 20% saprolito vermelho acinzentado (7,5 R 4/3); laminar grande; extremamente dura, extremamente firme, moderadamente difícil; transição ondulada difusa; raízes finas muitas.

Cr 30- 80 cm: constituído de 60% de material saprolítico vermelho-acinzentado (10 R 4/3), silto-argilosa, plano paralela fragmentada, laminar muito grande; extremamente dura, extremamente firme; e por material pédico vermelho-escuro-acinzentado (7,5 R 3/2) argilo-siltosa, muito cascalhenta, moderada, blocos angulares muito pequena, ligeiramente dura, firme/friável, plástica/muito plástica, ligeiramente pegajosa; transição ondulada difusa; raízes finas muitas nas fraturas.

RCr1 80- 110 cm: constituído de 90% de material saprolítico vermelho-acinzentado (10 R 5/4), silto-argilosa, plano paralela fraturada, laminar muito grande, extremamente dura, extremamente firme/inquebrável; e por material pédico vermelho-escuro-acinzentado (7,5 R 3/4), argilo-siltosa muito cascalhenta, fraca, grãos simples; difícil; transição plana e clara; raízes finas muitas nas fraturas.

RCr2 110- 140 cm: constituído por 95% de material saprolítico vermelho-acinzentado (10 R 4/3), silto-argilosa, plano-paralela fraturada, blocos angulares de 20 a 30 cm de lado, extremamente dura, inquebrável; e por material pédico vermelho-acinzentado (7,5 R 4/3), argilo-siltosa muito cascalhenta, forte a moderada, blocos angulares pequenos; raízes finas poucas nas fraturas; transição plana difusa.

RCr3 140- 200 cm: saprolito vermelho-escuro-acinzentado (7,5 R 3/3); silto-argilosa, plano-paralela fraturada, extremamente dura, inquebrável.

Figura 3. Imagem evidenciando o relevo regional do perfil 2.

Figura 4. Perfil 2 de solo + rocha coletado na região de Piracicaba-SP.

Perfil 3

DATA: 14/04/2016

CLASSIFICAÇÃO: NEOSSOLO LITÓLICO Eutrófico fragmentário.

LOCALIZAÇÃO/COORDENADAS: às margens da Rodovia Hermínio Peltrim (SP- 308), sob as coordenadas UTM: 221127 m E, 7498412 m S.

SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Descrito e coletado em corte de estrada com aproximadamente 9% de declive.

COBERTURA VEGETAL: Área de beira da estrada, com ocorrência de gramíneas espontâneas e vegetação arbustiva.

ALTITUDE: 502 m

LITOLOGIA: Folhelho

FORMAÇÃO GEOLÓGICA: Formação Corumbataí

RELEVO LOCAL: Ondulado

RELEVO REGIONAL: Suave ondulado

EROSÃO: Laminar ligeira.

DRENAGEM: Bem drenado

CLIMA: Cwa (classificação de Köppen)

DESCRITO POR: Antônio Carlos de Azevedo, Clécia Cristina Barbosa Guimarães, Karina Patrícia Prazeres Marques; Rafael Cipriano Silva.

Descrição Morfológica

A: 0-20 cm; Bruno muito escuro (7,5YR 2,5/2, úmido) e bruno (7,5YR 4/2, seco); Média; Moderada muito pequena granular; Ligeiramente dura, muito friável, plástica e ligeiramente pegajosa; raízes finas a muito finas abundantes; transição gradual e plana.

CA: 20-85 cm; Coloração variegada, composta de bruno (7,5YR 4/4) e vermelho escuro acinzentado (10R 3/4); Média; Fraca muito pequena granular; macia, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; raízes finas e muito finas comuns; transição clara e irregular.

Cr: 85-125 cm; Vermelho acinzentado (10R 4/2, úmido); raízes finas e muito finas raras; transição gradual e ondulada (120-130 cm).

R: 125-150+ cm; Vermelho acinzentado (10R 4/2, úmido).

Observação: Horizontes C/A e CR apresentam estruturas de folhas em virtude da característica do material rochoso (folhelho). Estas folhas são fragmentos da rocha em alteração. Muito pedregoso. Raízes ausentes em R. Ocorrência predominante de raízes fasciculares de gramíneas, havendo raras raízes de arbustos que se desenvolvem predominantemente nas fendas do material rochoso.

Figura 5. Imagem evidenciando o relevo regional do perfil 3.

Figura 6. Perfil 3 de solo + rocha coletado na região de Piracicaba-SP.