

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL

**Variabilidade espacial da suscetibilidade magnética para
definição de áreas mínimas de manejo de fósforo
adsorvido**

Luis Fernando Vieira da Silva

Engenheiro Agrônomo

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS

CÂMPUS DE JABOTICABAL

**Variabilidade espacial da suscetibilidade magnética para
definição de áreas mínimas de manejo de fósforo
adsorvido**

Luis Fernando Vieira da Silva

Orientador: Dr. Diego Silva Siqueira

Coorientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Agronomia (Ciência do Solo).

2020

S586v

Silva, Luis Fernando Vieira da

Variabilidade espacial da suscetibilidade magnética para definição de áreas mínimas de manejo de fósforo adsorvido / Luis Fernando Vieira da Silva. -- Jaboticabal, 2020

71 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal

Orientador: Diego Silva Siqueira

Coorientador: José Marques Júnior

1. Óxido de ferro. 2. Magnetita. 3. Maghemita. 4. Adsorção de P. 5. Pedometria. I. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: VARIABILIDADE ESPACIAL DA SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA PARA DEFINIÇÃO DE ÁREAS MÍNIMAS DE MANEJO DE FÓSFORO ADSORVIDO

AUTOR: LUIS FERNANDO VIEIRA DA SILVA

ORIENTADOR: DIEGO SILVA SIQUEIRA

COORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO), pela Comissão Examinadora:

Diego Silva Siqueira

Dr. DIEGO SILVA SIQUEIRA

Agrônomo Autônomo - Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT) - Supera Parque / Ribeirão Preto/SP

Diego Silva Siqueira

Prof. Dr. DANIEL DE BORTOLI TEIXEIRA (VIDEOCONFERÊNCIA)

UNIMAR / Marília/SP

Diego Silva Siqueira

Prof. Dr. MARCÍLIO VIEIRA MARTINS FILHO (VIDEOCONFERÊNCIA)

Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Jaboticabal, 27 de julho de 2020

DADOS CURRICULARES DA AUTOR

Luis Fernando Vieira da Silva – Filho de Luismar da Silva e Ana Lúcia Vieira da Silva, nasceu em Monte Carmelo, Minas Gerais, no dia 28 de abril de 1995. cursou Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal de Uberlândia – Câmpus Monte Carmelo – Minas Gerais, de 2014 a 2018. Foi bolsista de iniciação científica pela Fapemig de 2016 a 2018. Em março de 2019, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo), na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Câmpus Jaboticabal, tendo bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Membro do grupo de pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP Câmpus de Jaboticabal.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

DEDICO

A Deus, pela dádiva da vida pois sem ele eu não teria traçado o meu caminho e feito a minha escolha pela Agronomia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e aos Três Reis Santos pelo dom da vida, por me conceder saúde, por guiar e iluminar meus caminhos, me dando força e sabedoria para superar as dificuldades encontradas e me capacitar para realização deste trabalho;

Aos meus pais, Luismar da Silva e Ana Lúcia Vieira da Silva, por todo amor, compreensão e por sempre apoiarem meus objetivos, não medindo esforços para me ajudarem no que fosse necessário;

Aos meus irmãos John David Vieira da Silva e Lais Aparícida Vieira da Silva, que nunca mediram esforços para que eu pudesse alcançar os meus objetivos, sempre ao meu lado em todos os momentos;

Ao meu orientador Dr. Diego Silva Siqueira, pelo acolhimento, amizade, confiança e por tantas oportunidades. Sou grato pelos ensinamentos e conselhos partilhados durante a pós-graduação que foram fundamentais para a conclusão dessa jornada;

Agradeço o meu coorientador Prof. Dr. José Marques Júnior, que teve paciência e que me ajudou bastante a concluir este trabalho;

Ao Doutor Laércio Santos Silva pela paciência e dedicação. Por ser um grande incentivador e apaixonado à pesquisa que muito me auxiliou para a conclusão deste trabalho. Agradeço também por todas as oportunidades de aprendizado e parcerias em trabalhos, contribuindo de forma relevante na minha formação acadêmica;

Aos amigos João de Deus Ferreira e Silva, Romário Gomes Pimenta, Angelina Chitlhango Pedro, Luiz Gustavo Rosa Campos, pela amizade e companheirismo, por toda a ajuda durante os experimentos, pelos ensinamentos e pelos nossos bons momentos vividos diariamente.

Aos amigos Antonio Alves Pinto, José Lucas Farias da Silva, Mariana Bomfim Soares, Leonardo Vinicius Thiesen, pela amizade e conversas durante todo este período de estudos aqui em Jaboticabal, SP.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) e à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária, pela oportunidade e formação;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos os professores pelo aprendizado e pela troca de conhecimentos ao longo desta etapa.

À Banca Examinadora pela participação e contribuições fundamentais para a conclusão deste trabalho;

A todos os amigos e familiares que torceram por mim.

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xvi
CAPÍTULO 1 – Considerações gerais.....	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Revisão de Literatura.....	2
1.2.1 Fósforo no solo.....	2
1.2.2 Relação entre óxidos de Fe e o fósforo no solo.....	5
1.2.3 Quantificação de óxidos de Fe.....	8
1.2.3.1 Princípios da difração de Raio-X.....	8
1.2.3.2 Assinatura magnética na determinação indireta de atributos do solo.....	11
1.2.4 Variabilidade espacial de óxidos de Fe e P adsorvido.....	14
1.3 Referências.....	15
CAPÍTULO 2 – MAPEAMENTO DE FÓSFORO ADSORVIDO POR SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA DEFINIÇÃO DE ÁREAS MÍNIMAS DE MANEJO.....	28
Resumo.....	28
1 Introdução.....	29
2 Material e Métodos.....	30
2.1 Descrição da área de estudo.....	30
2.2 Plano amostral.....	32
2.3 Análises laboratoriais.....	32
2.3.1 Granulometria.....	32
2.3.2 Difração de raios X.....	32
2.3.3 Suscetibilidade magnética do solo.....	32
2.3.4 Fósforo adsorvido.....	33
2.4 Análises de dados.....	34
2.4.1 Análises descritiva.....	34

2.4.2 Análises geoestatística.....	34
2.4.3 Validação de mapas espectrais.....	35
3. Resultados e discussão.....	36
3.1 Óxidos-Fe.....	36
3.2 Propriedades físicas, químicas e minerais magnéticas do solo	37
3.3 Suscetibilidade magnética e atributos do solo.....	39
3.4 Padrão espacial dos minerais magnéticos e P adsorvido	43
4. Conclusão	48
5. Referências	48

