

Aplicação de técnicas baseadas em luz síncrotron para caracterização da Matéria Orgânica Associada a Minerais (MOAM): um estudo de caso para tecnossolo em multiescala

Introdução e Justificativa

Os solos são o maior e mais dinâmico reservatório de carbono (C) terrestre, armazenando mais C na forma de matéria orgânica do solo (MOS) comparado aos reservatórios atmosféricos ou vegetal combinados (Lehman & Kleber, 2015). Assim, o armazenamento a longo prazo do C no solo é uma importante contribuição para o reservatório global de C (Lal, 2004), além de ser crucial para sustentar funções essenciais ao ecossistema (Lehmann et al., 2020). Desse modo, é essencial buscar compreender os mecanismos que controlam a quantidade e a persistência do C no solo (se está desprotegido, isolado dentro de agregados ou protegido da decomposição por meio de associações organo-minerais), com o intuito de prever a sua sensibilidade às mudanças climáticas globais (Heckman et al., 2022).

A MOS é conceitualmente dividida em duas frações principais: matéria orgânica associada aos minerais (MOAM) e matéria orgânica particulada (MOP) (Lavallee et al., 2020), sendo que a MOAM representa a maior parte da MO (cerca de 65%) nos solos minerais a nível mundial (Sokol et al., 2022). A MOAM consiste principalmente de revestimentos microscópicos nas partículas do solo, derivados principalmente dos corpos e subprodutos de microrganismos e de certos compostos vegetais menores que 20-63 µm (Lavallee et al., 2020), cuja formação e destino no solo podem exercer uma grande influência no ciclo global do C. Diferentemente da MOP (constituída por fragmentos orgânicos parcialmente decompostos), a MOAM é protegida da decomposição por estar em associação com os minerais do solo, tendendo a persistir por mais tempo. A MOP se encontra facilmente disponível para os microrganismos, sendo decomposta mais rapidamente (considerada um estoque transitório da MOS). Portanto, o C associado a MOP se torna mais vulnerável às perdas durante o cultivo por estar menos protegido e ser mais suscetível às alterações no ambiente.

Os tecnossolos são solos antropogênicos introduzidos pela *World Reference Base for Soil Resources* em 2006 (IUSS Working Group WRB, 2006). Esses solos são essencialmente desenvolvidos a partir de materiais produzidos, modificados ou expostos por atividades humanas, que de outra forma não ocorreriam na superfície da Terra, incluindo resíduos de mineração, atividades industriais e urbanas. Apesar de serem solos relativamente pouco desenvolvidos, estudos recentes mostram a capacidade das plantas em promover a agregação nesses solos através da adição de matéria orgânica e atividade radicular (Huot et al., 2014). Ruiz et al. (2020) evidenciaram uma alta intensidade de diferentes processos pedogenéticos e uma rápida evolução dos tecnossolos tropicais destacando seu potencial para o sequestro de C (acúmulo de ~12% de C orgânico na superfície) e recuperação de áreas degradadas para produção agrícola.

O recente desenvolvimento de técnicas de imagem sofisticadas (atingindo escalas microscópicas) para amostras intactas (não-deformadas) tem levado a um progresso significativo na descrição da arquitetura do solo, tanto em termos de espaço poroso quanto da configuração espacial da fração mineral ou materiais orgânicos de forma direta (Schlüeter et al., 2022), porém ainda são procedimentos trabalhosos para propor análises em grandes volumes de solo (Steffens et al., 2017). Essas técnicas permitiram o avanço no entendimento dos processos-chave para aumentar a persistência de C no solo, como o papel da proteção física da MO contra a mineralização por oclusão dentro dos poros (importância da arquitetura do espaço poroso em microescala nos processos de proteção e/ou perda do C no solo) e as interações com os minerais (Lehman & Kleber, 2015; Kravchenko et al., 2017). Nessa escala, a estrutura do solo estabiliza o C dentro de inúmeros arranjos espaciais e canais de poros do solo, os quais governam uma infinidade de processos, incluindo a difusão de gases, água, compostos químicos dissolvidos, produtos de decomposição, enzimas e microrganismos na solução do solo (Six et al., 2004). Schlüeter et al. (2022) mostraram que as frações da MO derivadas de imagens de Microtomografia Computadorizada de Raios X refletiram com precisão as frações de C obtidas através do fracionamento físico convencional do solo, como a MOP e, em menor grau, a MOAM, com o benefício adicional de quantificar sua posição em relação ao espaço poroso não perturbado. Os autores optaram pela marcação da MO por ósmio, estratégia que pode auxiliar na sua identificação e facilitar a etapa de processamento, porém foi observado que houve uma superestimação da MOAM, pois o ósmio também se associava aos minerais presentes na matriz do solo.

