

**Informações quantitativas sobre a mineralogia dos latossolos à partir da
reflectância espectral no visível e infravermelho
próximo e médio (400 à 2500 nm)**

JOSÉ DA SILVA MADEIRA NETTO¹
MARCEL POUGET²
ALI BEDIDI³
BERNARD CERVILLE³

¹EMBRAPA-CPAC
Km18 da Br 020
73300 Planaltina DF

²ORSTOM-Centre de Bondy
70 Route D'Aulnay
93140 Bondy - França

³Universidade de Paris VI
Lab. de Minéralogie et Cristallographie
4, Place Jussieu
75252 Paris - França

Abstract. Mineralogical and diffuse reflectance data from 56 soil samples were used to study relationships between spectral parameters and iron oxides (haematite and goethite), kaolinite and gibbsite contents in latosols. A colour index calculated from the Helmholtz coordinates, (dominant wavelength, saturation, and lightness) was found to be as good estimator of haematite contents as the IR(CIE), determined elsewhere. A good correlation was found between the dominant wavelength and the haematite/(haematite+goethite) ratio. The intensities of absorptions of kaolinite and gibbsite measured in their bands at 2205 nm and 2265 nm were also in good correlation with the concentrations of those mineral brought to the clay content of the samples. Finally, an index based on kaolinite and gibbsite intensities of absorption, was found to be a accurate estimator of the Ki value (SiO₂/Al₂O₃ ratio).

Introdução

Os trabalhos de pesquisa procurando estabelecer relações quantitativas entre os componentes mineralógicos e dados de reflectância dos solos representam um enfoque relativamente recente, e tem sido estimulados pelos desenvolvimentos recentes nas tecnologias de espectrofotômetros e espectroradiômetros, cada vez mais performantes, menos caros e de mais fácil utilização. Além disso, a colocação em órbita de satélites com espectro-imageadores, prevista para o futuro próximo, tornará possível a aplicação destas relações quantitativas à cartografia dos diferentes componentes mineralógicos dos solos.

Trabalhos como os de Barron et al (1986a e 1986b), Kosmas et al (1984 e 1986), Maquet et al (1981), Hauf et al (1990), Kruse et al (1991), mostram a possibilidade de modelizar os teores de certos minerais à partir dos dados de reflectância. Estes autores tem seguido essencialmente dois enfoques básicos:

- a análise da forma da curva de reflectância determinada pelos eventos espectrais, como medidas de superfície, das bandas de absorção, de intensidades de picos, de dissimetrias etc...

- a derivação de parâmetros colorimétricos à partir dos dados de reflectância difusa no domínio do visível (componentes tricromáticos, coordenadas cromáticas, índices).

Neste trabalho utilizaremos estes procedimentos para estudar as possibilidades do emprego de técnicas de reflectância difusa no estudo da mineralogia dos latossolos. Embora caracterizada por uma composição mineralógica relativamente simples, com a caulinita a gibbsita e os óxidos de ferro compondo o essencial dos minerais da fração argila, as quantidades absolutas e relativas com que participam são informativas de processos genéticos que atuaram na formação destes so-

los [Motta et al (1992)] e são utilizados em esquemas de classificação [Camargo et al (1987)].

Materiais e Métodos

Um total de 56 amostras foram utilizadas para estudar as relações entre a reflectância difusa e os constituintes mineralógicos dos latossolos. Tomados em 27 diferentes perfis pedológicos estas amostras tem duas origens:

- Um conjunto de 25 amostras foram obtidos junto ao Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Correspondem à horizontes de superfície e profundidade de 14 perfis de latossolos tomados na região centro-sul do País

- Um conjunto de 31 amostras tomados na região de Brasília em 13 perfis localizados em 4 toposequências.