VARIABILIDADE ESPACIAL DE SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA PARA DEFINIÇÃO DE ÁREAS MÍNIMAS DE MANEJO DE FÓSFORO ADSORVIDO

RESUMO – O fósforo (P) é um macronutriente não renovável, fundamental para o desenvolvimento e incremento produtivo das lavouras. Portanto, sua dinâmica e interações com óxidos de ferro podem ser úteis na definição estratégica de áreas mínimas de aplicação de P. Técnicas de sensoriamento do solo como suscetibilidade magnética (χ) permitem a identificação e quantificação de minerais ferrimagnéticos como magnetita e maghemita. Logo, a χ pode ser um atributo estratégico para mapear fósforo adsorvido em solos com baixo e alto teor de óxidos de ferro. O objetivo neste trabalho foi avaliar a variabilidade espacial dos minerais magnéticos e o potencial da χ no reconhecimento de áreas mínimas de P ads em solos sob contraste litológico com ampla variação mineralógica. Em uma área de 443 hectares cultivada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo foram coletadas 83 amostras de solo na profundidade de 0,00 – 0,20 m. A análise de suscetibilidade magnética em baixa e alta (χ_{Lf}) frequência (χ_{hf}) foi realizada em todas as amostras de solo. A caracterização dos minerais magnéticos foi realizada por difração de raios X (DRX) e a diferenciação química dos minerais magnéticos litogênico (magnetita-Mt) e pedogênico (maghemita-Mh) foram determinados por χ antes e depois de redução química por citrato-bicarbonato-ditionito (DBC), em seguida determinou-se o fósforo adsorvido. Os resultados analíticos foram avaliados por análises descritivas e o padrão espacial por aplicação de técnica geoestatística. A χ_{Lf} diferencia solos do seu respectivo material de origem mesmo em condição de intemperismo elevado e complexidade litológica. Regressões lineares positivas entre P ads e argila ($R^2 = 0,78$), P ads e χ_{Lf} ($R^2 = 0,86$) e P ads e Mh ($R^2 = 0,84$) assinalam o uso da χ_{Lf} como componente de funções de pedotransferência para quantificação indireta do P_{ads} no solo. A quantificação de Mh e Mt por χ_{Lf} mostra-se mais sensível do que a DRX. Esta técnica indicou que a Mh é o principal mineral condicionador do sinal magnético do solo. O padrão espacial dos minerais magnéticos indica que Mh é herdada da oxidação direta da Mt. A χ_{Lf} do solo é sensível à variabilidade espacial do P ads, podendo auxiliar na identificação de áreas mínimas de adubação fosfatada em solos sob complexos litológicos.

Palavras-chave: Óxido de ferro, magnetita, maghemita, adsorção de P, pedometria.

SPATIAL VARIABILITY OF MAGNETIC SUSCETIBILITY FOR DEFINITION OF MINIMUM AREAS MANAGING PHOSPHORUS ADSORBED

ABSTRACT – Phosphorus (P) is a non-renewable macronutrient, essential for the development and productive increase os crops. Therefore, its dynamics and interactions with iron oxides can be useful in the strategic definition of minimum areas of application of P. Soil sensing techniques as magnetic susceptibility (χ) allow the magnetite and maghemite. Therefore, χ can be a strategic attribute for mapping phosphorus adsorbed in soild with low and high iron oxide content. The objective of this work was to evaluate the spatial variability of magnetic minerals and the potential of χ in the recognition of minimal areas of P ads in soils under lithological contrast with wide mineralogical variation. In an area of 443 hectares cultivated with sugar cane in the State of São Paulo, 83 samples of soil with a depth of 0,00 – 0,20 m were collected. An analysis of magnetic susceptibility (χ) at low and high (χ_{Lf}) frequency (χ_{Hf}) was performed on all samples as soil. The chemical characterization of magnetic minerals was carried out by X-ray diffraction (XRD) and the chemical distinction of lithogenic magnetic minerals (magnetite-Mt) and pedogenesis (maghemite-Mh) citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), then determined or adsorbed phosphorus. The analytical results were applied by descriptive analysis and the spatial pattern by application of geostatistical techniques. χ_{Lf} differentiates environments from its parent material even under highly weathered solution conditions and lithological complexity. Positive linear regressions between P ads and clay ($R^2 = 0,78$), Pads and χ_{Lf} ($R^2 = 0,86$) and Pads and Mh ($R^2 = 0,84$) indicate the use of χ_{Lf} as a component of pedotransfer functions for indirect quantification of P ads in the soil. The quantification of Mh and Mt by χ_{Lf} is more sensitive than XRD. This technique indicated that Mh is the main mineral conditioning the soil magnetic signal. The spatial pattern of magnetic minerals indicates that Mh is inherited from the direct oxidation of Mt. The χ_{Lf} of the soil is sensitive to thee spatial variability of P ads, and may assist in the identification of minimal areas of phosphate fertilization in soils under lithological complexes.

Keywords: Iron oxide, magnetite, maghemite, adsorption P, pedometrics.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 (Capítulo 1) - Ciclo do fósforo no solo.....	2
Figura 2 (Capítulo 1) – Representação esquemática entre os fatores Quantidade (Q), Intensidade (I) e capacidade (C) de P no solo.....	4
Figura 3 (Capítulo 1) – Adsorção de fósforo em solos na forma Monodentada e Bidentada nas superfícies de óxidos de ferro.....	7
Figura 4 (Capítulo 1) – Representação da interação de um elétron com o átomo ilustrando a produção do raios-X a nível atômico.....	8
Figura 5 (Capítulo 1) – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d_{hkl} . A lei de Bragg descreve a condição de difração.....	9
Figura 6 (Capítulo 1) – Padrões de difração de raios-X (DRX). Gt – goethita, Hm – hematita, Na anatásio, Qz – quartzo, Mh – maghemita, NaCl – cloreto de sódio com seus respectivos planos hkl representados.....	10
Figura 7 (Capítulo 1) – Esquema dos diferentes tipos de comportamento magnético.....	12
Figura 1. (Capítulo 2) – Mapa de localização do município de Luis Antônio (a), Malha amostral (b), Geologia (c) e Classes de solo (d). LVdf, Latossolo Vermelho distroférico; LVd, Latossolo Vermelho distrófico. RQod, Neossolo Quartzarênico.....	31
Figura 2. (Capítulo 2) - Padrões de DRX para os solos representativos e suas respectivas litologias: RQ – Neossolo Quartzarênico, LVd – Latossolo Vermelho	

distrófico, LVdf – Latossolo Vermelho distroférico, AB – Arenito Botucatu, DCE – Depósitos colúvio-eluvionar, BSG – Basalto Serra Geral. Gt – goethita, Hm – hematita, An – anatásio, Mh – maghemita, NaCl – cloreto de sódio (padrão interno).....37