No Brasil, está sendo desenvolvido o Sirius, uma fonte de luz síncrotron de 4ª geração que substituiu a antiga fonte de 2ª geração do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNLS/CNPEM). No Sirius, será possível avançar na obtenção de imagens com resoluções microscópicas compatíveis a MOAM e aos mecanismos relacionados a proteção/permanência do C no solo. Mas, um avanço importante, que vem viabilizando o melhor aproveitamento dessas técnicas, é a capacidade de segmentação de imagens baseadas em aprendizado de máquina (*machine e deep learning*), como em Ferreira et al. (2022), que propiciam uma otimização desse processo. A segmentação de imagens consiste no processo de particionar uma imagem digital em vários segmentos/fases, a fim de definir com precisão a localização espacial de objetos de interesse (isto é, poros, minerais, e matéria orgânica no caso de amostras de solo).

Portanto, é fundamental o aprofundamento no entendimento dos mecanismos que determinam a dinâmica e a distribuição espacial da MO em solos como os tecnossolos, principalmente buscando incluir a MOAM, que além de assegurar funções relacionadas a saúde do solo, podem elucidar o papel desse tipo de solo como uma estratégia para aumentar o sequestro de C no solo.

Objetivo Geral

Caracterizar os mecanismos de proteção física do C em um tecnossolo em diferentes escalas espaciais a partir de técnicas de luz síncrotron e estratégias de segmentação de imagens 3D via aprendizado de máquina, eliminando a necessidade de procedimentos sabidamente limitados como a marcação por elementos químicos de alto número atômico (Z).

Objetivos específicos

- Desenvolver um protocolo de imageamento tridimensional e em multiescala da MO do solo a partir de imagens de micro e nanotomografia de raios X e difração coerente de raios X, utilizando para isso o regime de imagem em contraste de fase ao invés da marcação por ósmio
- Otimizar o processo de segmentação da MOP e rede de poros via aprendizado de máquina
- Estabelecer uma metodologia de segmentação da MOAM em imagens de contraste de fase
- Quantificar a partir de imagens em diferentes escalas espaciais: as diferentes frações da MO; as distâncias médias entre as estruturas orgânicas identificadas e os poros e entre a MOAM e a MOP; a relação entre a morfologia da MOP, os poros e a MOAM e a rede de poros (classe de poros, conectividade)
- Buscar elucidar como o C fica protegido em tecnossolos e propiciar um avanço na sua compreensão e potencial em estabilizar a MO no solo, principalmente na fração associada a minerais

Materiais e métodos

Nesse estudo será considerado um tecnossolo com altos teores de C orgânico (>7,4%) originado de resíduos de uma mineradora de calcário dolomítico (materiais majoritariamente compostos por siltitos e folhelhos) sob pastagem (20 anos) localizada em Saltinho-SP. Serão elaborados experimentos que permitam a combinação de duas linhas baseadas em luz síncrotron do acelerador de partículas Sirius (LNLS-CNPq). Na linha de luz de Micro e Nanotomografia Computadorizada de Raios X (chamada Mogno), pretende-se explorar o “zoom-tomography”, que proporciona um estudo em multiescala, variando o campo de visão (ou fração da amostra) de ~40 mm a 80 µm e, dessa forma, a resolução espacial de imagem de 55 µm a 100 nm, respectivamente, em um regime de contraste de fase (interessante para elementos pouco absorventes como a MO). E a linha de luz que permite a obtenção de imagens de difração coerente de raios X (chamada Cateretê), para amostras de 20 a 40 µm, cuja maior resolução pode atingir 10 nm, propiciando uma análise mais detalhada das interações que forem identificadas como importantes para o estudo (MOAM, regiões dentro dos poros, superfícies de minerais).

