



FERNANDA MAGNO SILVA

**CARACTERIZATION OF SOILS DERIVED FROM
QUARTZITE WITH THE AID OF PORTABLE X-RAY
FLUORESCENCE (pXRF) SPECTROMETRY**

LAVRAS – MG

2019

FERNANDA MAGNO SILVA

**CARACTERIZATION OF SOILS DERIVED FROM QUARTZITE WITH THE AID
OF PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE (pXRF) SPECTROMETRY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Sérgio Henrique Godinho Silva

Orientador

LAVRAS – MG

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Fernanda Magno.

Carcterization of soils derived from quartzite with the aid of
portable x-ray fluorescence(pxrf) spectrometrya / Fernanda Magno
Silva. - 2019.

96 p. : il.

Orientador(a): Sérgio Henrique Silva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Parent material. 2. Tropical soils. 3. Proximal sensors. I.
Silva, Sérgio Henrique. II. Título.

FERNANDA MAGNO SILVA

**CARACTERIZATION OF SOILS DERIVED FROM QUARTZITE WITH THE AID
OF PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE (pXRF) SPECTROMETRY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de abril de 2019.

Dr. Nilton Curi UFLA

Dr. Alberto Vasconcellos Inda UFRGS

Prof. Dr. Sérgio Henrique Godinho Silva
Orientador

LAVRAS – MG

2019

A minha família pela confiança e incentivo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sempre me mostrar o melhor caminho e que tudo acontece no tempo certo.

A minha mãe Vicentina por toda dedicação e amor. Ao meu pai Mário pelo apoio. Aos irmãos Grasiene e Mário Júnior pelo incentivo e inspiração. A prima Viviani pelo cuidado e ajuda nos momentos difíceis.

A toda a minha família pela confiança e incentivo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo pela oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), por outros auxílios financeiros.

Aos amigos do DCS em especial Elidiane, Giovana, Mari, Cris, Carol e Ivan.

Aos funcionários do DCS Geila, Mariene, Alexandre, Bethânia, Dulce, Doroteo e Pezão.

Ao professor e orientador Sérgio Henrique Godinho Silva pelos ensinamentos, dedicação, compreensão e principalmente pelo acolhimento no grupo de pedologia.

Ao professor Nilton Curi por ter aberto as portas do DCS, o que foi decisivo para a minha escolha em cursar o Mestrado em Ciência do Solo.

A todos do Programa de Pós-Graduação que contribuíram e me apoiaram durante esta caminhada.

“O presente é a chave para o passado.”

(James Hutton)

RESUMO GERAL

A variabilidade da composição elementar, das características mineralógicas e da morfologia dos solos derivados de quartzito reflete a atuação dos distintos fatores de formação do solo (clima, relevo, material de origem, organismos, tempo) e processos pedogenéticos. Através da espectrometria de fluorescência de raios-X portátil (pXRF) e da difratometria de raios-X (DRX) na terra fina seca ao ar (TFSA) e nas frações areia, silte e argila, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de utilizar a composição elementar obtida por meio do pXRF como ferramenta para investigar os graus de intemperismo e processos pedogênicos de solos desenvolvidos de quartzito, além de correlacionar dados elementares com propriedades físico-químicas dos solos e avaliar a concentração dos elementos e sua relação com a mineralogia das frações areia, silte e argila de solos com diferentes graus de intemperismo. Em uma topossequência foram descritos e amostrados os horizontes de cinco perfis de solos: Neossolo Litólico, Neossolo Regolítico, Cambissolo Háplico, Latossolo Amarelo e Organossolo Háplico. Análises laboratoriais foram realizadas para caracterização físico-química da TFSA e separação das frações areia, silte e argila. Essas, por sua vez, foram analisadas com o pXRF e apenas as frações areia, silte e argila analisadas mineralogicamente por DRX. Os solos apresentaram altos teores de SiO_2 sendo a maior quantidade presente na fração areia, devido ao quartzo, mineral predominante no quartzito e na fração areia de solos tropicais. O teor de Al_2O_3 foi sempre maior na fração argila. Os teores de K tendem a ser maiores na TFSA dos horizontes C. Quartzo, mica e caulinita são os minerais dominantes na fração silte. CaO e Sr foram positivamente correlacionados com os teores trocáveis de Ca^{2+} e Mg^{2+} , saturação por bases, pH e capacidade de troca de cátions. Fe, Al, Ti, Ca, K, Cu, Rb e Zr acumularam-se no solo em comparação com o material de origem. A variabilidade do conteúdo elementar em solos com graus diferentes de intemperismo e lixiviação pode ser facilmente analisada por pXRF e, esse equipamento, associado à DRX, permite correlacionar os teores de elementos químicos aos minerais presentes nas frações granulométricas do solo.

Palavras-chave: Material de origem. Mineralogia do solo. Sensores próximos. Solos tropicais.

ABSTRACT

The variability of the elemental composition, the mineralogical and morphological characteristics of the soils derived from quartzite reflects the effects of the different factors of soil formation (climate, relief, parent material, organisms, time) and pedogenetic processes. Through portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) and X-ray diffractometry (XRD) in air-dried and sieved samples as well as in the sand, silt, and clay fractions, this work was developed with the following objectives: to determine the elemental composition via pXRF as a tool to investigate the weathering degree and the pedogenic processes of soils developed from quartzite, besides correlating elementary data with soil physicochemical properties and to evaluate the concentration of the elements and its relation with the mineralogy of the sand, silt and clay fractions of soils with different degrees of weathering. In a toposequence, the horizons of five soil profiles were described and sampled: Lithic Ustorthent, Typic Ustorthent, Typic Dystrustept, Xanthic Hapludox, and Typic Udifolist. Laboratory analysis for soil physicochemical characterization of the air-dried fine earth (ADFE) and separation of the sand, silt and clay fractions were performed. Both ADFE and the particle size fractions were analyzed with pXRF and only the fractions were analyzed mineralogically by XRD. Soils featured high contents of SiO_2 , with a higher amount present in the sand fraction due to the quartz, predominant in the quartzite and in the sand fraction of tropical soils. The Al_2O_3 content was always higher in the clay fraction. K contents tended to be greater in the C horizons in the ADFE. Quartz, mica and kaolinite are the dominant minerals in the silt fraction. CaO and Sr were positively correlated with exchangeable contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} , base saturation, pH, and cation exchange capacity. Fe, Al, Ti, Ca, K, Cu, Rb, and Zr accumulated in soil in comparison with the parent material. Variability of elemental contents in soils with different weathering and leaching degrees can be easily accessed with pXRF and this equipment associated with the XRD enable to correlate the contents of the chemical elements to the minerals present in the soil particle size fractions.

Keywords: Parent material. Soil mineralogy. Proximal sensors. Tropical soils.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	11
1 INTRODUÇÃO	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1 Material de origem e formação do solo.	13
2.2 Análise por fluorescência de raios-X	15
2.3 Análise por difratometria de raios-X (DRX)	16
REFERÊNCIAS	19
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	22
ARTIGO 1	23
TROPICAL SOIL TOPOSEQUENCE CHARACTERIZATION VIA pXRF SPECTROMETRY	23
1 INTRODUCTION	24
2 MATERIAL AND METHODS	27
3 RESULTS AND DISCUSSION	31
4 CONCLUSIONS	59
REFERENCES	61
ARTIGO 2	71
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE SOLOS DERIVADOS DE QUARTZITO ATRAVÉS DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL (pXRF) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	71
1 INTRODUÇÃO	72
2 MATERIAL E MÉTODOS	73
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS	90
APPENDIX A	93

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

A variabilidade existente entre solos é resultado de uma interação complexa entre os fatores de formação do solo. Segundo JENNY (1941), a formação do solo segue um modelo derivado de clima, organismos, material de origem, relevo e tempo, sendo que, para a análise da importância de um determinado fator na formação dos solos, os demais fatores devem permanecer constantes.

Dentre os fatores de formação do solo, o material de origem, ou seja, material a partir do qual o solo é desenvolvido, apresenta influência relevante para as características físicas, químicas e mineralógicas do solo (RESENDE et al., 2014). Desta forma, por material de origem entende-se tanto a rocha inalterada situada abaixo do solo, quanto sedimentos minerais ou orgânicos, ou ainda materiais alterados provenientes de outras litologias (materiais alóctones) (KÄMPF; CURI, 2012).

A composição e estrutura da rocha de origem têm influência na sua resistência ao intemperismo e, conseqüentemente, na taxa de formação do solo (pedogênese), tais como a granulometria, mineralogia, orientação preferencial dos minerais e direção e inclinação das camadas que condicionam a textura. Desta forma, há uma estreita relação entre essas características da rocha e os atributos dos solos dela originados (FONTES, 2012).

Na região de Lavras, Minas Gerais, local de desenvolvimento deste projeto, os principais materiais de origem dos solos são rochas provenientes de um embasamento arqueano-paleoproterozóico, sucessões metassedimentares proterozóicas das megasseqüências Andrelândia, representada por quartzitos e quartzo-xistos e um sistema de diques máficos (meso-neoproterozóicos e cretácicos) QUÉMÉNEUR et al. (2002). Geologicamente a cidade está inserida no contexto da geologia do sudeste do Brasil, situando-se na borda sul do Cráton do São Francisco (QUÉMÉNEUR et al., 2002).

Para uma caracterização detalhada do solo, são necessárias análises dos atributos físicos, químicos, mineralógicos e biológicos. No tocante aos atributos químicos, a fluorescência de raios-X (FRX) para análise do teor total de elementos químicos presentes em solos e sedimentos tem se mostrado eficaz (STOCKMANN et al., 2016). Mais recentemente, foi desenvolvido o equipamento portátil de fluorescência de raios-X (pXRF), que está sendo crescentemente empregado para tais análises por fornecer resultados imediatos em campo ou em laboratório, possibilitar agilidade de execução, não ser destrutiva do material analisado e por caracterizar diversos elementos químicos ao mesmo tempo (TERRA et al., 2014; WEINDORF et al., 2014; RIBEIRO et al., 2017). O pXRF expressa relação compatível para

análises pedológicas, agronômicas e ambientais (WEINDORF et al., 2014).

Enquanto a fluorescência de raios-X é empregada para a determinação dos teores elementares totais, a identificação dos minerais presentes no solo é realizada, na maioria das vezes, pela difratometria de raios-X (DRX). Esta técnica é utilizada para a determinação dos minerais nas diferentes frações granulométricas do solo, possibilitando a identificação e caracterização dos seus compostos cristalinos (tamanho, grau de cristalinidade, substituintes isomórficos), sendo, nos estudos de gênese, um recurso imprescindível (RESENDE et al., 2011). As propriedades químicas e físicas do solo são controladas pelos seus constituintes minerais e orgânicos. Identificar e quantificar os minerais do solo auxiliam no entendimento das propriedades necessárias à classificação, definição de práticas agronômicas e informações sobre potenciais fontes de nutrientes.

Diante do exposto, os objetivos deste projeto são: determinar a composição elementar (elementos principais e traços) na TFSA via pXRF em uma topossequência de solos derivados de quartzito em Lavras, Minas Gerais; correlacionar os dados elementares de pXRF com propriedades físico-químicas desses solos; quantificar via pXRF os elementos químicos nas frações areia, silte e argila e sua relação com a mineralogia dessas frações; determinar o acúmulo dos elementos através da relação entre a concentração nas frações granulométricas e na TFSA. A hipótese deste trabalho é que o pXRF irá identificar e quantificar com sucesso elementos menos comumente empregados em solos tropicais, podendo ser utilizados como marcadores de materiais de origem do solo e de processos de pedogênese, determinando também os elementos com maior probabilidade de serem lixiviados ou permanecerem em perfis de solo ao longo do tempo. Além disso, espera-se que a associação das análises por pXRF e DRX caracterizem cada fração granulométrica, determinando os elementos mais comuns em cada fração, a quais minerais estão associados, sua variação de acordo com os horizontes e grau de intemperismo dos solos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Material de origem e formação do solo

Um conjunto de processos pedogenéticos atua sobre o material de origem, o qual sofre contínua alteração com o ambiente (KÄMPF, CURI, 2012). De acordo com YOUNG (1976), o grau de consolidação, granulometria e a composição do material de origem ajudam a

caracterizar os solos. A textura do solo correlaciona-se com a granulometria do material de origem a qual influencia a CTC, matéria orgânica, drenagem, etc, enquanto o grau de consolidação atua na evolução do perfil do solo. Quanto à composição química, rochas mais ácidas (ricas em quartzo) tendem a gerar solos com granulometria grosseira em relação a rochas mais básicas.

Estudos realizados por MARQUES et al. (2004a) em dois solos derivados de basaltos mostraram que os solos possuíam a mesma classificação (Latosolo Vermelho Distroférico típico), propriedades físicas similares e que o conteúdo de elementos como Fe e Ti era praticamente o mesmo para ambos. Entretanto, os teores de Co, Cu e Ni eram diferentes entre os solos, refletindo suas proporções originais na rocha e, conseqüentemente, no magma. Isso demonstra que um mesmo material de origem pode originar solos com certa variação no teor de alguns elementos químicos, principalmente os que ocorrem em menor quantidade, como Co, Cu e Ni.

Em estudo de ARAÚJO et al. (2014), foi verificado que o material de origem determinou a paragênese mineral, em que solos desenvolvidos de calcário, gabro e serpentinito (menores teores de sílica) proporcionaram uma paragênese oxidíca. Em contraste, gnaiss e filito (teores intermediários de sílica) possibilitaram uma paragênese caulínica. Já quartzito e mica-xisto (altos teores de sílica) favoreceram a presença de illita e vermiculita como acessórios à caulinita (ARAÚJO et al., 2014).

CURI et al. (1990) verificaram a diferença entre os teores de ferro de dois Latossolos na região de Lavras. Latossolos desenvolvidos de granito mesocrático, que apresentavam maior proporção de minerais escuros, exibiram teor mais elevado de ferro, mineralogia gibbsítica e cores mais avermelhadas que os Latossolos desenvolvidos de granito leucocrático, com proporção maior de minerais claros, mineralogia mais caulínica e cor vermelho-amarelada.

O conteúdo de Fe_2O_3 constatado por CARVALHO FILHO et al. (2015) em solos do Quadrilátero Ferrífero desenvolvidos de dolomito ferruginoso, serpentinito e itabirito foram em média 444 g kg^{-1} , 467 g kg^{-1} e 499 g kg^{-1} respectivamente, enquanto que o conteúdo de Al_2O_3 foi menor para o dolomito ferruginoso 23 g kg^{-1} . Já a média para o conteúdo de SiO_2 foi de apenas 33 g kg^{-1} , resultado do baixo teor de Si no material de origem. Os mesmos autores verificaram que a drenagem, adsorção de P e concentração de elementos traço também são influenciadas pelo material de origem.

Os teores de Fe_2O_3 e TiO_2 além de teores de elementos traços como Ni, Cu, Zn, Mn foram capazes de diferenciar Nitossolos Vermelhos em uma topolitossequência próxima a

cidade de Viçosa (MG), cujo o material de origem eram intrusões de rochas máficas e gnaiss (SANTOS et al., 2010).

2.2 Análise por fluorescência de raios-X

A partir da análise por fluorescência de raios-X, é possível a quantificação e identificação de vários elementos da Tabela Periódica, do Mg ao U (WEINDORF et al., 2014). Quando raios-X de alta energia atingem a estrutura dos objetos, provocam o deslocamento dos elétrons de sua órbita original mais interna para órbitas mais externas. Estes, ao retornarem para a sua órbita original, emitem energia em forma de fluorescência que é característica de cada elemento (RIBEIRO et al., 2017), o que possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra, enquanto a intensidade da fluorescência indica a quantidade do elemento ali presente (WEINDORF et al., 2014).

A produção de instrumentos portáteis de fluorescência de raios-X (XRF) possibilitou análises multielementares, não destrutivas, práticas e rápidas quando comparados com outros métodos químicos, além de não produzirem resíduos químicos (FOSTER, 2011; POTTS, 2008; WIEDENBECK, 2013). O tempo para cada análise pode ser estabelecida a critério do usuário, geralmente variando de 30 a 90 s, sendo que o alcance dos raios-X penetram aproximadamente 2 mm no solo. Sua eficiência em determinar multielementos e sua portabilidade no campo incrementou sua utilização na geoquímica ambiental (LEMIÈRE, 2018), no mapeamento geológico com leituras diretas nos afloramentos de rocha (YOUNG et al. 2016) e na identificação de áreas contaminadas (PEINADO et al., 2010).

Entretanto, algumas variáveis afetam os resultados do pXRF. A umidade do solo pode absorver ou espalhar os raios-X, sendo que esta depende da textura e mineralogia do solo (STOCKMANN et al., 2016b, WEINDORF et al. 2014b). As frações granulométricas de menor tamanho tendem a aumentar a concentração elementar (RIBEIRO et al., 2017). Como consequência da umidade e, possivelmente, da estrutura do solo, dados obtidos em campo diferem estatisticamente dos que são obtidos em laboratório (STOCKMANN et al., 2016a). Há interferência também entre as linhas espectrais dos elementos, o que pode influenciar as análises (KALNICKY; SINGHVI, 2001).

STOCKMANN et al. (2016a) utilizaram dados elementares de pXRF medidos no solo a campo para investigar as vias pedogenéticas de três perfis de solos distintos derivados de materiais de origem diferentes. A comparação entre as concentrações elementares obtidas

pelo pXRF analisando-se o solo e as rochas existentes na região foram muito eficazes. O uso do pXRF no campo gerou dados confiáveis para solos contaminados com metais, sendo estes concordantes com os obtidos por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente, ICP-AES (ROUILLON; TAYLOR, 2016). ZHU et al. (2011) verificaram que a textura do solo também pode ser prevista pelo pXRF a partir de modelos matemáticos que têm como base os teores dos elementos químicos presentes nos solos. Assim, se correlacionaram as concentrações elementares com os teores de argila e areia obtidos por métodos tradicionais de laboratório em solos dos Estados Unidos.

SHARMA et al. (2014) consideraram o uso do pXRF para a determinação do pH do solo para reconhecimentos rápidos. De forma semelhante, SHARMA et al. (2015) produziram modelos matemáticos para a predição da CTC utilizando dados do pXRF e outras variáveis (textura, pH, matéria orgânica).

O conteúdo elementar de amostras de solo determinadas pelo pXRF, principalmente dados do horizonte C e elementos como V, Ni, Sr e Pb, foram capazes de prever o material de origem de solos no Cerrado brasileiro (MANCINI et al., 2019) e identificar padrões distintos nos perfis de solos derivados de cinzas vulcânicas (WEINDORF et al. 2012), enquanto resultados obtidos para Fe_2O_3 e TiO_2 tiveram correlação satisfatória aos obtidos pela análise de ataque sulfúrico para os mesmos óxidos em diferentes solos (SILVA et al., 2018).

2.3 Análise por difratometria de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X (DRX) é utilizada no estudo da mineralogia (identificação dos minerais, tamanho do cristal, cristalinidade, substituição isomórfica) (RESENDE et al., 2011), particularmente na fração argila e silte nos solos (KÄMPF & CURI, 2012). A identificação é possível quando ocorre a dispersão dos raios-X pelos átomos sem alteração no comprimento de onda, isto é, ao colidir com o objeto parte dos raios-X são difratados (reflexos) pelos planos constituídos pela ordenação dos átomos em determinado ângulo Θ (Figura 1), sem ocorrer mudança no comprimento de onda (FABRIS et al., 2016). Os minerais apresentam estruturas cristalinas distintas, dessa forma os reflexos gerados pelos raios-X apresentam posição, intensidade e áreas diferentes que possibilitam a identificação e caracterização dos mesmos (KÄMPF & CURI, 2012).

A lei de Bragg (Equação 1) consiste na regularidade da ordenação dos átomos dos retículos cristalinos, portanto o Θ e o λ são definidos. Assim os raios-X refratados resultantes

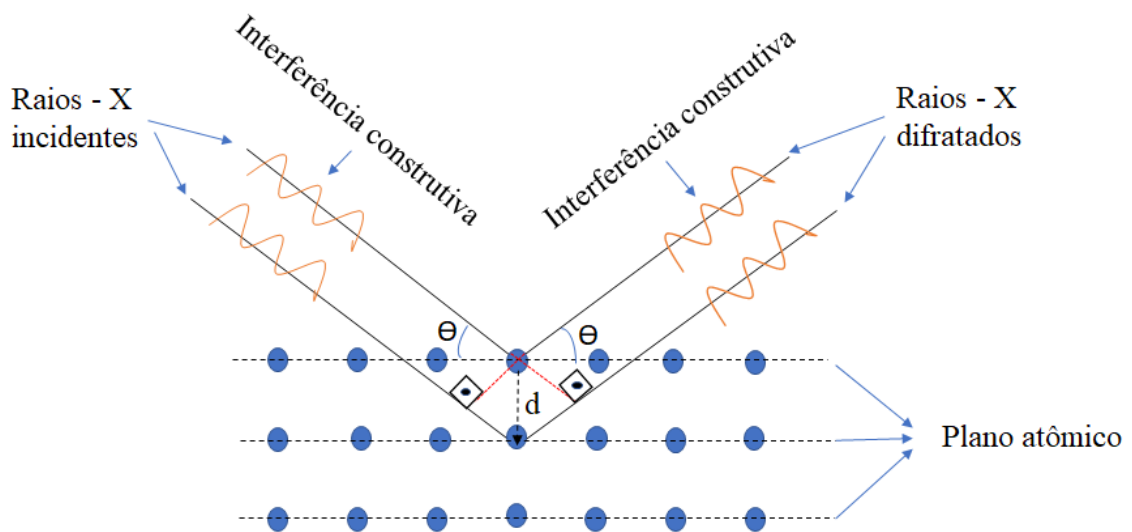
dos planos dos átomos serão somados apenas para valores determinados de Θ , e sua intensidade depende do número de planos atômicos presentes.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\Theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (\text{Equação 1})$$

onde n = número inteiro, λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes, Θ = ângulo de incidência dos raios-X com o plano dos átomos, d = distância entre os planos atômicos.

Quando a onda dos raios-X incidentes e difratados está em fase nos planos atômicos e a distância e o comprimento de onda seguem a lei de Bragg, ocorre a interferência construtiva, consequentemente aumento da intensidade do sinal e identificação deste (picos) no difratograma (FABRIS et al, 2016). O tamanho e intensidade dos picos dependem da natureza cristalográfica do mineral: quanto mais largo o pico, menor o tamanho do cristal (baixo grau de cristalinidade) (RESENDE et al., 2011). A substituição isomórfica também influencia a rede cristalográfica do mineral podendo, por exemplo, diminuir o espaçamento (d) dos planos atômicos, no caso da substituição Fe por Al na goethita.