Estas amostras foram utilizadas para determinações dos teores em hematita goetita, kaolita e gibbsita. As determinações de hematita (Hm) e goetita (Gt) e da razão Hm/(Hm+Gt) foram feitas na fração argila + silte (fração inferior a 50 μ m) utilizando-se os procedimentos preconizados por Kampf et al (1982a e 1982b). As determinações de caulinita e gibbsita foram realizadas na terra fina (fração inferior a 2 mm) com base nos teores de SiO₂ e Al₂O₃ solubilizados pelo método dos três ácidos [Harrison (1933)] e pelo método do citrato-bicarbonato-ditionito [Mehara et al (1960)].

Os espectros de reflectância difusa entre 400 e 2500 nm foram obtidas com um espectrofotômetro Cary 2300 munido de uma esfera integradora. Os espectros foram registrados em suporte magnético, o que possibilitou a manipulação posterior em computador. O cálculo dos parâmetros colorimétricos CIE (X, Y, Z, x, y) e das coordenadas cromáticas de Helmholtz (comprimento de onda dominante - λ_d , pureza

de saturação - Pe% e luminância - Y%) foi feito utilizando-se de um programa computadorizado desenvolvido no Laboratório de Mineralogia e Cristalografia das Universidades Paris VI e Paris V II.

Resultados e Discussão

Oxidos de ferro:

As absorções do ferro trivalente devido as transições eletrônicas do Fe entre o Fe^{3+} e o O^{2-} se manifestam na porção visível do espectro, e são responsáveis pela coloração característica da hematita (vermelho) e da goetita (bruna ou amarela). Isto justifica a utilização de parâmetros colorimétricos para tentativas de modelização dos teores de hematita e da razão $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ nos solos. Os trabalhos de Torrent et al (1983) e Barron et al (1986) já haviam mostrado que os teores de hematita podem ser estimados através de um índice de vermelho calculado seja com a notação Munsell, seja com as coordenadas cromáticas CIE. Neste trabalho calculamos os valores do Índice de vermelho como preconizado por Barron et al (1986) (que passaremos a denominar de $\text{IR}(\text{CIE})$ para maior comodidade). Este índice pode ser calculado conforme segue:

$$\text{IR}(\text{CIE}) = \frac{(x-0.34)^2 * 10000}{(y-0.34) * Y^2}$$

As boas correlações obtidas por aqueles autores foram reproduzidas com as nossas amostras como indica a figura 1. A saturação dos índices de vermelho para teores superiores à 10% reportados por Torrent et al (1983) e Barron et al (1986) não foram encontrados aqui. A possível razão para isto é a presença de magnetita nas duas amostras com os teores mais elevados em hematita. O caráter opaco da magnetita faz com que essas amostras os sejam mais escuras (e portanto com valores de

Y% mais baixos) o que eleva os valores de $\text{IR}(\text{CIE})$.

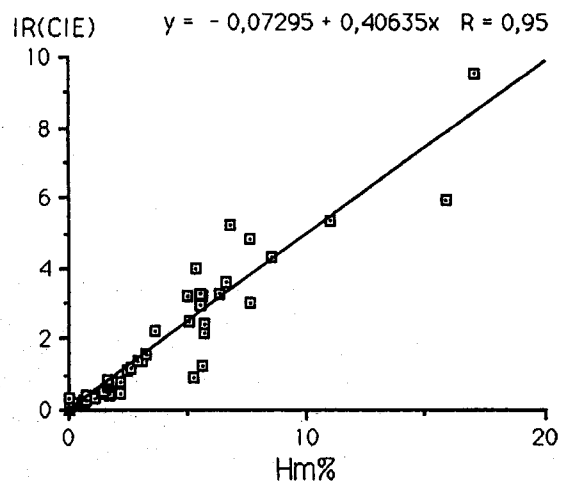


Figura 1. Correlação entre o índice de vermelho ($\text{IR}(\text{CIE})$) e o teor de H hematita ($\text{Hm}\%$) na fração < 50 μm de 56 amostras de solos