Para a melhor definição das regiões de interesse e interpretação dos resultados das imagens será necessário realizar a caracterização do solo em relação a: textura (conteúdo de argila, silte e areia), a mineralogia da fração argila, a capacidade de troca catiônica (CTC), extratores de MO e quantificar o C nas diferentes frações a partir do fracionamento físico convencional. Essa caracterização já vem sendo explorada pelos pesquisadores Francisco Ruiz e Tiago Osório (ESALQ-USP), que será utilizada como base para avançarmos na elucidação dos mecanismos de estabilização da MOS em tecnossolo (Ruiz et al., 2022; Ruiz et al., 2020).

Bibliografia

- Ferreira, T. R.; Cássaro, F. A. M.; Zhou, H.; Pires, L. F. (2022). X-ray Computed Tomography Image Processing & Segmentation: A Case Study Applying Machine Learning and Deep Learning-Based Strategies. In: X-ray Imaging of the Soil Porous Architecture. Editors: Mooney, Young, Heck & Peth (in-press).
- Heckman, K., Hicks Pries, C. E., Lawrence, C. R., Rasmussen, C., Crow, S. E., Hoyt, A. M., ... & Wagai, R. (2022). Beyond bulk: Density fractions explain heterogeneity in global soil carbon abundance and persistence. *Global change biology*, 28(3), 1178-1196.
- Huot, H., Faure, P., Biache, C., Lorgeoux, C., Simonnot, M. O., & Morel, J. L. (2014). A Technosol as archives of organic matter related to past industrial activities. *Science of the total environment*, 487, 389-398.
- IUSS Working Group WRB, 2006. World reference base for soil resources (2006). A framework for international classification, correlation and communication. *World Soil Resources Reports* No. 103. Rome, FAO.
- Kravchenko, A. N., & Guber, A. K. (2017). Soil pores and their contributions to soil carbon processes. *Geoderma*, 287, 31-39.
- Lal, R. (2004). Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. *science*, 304(5677), 1623-1627.
- Lavallee, J. M., Soong, J. L., & Cotrufo, M. F. (2020). Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. *Global Change Biology*, 26(1), 261-273.
- Lehmann, J., & Kleber, M. (2015). The contentious nature of soil organic matter. *Nature*, 528(7580), 60-68.
- Lehmann, J., Bossio, D. A., Kögel-Knabner, I., & Rillig, M. C. (2020). The concept and future prospects of soil health. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(10), 544-553.
- Ruiz, F., Andrade, G. R. P., Sartor, L. R., dos Santos, J. C. B., de Souza Júnior, V. S., & Ferreira, T. O. (2022). The rhizosphere of tropical grasses as driver of soil weathering in embryonic Technosols (SE-Brazil). *Catena*, 208, 105764.
- Ruiz, F., Sartor, L. R., de Souza Júnior, V. S., dos Santos, J. C. B., & Ferreira, T. O. (2020). Fast pedogenesis of tropical Technosols developed from dolomitic limestone mine spoils (SE-Brazil). *Geoderma*, 374, 114439.
- Schlüter, S., Leuther, F., Albrecht, L., Hoeschen, C., Kilian, R., Surey, R., ... & Vogel, H. J. (2022). Microscale carbon distribution around pores and particulate organic matter varies with soil moisture regime. *Nature communications*, 13(1), 1-14.
- Six, J., Bossuyt, H., Degryze, S., & Denef, K. (2004). A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and tillage research*, 79(1), 7-31.
- Sokol, N. W., Whalen, E. D., Jilling, A., Kallenbach, C., Pett-Ridge, J., & Georgiou, K. (2022). Global distribution, formation and fate of mineral-associated soil organic matter under a changing climate: A trait-based perspective. *Functional Ecology*.
- Steffens, M., Rogge, D. M., Mueller, C. W., Höschen, C., Lugmeier, J., Kölbl, A., & Kögel-Knabner, I. (2017). Identification of distinct functional microstructural domains controlling C storage in soil. *Environmental science & technology*, 51(21), 12182-12189.