Figura 1 - Esquema da difratometria de raios -X.



Fonte: Adaptado de Resende (2011).

A análise mineralógica dos solos possibilita inferir sobre as condições pedoambientais através da identificação e caracterização dos óxidos de ferro (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989), maior permeabilidade relacionada à presença de gibbsita (FERREIRA et al. 1999), reserva de nutrientes nas micas devido à presença de K nas entrecamadas e estudos de gênese de solos (RESENDE et al. 2011).

Estudos utilizando a DRX em Latossolos localizados em uma topossequência no planalto central do Brasil mostraram que o mineral predominante na fração areia fina era o quartzo. A geologia presente na área era composta por arenitos do Cretáceo/Terciário e rochas basálticas pré-cretáceas, o que levou ao entendimento de que o quartzo pertencia ao arenito cretáceo e deve ter sido adicionado aos solos uma vez que as rochas basálticas não apresentam concentrações expressivas de quartzo na sua constituição deste na sua constituição (CURI & FRANZMEIER, 1984).

SILVA NETO et al. (2008), estudando dois Latossolos Vermelhos Distroférricos, constataram que a composição mineralógica da fração argila total era dominada pela caulinita, seguida de gibbsita e magnetita/maghemita. INDA & KÄMPF (2005) determinaram por DRX o diâmetro médio do cristal, área superficial específica e substituição do ferro por Al na goethita e hematita em amostras de horizontes B (latossólico, incipiente e plíntico) e horizonte Cr de diferentes solos do Brasil.

Em solos desenvolvidos do Grupo Barreiras, MELO et al. (2000) identificaram por DRX que a fração areia do solo era constituída essencialmente por grãos de quartzo. Argilominerais do tipo 2:1, quartzo e anatásio foram identificados na fração argila em amostras de solos derivadas de diferentes materiais de origem localizados no Sul do Brasil (SOUZA JUNIOR et al. 2007). Em Planossolos Nátricos localizados em microrregiões climáticas distintas no estado do Ceará, ocorre mineralogia distinta, uma com a presença de vermiculita, caulinita e montmorilonita na fração argila e outra com a presença de caulinita, vermiculita, quartzo e plagioclásios devido às diferenças de drenagem interna nos solos com excesso de sódio (MOTA & OLIVEIRA, 1999).

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, M.A.; PEDROSO, A.V.; AMARAL, D.C.; ZINN, Y.L. Paragênese mineral de solos desenvolvidos de diferentes litologias na região sul de Minas Gerais. **Resista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 11–25, 2014.
- CARVALHO FILHO, A.; INDA, A.V.; FINK, J.; CURI, N. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, v. 118, p. 1-17, 2015.
- CURI, N.C.; FRANZMEIER, D.P Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 51, p. 153–158, 1987.
- FABRIS, J.D. et al. Métodos Físicos de Análises em Mineralogia do solo. In: MELO, V.F., ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo**. SBCS, Viçosa, MG, Brazil. p. 574–611, 2016.
- FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23(1), p. 515-524, 1999.
- FONTES, M.P.F. Intemperismo de rochas e minerais. In: Ker, J.C., Curi, N., Schaefer, C.E.G.R., Vidal-Torrado, P. (Eds.). **Pedologia - Fundamentos**. SBCS, Viçosa, p. 148–171, 2012.
- FORSTER, N.; GRAVE, P.; VICKERY, N.; KEALHOFER, L. Non-destructive analysis using pXRF: Methodology and application to archaeological ceramics. **X-Ray Spectrometry**, v. 40, p. 389 – 398, 2011.
- JENNY, H. Factors of soil formation: A system of quantitative pedology. **Dover Publications**, New York, p. 281, 1994 [1941].
- INDA, A. V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29(6), p. 851-866, 2005.
- KALNICKY, D.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 83, p. 93-122, 2001. In: RIBEIRO, B.T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical soil science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, p. 245–254, 2017.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (PEDOGÊNESE). In: Ker, J.C. et al. **Pedologia – Fundamentos**, SBCS, Viçosa, p. 81–146, 2012.
- LEMIERE, B.A. Review of pXRF (Field Portable X-ray Fluorescence) Applications for Applied Geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, 2018.
- MANCINI, M. et al. Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fl

uorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. **Geoderma**, v. 337, p. 718–728, 2019.

MARQUES, J.J. et al. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v.119, p. 179–195, 2004a.

MELO, V.F. et al. Potássio e Magnésio em minerais das frações areia e silte de diferentes solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 269–284, 2000.

MOTA, F. O. B.; OLIVEIRA, J. B. Mineralogia de solos com excesso de sódio no estado do Ceará. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v, 23, p. 799-806, 1999.

PEINADO, F. M. et al. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). **Geoderma**, v. 159, p. 76-82, 2010.

POTTS, P.J.; WEST, M. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K., pp. 1–12. In: SHAND, C.A.; WENDLER., R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 143, p. 31-42, 2014

QUÉMÉNER, J. J. G.; NOCE, C. M. Geochemistry and petrology of felsic and mafic suites related to the paleoproterozoic transamazonian orogeny in Minas Gerais, Brazil. **Revista Brasileira de Geologia**, v. 30, p. 87-90, 2000.

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de solos brasileiros; interpretação e aplicações**, 2ed: UFLA, Lavras 2011.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: Base para distinção de ambientes**, 6ed: UFLA, Lavras, 2014.

RIBEIRO, B.T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical soil science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, p. 245–254, 2017.

ROUILLON, M.; TAYLOR, M.P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? **Environmental Pollution**, v. 214, p. 255-264, 2016.

SANTOS, A. C. et al. Gênese e classificação de solos numa topossequência no ambiente de mar de morros do médio Vale do Paraíba do Sul, RJ. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34(4), p. 1297-1314, 2010.

SILVA NETO, L.F. et al. Óxidos de ferro em latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1873-1881, 2008.

SILVA, S.H.G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, p. 80–92, 2018b.

SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**, v. 239-240, p. 130-134, 2015.

SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil

reaction (pH). **Geoderma**, v. 232-234, p. 141-147, 2014.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron Oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, **Soil Science Society of America**, p.379-438

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220–231, 2016a.

STOCKMANN, U. et al. The effect of soil moisture and texture of Fe concentration using portable X-ray fluorescence spectrometers. In: HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. (Eds.). Digital Soil Morphometrics. **Springer International Publishing**, p.63-71, 2016b.

SOUZA JUNIOR, I. G. et al. Contribuição dos constituintes da fração argila de solos subtropicais à área superficial específica e à capacidade de troca catiônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1355-1365, 2007.

TERRA, J. et al. Análise Multielementar de solos: uma proposta envolvendo equipamento portátil de fluorescência de raios X. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, p. 207, 2014.

WIEDENBECK, M., 2013. Field-portable XRF: a geochemist's dream? Elements 9, 7–8. In: SHAND, C.A.; WENDLER., R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 143, p.31-42, 2014.

WEINDORF, D. C. et al. Influence of ice on soil elemental characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Pedosphere**, v. 24, p.1-12, 2014b.

WEINDORF, D.C. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. **Geoderma**, v. 189–190, p. 268–277, 2012b.

WEINDORF, D. C. et al. Enhanced Pedon Horizonation Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, 522, 2012.

YOUNG, A. Tropical Soils and Soil Survey. Cambridge, Cambridge University Press. In: KER, J.C. et al. **Pedologia - Fundamentos**. SBCS, Viçosa, p. 343, 2012.

YOUNG, K. E. et al. A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration, **Applied Geochemistry**, v.72, p. 77-87, 2016.

ZHU, Y.; WEINDORF, D. C.; ZHANG, W. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. **Geoderma**, v. 167-168, p. 167-177, 2011.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1

Artigo formatado nas normas da revista Soil Science Society of America Journal

TROPICAL SOIL TOPOSEQUENCE CHARACTERIZATION VIA pXRF SPECTROMETRY

Fernanda Magno Silva¹; David C. Weindorf^{2*}, Sérgio Henrique Godinho Silva¹; Elen Alvarenga Silva¹; Bruno Teixeira Ribeiro¹; Luiz Roberto Guimarães Guilherme¹; Nilton Curi¹

¹Department of Soil Science, Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brazil

²Department of Plant and Soil Science, Texas Tech University, Lubbock, TX, USA, phone number +1 (806) 834-5287

Corresponding Author: david.weindorf@ttu.edu

ABSTRACT

Variability of elemental composition in a toposequence of quartzite-derived soils in a tropical environment was evaluated via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry. The toposequence featured different degrees of weathering and variable soil formation processes. Specifically, this study aimed to: i) use elemental composition obtained through pXRF as a tool to investigate the degrees of weathering-leaching and pedogenic processes; ii) and correlate elemental data with physicochemical properties of soils. Four soil profiles (Lithic Ustorthent, Typic Ustorthent, Typic Dystrudept, and Xanthic Hapludox) were described and sampled. Laboratory analysis for soil physicochemical characterization and pXRF were performed. Soils featured high contents of SiO₂ due to the predominance of quartz in the rock. However, pXRF analysis revealed that the soils showed a decrease in such content with depth. K contents tended to be greater in the C horizons since they are less weathered and retained greater amounts of K-bearing minerals, such as muscovite. Al, Fe, Ca, Ti, Cu, and Sr

increased their contents with increasing clay content in soils, while Zr generally remained stable. Ba was leached out of soils during weathering. CaO and Sr were positively correlated with exchangeable contents of Ca^{2+} and Mg^{2+} , base saturation, pH, and cation exchange capacity, while inversely correlated to Al^{3+} saturation. Fe, Al, Ti, Ca, K, Cu, Rb, and Zr accumulated in soil in comparison with the parent material. Variability of elemental contents in soils with differential degrees of weathering-leaching can be easily accessed with pXRF and such data correlate well with several soil physicochemical properties.

Keywords: soil parent material, proximal sensors, tropical soils

Abbreviations: BS – base saturation; CEC – cation exchange capacity; m – Al^{3+} saturation; NIST – National Institute of Standards and Technology; P-Rem – Remnant P; pXRF – portable X-ray fluorescence; SB – sum of bases; SOC – soil organic carbon; t – effective cation exchange capacity; T - potential cation exchange capacity; Vis-NIR DRS - visible near infrared diffuse reflectance spectroscopy; XRD – X-ray diffraction;

1 INTRODUCTION

Soils vary across the landscape according to climate, organisms, parent material, relief, and time (JENNY, 1941). At places where relief is the most variable factor, genesis of soils can be investigated in a toposequence through several soil physical, chemical, and mineralogical analyses for soil characterization (BISPO; SILVA; TORRADO, 2011; DUDA et al., 2017).

Recently, soil characterization has been greatly improved through the advent of new technologies, including portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry (Weindorf et al., 2014). This equipment is able to identify and quantify the chemical elements present in the analyzed matrix (e.g. rocks, soils, water, vegetation). It emits low energy X-rays that strike the atoms of the analyzed material, displacing electrons from an inner electron shell. As

electrons from outer shells fill vacancies in the inner shell, they release energy as *fluorescence*. Each chemical element has a characteristic fluorescence, which allows for the identification of the element by the pXRF, while the intensity of the fluorescence is used to quantify the amount of the element in the analyzed material (Weindorf et al., 2014). Thus, this equipment allows for fast, low cost, environmentally-friendly, and in-field identification and quantification of several elements from the periodic table (Weindorf et al., 2014; Stockmann et al., 2016; Ribeiro et al., 2017). It has proven useful for investigations related to soil genesis and horizon variability (Stockmann et al., 2016; Weindorf et al., 2012a, 2012b; Silva et al., 2018a, Sharma et al., 2014, 2015; Zhu et al., 2011), parent material spatial variability (Mancini et al., 2019), soil property prediction and mapping (Silva et al., 2017; Duda et al., 2017; Pelegrino et al., 2018), and for other pedological and environmental studies (ROUILLON; TAYLOR, 2016; SILVA et al., 2018b; SUH; LEE; CHOI, 2016).

In this work, a toposequence of soils derived from quartzite (a metamorphic rock formed from metamorphism of sandstone) was evaluated featuring different degrees of weathering and variable soil formation processes in a tropical environment. Quartzite geological formation covers a significant area of approximately 6.3% (37,000 km²) in Minas Gerais State, Brazil (CPRM, 2003). Quartzite is essentially composed by quartz and accessory minerals like tourmaline, ilmenite, magnetite, rutile, chlorite, cianite, zircon, and muscovite (Quéméneur et al., 2002). Soils formed from quartzite are normally poor in nutrients and rich in sand since ~90% of the parent material is composed of quartz (SiO₂). As a mineral with a hardness of 7.0 on moh's scale, quartz is very resistant to weathering when it occurs in coarse fractions and is predominantly found in the sand size fraction of soils (Kämpf et al., 2009; Brinatti et al., 2010; Skorupa et al., 2016). However, scarce information exists about the dynamics of other elements in soils formed from quartzite.

Previously, Singh et al. (2017) used X-ray fluorescence spectrometry to investigate

the pedogenic processes on several quartzites from India, allowing for investigations of weathering degrees of soils and the climate conditions affecting the quartzite composition. More broadly, Acree et al. (2019) used pXRF to elucidate geochemical differences in playas of the Southern High Plains of Texas; they specifically noted higher sand concentrations in urban playas relative to rural playas as evidenced by pXRF-reported Si concentration (representing quartz), confirmed by X-ray diffraction. Duda et al. (2017) used a combined pXRF and visible near infrared diffuse reflectance spectroscopy (Vis-NIR DRS) approach to characterize catenas in Eastern Europe. While all of these studies establish the efficacy of using pXRF for characterization of catenas and specific soil properties, they were all conducted in temperate regions. Comparatively few studies have assessed tropical soil catenas via proximal sensors. Demattê and Terra (2014) used Vis-NIR DRS to both characterize soils in a catena in Brazil using hierarchical clustering analysis and predict soil properties using multiple linear regression. Rizzo et al. (2015) successfully individualized soils of five catenas in Brazil using Vis-NIR DRS data along with fuzzy k-means.

Given the extent of tropical soils worldwide, the application of proximal sensors for characterization of their unique, highly leached nature is essential. Considering the widespread advantages afforded by pXRF, improvements to soil surveys, modeling, mapping, and correlation with soil mineralogy seem imminent. Yet these aspects have been less explored in tropical conditions. As such, the objectives of this research were to: 1) determine the elemental composition (major and trace elements) via pXRF in a tropical soil toposequence derived from quartzite, 2) correlate the pXRF elemental data with soil physicochemical properties, and 3) assess the general utility of using pXRF for elucidation of pedogenesis in tropical soils. The hypothesis of this work is that pXRF will successfully identify and quantify elements less commonly employed in tropical soils as markers of parent materials and pedogenesis, also determining those elements that are more likely to be leached

out or remain in soil profiles due to weathering.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Site description

The selected toposequence of soils derived from quartzite is located in the Bocaina Mountain Range, in Lavras, Southern Minas Gerais State, Brazil (Fig. 1). This mountain range features native Cerrado vegetation (IBGE, 2012), dominated by grasses with scarce small trees. The same vegetation occurs where the soils were collected, although in the past, this area was used as natural pasture. Geologically, the area is underlain by quartzite and mica schists belonging to the Andrelândia Megasequence of Neoproterozoic age (CURI et al., 1990). The climate of the region features cold, dry winters and hot, rainy summers. Mean annual temperature and precipitation are 20.4 °C and 1,460 mm, respectively, corresponding to Cwa climate per the Köppen climate classification (DANTAS; CARVALHO; FERREIRA, 2007a). Elevation of the evaluated toposequence ranges from 1040 to 956 m.

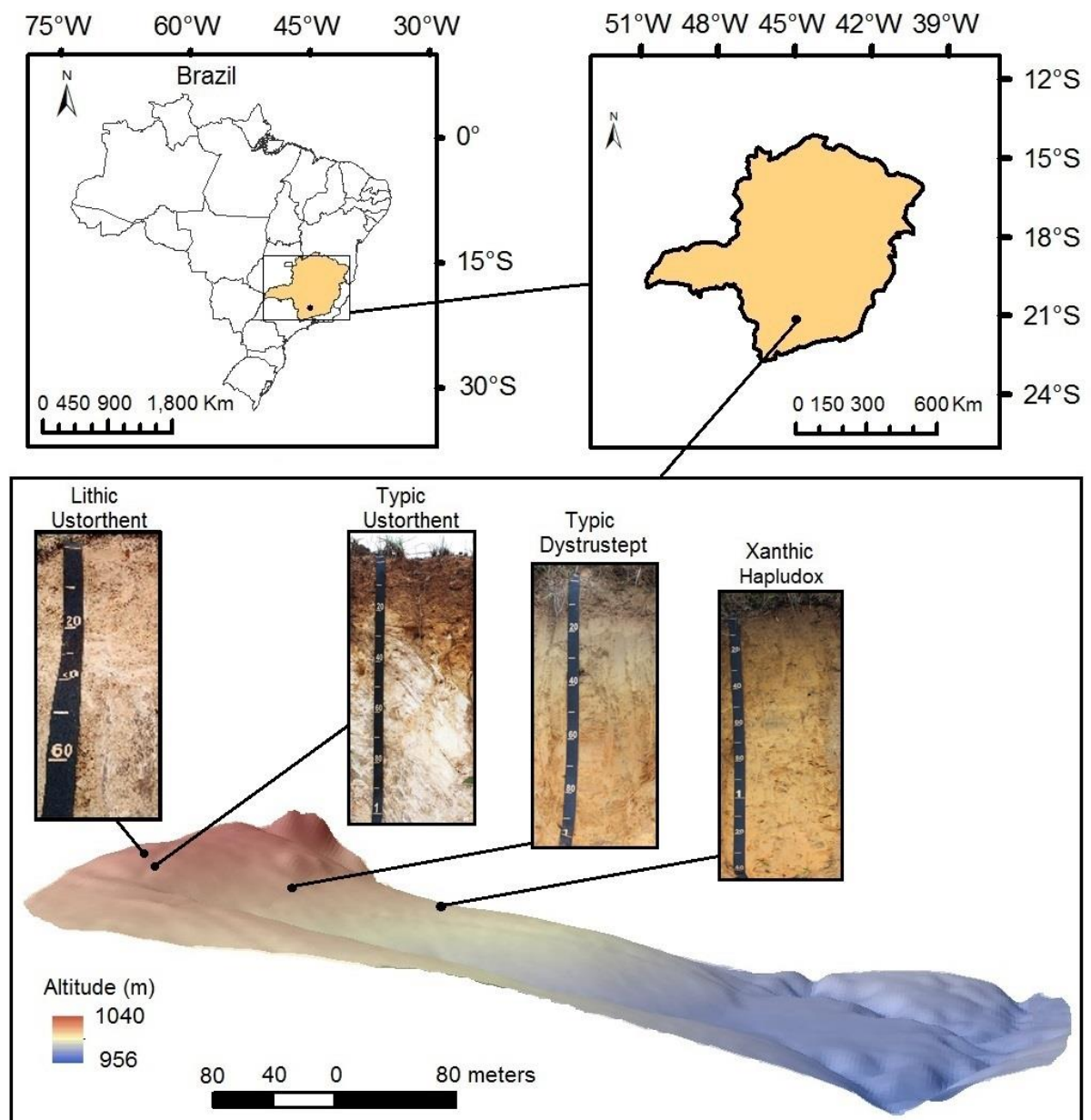


Fig. 1. Study area location and toposequence of soils derived from quartzite in Minas Gerais, Brazil.

2.2 Soil and parent material sampling and analyses

Four soil profiles were excavated, morphologically described and classified according to *US Soil Taxonomy* (SOIL SURVEY STAFF, 2014). Soil samples were collected in each horizon of the soil profiles down to either bedrock in shallow soils, or the C horizon in deep soils as follows: Xanthic Hapludox (A horizon: 0-10 cm; B horizon: 20-80 cm; C horizon:

100+ cm); Typic Dystrustept (A horizon: 0-18 cm; B horizon: 18-40 cm; C horizon: 77+ cm); Typic Ustorthent (A horizon: 0-20 cm; C horizon: 20-40 cm); Lithic Ustorthent (A horizon: 0-5 cm; C horizon: 5-15 cm). Quartzite samples were collected in the study region and below the C horizon in the Lithic Ustorthent profile.

Soil samples were air-dried and passed through a 2-mm sieve, then subjected to physicochemical characterization. Soil particle size analysis was via pipette method (GEE; BAUDER, 1986). Exchangeable Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} were determined after extraction with 1 mol L^{-1} KCl (soil:solution ratio 1:100) (MCLEAN et al., 1958). Exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} were quantified via flame atomic absorption spectrometer and exchangeable Al^{3+} by titration with 0.025 mol L^{-1} NaOH. Available K^{+} and P were extracted with Mehlich-1 solution (MEHLICH, 1953); available K^{+} was quantified using a flame photometer and available P by molybdate blue colorimetry. Soil organic carbon was determined via titration (WALKLEY; BLACK, 1934). Soil pH was determined electrometrically. Sum of bases (SB), potential (T) and effective (t) cation exchange capacity (CEC), and base saturation (V%) were determined via calculations ($\text{SB} = \text{Na}^{+} + \text{Ca}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Mg}^{2+}$; $\text{CEC} = \text{SB} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^{+}$; $\text{BS} = \text{SB}/\text{CEC} * 100$; $t = \text{SB} + \text{Al}$). Remaining P ($\text{P}_{\text{rem.}}$) was determined after reaction of soil samples with 60 mg L^{-1} of P solution (Alvarez and Fonseca, 1990). The $\text{P}_{\text{rem.}}$ reflects the surface reaction of soil particles and has been largely adopted for P management in Brazilian soils.

pXRF analysis of soil and quartzite samples was performed under laboratory conditions per Weindorf and Chakraborty (2016). Soil samples were analyzed using a Bruker® (S1 Titan LE model) pXRF containing a Rh X-ray tube (4 W, 15-50 KeV and 5-100 μA) and a silicon drift detector (SDD) with a resolution of < 145 eV. Analyses were performed in Trace (dual soil) mode with a dwell time of 60 s per scan, in triplicate. For quality assurance of pXRF analysis, two standard reference materials certified by the National Institute of Standards and Technology (NIST 2710a and 2711a) and a check-sample from

Bruker® were analyzed to obtain the recovery values of elements (elemental content obtained through pXRF/certified elemental content). The following recovery values were obtained for the check-sample, NIST 2710a, and NIST 2711a, respectively: Al - 0.96/1.19/0.87; Si - 0.94/1.08/0.88; Fe - 0.43/0.70/0.89; K - 0.40/0.59/0.86; P - 3.23/1.05/---; Ca - 0.18/0.73/---; Ti - 0.51/0.73/---; Cu - 0.90/0.79/0.93; Zn - 1.13/0.88/---; Rb - ---/0.95/0.93; Sr - 0.91/0.91/---; Zr - 0.98/---/---; Ba - 0.68/0.53/---; Mn - 0.42/0.63/0.89; Cr - ---/0.80/---; Ni - ---/---/0.96. Dashed lines mean that the certificate material does not contain the element or that pXRF could not detect the element in the sample.