Para aqueles habituados à utilização de outros sistemas de medidas de cor, como os pedólogos, mais habituados a lidar com matiz, croma e valor, as coordenadas cromáticas CIE são difíceis de atribuir um significado visual. Para contornar esta dificuldade procuramos desenvolver um índice utilizando o comprimento de onda dominante, a saturação e a luminância que são grandezas de mesma natureza que aquelas (porém de valores diferentes!). Este índice, que chamaremos de $\text{IR}(\text{HEL})$ tem a seguinte formulação:

$$\text{IR}(\text{HEL}) = \frac{(\lambda_d - 580) * \text{Pe}\%}{Y\%^2}$$

Conforme indicado na figura 2 este novo índice correlaciona-se muito bem com $\text{IR}(\text{CIE})$ e apresenta-se como uma alternativa para estimativas dos teores de hematita em solos a partir de dados de reflectância difusa.

Em meio tropical existe de maneira geral uma coexistência de hematita e goetita nos solos. Segundo Schwertmann (1985) as proporções relativas desses minerais expressas pela razão $\text{Hm}/(\text{Hm}+\text{Gt})$ refletem as condições pedológicas condicionando suas estabilidades termodinâmicas e são frequentemente utilizados

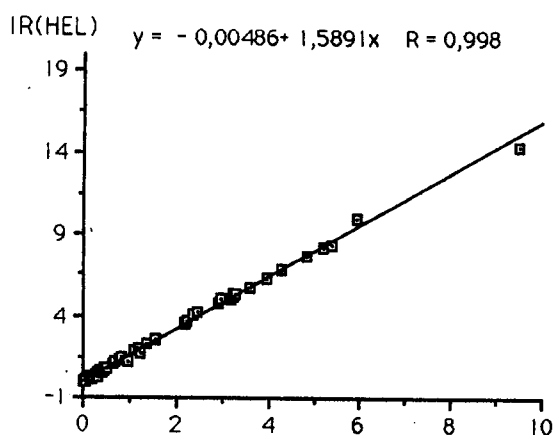


Figura 2. Correlação entre os índices de vermelho calculados com as coordenadas cromáticas CIE (IR(CIE)) e o comprimento de onda dominante, pureza de saturação, e luminância (IR(HEL)).

no estudo do balanço entre estes óxidos de ferro, revelador de processos pedogenéticos importantes. Na figura 3, mostramos a possibilidade de modelização da proporção reletiva de hematita em relação ao total dos óxidos de ferro utilizando-se o comprimento de onda dominante da cor.

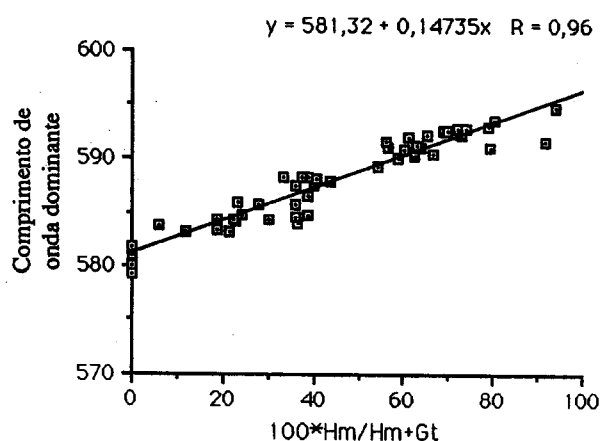


Figura 3. Correlação entre o comprimento de onda dominante e a razão Hm/Hm+Gt para as 56 amostras desolos estudadas.

Kampf et al (1983) encontraram boas relações polinomiais de segunda ordem entre esta razão e a matiz da notação Munsell. Conforme indica a figura 3 o comprimento de onda dominante λ_d correlaciona-se linearmente com Hm/Hm+Gt. A razão aparente das diferenças encontradas por nós e por Kampf et al (1983) deve-se aos sistemas utilizados para

medir a cor: a matiz da notação Munsell é uma variável psicossensorial baseada em nuances subjetivamente percebidas e sem paralelismo rigoroso com os intervalos regulares da coordenada cromática λ_d determinada por meios físicos.