Figura 3. (Capítulo 2) - Correlação entre suscetibilidade magnética (χ_{Lf}), suscetibilidade dependente da frequência ($\chi_{FD\%}$) em terra fina seca ao ar (TFSA), minerais magnéticos e alguns atributos do solo. ($n = 83$). * significativo ($p < 0.05$).....40

Figura 4. (Capítulo 2) - Regressão entre magnetita e maghemita e P ads, argila e χ na profundidade 0,0 – 0,20 m em solos de Arenito Botucatu, Depósito colúvio-eluvionar e Basalto Serra Geral.....42

Figura 5. (Capítulo 2) - Interação das variáveis independentes (argila, suscetibilidade magnética em baixa frequência do solo, maghemita e magnetita) e dependente (fósforo adsorvido) dos solos na profundidade 0,0 – 0,20 m. ($n = 83$).....43

Figura 6. (Capítulo 2) - Parâmetros e modelo dos variogramas: a – areia, b – argila, c – fósforo adsorvido, d – magnetita, e – maghemita, f – suscetibilidade magnética, g – areia x fósforo adsorvido, h – argila x fósforo adsorvido, i – magnetita x fósforo adsorvido, j – maghemita x fósforo adsorvido e k – suscetibilidade magnética x fósforo adsorvido. C_0 , efeito pepita; C_1 , contribuição; a – alcance; GDE, grau de dependência espacial [$C_0/(C_0+C_1)*100$].....45

Figura 7. (Capítulo 2) - Mapas do padrão espacial dos atributos dos solos de Arenito Botucatu, Depósitos colúvio-eluvionar e Basalto Serra Geral na profundidade 0,0 – 0,20 m. maghemite – Mh, magnetite – Mt, fósforo adsorvido – P_{ads} e suscetibilidade magnética em baixa frequência – χ_{Lf}47

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 (Capítulo 1) - Estudos relacionados com adsorção de fósforo no solo.....	6
Tabela 2 (Capítulo 2) - Estatística descritiva dos atributos estudados nos 83 pontos de solos de material de origem basáltica, arenito e depósito colúvio-eluvionar na profundidade de 0,0 – 0,20 m.....	38

CAPÍTULO 1 – Considerações gerais

1.1 Introdução

No Brasil foram comercializadas 30.479 mil toneladas de fertilizantes em 2019, registrando crescimento de 1,9% em relação ao ano de 2018 (Anda, 2020). Dentre os fertilizantes fosfatados comercializados, o fósforo (P) é um macronutriente não renovável, cuja a intensidade de exploração atualmente é superior às taxas de retorno ao seu ciclo natural. Como as reservas de P são finitas, é necessário planejamento estratégico do uso eficiente de P para atender às demandas do aumento da produção agrícola. Sobretudo, devido as previsões a respeito de um provável colapso nas fontes disponíveis conhecidas, gerando impactos econômicos, sociais e ambientais graves e irreversíveis.

A produtividade pode ser aumentada com a nutrição apropriada das culturas, que envolve vários processos químicos, físicos e biológicos que ocorrem no solo, influenciados pelo tipo de solo (Brenner et al., 2018), sistema de cultivo (Nishigaki et al., 2018), mineralogia (Tonello et al., 2020) e manejo da adubação fosfatada (Borges et al., 2019) dentre outros fatores. A dinâmica e a cinética desses processos são afetados pela interação entre a fração argila e os componentes orgânicos do solo, que influenciam a disponibilidade de nutrientes para as plantas. Em regiões tropicais e subtropicais os Latossolos caracterizam-se pelo elevado grau de intemperismo e baixa fertilidade natural, limitando o crescimento das plantas (Rocha et al., 2005).

Alguns estudos indicam que as propriedades de adsorção e dessorção de fósforo no solo estão diretamente relacionados com a mineralogia do solo, óxidos e hidróxidos de argila, carbonatos (Reis et al., 2020) e ligantes orgânicos e inorgânicos (Qin et al., 2004). Com o intemperismo do solo, a transformação de minerais primários em secundários, sobretudo em óxidos de Fe e Al, encontrados nos solos nas formas de óxidos, hidróxidos ou oxi-hidróxidos, confere grupos Fe-OH e Al-OH ativos de adsorção de P (Fink et al., 2016), em virtude da geração de cargas positivas, denominadas de variáveis.

Neste sentido, técnicas de sensoriamento do solo como a suscetibilidade magnética (χ) permitem a identificação e quantificação da composição mineralógica e orgânica do solo e, também, de propriedades covariativas desta composição como o

fósforo, por exemplo. Nesse sentido, pressupõe-se que o estudo da variabilidade espacial dos atributos do solo permita recomendações mais precisas de adubação fosfatada, contribuindo para práticas agrícolas de manejo mais sustentáveis e, também para definição de áreas mínimas de manejo. Deste modo, objetivou-se avaliar a variabilidade espacial dos minerais ferrimagnéticos e a eficiência da χ no reconhecimento de áreas mínimas de P adsorvido em solos sob contraste litológico com variação mineralógica.

1.2 Revisão de Literatura

1.2.1 Fósforo no solo

O fósforo (P) nutriente considerado como recurso finito e não renovável. Sendo um macronutriente primário essencial para formação de enzimas e proteínas, o qual um componente estrutural de fosfoproteínas, fosfolipídios e ácidos nucleicos desempenhando papel vital nos processos fisiológicos e biogeoquímicos das plantas (Scheerer et al., 2019; Lv et al., 2020). A principal fonte de fósforo é litogênica, liberado com o intemperismo do solo, por meio dos minerais primários fosfatados. A exemplo dos principais minerais pode ser citada a apatita, vivianita, variscita e strengita (Figura 1) (Brucker et al., 2019; Spier et al., 2020).