X-ray diffraction was used to determine lithology (rock mineralogy). Quartzite samples were ground in an agate mortar and analyzed on a Bruker D2 PHASER diffractometer, equipped with a LYNXEYETM fast linear module and operated with DIFFRAC.SUITE™ software. Analyses were done by using CuK α radiation of $\lambda = 1.541838$ Å, a Ni filter, a voltage of 30 kVA, and a current intensity of 10 mA. The non-oriented powder samples were irradiated from 2 to 70° 2 θ at a step size of 0.02° 2 θ s⁻¹. The patterns of X-ray diffractograms were obtained with Diffract Suite Eva software. Results were interpreted with the aid of tables reported by Brindley and Brown (1980).

2.3 Statistical analyses

The major (SiO₂, Al₂O₃, Fe, K₂O, CaO, Ti, P₂O₅) and trace (Cl, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr) compounds and elements obtained by pXRF were investigated according to their distribution and variability using a Scott-Knott test at 5% probability with SISVAR software (FERREIRA, 2014). Specifically, according to this statistical test, the variations of the elemental contents were investigated as follows: depth between soil horizons of the same profile (changes in the contents with depth); between the same horizon of different soil profiles (e.g. A horizon vs. A horizon; B horizon vs. B horizon; etc.); and between soil

horizons and quartzite (e.g. A horizon vs. quartzite; B horizon vs. quartzite; etc.).

Principal component analysis (PCA) was performed to differentiate the soil classes through the elemental contents obtained via pXRF, using RStudio software (RStudio Team, 2016) and package *vegan* (Oksanen et al., 2019). Pearson's correlation was performed between pXRF data and soil physical and chemical properties through a correlogram using the package *corrplot* (Wei et al., 2017) in the RStudio software (RStudio Team, 2016).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Landscape position and physical, chemical, and morphological characterization of soils

The four soil classes were found in different positions of the landscape, following the topography pattern. Both Entisols occupied the highest and steeper areas, where geological erosion over time has prevented their development. As the slope became undulated, an Inceptisol profile was found, followed by an Oxisol in the area where slopes are the most gentle.

According to Resende et al. (2014), quartzites are resistant rocks that constitute the highest parts of the landscape in several regions of Brazil. In studies carried out on quartzites of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil, Varajão et al. (2009) showed that quartzites were resistant to weathering and had the lowest erosion rates ($0.3\text{-}2.5 \text{ m Ma}^{-1}$) among rocks in the region. These soil-landscape relationships demonstrate the role of relief as the dominant varying soil forming factor explaining the occurrence of the different soil classes across this toposequence.

The physical and morphological attributes of these soils are presented in Table 1. The studied soils presented textural classes varying from sandy loam to silt loam. The sand

fraction (ranging from 35 to 56%) was dominant, followed by the silt fraction (ranging from 29 to 57%); the clay fraction featured the lowest values (from 5 to 27%). Fine sand represented (on average) 93% of the total sand of the studied soils, with the coarse sand fraction ranging from 2 to 6%. Similar texture results were found by Benites et al. (2007) in soils developed from quartzite in the Espinhaço Mountain Range, Brazil. The highest silt (42 to 57%) and the lowest clay contents (5 to 7%) were observed in the Lithic Ustorthent. This corresponds to the lower degree of development of this soil class, in which most of the silt fraction has not yet been converted into the clay-sized fraction.

Table 1. Soil particle size distribution and morphological characterization in soils of Minas Gerais, Brazil.

Soil class	Horizon	Depth (cm)	Moist color (Munsell)	Color name	Clay	Silt	Coarse sand	Fine sand
					-----%-----			
Lithic Ustorthent	A	0 - 5	10YR 6/4	Light yellowish brown	7	42	6	45
	C	5 - 15	10YR 7/4	Very pale brown	5	57	4	34
Typic Ustorthent	A	0 - 22	7.5YR 4/1	Dark gray	27	38	3	32
	C	22 - 43	7.5YR 6/6	Reddish yellow	17	29	3	51
Typic Dystrustept	A	0 - 18	10YR 5/4	Yellowish brown	12	32	4	52
	B	18 - 40	10YR 7/4	Very pale brown	15	34	3	48
	C	77+	7.5YR 6/8	Reddish yellow	17	31	4	48
Xanthic Hapludox	A	0 - 10	10YR 6/4	Light yellowish brown	13	32	3	52
	B	20 - 80	10YR 6/6	Brownish yellow	15	31	2	52
	C	110+	7.5YR 6/8	Reddish yellow	21	31	3	45

Yellowish colors were common in all soils, presenting hues in between 10YR and 7.5YR. This suggests a higher concentration of goethite than hematite in these soils, since 1% of fine grained hematite is enough to provoke reddish colors in soils (Resende et al., 2014). Yellow soils, including Oxisols, are common in diverse Brazilian regions (Ker, 1997). The formation of goethite in relation to hematite was favored due to the low Fe content of the parent material (Curi and Franzmeier, 1984).

Table 2 shows the chemical characterization of the soil profiles. The acidity of the soils ranged from strongly acid to almost neutral, with pH in water ranging from 4.6 to 6.9. CEC was low in most soils, which is due to the low organic carbon and clay contents, mainly 1:1 clay minerals (e.g., kaolinite) and iron oxides (e.g., goethite). Dias et al. (2003) also obtained low CEC values in soils derived from quartzite, attributing the CEC to the organic fraction and low activity of the clay fraction in such soils. The sum of bases and exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} contents were low owing to parent material wantonly lacking such nutrients and the high leaching of this soil system.

Table 2. Chemical characterization of the soils from Minas Gerais, Brazil.

Soil Class	Horizon	Depth	pH	K ⁺	P	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H ⁺ +Al ³⁺	SB [†]	T [‡]	t [§]	BS [¶]	m [#]	SOC ^{††}	P-Rem ^{‡‡}
		cm		----- mg dm ⁻³ -----		----- cmolc dm ⁻³ -----						----- % -----	dag kg ⁻¹	mg L ⁻¹		
Lithic Ustorthent	A	0 - 5	5.0	27.7	0.8	0.2	0.1	0.6	2.5	0.4	1.0	2.9	12.2	63.9	0.9	51.4
	C	5 - 15	5.0	16.9	0.5	0.1	0.1	0.4	1.5	0.3	0.7	1.8	15.4	59.1	0.4	56.8
Typic Ustorthent	A	0 - 22	5.9	32.0	1.4	3.6	1.8	0.1	3.7	5.5	5.5	9.2	59.4	1.1	1.45	29.1
	C	22 - 43	6.9	23.4	1.1	3.2	1.7	0.1	1.9	5.0	5.1	6.9	72.7	1.0	0.7	41.6
Typic Dystrustept	A	0 - 18	4.6	19.0	0.4	0.1	0.1	1.1	3.0	0.3	1.4	3.2	8.3	80.7	0.58	44.2
	B	18 - 40	4.7	14.7	0.3	0.1	0.1	1.3	2.8	0.2	1.5	3.0	7.8	84.1	0.4	42.5
	C	77+	5.5	12.6	0.3	0.2	0.1	1.1	2.7	0.3	1.5	3.0	11.0	77.4	0.1	34.4
Xanthic Hapludox	A	0 - 10	4.6	27.7	1.9	0.2	0.1	1.4	4.9	0.4	1.8	5.3	7.3	78.7	1.3	42.9
	B	20 - 80	4.8	27.7	0.6	0.3	0.1	1.3	3.5	0.5	1.8	4.0	12.7	72.1	0.5	44.4
	CB	110+	4.7	29.9	0.2	0.2	0.1	1.8	3.8	0.4	2.2	4.2	9.5	81.7	0.3	36.5

[†]SB – sum of bases; [‡]T - potential CEC; [§]t – effective CEC; [¶]BS –base saturation; [#]m-Al³⁺ saturation; ^{††}SOC – soil organic carbon; ^{‡‡}P-Rem – Remnant P.

Varajão et al. (2009) reported that soils derived from quartzite in Ibitipoca State Park in Minas Gerais, Brazil were acidic, with Al saturation >60%, low contents of exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} and, hence, low CEC. According to Araújo et al. (2014), an Inceptisol developed from quartzite in the study region presented low values of sum of bases, high contents of SiO_2 (>90%), Al_2O_3 accumulation and sand and clay contents ranging from 50.2 to 51.7% and 11.6 to 13.1% in A and B horizons, respectively. The Typic Ustorthent presents the highest values of pH and lower saturation values for Al^{3+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} varying from 3.6 to 3.2 and 1.8 to 1.7 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, respectively, reflecting a higher base saturation, which suggests a higher concentration of mica in the profile. According to Quéméneuer et al. (2002) the quartzites of the region can present thin layers of muscovite.

The modest values of available K^+ are likely due to the weathering of muscovite and leaching of K^+ present in the quartzite parent material (Fig. 2). In surface horizons, it is likely reflective of plant nutrient cycling, while the lowest subsurface contents are related to the presence of K in the muscovite structure, which constitutes a K^+ reserve. The only exception was the Xanthic Hapludox that presented the highest K^+ values in subsurface. This shows that in less weathered soils (e.g., Typic Dystrustept), muscovite releases K^+ in more weathered surface horizons. In more weathered soils (e.g., Xanthic Hapludox), even in more weathered horizons, K^+ has already been leached out, moving to deeper subsurface horizons. Dias et al. (2003) correlated the low available K^+ contents in soils derived from quartzite with the small contents of biotite and muscovite in the parent rock. The available P contents were very low, associated with virtual absence of P – bearing minerals in the parent rock whilst the relatively higher contents were related to organic P in surface horizons.

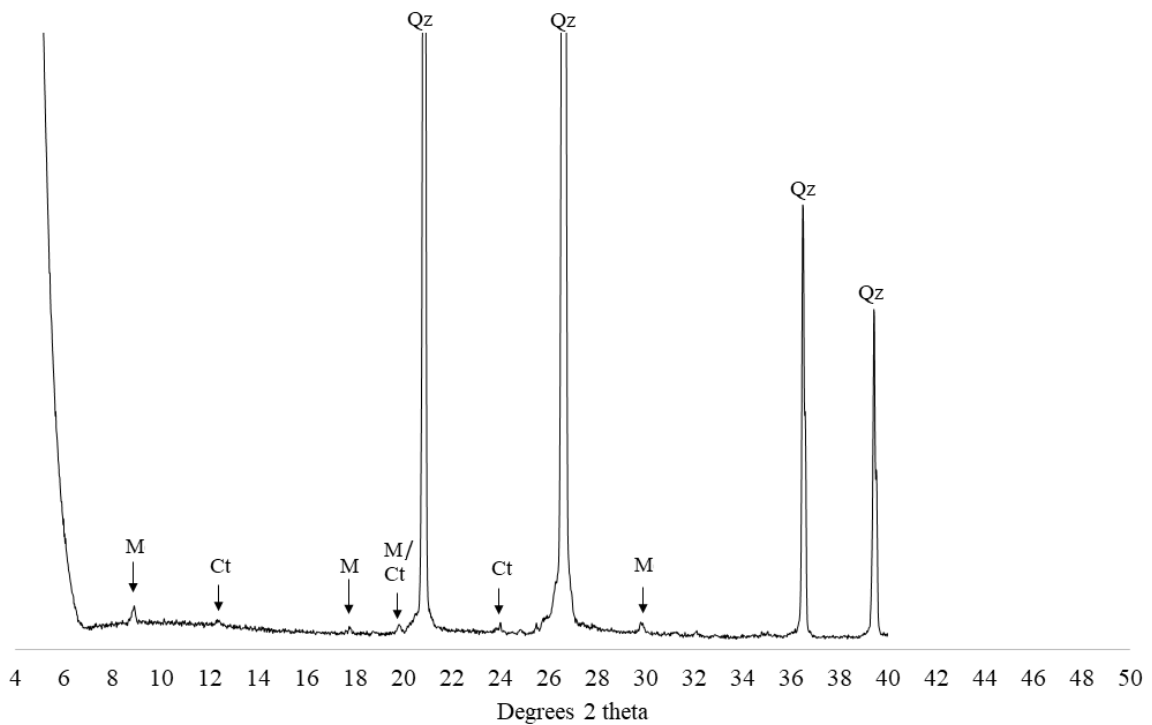


Fig. 2. X-ray diffractogram of quartzite beneath soils of Minas Gerais, Brazil. M = muscovite, Ct = kaolinite, Qz = quartz.

The low natural fertility of soils derived from quartzite are associated with the low natural content of nutrients in the parent material (Bueno et al., 1990; Curi et al., 1990; Quéméneur et al., 2002) strong leaching potential, and high contents of sand and silt. The CEC of the sand and silt fractions are negligible, since they do not present considerable charges (Zhu et al., 2011). Thus, the low CEC of such soils is due to the low clay and SOC contents. Benites et al. (2007) found that the soils from the Espinhaço Mountain Range presented low C content due to intense leaching and lower nutrient retention due to low clay content. For this reason, the highest contents of nutrients are associated with the horizons featuring greater levels of SOC due to both nutrient cycling by plants and higher clay content. Moreover, except for the Typic Ustorthent, all soils had Al saturation contents >50%, which may limit the development of some plant species (Curi et al., 1990).

3.2 Major elemental contents obtained by pXRF

The minimum, maximum, mean, standard deviation (SD) and coefficient of variation (CV) values of the elemental contents obtained by pXRF in the studied soils are presented in Table 3. Among the major elements, the highest values were observed for SiO₂, with a maximum content of 57.33% and an average content of 51.57%. SiO₂ also presented the lowest CV, justified by the more homogeneous composition of the parent material (Appendix A) Mancini et al. (2019) found SiO₂ contents for Typic Dystrustepts and Typic Ustorthents ranging from 40 to 50% for hematitic phyllite and 40 and 45% for goethitic phyllite. Silva et al. (2018a) identified variation from 5.7 to 19.9% for SiO₂ concentrations in an Inceptisol profile developed from phyllite.

Al₂O₃ and Fe presented low or medium contents, with mean and maximum values of 8.36 and 12.30%, and 1.38 and 1.94%, respectively. The low Fe contents are a reflection of the low content of ferromagnesian minerals in the quartzite such as pyroxene, amphibole, and biotite (Araujo et al., 2014). Silva et al. (2018a) identified variation from 2.5 to 7.4% for Fe concentrations in an Inceptisol profile developed from phyllite. Higher SiO₂ contents and lower Fe contents reflect the difference between the mineralogy of quartzite and phyllite.

CaO and P₂O₅ presented higher CV, 65.17% and 46.31%, respectively. The high CaO variability is due to the high mobility and leaching of Ca²⁺ along weathering–leaching processes, while P₂O₅ reflects low natural soil fertility.

The contents of Si, Al, K, Ca, P (expressed as oxides), Ti, and Fe in the studied soils are shown in Figure 3. The SiO₂ content was always higher in the rock (75%) compared to soil horizons. In the soil, SiO₂ increased towards the superficial horizons in different soil classes, reflecting the high sand contents largely dominated by quartz. Deeper horizons tended to present more mineral variability than superficial horizons, where only minerals more resistant to weathering were prevalent (e.g., quartz and muscovite). Thus, the residual

concentration of SiO₂ in superficial horizons was increased. The main constituents of the sand fraction in tropical soils are commonly quartz (by far), and micas (mainly muscovite) due to the resistance of these minerals to weathering (Kampf et al., 2009). Per Drees et al. (1989), quartz tends to occur in soils in the sand, silt, and coarse clay fractions, whilst in the fine clay fraction quartz is hardly encountered, due to its increased specific surface area. The high muscovite resistance is related to several structural aspects (Norrish, 1973): absence of Fe²⁺ in the structure, smaller length of the K-O bond (~0.285 nm) and smaller proximity of H⁺ to K⁺ ions producing less repulsion and a stronger bond compared to trioctahedral micas such as biotite.

Table 3. Minimum, maximum, mean, standard deviation (SD), and coefficient of variation (CV) values obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in the soils of Minas Gerais, Brazil.

	Minimum	Maximum	Mean	SD	CV
	-----%-----				
SiO ₂	42.35	57.33	51.57	4.20	8.14
Al ₂ O ₃	5.14	12.30	8.36	1.93	23.15
Fe	0.77	1.94	1.38	0.31	22.63
K ₂ O	1.05	3.15	1.87	0.53	28.61
CaO	0.07	0.34	0.14	0.09	65.17
Ti	0.23	0.42	0.30	0.06	18.61
P ₂ O ₅	<LOD [†]	0.17	0.09	0.04	46.31

[†] <LOD = Lower than the limit of detection of the pXRF.

The contents of Al₂O₃ and Fe in the parent rock were low at 7.7% and 0.3%, respectively (Fig. 3). However, they increased in the associated derived soils, reaching the highest levels in the C horizon of the Typic Dystrustept and Xanthic Hapludox. Due to the mineralogical constitution of quartzite, the contents of both oxides increased along with weathering-leaching, except for the Typic Ustorthent since the contents of these elements

tended to relatively increase in soil as it undergoes such processes (Kämpf et al., 2012). Desilication of primary and secondary minerals results in the residual concentration of these elements, in agreement with the increase of the clay content and the reduction of the SiO_2 content as soils become older.

The more yellowish colors of the soils indicate that Fe is mostly present in the form of goethite and that the soil environment is well drained. Al is likely concentrated in kaolinite, muscovite, and gibbsite as part of the octahedral layer (Schaetzl and Anderson, 2005), as well as in minor expression iron oxides minerals, as isomorphous substitutes of Fe. Data not shown in this work (work currently in preparation) about the mineralogy of the diagnostic horizons of the studied soils obtained through XRD indicate the presence of quartz, muscovite, kaolinite, gibbsite, goethite, and hematite, corresponding to the analysis of the rock presented herein.

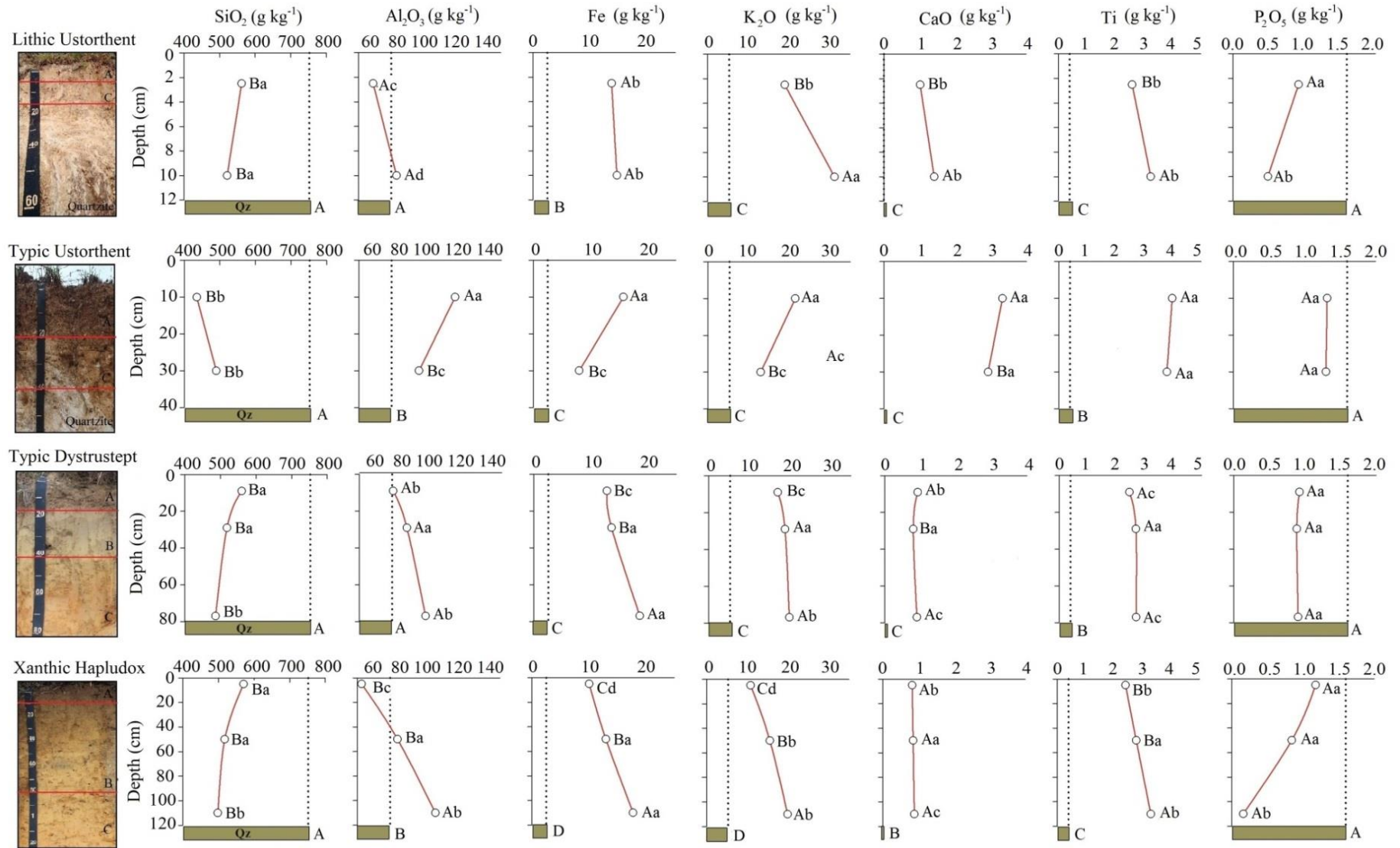


Fig. 3. Mean contents of the chemical elements obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry for quartzite and studied soils in Minas Gerais, Brazil. The lines represent the elemental contents with depth and the green bars indicate the elemental contents in the quartzite. The capital letters compare the mean values of the quartzite with the mean elemental contents of the diagnostic horizons within the same soil profile, while the lower-case letters compare the mean values between the same diagnostic horizons of different soil classes.

A notable increase in K_2O and CaO contents from quartzite to soils was observed. The highest contents of K_2O were observed in the C horizon of all soils, reaching 3.1% in the Lithic Ustorthent. The K_2O tended to concentrate there, mainly in the crystalline structure of silicate minerals, since it is the least weathered horizon, presenting greater amounts of easily weatherable primary minerals in relation to the upper horizons. The values found for CaO ranged from 0.1 to 0.07% in the surface and subsurface horizons of the Typic Dystrustept and Xanthic Hapludox. The highest CaO content was found in the A horizon of the Typic Ustorthent (0.34%). Although there is a tendency of CaO to increase from the A to the C horizons in the soils, this did not occur in the Typic Ustorthent because the soil forming processes did not have sufficient time to chemically differentiate the horizons.