A caulinita e a gibbsita

As vibrações moleculares das hidroxilas presentes na caulinita e na gibbsita são responsáveis por bandas de absorção centradas respectivamente à 2205 nm e à 2265 nm. Nos solos, em que estes dois minerais estão presentes estas duas bandas de absorção se sobrepõem e fica difícil a identificação de uma linha de base sobre a qual se possa considerar as intensidades de absorção sem que uma seja afetada pela presença da outra, como mostra a figura 4. Foi escolhido o ponto de reflectância máxima situado entre as duas absorções como ponto de referência para o cálculo das intensidades de absorção dos dois minerais.

As características espectrais da magentita e da ilmenita, cujo caráter opaco se estende à porção infravermelho do espectro, faz com que as amostras onde estes minerais são presentes em quantidades significativas apresentem as intensidades de absorção da caulinita e da gibbsita completamente alteradas em relação aquelas sem magentita e ilmenita. Por esta razão quatro amostras tiveram que ser eliminadas.

As figuras 5 e 6 mostram a nuvem de pontos e as retas de regressão ajustadas aos pontos para os teores de caulinita (fig. 5) e de gibbsita (fig. 6) referidos à fração argila e suas respectivas intensidades de absorção. Os modelos lineares de regressão obtidos são significativos ao nível de 1% de probabilidade. Assim, as intensidades de absorção medidas nos espectros de reflectância podem ser utilizados para estimar os teores de caulinita e gibbsita em latossolos sem minerais opacos (como a magentita e a ilmenita por ex.) na região espectral do infravermelho médio.

$$I_{kaol} = R_{max} - R_{2205}$$

$$I_{gib} = R_{max} - R_{2265}$$

onde:

I_{kaol} = intensidade de absorção da caulinita

I_{gib} = intensidade de absorção da gibbsita

R_{max} = máxima reflectância entre 2205 nm e 2265 nm

R_{2205} = reflectância à 2205 nm

R_{2265} = reflectância à 2265 nm.

Reflectancia %

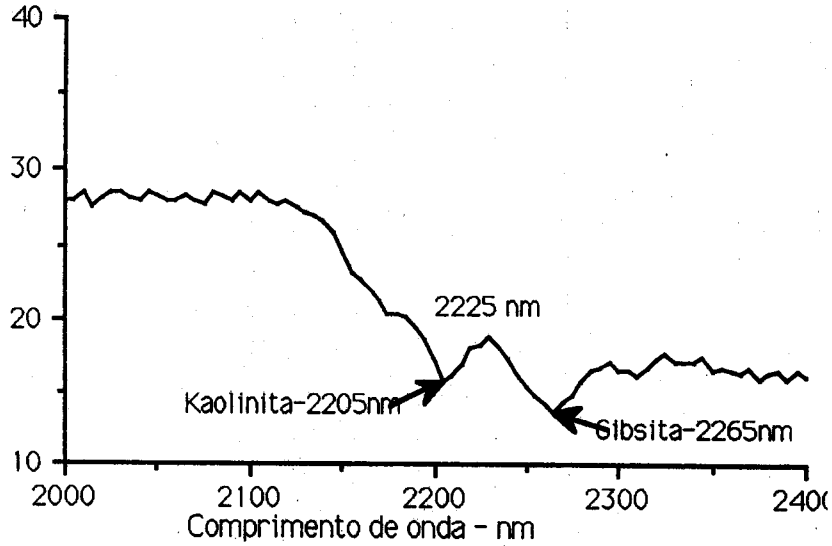


Figura 4. Espectro de reflectância difusa (2000 à 2400 nm de uma amostra de solo contendo 39% de caulinita e 40 % de gibbsita