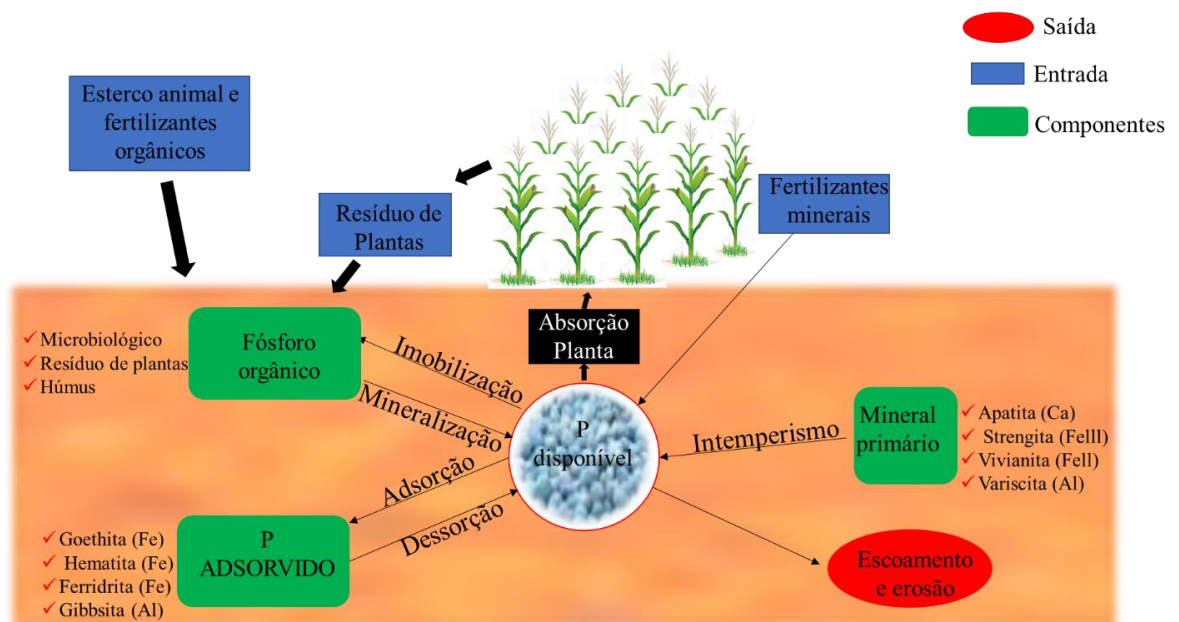


Figura 1. Ciclo do fósforo no solo.

O solo desempenha papel de fonte e dreno no que diz respeito ao fósforo (Santos et al., 2008). O estágio avançado de intemperismo do solo faz com que aumentem os sítios de adsorção aniônica, mudando o caráter da fase sólida do solo (óxidos, hidróxidos, argilominerais carbonatos e matéria orgânica) de fonte para dreno, conseqüentemente aumentando as ligações iônicas, o que faz o fósforo permanecer fortemente retido em óxidos de Fe e Al (Fan et al., 2020).

A disponibilidade de P está relacionada com o grau de labilidade deste nutriente no solo, ou seja, pela forma e interação que o fósforo está realizando com os sítios de adsorção do solo. De acordo com o maior ou menor grau de estabilidade destes compostos, são enquadrados como fosfatos lábeis e não-lábeis. A fração lábil é representada por alguma forma que está em equilíbrio com o P-solução, a qual pode, repor rapidamente a solução com os íons fosfatos (HPO_3^- ou HPO_4^-) na medida que estes são absorvidos por plantas ou microrganismos, uma vez que esse equilíbrio pode ser influenciado por processos geoquímicos e biológicos (Fu et al., 2020). Por outro lado, a fração não lábil representa as formas de fósforo precipitados (solos ricos em Fe e Al) ou absorvidos em solos com elevados teores de argila.

A matéria orgânica do solo (MOS) assume papel importante na adsorção de P (Alovisi et al., 2020), todavia, com força de ligação bem menor do que as interações da MOS com os óxidos de Fe e Al. Os ácidos orgânicos, provenientes da decomposição da matéria orgânica possuem funções ambivalentes, já que ela tanto pode adsorver quanto bloquear os sítios de adsorção fósforo que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (Sanyal e De Datta, 1991). Portanto, vários fatores estão diretamente interligados ao aumento e redução da adsorção de P com o aumento da MOS. Segundo Andrade et al. (2003) mediante o aumento da competição pelos sítios de adsorção de P, e pela formação de camadas de húmus ao redor dos óxidos de Fe e Al, pode ocorrer uma redução da adsorção desses óxidos e conseqüentemente aumentar a concentração de P na solução do solo.

A quantidade de um nutriente na solução do solo, em específico o P é representada pelo fator intensidade (I), e a fase sólida, que armazena os fosfatos é denominada de fator quantidade (Q), quantitativamente maior que os valores de I (Santos et al., 2008). Já o fator capacidade (C) ou fator tampão é definido pela razão

de equilíbrio entre a quantidade de P (Q) e o P em solução (I), sendo que seu valor informa a capacidade do solo em suprir o nutriente à solução (Figura 2) (Broggi et al., 2011). Em solos argilosos e, de modo particular, os mais intemperizados, apresentam maior fator capacidade, ou seja, maior adsorção de P comparado com aqueles mais arenosos (Novais et al., 2007). Portanto, solos argilosos terão menos P em solução (I) e mais P-lábil (Q) que um solo arenoso, tendo o mesmo valor de $Q + I$. Por outro lado, para solos com o mesmo valor de I, a planta terá mais P à sua disposição naquele com maior Q, maior fator capacidade (Novais e Smyth, 1999).

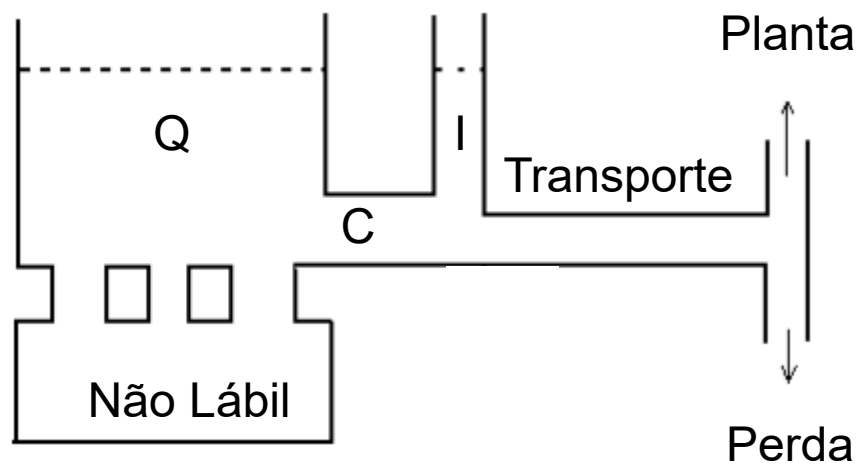


Figura 2. Representação esquemática entre os fatores Quantidade (Q), Intensidade (I) e capacidade (C) de P no solo.