The P_2O_5 content was higher in the parent rock (0.17%) and decreased with depth in the soil profiles. With the exception of the A horizon of the Typic Ustorthent, the P_2O_5 content was higher in the superficial horizons, probably due to the cycling of nutrients by the plants and greater presence of organic carbon.

Statistically, the SiO_2 and P_2O_5 contents did not vary between the horizons of the same soil profile. The low variability in SiO_2 contents is due to quartz, the main constituent of the parent material and its high resistance to weathering, while P_2O_5 is minimal in quartzite.

With the exception of the Lithic Ustorthent, Fe presented a statistical difference between the horizons of the other soils and the highest contents generally were found in the C horizon. For Al_2O_3 , differences were observed between the horizons of the Typic Ustorthent and Xanthic Hapludox with the highest contents in the A horizon of the Typic Ustorthent and in the C horizon of the Xanthic Hapludox. The differences observed for Fe and Al_2O_3 contents are the result of pedogenetic processes such as lessivage, which increase the clay content in the subsurface horizons, and chemical weathering intensity in the different soil classes. Al_2O_3 is an integral part of most clay minerals, and its content in soil increases with

weathering. By contrast, Fe in oxidizing conditions (Fe^{3+}) is relatively insoluble and becomes part of clay minerals containing Fe (e.g., Fe oxides); it tends to remain in very weathered soils (Stockmann et al., 2016).

The content of Ti was higher in soils than in the parent rock. Since Ti-bearing minerals are very resistant to weathering, there is a tendency for a relative increase of this element to occur with the advancement of desilication processes and increases in clay content (Curi and Franzmeier, 1987). With the exception of the Typic Ustorthent, Ti contents increased with depth. Curi and Franzmeier (1987) also found an increase in Ti content from the rock to the soils developed from basalt and itabirite.

Ti presented a statistical difference between the horizons of the Lithic Ustorthent and Xanthic Hapludox, concentrating in the C horizon. Melo et al. (2001) noted that the concentration of Ti-bearing minerals is associated with the degree of soil development, which is concentrated with the weathering and loss of Fe, Al, and Si. Concomitantly, K_2O contents presented variation in the different horizons of all studied soils, reaching higher levels in the C horizon, except for the Typic Ustorthent. The presence of K, attributed mainly to muscovite in quartzite, varies with the intensity of chemical weathering of the mineral (mineral nature, size, and environmental conditions) (Melo et al., 2016). The higher contents in the C horizon are the result of higher concentrations of muscovite, since this horizon is closer to the parent material.

CaO did not show any statistical difference among horizons in the Xanthic Hapludox, which presents an advanced degree of weathering-leaching. Stockmann et al. (2016) noted that Ca is very mobile in soil, and its concentration varies according to the parent material and pedogenic processes, causing a decrease in Ca contents along with soil formation in a leaching environment.

3.3 Trace elemental contents obtained by pXRF

The contents of Cl, Cu, Rb, Sr, Zn, Y and Zr are shown in Table 4 and Figure 4. Cl and Zn were not detected by pXRF in the quartzite, but these elements were found in all soils, probably due to their addition in soils through anthropogenic activity (Teixeira et al., 2018). Singh et al. (2017) analyzed 25 samples of quartzite from various stratigraphic regions in Cuddapah Basin, India, via wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, in which Cl was also not reported and Zn ranged from $< 10 \text{ mg kg}^{-1}$ to 75 mg kg^{-1} . In the present work, the mean contents of elements in the quartzite were: Cu (12.5 mg kg^{-1}), Rb (7.5 mg kg^{-1}), Sr (90 mg kg^{-1}), Y (65 mg kg^{-1}) and Zr (40 mg kg^{-1}). The contents reported for Cu, Rb, Sr, Y, and Zr in this work were similar to those obtained by Singh et al. (2017). In the soil, the Cl content ranged from 580 mg kg^{-1} (A horizon of Typic Ustorthent) to 790 mg kg^{-1} (C horizon of Xanthic Hapludox), and Zn ranged from 10 mg kg^{-1} (C horizon of Typic Ustorthent) to 20 mg kg^{-1} (C horizon of Lithic Ustorthent). Cl content increased with depth in the Typic Ustorthent and Xanthic Hapludox. Except for the Typic Ustorthent, Zn content also increased with depth in the soil profile.

Table 4. Minimum, maximum, mean, standard deviation (SD), and coefficient of variation (CV) values of elements obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in soils of Minas Gerais, Brazil.

	Minimum	Maximum	Mean	SD	CV
	-----mg kg ⁻¹ -----				--%--
Cl	580.00	790.00	664.17	117.73	17.73
Cu	8.00	22.00	13.40	3.69	27.55
Zn	10.00	20.00	14.10	3.92	27.83
Rb	36.00	99.00	60.23	17.34	28.78
Sr	8.00	52.00	19.10	12.39	64.85
Y	14.00	31.00	19.40	4.15	21.39
Zr	162.00	432.00	265.73	69.97	26.33

[†] <LOD = Lower than the limit of detection of the pXRF.

The highest CV values for trace elements were observed for Sr (64.85%). The CV value for Sr was very similar to the CV value for CaO (Table 3), which may have occurred since these two elements have similar ionic radius and the same valence. This may cause similar environmental behavior allowing for an Sr isotope to be used to evaluate Ca dynamics and origin in soils (Drouet et al., 2007). Also, the large CV value of Sr may be related to the variable weathering degrees of the studied soils and slight variations of the parent material (Gurumurthy et al., 2015).

Sr and Y displayed similar behavior. These elements significantly decreased from quartzite (Sr: 65 mg kg⁻¹; Y: 48 mg kg⁻¹) to soil and no significant differences with depth between horizons were observed. These results suggest the occurrence of stable forms of Sr and Y in the parent material showing slow release during weathering-leaching processes. The stability of Sr and Y forms are confirmed by their similar contents with depth.

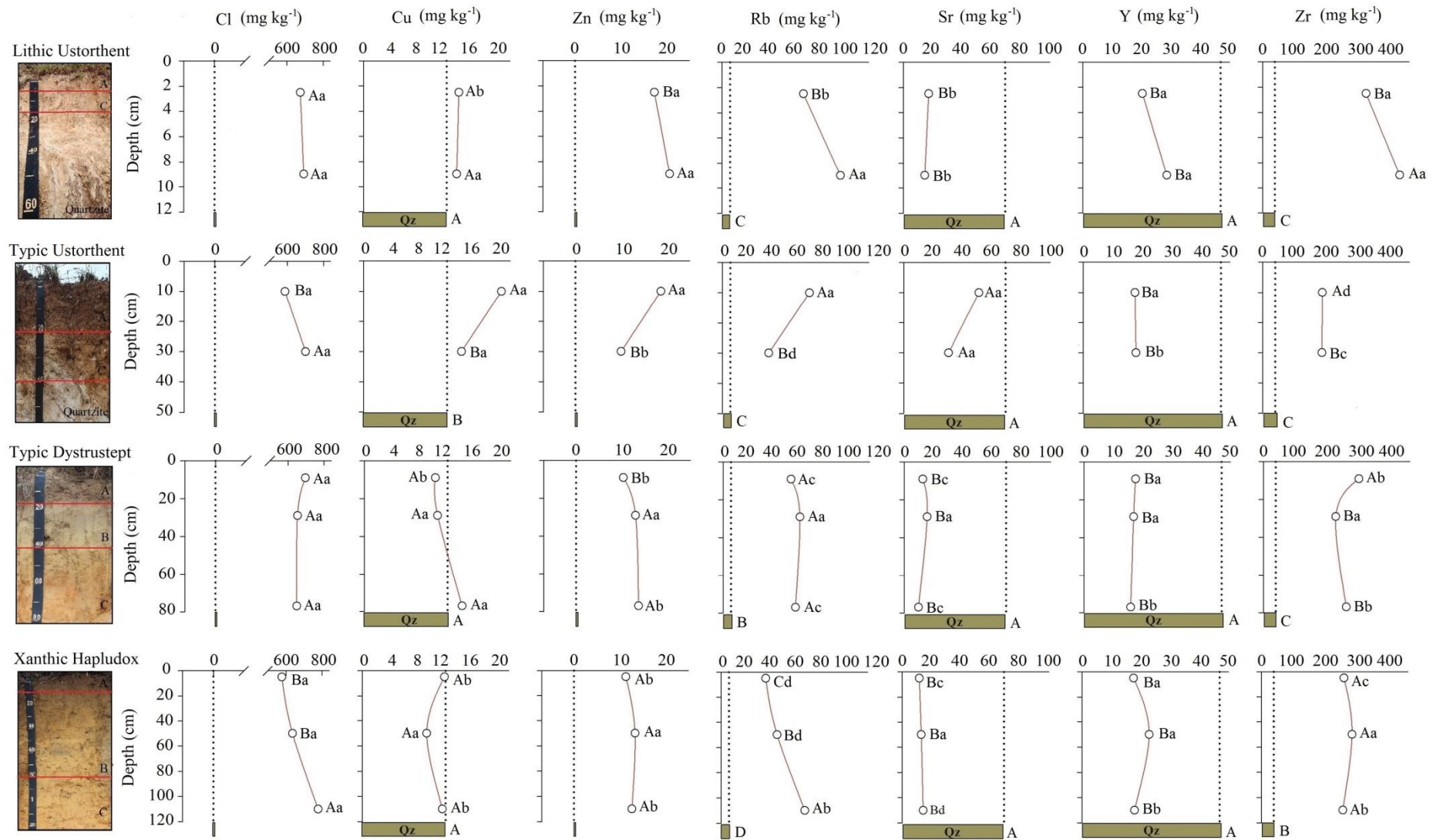


Fig. 4. Mean contents of the chemical elements obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry for quartzite and studied soils in Minas Gerais, Brazil. The lines represent the elemental contents with depth and the green bars indicate the elemental contents in the quartzite. The capital letters compare the mean values of the quartzite with the mean elemental contents of the diagnostic horizons within the same soil profile, while the lower-case letters compare the mean values between the same diagnostic horizons of different soil classes.

Among all the trace elements, only Y and Sr did not present a statistical difference between the horizons of the studied soils. Sr is considered somewhat stable in soils and has been used to trace soil genesis (Capo et al., 1998), while Y may replace Zr in the zircon mineral, which is very resistant to weathering (Aide, 2018). Conversely, for Cu, differences between the contents in quartzite and in soil in the Typic Ustorthent were found, where the greatest content was observed in the A horizon. Singh and Gilkes (1992) found that Cu remains attached to Fe oxides, preventing its leaching.

For Rb, in all soils, a significant difference was observed between quartzite (5.0 mg kg⁻¹) and surface and subsurface horizons. The Rb contents increased with depth suggesting both its release from parent material to C horizon and its leaching from top soil layers. Rb has been useful for soil genesis studies, in which Rb/Sr ratio helped reveal paleosol characteristics and relationships with the climatic conditions when they were developed (Tatyanchenko et al., 2013).

The highest similarity between soil and parent material was observed for Cu and no significant differences were observed among the horizons except for the A horizon of the Typic Ustorthent. Singh and Gilkes (1992) suggested a strong retention of Cu in soil oxide minerals reducing its leaching. Cu is a micronutrient for plants and its availability was successfully predicted via pXRF and parent material data in Brazil (Pelegriano et al., 2018). Also, Cu has been reported as an isomorphic substitute of Fe in Fe oxides (Lu et al., 2009). Zr had a similar behavior to Rb, but the increase down the soil profile was less expressive. Zr as zirconite is considered one of the most resistant minerals to weathering and, hence, it is commonly used in studies involving soil genesis (Stockmann et al., 2016; Santos et al., 2016).

The contents of Cl, Cu, Zn, and Rb increased with depth and with the clay content in most studied soils. In the Typic Ustorthent, the contents of Cu, Zn, and Rb decreased with depth, but accompanied increased clay content. Except for the Lithic Ustorthent and the B

horizon of the Typic Dystrustept, the Rb contents increased with clay content. This generally supports the findings of Zhu et al. (2011), who found a strong correlation between Rb obtained by pXRF and clay content in soils from the USA. In the Xanthic Hapludox, the contents of Cu and Zn did not follow the pattern of the other soils, since the Cu content decreased in the B horizon while the Zn content increased.

Besides general chemical characterization, pXRF is an important tool for in-field investigation of geochemical processes occurring in soils. In this work, the stability and/or mobility of some elements was reasonably investigated. Results for monovalent and divalent elements (Cl, Rb, and Zn) corroborate their expected mobility in the soil environment. Other elements like Y and Zr (low mobility) may isomorphically substitute for Al and Fe in the octahedral structure of oxide minerals and kaolinite, showing a good correlation with clay content (Marques et al., 2004a).

Zn and Zr showed differences between the horizons in most of the studied soils, except for the Xanthic Hapludox, while the Rb did not differ only between the horizons of the Typic Dystrustept. Zn and Rb had their highest contents in the C horizon, except for the Typic Ustorthent, where the highest contents were in the A horizon. For Zr, higher contents were in the A horizon of the Typic Ustorthent and Typic Dystrustept and in the C horizon of the Lithic Ustorthent. In tropical soils, Zn is bound to the Fe, Al, and Mn oxide minerals (Machado and Pavan, 1987).

Table 5 shows the average contents of Ba, Mn, Cr, Nb, Ni, and V. These were not found in all the studied soils and, therefore, were analyzed separately. Elements such as Mn and Nb were not detected by pXRF in the parent rock. Ba, being a divalent element, is lost during the weathering, and this explains its absence in the A and B horizons of the Xanthic Hapludox, since this soil has highly weathered-leached horizons. Its higher contents in the Lithic and Typic Ustorthents may be associated with the muscovite still present in these soils.

Dymek et al. (1983) reported a muscovite of metamorphic origin containing Cr-Ba, with 7.76% of BaO. Guggenheim (1984) found that the isomorphous substitution of Ba in muscovite is quite rare, but it has been reported in several metamorphic environments.

Table 5. Mean contents of trace elements found in soil horizons and quartzite using portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Minas Gerais, Brazil.

Soil class	Horizon	Depth	Ba	Mn	Cr	Nb	Ni	V
		-----cm-----	----- mg kg ⁻¹ -----					
Quartzite			412	<LOD [†]	6	<LOD	1	21
Lithic Ustorthent	A	0 - 5	156	84	12	<LOD	3	11
	C	5 - 15	557	74	<LOD	<LOD	5	<LOD
Typic Ustorthent	A	0 - 20	350	25	47	8	23	17
	C	20 - 40	222	<LOD	<LOD	8	11	14
Typic Dystrustept	A	0 - 18	119	<LOD	12	<LOD	<LOD	<LOD
	B	18 - 40	127	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	C	77+	108	<LOD	16	<LOD	<LOD	<LOD
Xanthic Hapludox	A	0 - 10	<LOD	19	<LOD	2	<LOD	<LOD
	B	20 - 80	<LOD	43	16	2	3	12
	C	110+	125	38	<LOD	5	<LOD	21

[†] <LOD = Lower than the limit of detection of the pXRF.

The mean content of Ba in the quartzite was 412 mg kg⁻¹. This value almost corresponds to the highest contents found by Singh et al. (2017). The Ba content generally reduced from quartzite to soil, except for the C horizon of the Lithic Ustorthent. For Xanthic Hapludox, Ba was not detected (< limit of detection of 188.4 mg kg⁻¹). Ba was found in all horizons only in young (low-weathered) soils suggesting its occurrence in muscovite (Dymek et al., 1983; Guggenheim, 1984). In the most weathered soil (Xanthic Hapludox), Ba was detected only in the C horizon (125 mg kg⁻¹). Ba is considered less mobile in soils than other elements, such as Sr. Thus, Ba/Sr ratio has been used to measure the degree of leaching in soils (Tatyanchenko et al., 2013).

Per Schwertmann and Pfab (1996), Cr and V form minerals with structures similar to the structures of goethite and hematite and Nb crystallizes in silicate and oxides that are very resistant to weathering. Cr was not detected in all horizons of any soil, while V did not occur in any horizon of the Typic Dystrustept, as well as Mn, Ni, and Nb. The latter was also absent in the Lithic Ustorthent.

Mn may be present in the structure of the oxides or adsorbed therein, but does not accumulate in acidic soils due to reduction processes (Marques et al., 2004b). This element is not present in the Typic Dystrustept and in the C horizon of the Typic Ustorthent. Ni is also a micronutrient for plants (Chen et al., 2009), but is lost during weathering since its size does not allow its incorporation into the structure of oxide minerals. Thus, it was absent from the Typic Dystrustept and A and C horizons of the Xanthic Hapludox.

3.4 Principal component analysis of elemental contents in the soil profiles

The differences in the pattern of the elemental contents per soil horizon previously discussed were also observed through PCA (Fig. 5). Specifically, PC1 and PC2 explain 38.9% and 32.8% of the data variability, respectively, totaling 71.7%. SiO₂ was negatively correlated with several elements, mainly Al₂O₃, Cu, Ti, Sr, and CaO, while P₂O₅ was inversely correlated with elements such as Zr and Y (correlations were investigated in detail in section 3.6).

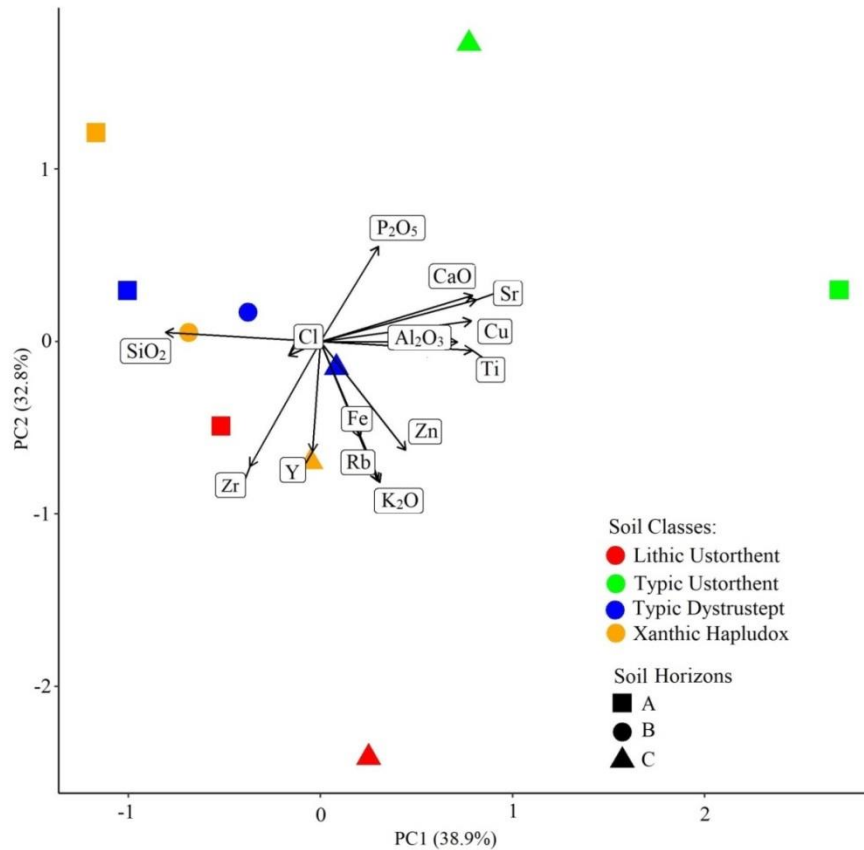


Fig. 5. Principal component analysis of the elemental contents obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in soil profiles of Minas Gerais, Brazil.

Due to the differences in elemental contents, most soil horizons presented varying positions in the PCA, even those within the same soil profile. The A horizon of the Typic Ustorthent was more directly influenced by CaO, Sr, Cu, Al₂O₃, and Ti, while the C horizon presented direct influence of P₂O₅. This soil profile behaved differently from the others, as also noticed in the previous analyses. For the Xanthic Hapludox, the C horizon was greatly influenced by Y, contrasting to the B horizon influenced by SiO₂. For the Typic Dystrustept, B and C horizons were directly influenced by SiO₂, where horizons of the same profile showed the most similar pattern (more proximity in PCA) compared with the horizons of other profiles. The C horizon of the Lithic Ustorthent was more influenced by Y, Rb, K₂O, and Fe, distinguished from the A horizon, which had greater influence by Zr and Cl.

PCA results confirmed the variability of soil chemical properties across short distances (Stockmann et al., 2016; Silva et al., 2018a) and provided a better overview of the distinct pattern of elemental contents even between horizons of the same profile, which should be expected since distinct horizons have been submitted to different soil forming processes (Schaetzl and Anderson, 2005). Moreover, the differences depicted by PCA evaluating pXRF elemental contents within horizons of the same profile have already been reported. Weindorf et al. (2012b), using PCA to differentiate volcanic ash soil horizons based on pXRF data, indicated that such differences in elemental contents between horizons should be expected since horizon boundaries are defined according to several soil properties, such as color, particle size distribution, structure, etc., rather than elemental contents. However, these differences may improve soil horizon identification.

3.5 Elemental composition - soil:parent material ratio

In Fig. 6, the major and trace elemental contents in soils derived from quartzite are shown. Values > 1.0 indicate that the contents in soil are greater than the contents in quartzite. Curi and Franzmeier (1987), evaluating the influence of basalt and itabirite on chemical properties of Brazilian Oxisols, suggested a similar index. For them, values > 1.5 indicated accumulation of the element in soil, while values < 0.67 indicated decreased concentration of the element in soil. Fig. 6 shows that Fe, K_2O , CaO, and Ti contents are higher in soil. The mean soil:parent material ratio for Fe and Ti were 5.3 and 8.0, respectively. Since the quartzite has low Fe and Ti contents and due to their ionic potential, they tend to accumulate during the weathering process as oxide minerals. Curi and Franzmeier (1987) did not find high ratios (>1.5) for Fe, but this could be explained due to the high Fe content in basalt- and itabirite-derived soils studied.