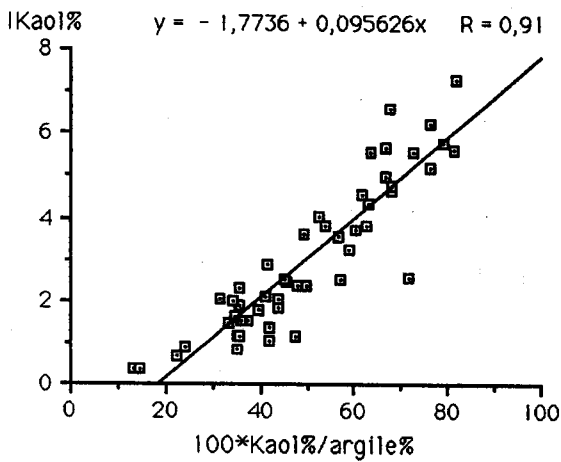


Figura 5. Correlação entre a intensidade de absorção da caulinita e os teores de caulinita expressos em relação ao teor de argila na terra fina de 52 amostras de solos

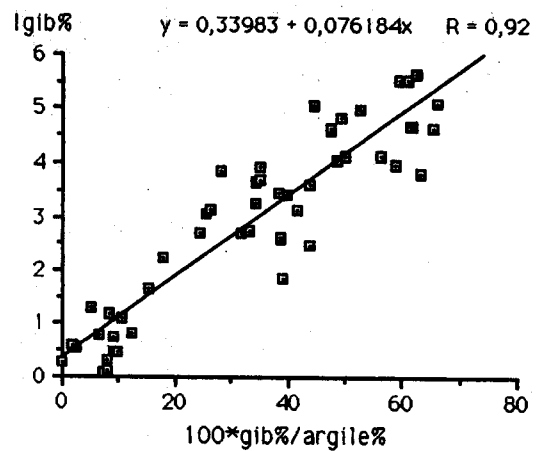


Figura 6. Correlação entre a intensidade de absorção da gibbsita e os teores de gibbsita expressos em relação ao teor de argila na terra fina de 52 amostras de solos

A razão molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (K_i) é frequentemente utilizada como um indicador do grau de alteração para os solos. Para os latossolos praticamente desprovidos de materiais primários facilmente intemperisáveis, e que apresentam a caulinita como o principal mineral de argila, o valor K_i corresponde essencialmente à razão $\text{kaol}/\text{kaol}+\text{gib}$. Dado o interesse pedológico da razão K_i , tentamos sua modelização através dos dados de reflectância difusa e mais especificamente das absorções devidas à caulinita e à gibbsita.

A figura 7 mostra a existencia de uma estreita relação linear entre a razão $I_{\text{kaol}}/I_{\text{kaol}+I_{\text{gib}}}$ e os valores K_i dos solos estudados.

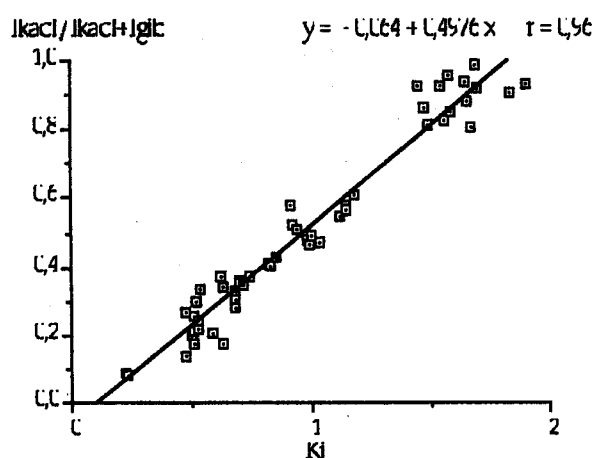


Figura 7. Correlação entre os valores K_i e as razões das intensidades de absorção $I_{\text{kaol}}/I_{\text{kaol}+I_{\text{gib}}}$ na terra fina de 52 amostras de solos

A possibilidade de estimar com relativa precisão as razões entre caulinita e gibbsita nas coberturas latossólicas é um fator importante para a discriminação de solos com diferentes estágios de evolução. Este parâmetro é dificilmente identificável no campo pois não se relaciona com nenhum indicador morfológico. Não existem também testes rápidos que permitam a determinação de K_i , sendo necessárias análises longas e custosas, o que faz com que apenas um número reduzido de amostras possam ser analisadas. A relativa

simplicidade do uso dos métodos espectrométricos faz com este procedimento se constitua numa alternativa metodológica importante para aqueles que estudam os do solo.