Todavia, o conhecimento do comportamento do fósforo no solo é relevante para tomada de decisão em adubações fosfatadas, já que, a aplicação deste em quantidades que excedem a absorção das plantas pode acarretar perdas deste elemento e subsequente acúmulo de P em corpos d'água (Barik et al., 2019; Christophoridis et al., 2020). Assim, a busca por aplicações de fertilizantes, com maior precisão e reconhecimento da demanda desse nutriente de forma especializada, associado a compreensão das interações do fósforo com o solo, são necessários para promover maior eficiência de custos com menos impacto ambiental. Contudo, o emprego de funções de pedotransferência possibilita o auxílio da predição de atributos de solo de difícil obtenção, como o fósforo (Lagacherie e McBratney, 2007). Entretanto, são necessários métodos alternativos para quantificação dos atributos do solo (pedometria), que permitam aumentar o número de amostras coletadas sem que

haja aumento de custo e tempo de análise. Esses métodos alternativos possibilitam gerar informações, em um curto espaço de tempo, facilitam o estudo entre os atributos de interesse agrônomo e a transferência de tecnologia para áreas semelhantes (Siqueira et al., 2010).

1.2.2 Relação entre óxidos de Fe e o fósforo no solo

Solos bem drenados oriundos de rochas básicas, normalmente contêm elevados teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3) em quantidades que variam de alguns gramas a cerca de 800 g kg^{-1} (Lair et al., 2009). As principais formas oxídicas encontradas na fração argila dos solos são goethita (Gt: $\alpha\text{-FeOOH}$) e a hematita (Hm: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sendo pedogenéticos mais abundantes em solos intemperizados, acompanhados de maghemita (Mh: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferri-hidrita ($[\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3]$) em pequenas quantidades (Costa et al., 1999; Carvalho Filho et al., 2015). Segundo Bortoluzzi et al. (2015) a presença destes óxidos de ferro depende da oxidação direta da magnetita-Mt (Fe_3O_4) ou pelo processo de queima natural ou antrópicas.

Durante décadas vários autores buscaram explicar a afinidade dos óxidos de ferro em adsorver fósforo em solos (Tabela 1). Desta forma, em estudos de adsorção de fósforo em Latossolos do Brasil, Ker (1995) revelou que solos cauliniticos, apresenta uma menor capacidade em adsorver P em relação aos oxídicos, levando a entender que os argilominerais 1:1 apresentam um efeito secundário comparativamente aos minerais oxídicos. Portanto, minerais de grade 1:1, podem apresentar baixa participação na adsorção de fósforo (Morreira et al., 2006), apresentando maior disponibilidade de P para às plantas (Devau et al., 2009). Segundo Vilar et al. (2010) a adsorção de fósforo é um processo complexo e ainda demanda maior estudo, para entender a dinâmica no solo.

O intemperismo do solo é um outro fator que contribui para o fenômeno de adsorção (Rolim Neto et al., 2004). Uma forma de calcular o intemperismo dos solos é o índice K_i e K_r (Santos et al., 2018), que estão associados ao grau de intemperismo sob ponto de vista pedológico. Portanto, quanto menor o valor de K_i e K_r mais intemperizado será o material, indicando aumento de óxidos de Fe e Al no solo. De

fato, Valladares et al. (2003) observaram aumento de P adsorvido com os menores valores dos índices pedogênese, Ki e Kr.

Tabela 1. Estudos relacionados com adsorção de fósforo no solo.

Autores/Ano	Estudo
Lewis e Quirk, 1967	Phosphate diffusion in soil and uptake by plants
Bhat et al., 1973	Diffusion of phosphate to plant roots in soil – iv
Nziguheba et al., 1998	Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources
Rheinheimer et al., 2003	Phosphorus desorption evaluated by successive extractions of soils samples under no tillage and conventional tillage systems
Sato et al., 2005	Influence of soil ph on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid brazilian ultisol
Peluco et al., 2015	Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da cor e da suscetibilidade magnética do solo
Fink et al., 2016	Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy
Gou et al., 2019	Effects of different long-term cropping systems on phosphorus adsorption and desorption characteristics in red soils
Habte et al., 2020	Phosphorus sorption-desorption properties of luvisols and vertisols, sorption kinetics and models comparison

Em solos intemperizados, o fósforo em solução depende da afinidade com os grupos Fe-OH e Al-OH. A forma com que o P se liga aos óxidos de Fe pode ser definida como complexo de esfera externa ou esfera interna (Celi et al., 2020). Os complexos de esfera interna ocorrem quando o P se liga diretamente à estrutura dos óxidos, ocorrendo a combinação de ligações covalentes e iônicas (Santos et al., 2008). Por outro lado, os complexos de esfera externa são comumente denominados de íons trocáveis, pois podem ser deslocados dos sítios de adsorção por outros cátions presentes na solução do solo (Melo et al., 2009). Segundo Chen e Barber (1990) a afinidade de P adsorvido com os óxidos de Fe, ocorre por grupos OH presentes na estrutura dos óxidos, que são protonados à valores de pH entre 7 e 9.

Os óxidos de ferro apresentam propriedades cristalográficas que contribuem para o fenômeno de adsorção e dessorção de fósforo, tais como grau de cristalinidade, substituição isomórfica (Sambatti et al., 2002), largura à meia altura (LMA) e diâmetro médio do cristal (DMC). De acordo com Correa et al. (2008), quanto maior a largura à meia altura, maior adsorção de P. Segundo Smyth e Sanchez (1980), essas características são afetadas pelo intemperismo, material de origem (Barrón e Torrent, 1996), composição da solução do solo (Indá Júnior, 2005), condições de pH, visto que a superfície do mineral fica cada vez mais negativa com o aumento do pH, resultando em maior repulsão eletrostática, conseqüentemente, menor adsorção de P (Naidu et al., 1990). Todavia, outros estudos não demonstraram influência significativa do pH (Arias e Fernandez, 2001).

Segundo Daroub et al. (2000), todo fósforo adsorvido pode ser dessorvido, devido as características cinéticas de dessorção que são dependentes da interação com os colóides do solo. A energia de ligação é crescente para os compostos mononuclear, binuclear e a possibilidade de dessorção do fosfato aumenta na sequência reversa (Figura 3) (Parfitt, 1989). Todavia, com o passar do tempo o fósforo adsorvido pode aumentar a proporção de compostos binucleares, resultando em maior estabilidade e menor possibilidade de dessorção do fósforo (Campos et al., 2016). Portanto, entender os processos e mecanismos que governam a disponibilidade de fósforo no solo, é de suma importância, visto que as reservas minerais de fosfato estão cada vez mais escassas.