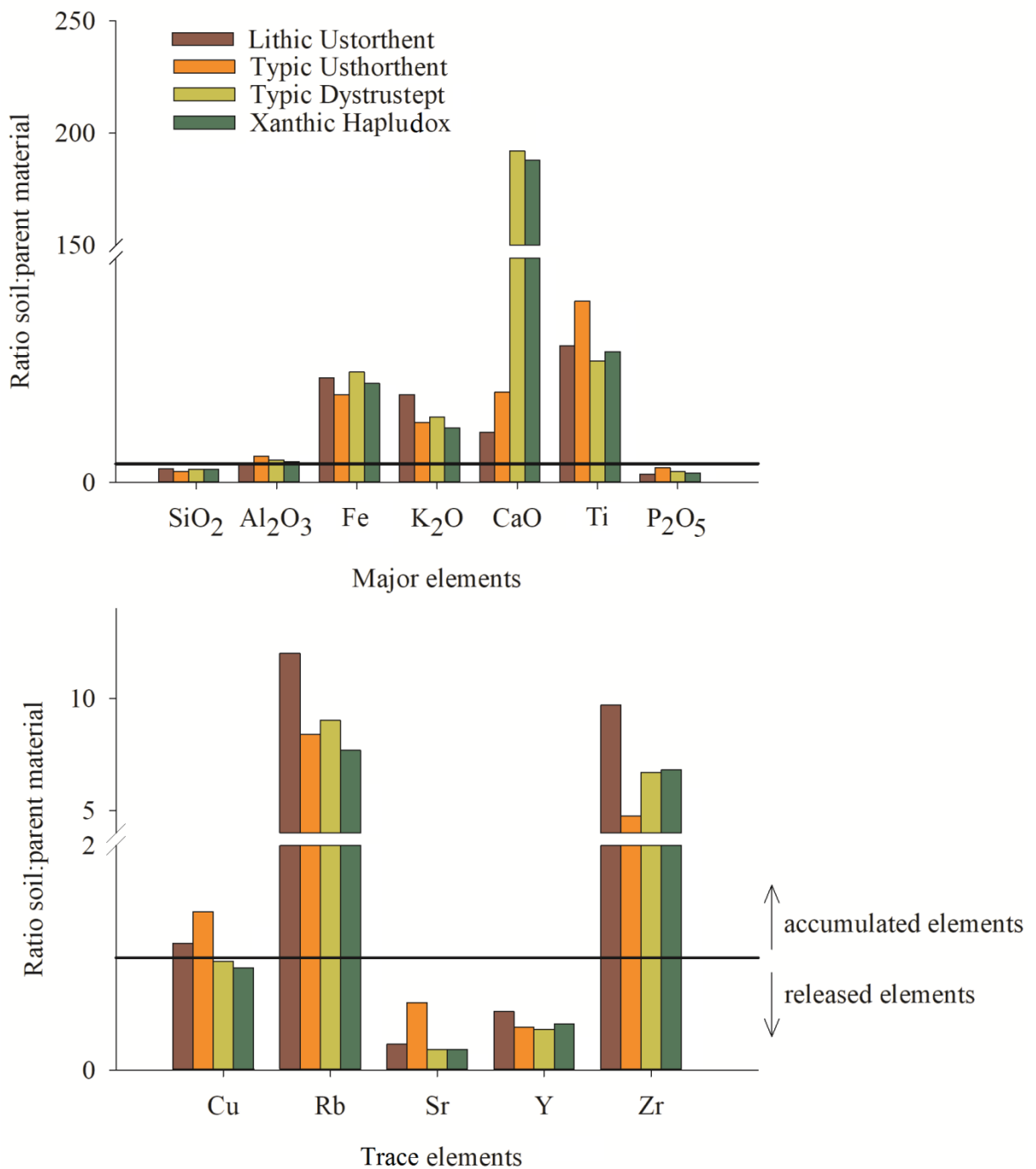


Fig. 6. Accumulation (values > 1) and release (values < 1) of major and trace elements in soils in comparison with quartzite in Minas Gerais, Brazil.

Contrasting results were also observed for K₂O and CaO compared to basalt- and itabirite-derived soils studied by Curi and Franzmeier (1987). In the present study, the highest K₂O content in soil was reasonably explained by the occurrence of K in minerals resistant to

weathering (e.g., muscovite). K_2O contents decreased from the Lithic Ustorthent (least weathered soil) to the Xanthic Hapludox (most weathered soil), suggesting K depletion by weathering. The very high soil:parent material ratio found for CaO in the Typic Dystrustept and Xanthic Hapludox suggest past anthropogenic interference (e.g., pasture, annual crops) with residual accumulation of Ca in such soils maintained through plant nutrient cycling. Also, since the CaO contents in quartzite were very low (0.005%) (Fig. 3), a very small occurrence of CaO in soil would cause a high soil:parent material ratio. In the studied toposequence, the Typic Dystrustept and Xanthic Hapludox are the most adequate soils for agricultural exploration.

Regarding trace elements, Lithic and Typic Ustorthents accumulated Cu, while all the soils presented accumulation of Rb and Zr. These findings corroborate the previous discussions on the presence of such elements in minerals resistant to weathering. Conversely, in all the soils Y and Sr presented lower contents than the parent material. However, the ratios $Sr_{soil}/Sr_{parent\ material}$ and $Y_{soil}/Y_{parent\ material}$ were similar among the profiles, indicating somewhat stable forms of Sr- and Y-bearing minerals in such soils (Capo et al., 1998; Aide, 2018).

3.6 Correlations between elemental contents obtained by pXRF and properties of quartzite-derived soils

The strongest correlations were observed for Rb and K_2O ($r = 0.98$), SiO_2 and Al_2O_3 ($r = -0.95$), clay and $P_{rem.}$ ($r = -0.95$), and Sr and CaO ($r = 0.94$) (Fig. 7). The correlations between Ba, Rb, and K may be related to the occurrence of these elements in the structure of muscovite, as found in soils developed from sandstones of the Minas Triangle region, Minas Gerais, Brazil (Marques et al., 2004b). $P_{rem.}$ is related to the amount of P that remains in soil, i.e., the amount that is not adsorbed by soil particles. Thus, the correlation between clay content and $P_{rem.}$ indicates that the greater the clay content, the more P is adsorbed by the soil

(lower $P_{rem.}$ value) (Novais and Smyth, 1999). Drouet et al. (2007) suggested a similar behavior of Sr and Ca during weathering processes. The strong and negative correlation between SiO_2 and Al_2O_3 is likely due to the high contents of quartz (SiO_2) in the sand fraction and the Al_2O_3 presence in clay-sized minerals, such as kaolinite ($Al_2SiO_5OH_4$) and gibbsite ($Al(OH)_3$), corroborated by the negative correlation between SiO_2 and clay ($r = -0.78$) and the positive correlation between Al_2O_3 and clay ($r = 0.82$). Clay content was also strongly correlated with Zr ($r = 0.82$), which may be due to Zr occurring as zirconite in the sand-sized fraction, which has also been previously reported (Stockmann et al., 2016). Conversely, fine sand was negatively correlated with K_2O ($r = -0.80$), Zn ($r = -0.89$), and Rb ($r = -0.83$).

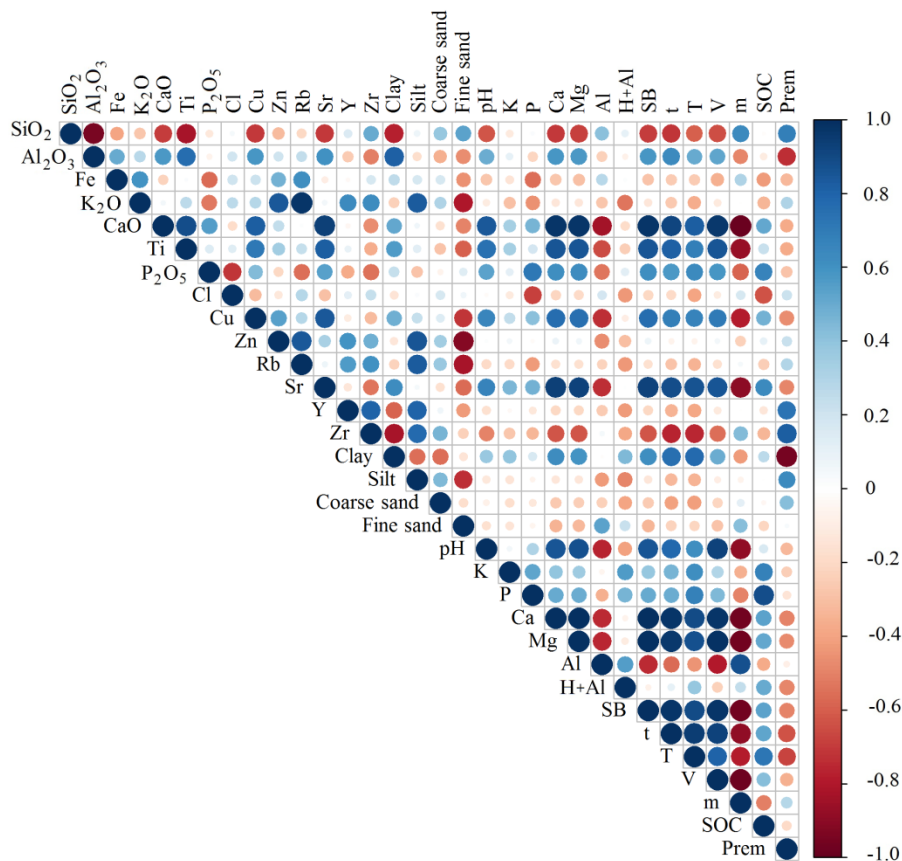


Fig. 7. Correlogram between elements contents obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and physical and chemical properties of soils developed from quartzite in Minas Gerais, Brazil. The bluer the circle, the greater the positive correlation and the

redder the circle, the greater the negative correlation between the elements contents obtained by pXRF and the chemical and physical properties of the soils.

Besides Sr, CaO was also strongly correlated with both Cu ($r = 0.80$) and soil fertility properties: pH ($r = 0.84$), exchangeable Ca^{2+} ($r = 0.98$), Mg^{2+} ($r = 0.98$), and Al^{3+} ($r = -0.84$), sum of bases ($r = 0.98$), effective CEC ($r = 0.91$), potential CEC ($r = 0.82$), base saturation ($r = 0.97$), and Al^{3+} saturation ($r = -0.99$). Since Sr is strongly correlated with CaO, it was also well correlated with these soil fertility properties, with $r > 0.80$ for all of them, except for exchangeable Al^{3+} and pH. These strong correlations indicate that most of the CaO obtained by pXRF in these soils is found in the exchangeable form, which influences soil pH, is used in the calculation of the sum of bases, CEC, and base saturation; inverse correlations exist with exchangeable Al^{3+} and Al^{3+} saturation (Lopes and Guilherme, 2016). This fact is also corroborated by the lack of Ca-bearing minerals in quartzite-derived soils (Araujo et al., 2014). Similar results were found in Inceptisols of the Brazilian Cerrado developed from phyllite (Teixeira et al., 2018; Silva et al., 2017).

Since Y accumulates during weathering processes, a positive correlation with clay was observed in soils developed from parent materials other than quartzite (Marques et al., 2004b). However, in the current work, a positive correlation was found between Y and silt ($r = 0.80$), while the correlation with clay was negative ($r = -0.60$). This may be due to the much lower clay content in these soils in comparison with the soils studied by Marques et al. (2004b), which caused accumulation of Y in other particle size fractions. Ti can occur in soils as rutile and an Fe substitute in oxide minerals (Kämpf et al., 2012) in the clay fraction, explaining its negative correlation with SiO_2 ($r = -0.82$). Ti also presented correlations with Al_2O_3 ($r = 0.76$), CaO ($r = 0.89$) and, hence, the other elements and soil properties well correlated with CaO as aforementioned: Sr ($r = 0.82$), Cu ($r = 0.69$), exchangeable Ca^{2+} ($r = 0.85$), Mg^{2+} ($r = 0.85$), and Al^{3+} ($r = -0.66$), sum of bases ($r = 0.85$), effective CEC ($r = 0.82$),

potential CEC ($r = 0.68$), base saturation ($r = 0.86$), and Al^{3+} saturation ($r = -0.86$). A poor correlation between clay and Fe ($r = 0.26$) occurred as a result of the low content of Fe in the quartzite and soil. Conversely, Zhu et al. (2011) found a positive correlation for clay content and Fe for temperate soils containing higher Fe content than that found in quartzite-derived soils.

The silt fraction showed correlations >0.8 with K_2O , Rb, Y, and Zn. Among these elements, a strong positive correlation was found between K_2O and Rb ($r = 0.98$), probably due to their concomitant occurrence in a mineral present in the silt size fraction. Rb was negatively correlated with fine sand ($r = -0.83$) and poorly correlated with clay ($r = -0.22$) and coarse sand ($r = 0.37$). K_2O followed a similar trend. According to Melo et al. (2000), weathered soils containing resistant minerals such as muscovite and vermiculite with hydroxyl-Al between layers are responsible for the low contents of total K found in the sand and silt fractions. Soil organic carbon showed a higher correlation with P_2O_5 ($r = 0.66$) and available P ($r = 0.89$), which may adsorb or block adsorption sites on the surfaces of Fe and Al oxide minerals (Ibia and Udo, 1993), besides P being a structural component of organic matter. P_2O_5 was also well correlated with available P ($r = 0.71$) as a possible consequence of the low amount of P-bearing minerals in such soils, causing a correspondence of the P_2O_5 obtained by pXRF with the available P in these soils.

The correlations between elemental contents obtained by pXRF and soil properties provide new insights of relationships (positive or negative correlation) previously less explored, mainly in quartzite-derived soils, such as: Rb, Zn, K_2O with silt content; Sr and Ti with soil fertility properties; Zn with fine sand content; and Zr and clay content. Others already reported in Brazilian soils (Silva et al., 2017; 2018b; Teixeira et al., 2018) include: CaO and exchangeable Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , pH, and other soil properties; SiO_2 and sand (positive) and clay (negative) content; and Al_2O_3 with clay content. The relationships between

the elemental contents obtained by pXRF may contribute to studies focusing on the understanding of the geochemical behavior of some elements, such as Ca with Sr, and K and Zn with Rb. Such relationships have to be further investigated for other soils and conditions. Some of those relationships were not found for soils derived from phyllite (Silva et al., 2018a). Finally, the strong correlations found herein indicate that the pXRF data can be used as basis for the development of prediction models for quantifying soil physicochemical properties, as already investigated in temperate regions (Sharma et al. 2014; Zhu et al., 2011; Rawal et al., 2019), and with initial efforts in tropical regions such as Brazil (Pelegriño et al., 2018; Teixeira et al., 2018).

4 CONCLUSIONS

Quartzite and its derived soils were successfully characterized by pXRF, which was able to capture small differences in elemental contents between horizons of the same soil profile and between different soil profiles due to slight variations in parent material and pedogenesis processes. Regarding elemental contents provided by pXRF, the soils developed from quartzite and subjected to long periods of weathering–leaching present a decrease in SiO₂ content with depth and concentration of elements such as Fe, and Ti. The K contents tend to be higher in the C horizons, since they are less weathered, still presenting easily-weatherable primary minerals. Al, Fe, Ca, Ti, Cu, and Sr increased their contents with increasing clay content in soils. Zr, as part of the crystalline structure of weathering-resistant minerals, tends to remain in the soil. Ba does not remain considerably in more weathered soils, such as the Xanthic Hapludox. Mn, Nb, Ni, and V were not present in the Typic Dystrustept. Strong correlations (positive or negative) between elemental contents and soil physicochemical properties indicate the feasibility to use such data to model wet-chemistry properties.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank CNPq, CAPES, and FAPEMIG Brazilian funding agencies for the financial support that allowed us to develop this work. The authors gratefully acknowledge the BL Allen Endowment in Pedology at Texas Tech University in conducting this research.

REFERENCES

- Acree, A., D.C. Weindorf, S. Chakraborty, and M. Godoy. 2019. Comparative geochemistry of urban and rural playas in the Southern High Plains. *Geoderma* 337:1028-1038.
- Aide, M. 2018. Lanthanide soil chemistry and its importance in understanding soil pathways: mobility, plant uptake, and soil health. *In*: Awwad, N.S. and Mubarak, A.T., editors, *Lanthanides*. IntechOpen, Rijeka, p. 49-65.
- Alvarez V., V.H., and D.M. Fonseca. 1990. Definição de doses de fósforo para a determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfato e para ensaios de casa de vegetação. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 14:49–55.
- Araujo, M.A., A.V. Pedroso, D.C. Amaral, and Y.L. Zinn. 2014. Paragênese mineral de solos desenvolvidos de diferentes litologias na região sul de Minas Gerais. *Rev. Bras. Cienc. Solo* 38:11–25. doi: 10.1590/S01000683201400010000
- Benites, V.M., C.E.G.R. Schaefer, F.N.B. Simas, and H. G. Santos. 2007. Soils associated with rock outcrops in the Brazilian mountain ranges Mantiqueira and Espinhaço. *Rev. Bras. Bot.* 30:569-577.
- Bispo, F.H.A., A.C. Silva, and P.V. Torrado. 2011. Solos em topossequência de veredas das chapadas do Alto Vale do Jequitinhonha, MG: I - caracterização e classificação. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 35:1069–1080. doi: 10.1590/S0100-06832011000400001.
- Brinatti, A.M., Y.P. Mascarenhas, V.P. Pereira, C.S.D. Partiti, and A. Macedo. 2010. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. *Sci. Agric.* 67:454–464. doi: 10.1590/s0103-90162010000400013
- Brindley, G.W., and G. Brown. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.
- Bueno, C.R.P., V.G. Bahia, N. Curi, and M.S. Dias Junior. 1990. Unidades litológicas do

- município de Lavras (MG). *Ciência e Prática* 14:352-365.
- Capo, R.C., B.W. Stewart, and O.A. Chadwick. 1998. Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma* 82:197-225.
- Chen, C., D. Huang, and J. Liu. 2009. Functions and toxicity of nickel in plants: Recent advances and future prospects. *Clean* 37:304-313.
- CPRM, 2003. Mapa geológico do estado de Minas Gerais - Escala 1:1.000.000. CPRM, Belo Horizonte MG, Brazil.
- Curi, N., and D.P.Franzmeier. 1984. Toposequence of Oxisols from the Central Plateau of Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:341–346. doi: 10.2136/sssaj1984.03615995004800020024x
- Curi, N., and D.P.Franzmeier. 1987. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:153–158. doi: 10.2136/sssaj1987.03615995005100010033x
- Curi, N., J.M. Lima, H. Andrade, and V. Gualberto. 1990. Geomorfologia, física, química e mineralogia dos principais solos da região de Lavras (MG). *Ciência e Prática* 14:297–307.
- Dantas, A.A.A., L.G. De Carvalho, and E. Ferreira. 2007. Climatic classification and tendencies in Lavras region, MG. *Ciênc. Agrotec.* 31:1862–1866. doi: 10.1590/S1413-70542007000600039
- Demattê, J.A.M., and F.S. Terra. 2014. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. *Geoderma* 217-218:190-200. doi: 10.1016/j.geoderma.2013.11.012
- Dias, H.C.T., C.E.G.R. Schaefer, E.I. Fernandes Filho, A.P. Oliveira, R.F.M. Michel, and J.B. Lemos Jr. 2003. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG). *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 27:469–481. doi: 10.1590/S0100-

06832003000300009

- Dress, L.R., L.P. Wilding, N.E. Smeck, and A.L. Senkay. 1989. Silica in soils: Quartz and disordered silica polymorphs. In: J.B. Dixon, and S.B. Weed, editors, Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, Madison, WI, p. 913–974.
- Drouet, T., J. Herbauts, W. Gruber, and D. Demaiffe. 2007. Natural strontium isotope composition as a tracer of weathering patterns and of exchangeable calcium sources in acid leached soils developed on loess of central Belgium. *Eur. J. Soil Sci.* 58:302–319. doi: 10.1111/j.1365-2389.2006.00840.x
- Duda, B.M., D.C. Weindorf, S. Chakraborty, B. Li, T. Man, L. Paulette et al. 2017. Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. *Geoderma* 298:78–91. doi: 10.1016/j.geoderma.2017.03.017
- Dymek, R.F., Boak, J.L. and Kerr, M.T., 1983. Green micas in the Archaean Isua and Malene supracrustal rocks, southern West Greenland, and the occurrence of a barian-chromian muscovite. *Gronlands Geol. Undersogelse Rapp.* 112:71–82.
- Ferreira, D.F. 2014. Sisvar: a guide for its bootstrap procedures in multiple comparisons. *Cienc. Agrotec.* 38:109–112. doi: 10.1590/S1413-70542014000200001
- Gee, G.W., and Bauder, J.W. 1986. Particle-size analysis, In: A. Klute, editor, *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, WI, p. 383–412.
- Guggenheim, S. 1984. The brittle micas. In: S.W. Bailey, editor, *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, Madison, WI. p. 61-104.
- Gurumurthy, G.P., K. Balakrishna, M. Tripti, J. Riotte, S. Audry, J.J. Braun et al. 2015. Use of Sr isotopes as a tool to decipher the soil weathering processes in a tropical river catchment, southwestern India. *Appl. Geochem.* 63:498-506. doi: 10.1016/j.apgeochem.2015.03.005
- IBGE, 2012. Manual técnico da vegetação brasileira: Sistema fitogeográfico, inventário das

- formações florestais e campestres, técnicas e manejo de coleções botânicas, procedimentos para mapeamentos. IBGE- Diretoria de Geociências, Rio de Janeiro.
- Ibia, T.O., and E. Udo. 1993. Phosphorus forms and fixation capacity of representative soils in Akwa Ibom State of Nigeria. *Geoderma* 58:95–106. doi: 10.1016/0016-7061(93)90087-2
- Jenny, H. 1941. *Factors of soil formation: A system of quantitative pedology*. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.
- Kämpf, N., N. Curi, and J.J. Marques. 2009. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: V.F. Melo, and L.R.F. Alleoni, editors, *Química e mineralogia do solo*. SBCS, Viçosa, MG, Brazil, p. 573–610.
- Kämpf, N., J.J. Marques, and N.Curi. 2012. Mineralogia de solos brasileiros. In: J.C. Ker, N. Curi, C.E.G.R. Schaefer, and P. Vidal-Torrado, editors, *Pedologia - Fundamentos*. SBCS, Viçosa, MG, Brazil, p. 81–146.
- Ker, J.C. 1997. Latossolos do Brasil: Uma revisão. *Genomos* 5:17-40.
- Lopes, A.S., and L.R.G. Guilherme. 2016. A career perspective on soil management in the Cerrado Region of Brazil. *Adv. Agron.* 137:1-72.
- Lu, S.G., Y.Y. Chen, H.D. Shan, and S.Q. Bai. 2009. Mineralogy and heavy metal leachability of magnetic fractions separated from some Chinese coal fly ashes. *J. Hazard. Mater.* 169:246–255. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.078.
- Machado, P.L.O.A., and M.A.Pavan. 1987. Adsorção de zinco por alguns solos do Paraná. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 11:253–256.
- Mancini, M., D.C. Weindorf, S. Chakraborty, S.H.G. Silva, A.F.S. Teixeira, L.R.G. Guilherme et al. 2019. Geoderma Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. *Geoderma* 337:718–728. doi: 10.1016/j.geoderma.2018.10.026

- Marques, J.J., D.G. Schulze, N. Curi, and S.A. Mertzman. 2004a. Major element geochemistry and geomorphic relationships in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma* 119:179–195. doi: 10.1016/S0016-7061(03)00260-X
- Marques, J.J., D.G. Schulze, N. Curi, and S.A. Mertzman. 2004b. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. *Geoderma* 121:31–43. doi: 10.1016/j.geoderma.2003.10.003
- McLean, E.O., M.R. Heddleson, R.J. Bartlett, and N. Holowaychuk. 1958. Aluminum in Soils: I. Extraction Methods and Magnitudes in Clays and Ohio Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 22:382–387. doi: 10.2136/sssaj1958.03615995002200050005x
- Mehlich, A. 1953. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. North Carolina Soil Testing Division, Raleigh, NC.
- Melo, V. F., M. P. F. Fontes, R. F. Novais, B. Singh, and C.E.G.R. Schaefer. 2001. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 25:19–32. doi: 10.1590/S0100-06832001000100003.
- Melo, V.F., R.F. Novais, M.P. Fontes, and C.E.G. Schaefer. 2000. Potassium and magnesium in sand and silt fractions of different soils. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 24:269–284. doi: 10.1590/S0100-06832000000200004
- Melo, V.F., R.M.V. Castilhos, and L.F.S. Pinto. 2016. Reserva Mineral do Solo. In: V.F. Melo, and L.R.F. Alleoni, editors, *Química e Mineralogia do Solo*. SBCS, Viçosa, MG, Brazil. p.251–333
- Norrish, K. 1973. Factors in the weathering of mica to vermiculite. *In*: J.M. Serratosa, editor, *Proceedings of the 1972 International Clay Conference*. Division de Ciencias, Madrid, Spain, p. 417-432.
- Novais, R.F., and T.J. Smyth. 1999. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. UFV, Viçosa, Brazil.