Conclusões

Estes resultados mostram algumas das aplicações possíveis em pedologia dos dados de reflectância difusa. A possibilidade de se estimar os teores dos principais minerais presentes nos latossolos com a utilização dos dados de reflectância abre uma nova fronteira para a pedologia. O aprimoramento das técnicas espectrofotométricas com o desenvolvimento de equipamentos cada vez mais performantes faz supor que no futuro próximo estes aparelhos venham a ser de uso corrente no estudo dos solos tropicais. Da mesma maneira, a perspectiva de emprego de espectroimageadores aerotransportados ou embarcados em satélites tornará possível a espacialização destas propriedades dos solos, o que se constituirá num auxílio importante à cartografia pedológica.

Referencias

- BARRON V., MONTALEGREL., 1986a. Iron oxides and color of triassic sediments : Application of the Kubelka-Munk theory. American Journal of Science, 286 : 792-802.
- BARRON V., TORRENT J., 1986b. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil color. J. Soil Sc., 37 : 449-510.

- CAMARGO M., KLANT E., KAUFFMAN J. H., 1987. Sistema Brasileiro de classificação de solos. B. Inf., Soc. Bras. Ci. Solo, 12 : 11-33.
- HARRISON J. B., 1933. The katamorphism of igneous rock under humid tropical conditions. Harpenden, England, Imperial Bureau of Soil Sc. 79p.
- HAUFF P. L., F. A. KRUSE, M. THIRY, 1990. Spectral identification and characterization of kaolinite/ smectite clays in weathering environments. In : The fifth Australasian remote sensing conference. Perth, Australia, 8-12 Octobre, pp. 898-905.
- KAMPF N., SCHWERTMANN U., 1982a. The 5M NaOH concentration method for iron oxides in soils. Clays Clay Miner., 30 : 401-408.
- KAMPF N., SCHWERTMANN U., 1982b. Quantitative determination of goethite et hematite in kaolinitic soils by X-ray diffraction. Clay Miner., 17 : 359-363.
- KAMPF N., SCHWERTMANN U., 1983b. Relações entre óxidos de ferro e a cor dos solos cauliniticos do Rio Grande do Sul. R. Bras. Ci. Solo, 7 : 23-31.
- KOSMAS C. S., CURY N., BRYANT R. B. FRANZMEIER D. P., 1984. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. Soil Sci. Soc. Am. J., 48 : 401-405.
- KOSMAS C. S., FRANZMEIER D. P., SCHULZE, 1986. Relationship among derivative spectroscopy, color, crystallite dimensions, and Al substitution of synthetic goethites and hematites. Clays and Clay Minerals, 34 : 625-634.
- KRUSE, F. A., M. THIRY, P. L. HAUFF, 1991. Spectral identification (1,2 - 2,5 μm) and characterization of Paris Basin kaolinite/smectite clays using a field spectrometer. In : 5th International Colloquium - Physical Measurements and signatures in Remote Sensing. Courchevel, France, 14-21 Janvier 1991, pp. 181-184.
- MAQUET M., CERVELLE B. D., GOUET G., 1981. Signatures of Ni^{2+} and Fe^{3+} in the optical spectra of limonitic ore from New Caledonia : application to the determination of nickel content. Mineralium Deposita, 18 : 357-373.
- 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., 7 : 317-327.
- MOTTA P. F. DA, KAMPF N., 1992. Iron oxide properties as support to soil morphological features for prediction of moisture regimes in oxisols of central Brazil. Z. Pflanzenernähr. Bodenk., 155 : 385-390.
- SCHWERTMANN U., 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxydes minerals. Advances in Soil Science. Springer-Verlag, N. York, 1 : 171-200.
- TORRENT J., SCHWERTMANN U., FETCHER H., ALFEREZ F., 1983. Quantitative relationships between soil color and hematite content. Soil Sc., 136 :