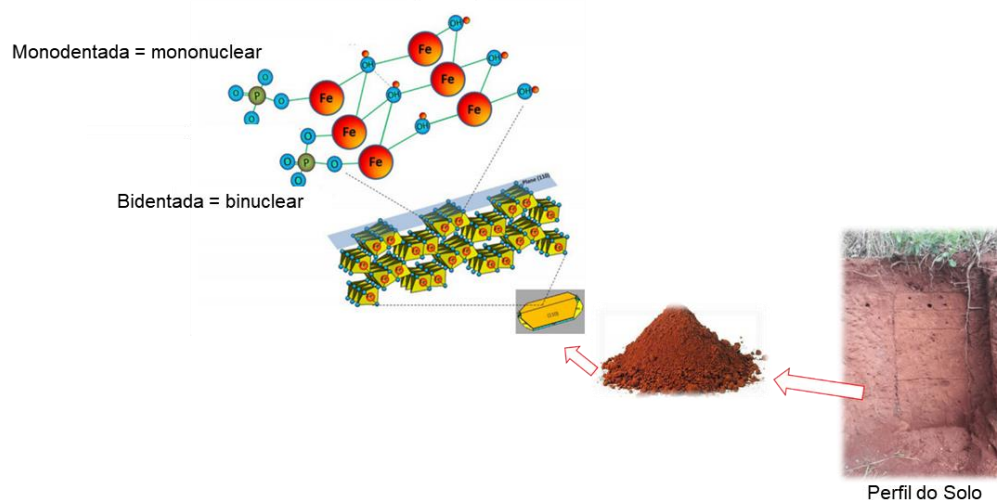


Figura 3. Adsorção de fósforo em solos na forma Monodentada e Bidentada nas superfícies de óxidos de ferro. Adaptado de Fink et al. (2016).

1.2.3 Quantificação de óxidos de Fe

1.2.3.1 Princípios da Difração de Raio-X

Segundo Resende et al. (2011) muito do conhecimento que se tem hoje sobre a caracterização de minerais é resultado da aplicação de técnicas de Difração de Raios-X (DRX), a qual a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos minerais do solo. O método mais empregado para gerar raios-X ocorre quando uma partícula de alta energia cinética (gerada no cátodo do tubo catódico) incide em um alvo metálico (ânodo). O feixe de raios-X possui comprimento de onda (λ) característico, de acordo com o material do ânodo (Sasaki, 2000; Santos, 2009). Ao refletir um feixe de raios-X sobre um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (Albers et al., 2002).

A figura 4, ilustra esse fenômeno em nível atômico. Quando um elétron altamente energético, atinge o alvo (I), um elétron da (camada K) de um átomo do mineral é liberado na forma de fotoelétron (II), formando uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um elétron de camada superior (III), (camada L) ocupará o lugar do elétron ejetado, liberando energia na forma de um fóton de raios-X (IV) (Cullity, 1956). A energia desse fóton corresponde à diferença de energias entre as duas camadas. De acordo com o aumento da diferença de potencial entre os terminais (ânodo e o catodo), aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda (λ) produzidos pelo tubo.

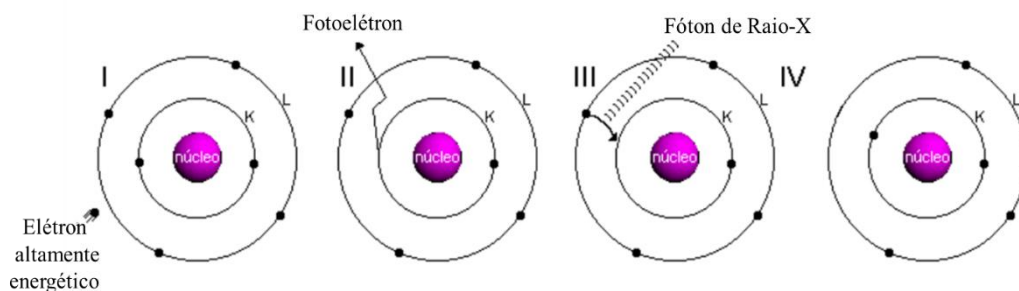


Figura 4. Representação da interação de um elétron com o átomo ilustrando a produção do raios-X a nível atômico, adaptado de Santos (2009).

O método da difração de raios-X foi explicado por W. L. Bragg. O feixe ao incidir num cristal, os raios-X são espalhados, ou seja, desviados em todas as direções pela

estrutura cristalina. Essas ondas espalhadas podem sofrer interferência construtiva, resultando em máximos de intensidade ou resultar em mínimos de intensidade denominado de interferência destrutiva. O espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos, os quais são denominados planos cristalográficos e que são indexados por meio dos índices de Miller (hkl). Assim, para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição estabelecida pela Lei de Bragg (Klug e Alexander, 1974) dada pela equação 1.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta_{hkl} \quad (1)$$

Em que, n é um número inteiro (ordem de difração) relacionado à diferença entre o comprimento das trajetórias; λ é o comprimento de onda da radiação incidente (difratado); d_{hkl} é a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina; θ_{hkl} é o ângulo de incidência dos raios-X, medido em relação aos raios incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrões estão tabelados, disponíveis em fichas ou CD-ROM no sistema *International Center for Diffraction Data Joint Committee for Powder Diffraction Studies* (ICDD/JCPDS) da International Union of Crystallography (Rodrigues, 2014).

A figura 5 ilustra o fenômeno de difração de raios-X num reticulado de átomos. A técnica de difração consiste na reflexão em diferentes direções tal que a distância interplanar d_{hkl} é primordial para a natureza da onda refletida (Sasaki, 2000).

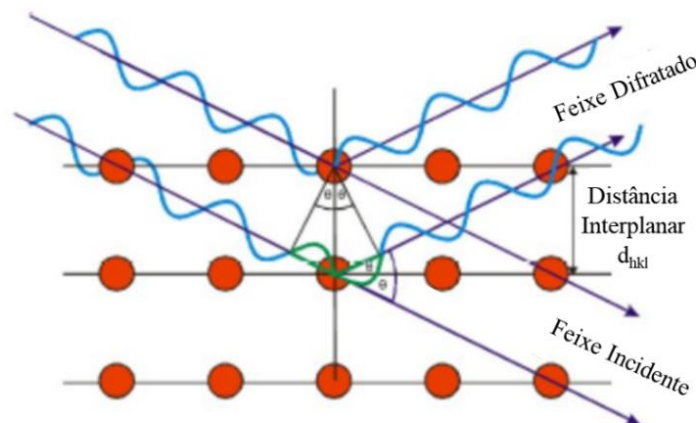


Figura 5. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X por uma família de planos paralelos com espaçamento Interplanar d_{hkl} . A lei de Bragg descreve a condição de difração, adaptado de Campos Júnior (2014).