- Oksanen, J., F.G. Blanchet, M. Friendly, R. Kindt, P. Legendre, D. McGlinn et al. 2019. Package “vegan”. <https://cran.r-project.org/web/packages/vegan/vegan.pdf> (accessed 20 March 2019)
- Pelegriño, M., D.C. Weindorf, S.H.G. Silva, M.D. Menezes, G.C. Poggere, L.R.G. Guilherme et al. 2018. Synthesis of proximal sensing, terrain analysis, and parent material information for available micronutrient prediction in tropical soils. *Precis. Agric.* 19:1-21. doi: 10.1007/s11119-018-9608-z
- Quéméneur, J.J.G., A. Ribeiro, R.A.J. Trow, F.V.P. Paciullo, and M. Helibron. 2002. *Geologia da Folha Lavras, Projeto Sul de Minas, Etapa I. COMIG-UFMG-UFRJ-UERJ, Belo Horizonte, MG, Brazil.*
- Rawal, A., S. Chakraborty, B. Lin, K. Lewis, M. Godoy, L. Paullete et al. 2019. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. *Geoderma* 338:375-382. doi: 10.1016/j.geoderma.2018.12.032
- Resende, M., N. Curi, S.B. Rezende, G.F. Corrêa, and Ker, J.C., 2014. *Pedologia: Base para distinção de ambientes: 6th ed. Editora UFLA, Lavras, MG.*
- Ribeiro, B.T., S.H.G. Silva, E.A. Silva, and L.R.G. Guilherme. 2017. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciê. Agrotec.* 41:245–254. doi: 10.1590/1413-70542017413000117
- Rizzo, R., J.A.M. Demattê, and M.P.C. Lacerda. 2015. Espectros Vis-NIR do solo e fuzzy k-médias aplicados na delimitação de unidades de mapeamento de solos em topossequências. *R. Bras. Ci. Solo.* 19:1533–1543. doi: 10.1590/01000683rbcs20140694
- Rouillon, M., and M.P. Taylor, 2016. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? *Environ. Pollut.* 214:255–264. doi: 10.1016/j.envpol.2016.03.055

- RStudio Team, 2016. RStudio: Integrated development environment for R. RStudio, Inc. www.rstudio.com (accessed 16 Mar. 2018).
- Santos, A.C., M.G. Pereira, L.H.C. Anjos, T.A. Bernini, and M. Cooper. 2016. Genesis of soils formed from mafic igneous rock in the Atlantic Forest environment. *Rev. Bras. Ci. Solo* 40:e0150056 doi: 10.1590/18069657rbc20150056
- Schaetzl, R.J., and S. Anderson. 2005. *Soils: Genesis and geomorphology*. Cambridge Univ. Press, New York.
- Schwertmann, U., and G. Pfab. 1996. Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: Genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 60:4279–4283. doi: 10.1016/S0016-7037(96)00259-1
- Sharma, A., D.C. Weindorf, T. Man, A. Abdalsatar, A. Aldabaa, and Chakraborty, S. 2014. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). *Geoderma* 232–234:141–147. doi: 10.1016/j.geoderma.2014.05.005.
- Sharma, A., D.C. Weindorf, D. Wang, and S. Chakraborty. 2015. *Geoderma* Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). *Geoderma* 240:130–134.
- Silva, S.H.G., A.F.S. Teixeira, M.D. Menezes, L.R.G. Guilherme, F.M.S. Moreira, and N. Curi. 2017. Multiple linear regression and random forest to predict and map soil properties using data from portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF). *Ciênc. Agrotec.* 41:648–664. doi: 10.1590/1413-70542017416010317
- Silva, S.H.G., A.E. Hartemink, A.F.S. Teixeira, A.V. Inda, L.R.G. Guilherme, and N. Curi. 2018a. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. *Appl. Clay Sci.* 162:27–37. doi: 10.1016/j.clay.2018.05.028
- Silva, S.H.G., E.A. Silva, G.C. Poggere, L.R.G. Guilherme, and N. Curi. 2018b. Tropical

- soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. *Ciênc. Agrotec.* 42:80–92. doi: 10.1590/1413-70542018421009117
- Singh R.V., C. Sarbajna, H. Basu, and M. Venkateshwarlu. 2017. Geochemical characterization of quartzites of the Srisailam , Banganapalle and Paniam formations from the northern part of the Cuddapah Basin , Telangana and Andhra Pradesh. *J. Appl. Geochem.* 19:34-43.
- Singh, B., and R.J. Gilkes. 1992. Properties of soil kaolinites from southwestern Australia. *J. Soil Sci.* 43:645–667.
- Skorupa, A.L.A., D. Tassinari, S.H.G. Silva, G.C. Poggere, Y.L. Zinn, and N. Curi. 2016. Xanthic-and Rhodic-Acrudoxes under cerrado vegetation: Differential internal drainage and covarying micromorphological properties. *Ciênc. Agrotec.* 40:443-453. doi: 10.1590/1413-70542016404019916
- Soil Survey Staff, 2014. *Keys to soil taxonomy: 12th ed.* USDA-NRCS, Washington, DC.
- Stockmann, U., S.R. Cattle, B. Minasny, and A.B. McBratney. 2016. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in- fi eld investigation of pedogenesis. *Catena* 139:220–231. doi: 10.1016/j.catena.2016.01.007
- Suh, J., H. Lee, and Y. Choi. 2016. A rapid, accurate, and efficient method to map heavy metal-contaminated soils of abandoned mine sites using converted portable XRF data and GIS. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 13:1191-1208. doi: 10.3390/ijerph13121191
- Tatyanchenko, T. V., T.V. Alekseeva, and P.I. Kalinin. 2013. Mineralogical and chemical compositions of the paleosols of different ages buried under kurgans in the southern Ergeni region and their paleoclimatic interpretation. *Eurasian Soil Sci.* 46:341-354. doi: 10.1134/S1064229313040145
- Teixeira, A.F.S., D.C. Weindorf, S.H.G. Silva, L.R.G. Guilherme, and N. Curi. 2018. Portable

- X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry applied to the prediction of chemical attributes in Inceptisols under different land uses. *Ciênc. Agrotec.* 42:501–512. doi: 10.1590/1413-7054201842501751
- Varajão, C., A. Salgado, A. Varajão, R. Braucher, F. Colin, and H.A. Nalini Jr. 2009. Estudo da evolução da paisagem do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) por meio da mensuração das taxas de erosão (^{10}Be) e da pedogênese. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 33:1409–1425.
- Walkley, A., and I.A.Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 37:29–38.
- Wei, T., V. Simko, M. Levy, Y. Xie, Y. Jin, and J. Zemla. 2017. Package “corrplot”. <https://cran.r-project.org/web/packages/corrplot/corrplot.pdf> (accessed 20 May 2018)
- Weindorf, D.C., and S.Chakraborty. 2016. Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. In: D. Hirmas, editor, *Methods of soil analysis*. Soil Science Society of America, Madison. WI. p. 1-8
- Weindorf, D.C., N. Bakr, and Y. Zhu. 2014. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Adv. Agron.* 128:1–45. doi: 10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9.
- Weindorf, D. C., Y. Zhu, B. Haggard, J. Lofton, S. Chakraborty, N. Bakr, W. Zhang et al. 2012a. Enhanced pedon horizonation using portable X-ray fluorescence spectrometry. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 76:522–531. doi: 10.2136/sssaj2011.0174
- Weindorf, D.C., Y. Zhu, P. McDaniel, M. Valerio, L. Lynn, G. Michaelson et al. 2012b. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. *Geoderma* 189–190:268–277. doi: 10.1016/j.geoderma.2012.06.034
- Zhu, Y., D.C. Weindorf, and W. Zhang. 2011. Characterizing soils using a portable X-ray

fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma* 167–168:167–177. doi:
10.1016/j.geoderma.2011.08.010

ARTIGO 2**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DE SOLOS DERIVADOS DE QUARTZITO ATRAVÉS DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X PORTÁTIL (pXRF) E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)**

Fernanda M. Silva¹; Sérgio H. G. Silva¹; Elen A. Silva; Bruno Teixeira¹; Alberto Vasconcellos Inda²; Tatiele Fruett dos Santos²; Luiz R. G. Guilherme¹; Nilton Curi¹

¹Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras- Minas Gerais - Brasil

²Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre - Rio Grande do Sul - Brasil

ABSTRACT

A variabilidade nas características mineralógicas e químicas dos solos derivados de quartzito refletem seu material de origem, os diferentes graus de intemperismo e processos de formação. Através da espectrometria de fluorescência de raios-X portátil (pXRF) e da difratometria de raios-X (DRX), este trabalho objetivou avaliar a concentração dos elementos e sua relação com a mineralogia das frações areia, silte e argila de solos com diferentes graus de intemperismo desenvolvidos de quartzito. Em uma topossequencia foram descritos e amostrados os horizontes de cinco perfis de solos: Neossolo Litólico, Neossolo Regolítico, Cambissolo Háptico, Latossolo Amarelo e Organossolo Háptico. As amostras foram submetidas à análise laboratorial física para a separação das frações areia, silte e argila. Essas, por sua vez, foram analisadas com o pXRF e caracterizadas mineralogicamente por DRX. O acúmulo dos elementos nas frações granulométricas (AF) foi determinado através da relação entre a concentração do elemento na fração e na TFSA, onde $AF > 1$ representa o enriquecimento do elemento na fração e $AF < 1$, a sua liberação durante o intemperismo. Para todos os solos o teor de SiO_2 foi maior na fração areia e menor na fração argila, correspondente ao quartzo, mineral predominante no quartzito e na fração areia de solos tropicais. O teor de Al_2O_3 foi sempre maior na fração argila, refletindo a presença da caulinita, gibbsita e mica nesta fração. As concentrações de CaO e K_2O aumentaram no horizonte C nas frações grosseiras apenas no Neossolo Litólico devido à maior concentração de minerais primários micáceos. Quartzo e mica são os minerais dominantes na fração areia. O SiO_2 da fração areia apresentou correlação forte e negativa com K_2O e CaO , já o Al_2O_3 apresentou correlações altas e positivas na fração areia com o CaO e Fe . $AF > 1$ foi encontrado para Al_2O_3 , Fe , K_2O e CaO na fração argila de todos os solos, enquanto na fração areia, $AF > 1$ apenas para o SiO_2 . O pXRF, associado à DRX, permite associar os teores de elementos químicos aos minerais presentes nas frações granulométricas do solo,

possibilitando identificar a diferenciação química e mineralógica dos solos ao longo do intemperismo.

Keywords: Material de origem. Mineralogia do solo. Sensores próximos. Solos tropicais

Abbreviations: pXRF - Fluorescência de raios-X portátil-; DRX - difratometria de raios-X-; NIST - National Institute of Standards and Technology; VHE - vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas.

1 INTRODUÇÃO

A variabilidade existente entre solos é resultado de uma interação complexa entre os seus fatores de formação: clima, organismos, material de origem, relevo e tempo (Jenny, 1941). O material de origem, ou seja, material a partir do qual o solo é desenvolvido, apresenta influência relevante para as características físicas, químicas e mineralógicas do solo (Resende et al., 2014).

As diferenças entre solos, tais como a concentração de frações grosseiras (Schaetzl, 1991), teor de componentes químicos (Araújo et al., 2014), características macro e micromorfológicas, mineralogia (Vidal-Torrado, Lepsch, 1999) e características estruturais, são resultado de variações nos fatores e processos de formação dos solos. Dentre os fatores, destaca-se o material de origem. Para Heckman e Rasmussen (2011), as diferenças no material de origem levam a importantes diferenças na profundidade do perfil, no teor de argila, na capacidade de troca de cátions, na produtividade do solo, dentre outros, dependentes ainda do grau de intemperismo do solo.

Algumas particularidades são encontradas em solos desenvolvidos de quartzitos quando comparados a solos desenvolvidos de outros materiais de origem. Rodrigues (2003) constatou que solos desenvolvidos sobre quartzito são em geral ácidos, distróficos, com alto teor de alumínio trocável e arenosos, enquanto que solos desenvolvidos de granito apresentaram teores maiores de argila e silte. Araujo et al. (2014) verificaram que Cambissolo desenvolvido de quartzito apresentava textura média e teores de $\text{SiO}_2 > 90\%$, enquanto um Argissolo desenvolvido de mica-xisto possuía textura argilosa e teores de SiO_2 de aproximadamente 40%, mas ambos apresentam illita e vermiculita com hidróxi-Al nas entrecamadas (VHE) em sua mineralogia, refletindo a presença da mica no material de origem.

Para a caracterização física e química dos solos de forma mais rápida e a menor custo, tem-se empregado sensores próximos, como o espectrômetro portátil de fluorescência de raios X (pXRF). Tal equipamento detecta a presença e os teores totais de vários elementos químicos, do Mg ao U na Tabela Periódica (Weindorf et al., 2014; Ribeiro et al., 2017). Stockmann et al. (2016) distinguiram através dos dados obtidos pelo pXRF o material de origem de vários solos estudados além de mostrar que os dados elementares adquiridos em condições de campo são comparáveis aos adquiridos em laboratório. Silva et al. (2018) verificaram alterações no conteúdo elementar dos horizontes Cr para A através de análises nas frações areia, silte e argila de um Cambissolo desenvolvido de filito.

Enquanto a fluorescência de raios-X é empregada para a determinação dos teores elementares totais, a identificação dos minerais presentes no solo é realizada, na maioria das vezes, pela difratometria de raios-X (DRX), que possibilita a identificação e caracterização dos compostos cristalinos presentes no solo (tamanho, grau de cristalinidade, substituintes isomórficos), sendo nos estudos de gênese, um recurso imprescindível (Resende et al., 2011). Entretanto, sabe-se que alguns minerais são mais comumente encontrados no solo em determinadas frações granulométricas. Desta forma, a combinação das análises por pXRF e DRX podem contribuir para uma caracterização mais aprofundada de cada fração granulométrica, permitindo acessar os elementos mais comuns em cada fração, a quais minerais estão associados, e sua variação de acordo com os horizontes e grau de intemperismo dos solos.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as variações químicas e mineralógicas de solos com diferentes graus de intemperismo desenvolvidos de quartzito, localizados em uma topossequência em Minas Gerais, Brasil, através do pXRF e DRX pela quantificação e acúmulo dos elementos químicos nas frações areia, silte e argila e sua relação com a mineralogia.

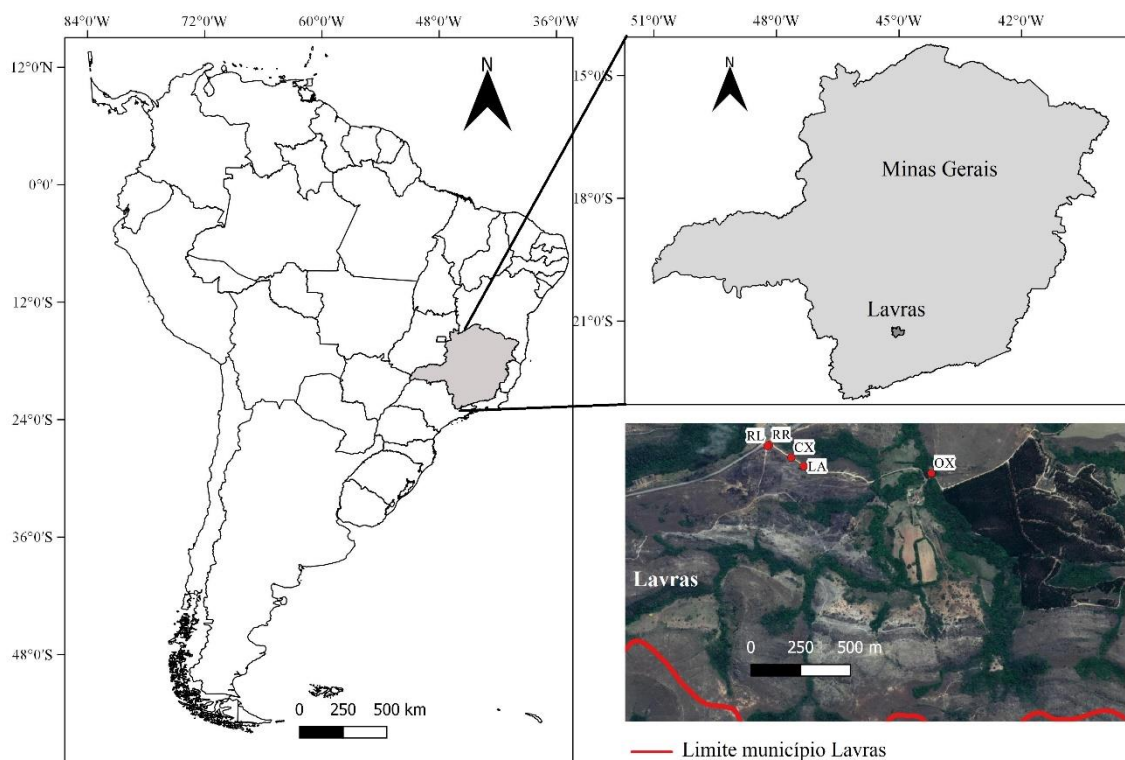
2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da área de estudo

O estudo foi realizado na Serra da Bocaina, localizada no município de Lavras, Minas Gerais, Brasil, onde a litologia dominante é o quartzito (Figura 1). O clima da região é Cwa, segundo a classificação de Köppen, com invernos secos e verões chuvosos, temperatura média anual de 20,4 °C e precipitação média anual de 1.460 mm (Dantas et al., 2007). A Serra

da Bocaina é composta basicamente por quartzitos e, em menor expressão, mica-xistos (Curi et al.,1990).

Figura 1- Localização geral dos perfis em Lavras (Minas Gerais).



RL = Neossolo Litólico, RR = Neossolo Regolítico, CX = Cambissolo Háplico, LA = Latossolo Amarelo, OX = Organossolo Háplico.

Fonte: Do autor (2019).

2.2 Solos estudados e análises laboratoriais

Cinco perfis de solos desenvolvidos de quartzito e com diferentes graus de intemperismo foram identificados em uma topossequência e classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2018) e a US Soil Taxonomy (Soil Suvey Staff, 2014) como Neossolo Litólico (Lithic Ustorhent), Neossolo Regolítico (Typic Ustorhent), Cambissolo Háplico (Typic Dystrustept), Latossolo Amarelo (Xanthic Haplustox) e Organossolo Háplico (Typic Ustifolist). De cada solo, amostras foram coletadas nos seguintes horizontes: A e C no Neossolo Litólico e no Neossolo Regolítico, horizontes A, B e C no Cambissolo Háplico e no Latossolo Amarelo, e horizontes A e H no Organossolo Háplico.

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm (terra fina seca ao ar -

TFSA) e então submetidas a análise laboratorial física para a separação das frações areia, silte e argila. 50 g de TFSA foram adicionadas a 100 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para a dispersão, sendo em seguida submetidas a agitação. A fração areia foi separada utilizando uma peneira com malha de 0,053 mm de diâmetro, enquanto a fração argila foi obtida após sedimentação da fração silte conforme a lei de Stokes (Gee e Bauder, 1986). Após a remoção de toda a fração argila por sifonamento, restou apenas o silte. As três frações foram secas separadamente em estufa a 40 °C.

2.3 Análise elementar por pXRF

Análises do teor dos elementos químicos foram realizadas nas frações areia, silte e argila nas amostras de cada horizonte dos cinco perfis de solos, utilizando-se pXRF da marca Bruker, modelo S1 Titan LE. As análises foram realizadas em triplicata, durante 60 s, no modo Trace (dual soil) e software Geochem, de acordo com Weindorf e Chakraborty (2016). Este equipamento contém um tubo de Rh de raios-X de 50 keV e 100 µA, e silicon drift detector (SDD) com resolução de <145 eV. Para aferir a qualidade dos dados gerados pelo equipamento, foram utilizadas duas amostras certificadas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), 2710a e 2711a, e uma amostra certificada pelo fabricante do pXRF (check sample). Os resultados das leituras do pXRF foram comparados com os teores certificados das amostras para os elementos utilizados neste estudo. Os valores de recuperação (teor obtido pelo pXRF/teor certificado) para 2710a, 2711a e check sample, respectivamente, foram: Al₂O₃ – 1,34/0,54/0,88; SiO₂ – 0,60/1,53/0,87; Fe - 0,44/0,90/1,08; K₂O - 0,64/0,71/0,84; CaO – 1,62/0,46/0. O valor 0 corresponde a nenhum valor certificado na amostra de referência ou nenhuma leitura pelo equipamento.

2.4 Análise mineralógica por DRX

Para a identificação dos minerais por DRX presentes nas frações areia, silte e argila nas amostras dos horizontes de seus respectivos solos, utilizou-se um difratômetro Bruker D2 PHASER, equipado com detector rápido linear LYNXEYETM e software de análise DIFFRAC.SUITE™. O mesmo utiliza radiação CuKα (λ=1,54 Å), filtro de Ni, intensidade de corrente de 10 mA e voltagem de 30kVA. As frações foram analisadas em lâminas confeccionadas com material sem orientação. A amplitude de varredura foi de 4 a 50 °2θ. O step foi de 0,02 °2θ e o tempo por step foi de 0,5 segundo.

2.5 Acúmulo de elementos nas frações granulométricas do solo

O acúmulo dos elementos nas frações granulométricas em relação à TFSA nos horizontes das classes de solo estudadas foi calculado usando a Equação 1 (Acosta et al., 2009, 2011),

$$AF_x = X_{\text{fração}} / X_{\text{TFSA}} \text{ (Eq. 1)}$$

onde, $X_{\text{fração}}$ e X_{TFSA} são as concentrações dos elementos (mg kg^{-1}) em uma dada fração granulométrica e na TFSA, respectivamente. O enriquecimento dos elementos nas frações granulométricas é indicado por valores de $AF > 1$ e sua liberação através do intemperismo por valores de $AF < 1$.

2.6 Análises estatísticas

A concentração dos elementos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe, K_2O e CaO obtidos pelo pXRF nas frações areia, silte e argila foram apresentados por meio de boxplot e histograma. As análises de correlação de Pearson foram realizadas entre as concentrações dos elementos nas diferentes frações e expressa através de gráfico de pontos. Ambos os resultados foram gerados utilizando o software R (R Development Core Team, 2009), através do pacote Ggally (Schloerke et al., 2018).

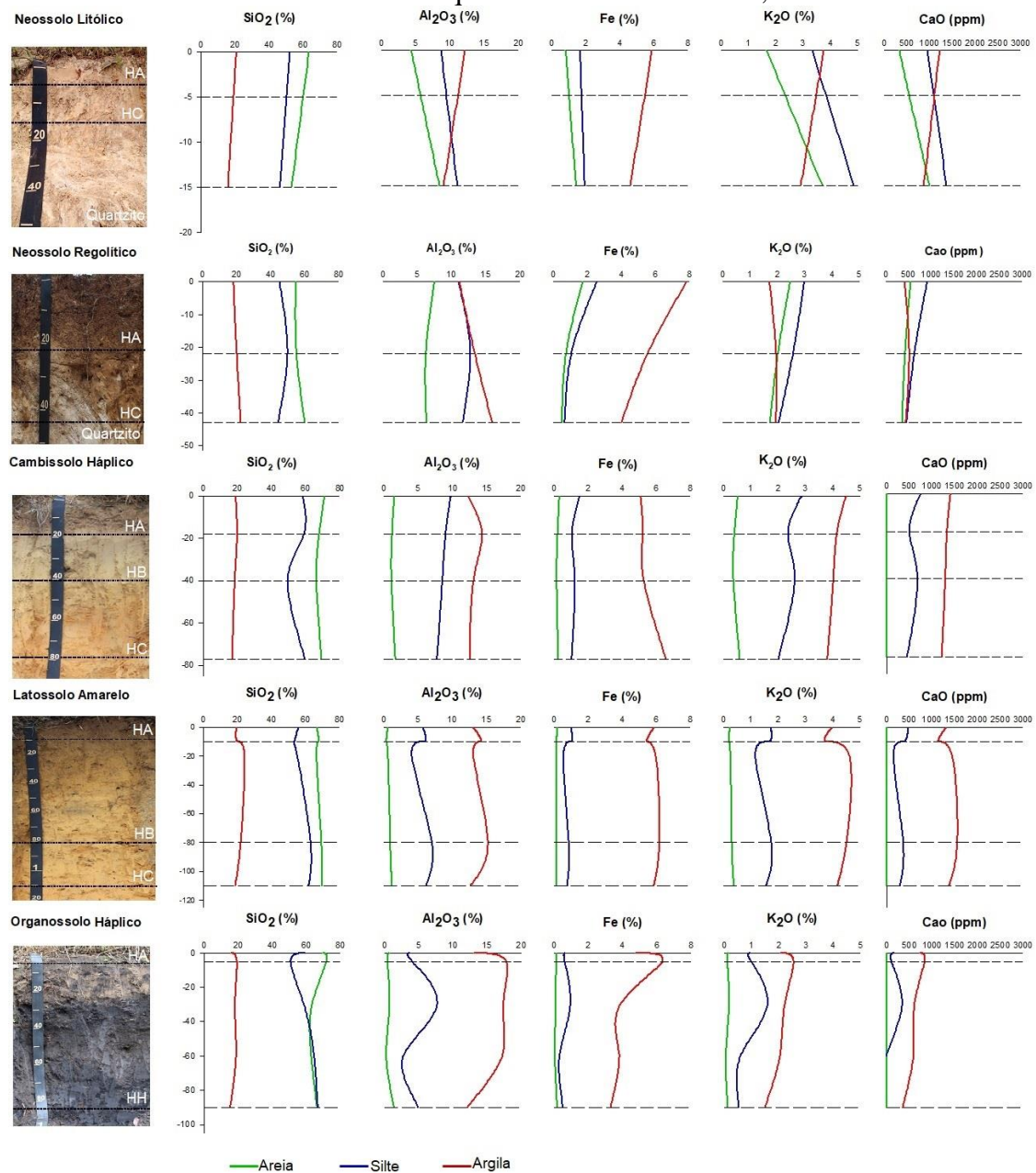
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Concentração de elementos nas frações areia, silte e argila

De acordo com os teores dos elementos obtidos pelo pXRF nas frações granulométricas areia, silte e argila (Figura 2) para todos os solos, o teor de SiO_2 é maior na fração areia e menor na fração argila. O conteúdo de SiO_2 diminui em profundidade no Neossolo Litólico e Organossolo Háptico, enquanto que para o Neossolo Regolítico o mesmo aumenta em profundidade. O acúmulo de SiO_2 na fração areia deve-se à presença de quartzo,

mineral predominante no quartzito e nesta fração granulométrica dos solos, além de menores concentrações nas frações silte e argila grossa (Resende et al., 2014). Segundo Kämpf et al. (2012), a resistência do quartzo ao intemperismo deve-se a ausência de substituições isomórficas durante sua formação e ao alto grau de polimerização dos tetraedros de Si do tectossilicato. Para Cláudio et al. (2007), a mineralogia das frações areia e silte é constituída, em geral, por minerais resistentes ao intemperismo, como quartzo. A resistência do quartzo nas frações mais grosseiras e sua maior solubilidade na fração argila explica a baixa concentração desse elemento nesta fração nos solos mais desenvolvidos. Já a sílica na fração argila é resultado da cristalização de argilominerais 1:1 como a caulinita, decorrente do intemperismo de outros minerais (Melo et al., 1995a).

Figura 2 - Teores médios dos elementos químicos obtidos pelo espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X (pXRF) para a fração areia, silte e argila de cinco perfis de solos desenvolvidos de quartzito em Minas Gerais, Brasil.



Fonte: Do autor (2019).

O teor de Al_2O_3 é menor na fração areia e maior na fração argila de todos os solos estudados, confirmado pela presença da caulinita, gibbsita e mica via DRX (a ser discutido na seção 3.4) na fração argila. A dessilificação dos minerais primários, geralmente na fração areia, proporciona a remoção de sílica e a formação de argilominerais 1:1 e óxidos de Fe e Al na fração argila (Kämpf et al., 2012). Ocorre um acúmulo relativo do teor de Al na transição dos horizontes superficiais e horizontes com maior grau de desenvolvimento pedogenético,

devido à dissolução e neoformação de minerais menos resistentes.

Com exceção do Neossolo Regolítico, o Al_2O_3 na fração argila tende a diminuir em profundidade. Isso é indicativo da maior proximidade desses horizontes com o quartzito e, conseqüentemente, uma maior presença de minerais primários na fração areia nesta região dos perfis.

O teor de Fe é sempre maior na fração argila, alcançando 8% no horizonte A do Neossolo Regolítico e menor que 3% na fração areia e silte de todos os solos estudados. A concentração do Fe no solo ocorre ao longo da remoção de Si e bases, através da liberação de íons de ferro do intemperismo dos minerais primários ou secundários (Schaetzl e Anderson, 2005). Os baixos teores de Fe e Al_2O_3 no horizonte C são reflexo da menor concentração desses elementos no material de origem.

Em solos menos desenvolvidos como Neossolo Litólico e Neossolo Regolítico, os teores de K_2O são maiores na fração silte, enquanto nos mais intemperizados, o K_2O é maior na fração argila, diminuindo sua concentração sucessivamente na fração silte e areia. Em geral o mesmo padrão ocorre para o CaO, com exceção para a fração areia dos solos mais desenvolvidos, onde o CaO não foi detectado pelo aparelho, indicando sua maior remoção.

As concentrações de CaO e K_2O aumentam no horizonte C nas frações grosseiras apenas no Neossolo Litólico. Por ser o solo mais jovem, ocorre maior concentração de minerais primários micáceos. Segundo Melo et al. (2000) os teores de K total da fração areia diminuiu com o aumento do intemperismo do solos. O material de origem é pobre em minerais ricos em cálcio, com o intemperismo químico dos minerais primários, o mesmo é lixiviado com facilidade, resultando em uma sucessiva diminuição com o processo de desenvolvimento do solo.

3.2 Mineralogia da fração areia

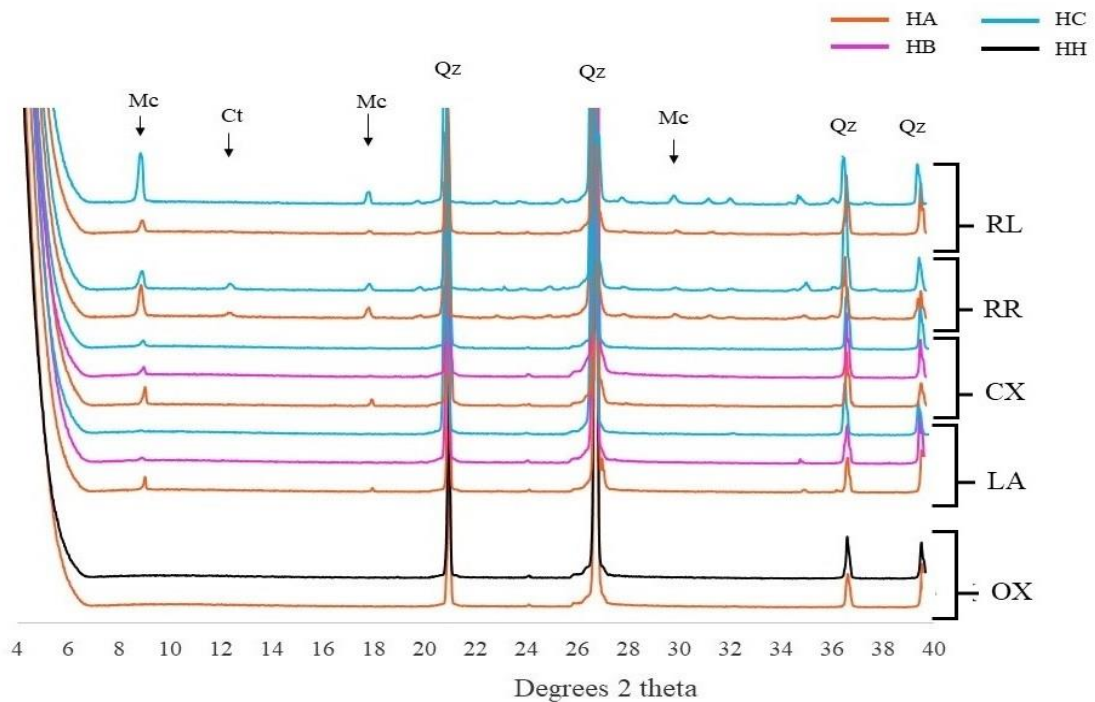
O quartzo é o mineral predominante na fração areia em todos os solos estudados com reflexos de grande intensidade, seguido de mica e caulinita com reflexos de menor intensidade (Figura 3). A predominância do quartzo sobre os outros minerais deve-se ao fato de sua alta resistência ao intemperismo e maior presença no quartzito, conforme já mencionado.

Observaram-se nos DRX da fração areia, para o Neossolo Regolítico, reflexões discretas de caulinita na forma de agregados que resistiram à dispersão. Melo et al. (2000), estudando diferentes classes de solos do Brasil, também constataram via DRX e microscopia

eletrônica, agregados de caulinita na fração areia.

Os maiores reflexos de mica, fonte potencial de K, foram observados na fração areia do horizonte C do Neossolo Litólico e no horizonte A do Neossolo Regolítico. A maior presença de mica no horizonte A do Neossolo Regolítico deve-se à remoção e deposição desta pela erosão de áreas superiores adjacentes. Por serem solos mais jovens, apresentam maiores proporções de minerais primários, sendo assim o maior teor de K da fração areia para o Horizonte C do Neossolo Litólico é atribuído à maior quantidade de mica (maior intensidade das reflexões do mineral por DRX). Os reflexos menos intensos demonstram que a mica permanece nos solos mais intemperizados devido à sua resistência. Araujo et al. (2014), estudando Cambissolo desenvolvido de quartzito na mesma região, identificaram através de DRX, quartzo e ilmenita na composição mineralógica da fração areia e na rocha.

Figura 3 – Difratoograma de raios-X da fração areia dos horizontes dos solos estudados em Minas Gerais, Brasil.



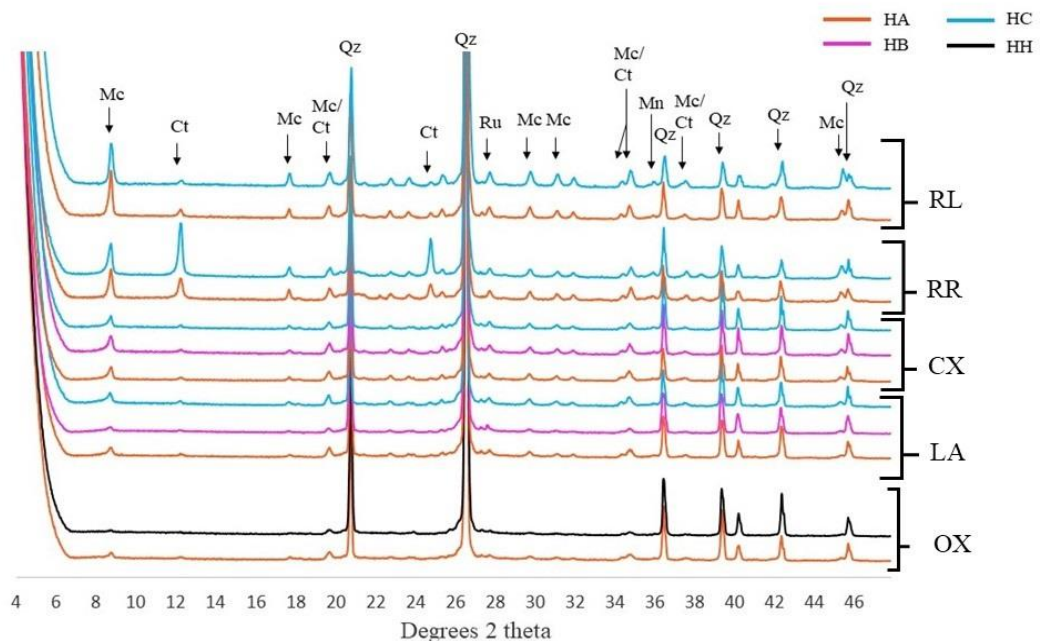
RL= Neossolo Litólico, RR= Neossolo Regolítico, CX= Cambissolo Háplico, LA= Latossolo Amarelo, OX= Organossolo Háplico, HA= Horizonte A, HB= Horizonte B, HC= Horizonte C, HH= Horizonte hístico, Mc = mica, Ct = Caulinita, Qz = quartzo.

Fonte: Do autor (2019).

3.3 Mineralogia da fração silte

Na fração silte, os minerais dominantes foram o quartzo, a mica e caulinita (Figura 4). A intensidade dos reflexos indica que a proporção de mica e caulinita nesta fração é muito maior que na fração areia. Com exceção do Organossolo Háplico, identificaram-se reflexos de baixa intensidade de rutilo em todos os solos, enquanto que a magnetita não foi identificada no Organossolo Háplico e Latossolo Amarelo. O silte, dentre as frações, foi o que mais variou sua composição mineralógica. De acordo com Cezar et al. (2012), o silte apresenta tanto minerais resultantes de um forte intemperismo, típicos da fração argila, assim como minerais primários, típicos da fração areia.

Figura 4 – Difratoograma de raios-X da fração silte dos horizontes dos solos estudados em Minas Gerais, Brasil.



RL= Neossolo Litólico, RR= Neossolo Regolítico, CX= Cambissolo Háplico, LA= Latossolo Amarelo, OX= Organossolo Háplico, HA= Horizonte A, HB= Horizonte B, HC= Horizonte C, HH= Horizonte hístico, Mc = mica, Ct = Caulinita, Qz = quartzo, Ru= rutilo, Mn= magnetita.

Fonte: Do autor (2019).

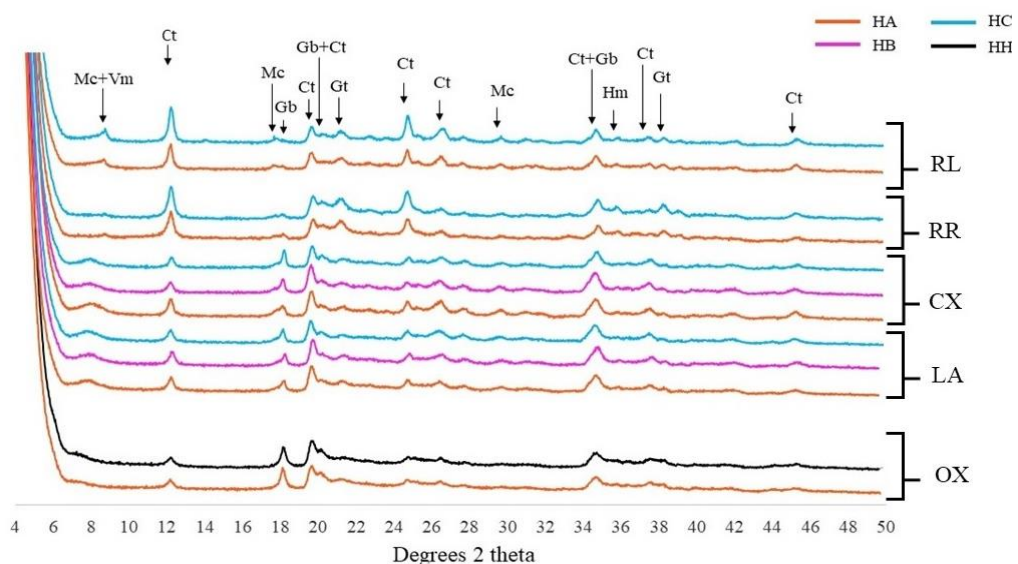
Os maiores reflexos de mica foram observados no horizonte A e C do Neossolo Litólico, enquanto que os maiores reflexos de caulinita são observados no horizonte A e C do Neossolo Regolítico. A redução da intensidade de reflexão da mica do Neossolo Litólico coincide com o aumento das reflexões de caulinita no Neossolo Regolítico, indicando o intemperismo e alteração das micas em caulinita de acordo com um maior desenvolvimento

do solo. As intensidades de reflexões da mica e caulinita decrescem no Cambissolo Háplico, Latossolo Amarelo e Organossolo Háplico, ou seja, com aumento do intemperismo dos solos estudados, estes minerais são alterados e/ou reduzidos para o tamanho argila. O quartzo permanece em todos os horizontes dos solos estudados, mas com a intensidade de reflexão menor que na fração areia, demonstrando seu desgaste, intemperismo e evidenciando o material de origem dos solos. Em estágio avançado de intemperismo, solos de textura mais arenosa desenvolvidos de quartzito no Parque Estadual de Ibitipoca, no Brasil, apresentaram mineralogia da fração argila composta por gibbsita, ilita e quartzo coloidal (Dias et al., 2003).

3.4 Mineralogia da fração argila

Os minerais identificados na fração argila indicam domínio da caulinita, seguido pela mica e gibbsita em menor proporção (Figura 5). A caulinita frequentemente encontrada em todas as classes de solos é resultado da perda parcial de sílica e cátions básicos trocáveis (Kämpf et al., 2012). Conforme observado via pXRF, os teores de K_2O na fração argila foram maiores no Organossolo Háplico e solos mais intemperizados.

Figura 5 – Difratoograma de raios-X da fração argila dos horizontes dos solos estudados em Minas Gerais, Brasil.



RL = Neossolo Litólico, RR = Neossolo Regolítico, CX = Cambissolo Háplico, LA = Latossolo Amarelo, OX = Organossolo Háplico, HA = Horizonte A, HB = Horizonte B, HC = Horizonte C, HH = Horizonte hístico, Mc = mica, Vm = vermiculita, Ct = Caulinita, Gb= Gibbsita, Hm= hematita.
Fonte: Do autor (2019).

Os reflexos da mica aparecem na fração argila apenas para os solos menos intemperizados. Silva et al. (2018) verificaram baixa intensidade nas reflexões da mica da fração argila em relação à fração silte nos horizontes de um Cambissolo desenvolvido de filito, devido ao intemperismo da mica.

Os pequenos picos de gibbsita, goethita e hematita refletem os baixos teores de Al e Fe no quartzito, mesmo estes elementos se concentrando na fração argila do solo. A baixa intensidade na reflexão de minerais 2:1 no Neossolo Litólico e sua ausência no Organossolo Háplico reflete a pobreza em nutrientes do material de origem e a lixiviação dos poucos cátions básicos existentes. O quartzo não foi detectado na fração argila devido à menor resistência à dissolução das partículas menores que 0,2 μm (Kämpf et al., 2016).

A ausência de reflexões de maghemita, óxido de Fe secundário formado pela oxidação da magnetita dentre outros fatores de formação, pode ser atribuída ao baixo teor de magnetita no quartzito, pequenas quantidades na fração argila ou reflexão coincidindo com a reflexão de hematita (Poggere et al., 2018). Segundo Silva et al. (2010), teores de minerais abaixo de 5 % numa amostra dificilmente são detectados via DRX.

A intensidade dos reflexos de caulinita na fração argila são maiores nos horizontes A e C do Neossolo Litólico e Neossolo Regolítico por serem solos mais jovens e menos intemperizados enquanto os reflexos da gibbsita são de baixa intensidade. Reflexos de gibbsita + caulinita em ambos os solos indicam o intemperismo e transformação da caulinita em gibbsita.