Quando a condição estabelecida é atendida (equação 1), tem-se um pico de intensidade. Todavia, a particularidade da estrutura do cristal em cada fase é revelada por um conjunto de valores de reflexões de Bragg. Dessa forma, a posição dos picos e as intensidades dos feixes, que são dependentes da célula unitária e do agrupamento dos átomos, são característicos e particulares da estrutura cristalina de cada mineral (Figura 6).

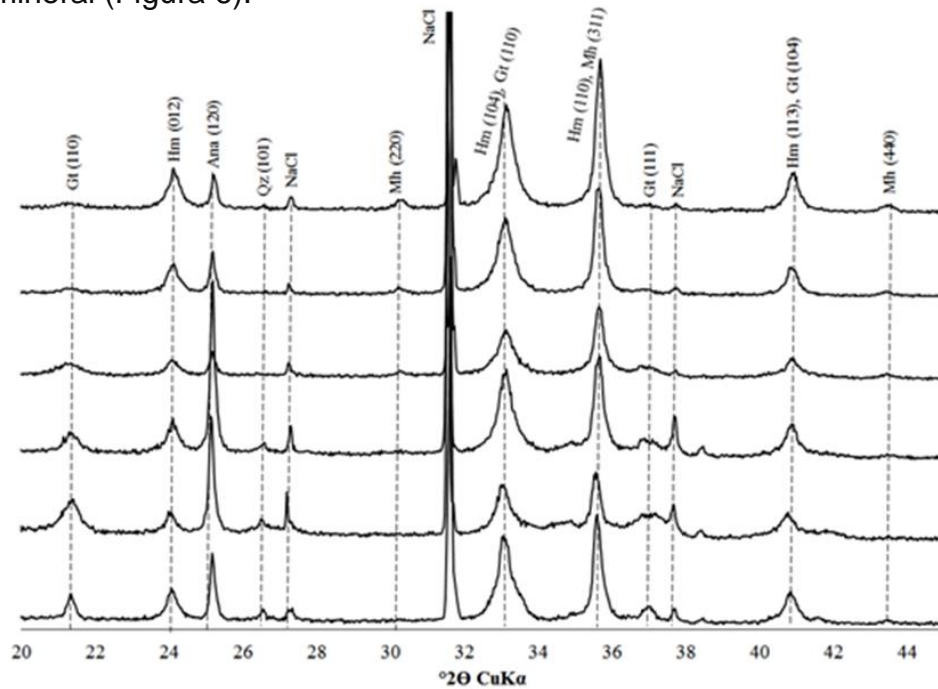


Figura 6. Padrões de difração de raios-X (DRX). Gt – goethita, Hm – hematita, An – anatásio, Qz – quartzo, Mh – maghemita, NaCl – cloreto de sódio com seus respectivos planos hkl representados. Adaptado de Silva et al. (2020).

Tradicionalmente a difração de raios-X é considerada o método analítico mais eficiente para obter informações qualitativa e quantitativa de estrutura cristalina (Albers et al., 2002). Todavia, o solo é uma mistura de partículas de materiais orgânicos e inorgânicos, o que interfere na avaliação das fases cristalinas e nas interpretações (Silva et al., 2020). Por essa razão, a análise do solo por difração de raios-X é acompanhada por uma série de procedimentos, afim de concentrar os óxidos de ferro, para caracterização dos mesmos (Mehra e Jackson, 1960). Outras limitações podem ser atribuídas a alta substituição isomórfica de Fe por Al (Scheinost et al., 1998), intensidade de picos sobrepostos, tamanho reduzido do mineral e cristalino imperfeito. Desta forma, técnicas alternativas vêm ganhando espaço, visto que o uso

de DRX, demanda muito tempo de preparo e mão de obra especializada, tornando a prática onerosa e impraticável de ser realizada em grandes áreas (Bahia et al., 2015).

1.2.3.2 Assinatura magnética na determinação indireta de atributos do solo

A suscetibilidade magnética (χ) é resultante da rotação e translação dos elétrons (spin) constituintes de alguns minerais presentes nos sedimentos, nos solos e nas rochas. A χ é um fenômeno característico de elemento químico de transição com a última camada eletrônica incompleta (Pimentel Júnior, 2013), sendo a capacidade que um material pode apresentar de ser magnetizado (Luque, 2008). Fatores como relevo (Jong et al., 2000), material de origem (Silva et al., 2010), clima (Dearing et al., 2001; Maher et al., 2003), tempo (White e Walden, 1997), erosão (Hanesch e Scholger, 2005), fauna/flora (Dearing et al., 1995), regime hídrico (Maher, 1998) e fatores antropogênicos (Hanesch e Scholger, 2005) podem influenciar no sinal magnético. Desta maneira, a χ torna-se sensível às variações de processos de formação do solo, podendo ser expressa nas propriedades cristalográficas dos minerais presentes nos sedimentos e no solo (Maher e Thompson, 1999), e pode ser considerada como uma técnica alternativa de método indireto e promissora no estudo de reconhecimento de áreas mínimas de manejo.

Os solos podem conter materiais que apresentam cinco comportamentos magnéticos diferentes, como: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo (Figura 7). Os minerais classificados como diamagnéticos apresentam momentos magnéticos desordenados. Em outras palavras, quando um mineral diamagnético é colocado na presença de um campo magnético, as linhas de campo são repelidas por ele. Assim, o número de “spins” eletrônicos alinhados numa direção é igual ao número de “spins” eletrônicos na direção oposta (exemplo: quartzo, caulinita) (Santos, 2010).