À medida em que os solos se tornam mais intemperizados como o Cambissolo Háplico e Latossolo Amarelo ocorre uma diminuição na intensidade de reflexão da caulinita e mica e aumento da intensidade de reflexão de gibbsita e gibbsita + caulinita. A alteração da mica e caulinita resulta no acúmulo de Al devido à remoção de sílica e cátions básicos remanescentes. A presença de gibbsita no horizonte C do Cambissolo Háplico, Latossolo Amarelo e no horizonte H do Organossolo deve-se ao intemperismo de minerais primários facilmente intemperizáveis. Minerais de argila de baixa cristalinidade e minerais facilmente intemperizáveis liberam Si e Al que podem precipitar e formar VHE e gibbsita (Watanabe et al., 2016). A presença de gibbsita em saprólitos e horizontes inferiores geralmente se dá devido à ocorrência do solo em declives mais acentuados, o que facilitaria a remoção de Si próximo à rocha, ocasionando sua formação (Norfleet et al., 1993).

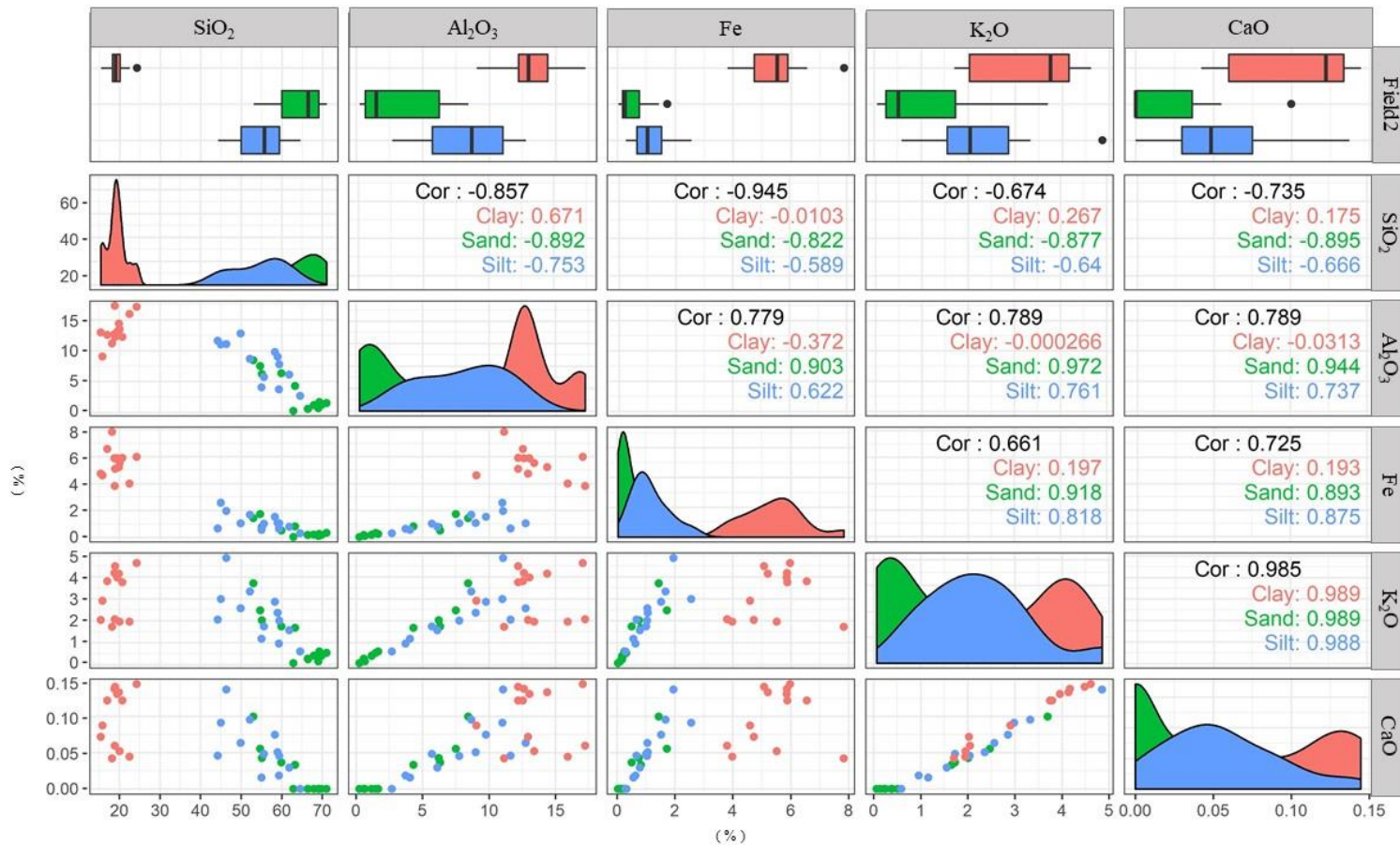
3.5 Correlações entre as frações areia, silte, e argila e teor dos elementos obtido pelo pXRF

De acordo com os boxplots e histogramas apresentados na Figura 6, considerando todos os solos, os maiores teores de SiO_2 concentram-se na fração areia, seguido da fração silte. Em contraste, os maiores teores de CaO , K_2O , Al_2O_3 e Fe são observados na fração argila, refletindo os minerais dominantes nessas frações, conforme mencionado anteriormente.

O SiO_2 da fração areia apresentou correlação forte e negativa com K_2O ($r = -0,87$), CaO ($r = -0,89$) e Fe ($r = -0,82$). Com Al_2O_3 , o SiO_2 apresentou correlação nas frações areia ($r = -0,89$) e silte ($r = -0,75$). Isso ocorreu devido à constituição mineralógica principal da fração areia ser representada pelo quartzo (SiO_2), que apresenta pouca substituição isomórfica e é resistente ao intemperismo, se mantendo no solo nessa fração. Já a mica $[\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ é menos resistente que o quartzo ao intemperismo (Goldich, 1938) e libera Al e K com a redução do tamanho da partícula durante o intemperismo (Melo et al., 2016). Além disso, Ca e K são cátions móveis, sendo gradativamente lixiviados com o envelhecimento do solo. Os elementos Fe e Al tendem a se concentrar com o intemperismo e dessilificação, resultando em acúmulo de óxidos de Fe e Al na fração argila (Uehara, 1988).

Correlações altas e positivas foram observadas para o Al_2O_3 na fração areia com o CaO ($r = 0,94$), Fe ($r = 0,9$) e nas frações areia e silte com K_2O ($r = 0,91$) e ($r = 0,76$) respectivamente. Esta alta correlação nas frações grosseiras do solo deve-se à presença de minerais primários que ainda não foram intemperizados-lixiviados, contendo esses elementos simultaneamente. Tanto a fração areia quanto a fração silte apresentam mica e caulinita na sua composição (Figuras 3 e 4). De acordo com Jackson (1979), o teor de K encontrado na muscovita é de 70 a 100 g kg^{-1} . O Fe nas frações areia e silte também apresentou alta correlação com K_2O ($r = 0,91$ e $r = 0,81$, respectivamente) e com o CaO ($r = 0,89$ e $r = 0,85$, respectivamente), devido à presença desses elementos na estrutura dos minerais primários, ainda preservados. O K_2O e o CaO se correlacionam positivamente em todas as frações, consequência da semelhança na mobilidade de ambos no solo e do intemperismo-lixiviação contínua destes durante o envelhecimento do solo (Melo et al., 2016).

Figura 6 - Correlação entre os teores dos elementos obtidos pelo pXRF nas frações areia, silte e argila.



O boxplot e o histograma apresentam a concentração do elemento em cada fração granulométrica. O gráfico de pontos mostra a correlação entre os elementos nas diferentes frações.

Fonte: Do autor (2019)

3.6 Composição elementar da fração areia e material de origem

De acordo com Curi e Franzmeier (1987), foram calculados neste trabalho as relações entre os teores dos elementos químicos no quartzito e na fração areia dos solos. A Tabela 1 apresenta o teor dos elementos na fração areia nos horizontes dos solos e os teores no quartzito. O SiO_2 permanece constante devido à alta concentração deste na rocha e na fração areia devido ao predomínio do quartzo, que é o principal mineral nas frações areia e silte (Melo et al., 2016)

Os teores de CaO , Fe e K_2O se concentram na fração areia dos solos menos intemperizados, Neossolo Litólico e Regolítico, devido à presença de mica e caulinita (Fig. 3). De acordo com Fontes (2002), os minerais quartzo, feldspato e mica se concentram na fração areia, principalmente em solos menos intemperizados. À medida que ocorre o intemperismo, os minerais primários liberam Al_2O_3 , Fe e K_2O da estrutura, diminuindo assim a concentração destes elementos na fração areia. Estes elementos, quando liberados da estrutura dos minerais primários, podem ser lixiviados ou formar minerais secundários (Melo et al. 2016).

Tabela 1 - Concentração dos elementos na fração areia em relação ao material de origem.

Classe de Solo	Horizonte	Liberção	Acúmulo
Neossolo Litólico	A	Al_2O_3	CaO , Fe , K_2O
Neossolo Regolítico	A		CaO , Fe , K_2O
Cambissolo Háplico	B	Al_2O_3	
Latossolo Amarelo	B	Al_2O_3 , Fe , K_2O	
Organossolo Háplico	H	Al_2O_3 , Fe , K_2O	

Acúmulo = Concentração na areia >1.5 x (concentração na rocha).

Liberção = Concentração na areia <0.67 x (concentração na rocha).

Fonte: Do autor (2019)

3.7 Acúmulo de elementos nas frações granulométricas do solo (AF)

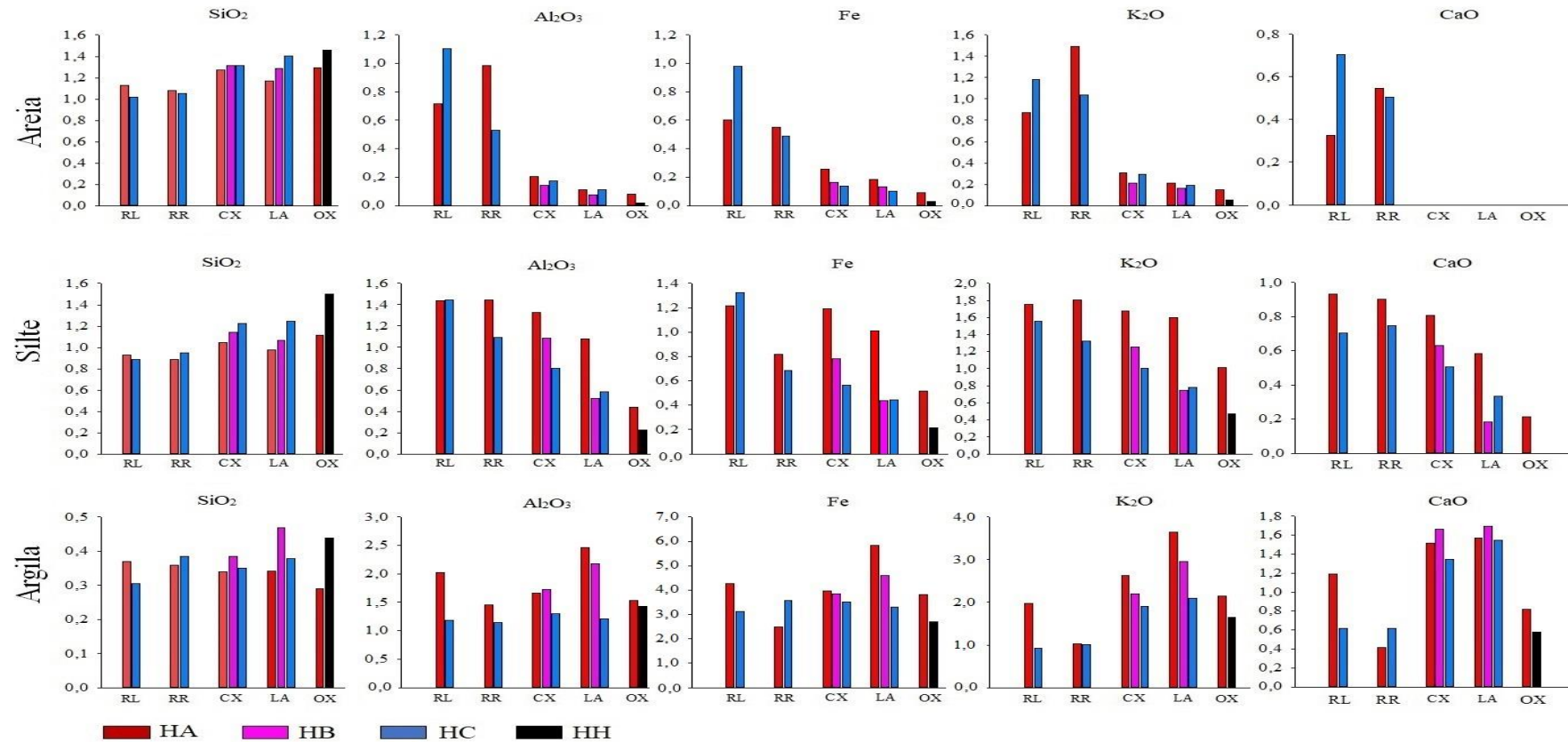
Estimou-se o acúmulo dos elementos nas diferentes frações granulométricas utilizando o índice de acumulação (AF). Os valores do índice AF para o SiO_2 na fração areia foram maiores que 1 para todas as classes de solos estudadas devido ao acúmulo de quartzo, constituinte principal do material de origem e sua alta resistência ao intemperismo. O AF para Al_2O_3 e K_2O apresentou valores maiores que 1 apenas para os horizontes C e A do Neossolo Litólico e Neossolo Regolítico, condizente com a presença de mica e agregados de caulinita

nestes horizontes. Os teores de Fe e CaO apresentaram valores de $AF < 1$ para todos os solos, indicando a sua liberação dos minerais e lixiviação. Acosta et al. (2011) encontraram valores de $AF < 1$ para Al, Ca, K e Fe para solos desenvolvidos de quartzito na fração areia quando comparados com outros solos derivados de matérias de origem.

O índice AF para a fração silte apresentou valores menores que 1 em todas as classes de solos apenas para o CaO. O AF para Al_2O_3 e K_2O seguiu o mesmo padrão, apresentando os maiores valores para o Neossolo Lítico, Neossolo Regolítico e Cambissolo Háplico. Ocorreu acúmulo de SiO_2 para todos os horizontes do Cambissolo Háplico, Organossolo Háplico e para os horizontes B e C do Latossolo Amarelo. O Fe apresentou $AF > 1$ apenas para os horizontes do Neossolo Lítico e horizonte A do Cambissolo Háplico e Latossolo Amarelo. Os valores distintos do AF para a fração silte refletem a variabilidade mineralógica dessa fração que apresenta tanto minerais primários como secundários.

A fração argila apresentou os maiores valores de AF para Al_2O_3 , Fe, K_2O e CaO comparada às outras frações. Apenas o SiO_2 apresentou $AF < 1$, sendo os maiores valores obtidos para o Al_2O_3 , Fe e K_2O . Al_2O_3 e Fe tendem a acumular na fração argila, devido à presença de minerais que contêm esses elementos, como caulinita, gibbsita e óxidos de Fe, enquanto o K_2O e CaO se acumularam devido à presença da muscovita, que ainda resiste na fração argila.

Figura 7- Índice de acumulação (AF) dos elementos nas frações areia, silte e argila para as classes de solos estudadas.



RL = Neossolo Litólico, RR = Neossolo Regolítico, CX = Cambissolo Háptico, LA = Latossolo Amarelo, OX = Organossolo Háptico, HÁ = Horizonte A, HB = Horizonte B, HC = Horizonte C, HH = Horizonte hístico.

Fonte: Do autor (2019).

4 CONCLUSÕES

Para todos os solos desenvolvidos de quartzito, o teor de SiO_2 é maior na fração areia e menor na fração argila, sendo o acúmulo de Si na fração areia devido à grande quantidade de quartzo no material de origem e sua alta resistência ao intemperismo. Já o teor de Al_2O_3 é menor na fração areia e maior na fração argila, tendendo a diminuir em profundidade nos perfis dos solos, com exceção do Neossolo Regolítico. O teor de Fe é sempre maior na fração argila, sendo menor que 3% na fração areia e silte. O quartzo predomina nas frações areia e silte, enquanto a concentração do CaO e K_2O aumenta no horizonte C nas frações grosseiras apenas no Neossolo Litólico. A mica está presente em ambas as frações, enquanto a caulinita domina a fração argila. O SiO_2 apresentou correlação forte e negativa na fração areia com K_2O , CaO e Fe. Correlações altas e positivas foram observadas para o Al_2O_3 na fração areia com CaO e Fe. O SiO_2 permanece constante devido à alta concentração deste no quartzito e na fração areia. Entretanto, ocorre um acúmulo de Al_2O_3 , Fe e K_2O ($\text{AF}>1$) na fração argila para todas as classes de solo. Finalmente, o pXRF, associado à DRX, permite associar os teores de elementos químicos aos minerais presentes nas frações granulométricas do solo, possibilitando identificar a diferenciação química e mineralógica dos solos ao longo do intemperismo.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, J.A., et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). **Geoderma**, v. 149, p. 101–109, 2009.
- ACOSTA, J. A. et al. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials. **Geoderma**, v. 161, p. 30–42, 2011.
- ARAÚJO, M. A. et al. Paragênese mineral de solos desenvolvidos de diferentes litologias na região sul de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, p. 11–25, 2014.
- BENITES, F.V. M. et al. Caracterização dos Solos em Duas Topossequências sobre Diferentes Litologias em Áreas Altimontanas na Serra da Mantiqueira. **EMBRAPA**, p.31, 2003.
- BISPO, F. H. A.; SILVA, A. C.; TORRADO, P. V. Solos em topossequência de veredas das chapadas do Alto Vale do Jequitinhonha, MG: I - caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 35, p. 1069–1080, 2011.
- BRINATTI, A. M. et al. Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. **Scientia Agricola**, v. 67, p. 454–464, 2010.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: **Mineralogical Society of Great Britain and Ireland**, 1980.
- CEZAR, E. et al. Avaliação e quantificação das frações silte, areia e argila por meio de suas respectivas reflectâncias. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, p. 1157–1165, 2012.
- CLARICE, G. et al. Applied Clay Science Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Applied Clay Science**, v. 16, p. 385–394, 2018.
- CLÁUDIO, J. et al. Atributos mineralógicos de três solos explorados com a cultura do melão na chapada do apodi - RN. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v.31, p. 445–454, 2007.
- CURI, N. et al. Geomorfologia, física, química e mineralogia dos principais solos da região de Lavras (MG). **Ciência e Prática**, v. 14, p. 297–307, 1990.
- DANTAS, A. A. A.; CARVALHO, L. G. DE; FERREIRA, E. Climatic classification and tendencies in Lavras region, MG. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, p. 1862–1866, 2007a.
- DANTAS, A. A. A.; CARVALHO, L. G. DE; FERREIRA, E. Classificação e tendências climáticas em Lavras, MG. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, p. 1862–1866, 2007b.
- DUDA, B. M. et al. Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. **Geoderma**, v. 298, p. 78–91, 2017.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a guide for its bootstrap procedures in multiple comparisons.

Ciência e Agrotecnologia, v. 38, p. 109–112, 2014.

GEE, G. W.; BAUDER, J. W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. *Methods of soil analysis*. 2nd. ed. Madison: **American Society of Agronomy**, p. 383–412, 1986.

HECKMAN, K.; RASMUSSEN, C. Geoderma Lithologic controls on regolith weathering and mass flux in forested ecosystems of the southwestern USA. **Geoderma**, v. 164, p. 99–111, 2011.

JENNY, H. *Factors of soil formation: A system of quantitative Pedology*. **Dover Publications**, New York, p.281, 1941.

MANCINI, M. et al. Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. **Geoderma**, v. 337, p. 718–728, 2018.

MCLEAN, E. O. et al. Aluminum in Soils: I. Extraction Methods and Magnitudes in Clays and Ohio Soils1. **Soil Science Society of America Journal**, v. 22, p. 382, 1958.

MEHLICH, A. Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. In: **Raleigh**: North Carolina Soil Testing Division, p. 195, 1953.

MELO, V. F. et al. Potassium and magnesium in sand and silt fractions of different soils. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 24, p. 269–284, 2000.

ROUILLON, M.; TAYLOR, M. P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? **Environmental Pollution**, v. 214, p. 255–264, 2016.

SANTOS, H.G. et al. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. **EMBRAPA**, p. 353, 2018.

SILVA, S. H. G. et al. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 27–37, 2018a.

SILVA, S. H. G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, p. 80–92, 2018b.

SKORUPA, A. L. A. et al. Xanthic-and Rhodic-Acrudoxes under cerrado vegetation: Differential internal drainage and covarying micromorphological properties. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 40, n. 4, 2016.

SOIL SURVEY STAFF. **Keys to soil taxonomy**. 12th. ed. USDA-NRCS, 2014.

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in- field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220–231, 2016.

SUH, J.; LEE, H.; CHOI, Y. A rapid, accurate, and efficient method to map heavy metal-

contaminated soils of abandoned mine sites using converted portable XRF data and GIS. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, 2016.

VARAJÃO, C. et al. Estudo da evolução da paisagem do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) por meio da mensuração das taxas de erosão (^{10}Be) e da pedogênese. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1409–1425, 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29–38, 1934.

WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S. Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. In: HIRMAS, D. Methods of soil analysis. Madison: **Soil Science Society of America**, p.1-8, 2016.

APPENDIX A

Minimum, maximum, mean, standard deviation (SD), and coefficient of variation (CV) values obtained by portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in quartzite from Minas Gerais, Brazil.

	Minimum	Maximum	Mean	SD	CV
	-----%-----				
SiO ₂	58.1	91.8	78.9	8.8	11.2
Al ₂ O ₃	4.2	11.6	7.6	2.2	29.0
Fe	0.1	0.6	0.3	0.2	69.8
K ₂ O	0.4	0.9	0.5	0.2	28.6
P ₂ O ₅	0.1	0.6	0.2	0.1	75.0
	-----mg kg ⁻¹ -----				
					---%---
Ti	128.0	1270.0	428.0	326.8	76.4
CaO	<LOD†	96.0	5.1	22.0	435.9
Cu	10.0	18.0	13.2	2.9	21.8
Rb	<LOD†	17.0	6.4	5.3	82.1
Sr	18.0	356.0	70.9	76.5	107.9
Zr	20.0	91.0	39.3	23.3	59.3
Y	<LOD†	239.0	50.3	64.1	127.5

† <LOD = Lower than the limit of detection of the pXRF.