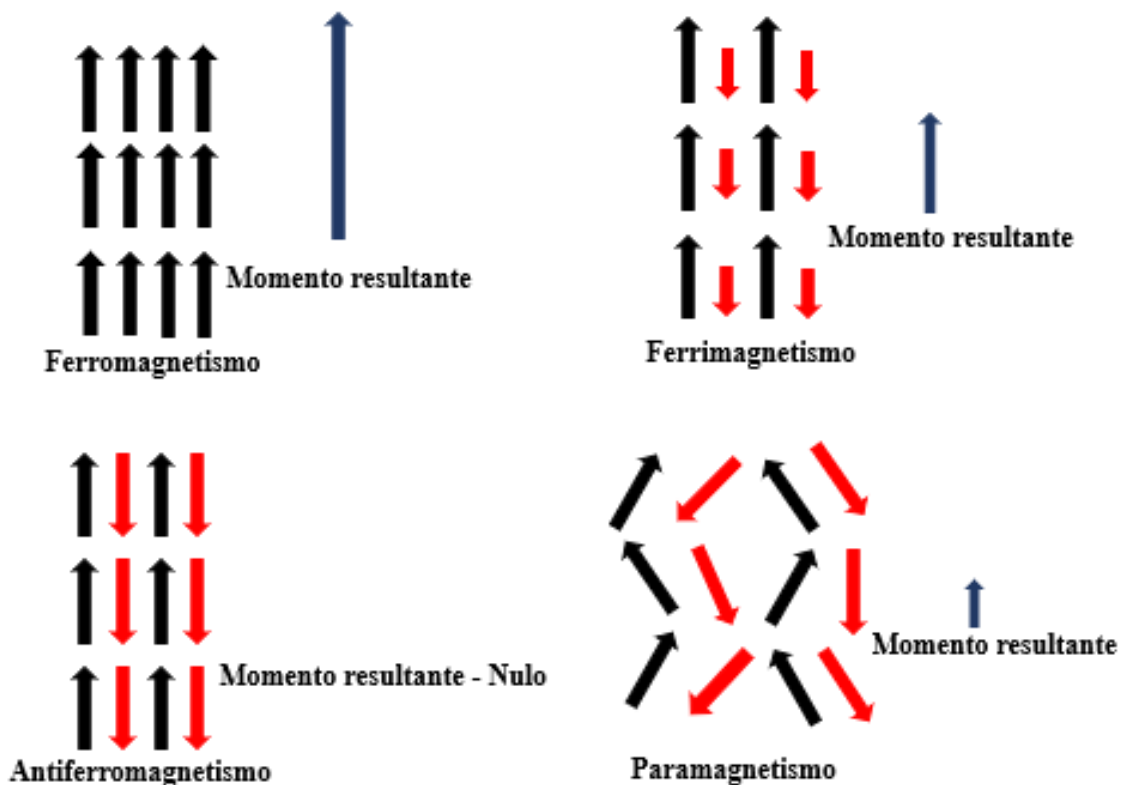


Figura 7. Esquema dos diferentes tipos de comportamento magnético (Modificado de Luque, 2008).

Nos minerais paramagnéticos as camadas eletrônicas estão incompletas, ou seja, quando um mineral paramagnético é colocado na presença de um campo magnético ele sofre atração. Segundo Dearing (1999) a presença de um campo magnético externo faz com que os spins se alinhem, e mesmo após a retirada do campo magnético, alguns spins permanecem alinhados (exemplo: olivina, lepidocrocita). Os minerais ferromagnéticos apresentam a característica de seus spins permanecerem alinhados, em uma mesma direção e sentido fazendo com que o mineral possua um grande valor de magnetização remanescente. Mesmo após ter sido retirado o campo magnético, permanece magnetizado (exemplo: ferro, níquel, cobalto) (Santos, 2010). Os minerais classificados como ferrimagnéticos, apresentam forças magnéticas desiguais (spins), assim prevalece o momento magnético do maior número de spins no mesmo sentido (exemplo: magnetita, maghemita). Por fim, os minerais antiferromagnéticos não apresentam propriedades magnéticas (exemplo: goethita, hematita) (Dearing, 1999).

No solo, o sinal magnético varia em função do tipo de mineral e do conteúdo de ferro (Singh et al., 2020). De acordo com Dearing (1995) os valores de χ no intervalo $28.600 - 50.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, indica presença de minerais ferrimagnético, como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Para os minerais antiferromagnético, o intervalo se encontra entre $27 - 169 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, como a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No intervalo entre $50 - 75 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, encontra-se minerais paramagnético, como a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). Por fim, os minerais diamagnéticos não apresentam χ , assumindo valores $0,01 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Os representantes desse grupo não respondem a um campo magnético, a exemplo dos minerais como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Desta forma, a χ possui relação direta com os minerais presentes nos solos e, por isso, pode ser usada como pedoindicador em funções de pedotransferência (Souza Júnior et al., 2010).

A χ do solo pode ser utilizada na identificação de áreas com diferentes potenciais de sorção de herbicida (Peluco, 2016), como indicador de locais com alto grau de poluição por metais pesados (Yang et al., 2017), delineamento de áreas de solos hidromórficos (Grimley et al., 2004), identificação de horizontes tecnogênicos em perfis de solo (Kusza et al., 2017), na predição de teores de micronutrientes (Petrovsky et al., 2000), na delimitação de áreas específica de manejo (Siqueira, 2010).

A χ vem se destacando como um dos métodos mais utilizados para fins ambientais, sobretudo, na ciência do solo (Dearing et al., 1996; Grimley et al., 2004; Teixeira et al., 2018). Segundo Dearing (1999), as vantagens do uso da suscetibilidade podem ser atribuídas a possibilidade da utilização em todas as classes de solo, geração de resultados rápidos, proporcionar mapeamento em grandes áreas, baixo custo, além de ser uma técnica não-destrutiva quando comparada com os métodos químicos e físicos utilizados em laboratório. As medidas χ podem ser executadas no próprio campo já que há equipamentos portáteis, o que pode auxiliar na tomada de decisão, minimizando custo e impactos ambientais. Desta maneira, a χ apresenta-se como uma ferramenta indireta para reconhecimento de áreas mínimas de manejo (Marques Júnior et al., 2014).

1.2.4 Variabilidade espacial de óxidos de Fe e P adsorvido

A compreensão dos padrões espaciais do P no solo é fundamental para o gerenciamento eficiente de nutrientes (Wilson et al., 2016). O conhecimento da variabilidade espacial dos óxidos de Fe, tais como goethita, hematita, maghemita e magnetita podem ser úteis no mapeamento de atributos covariativos, a exemplo do P (Peluco et al., 2015). Os óxidos de Fe apresentam variabilidade espacial condicionada pelo material de origem e aspectos da paisagem (Wilson et al., 2016; Silva et al., 2020). Sendo assim, numa relação de causa-efeito é possível usar os óxidos de Fe para compreender a distribuição espacial do P adsorvido no solo com ampla variação de material de origem, paisagem e mineralogia, até mesmo em grandes áreas. Na pedologia moderna ou pedometria (McBratney et al., 2000; Matias et al., 2015; Siqueira et al., 2015; Teixeira et al., 2018) faz-se uso de sensores que captam propriedades expressas por óxidos de Fe, a exemplo da suscetibilidade (Cortez et al., 2020; Hu et al., 2020; Mello et al., 2020; Peluco et al., 2020; Poggere et al., 2020) e cor do solo (Poppiel et al., 2020; Ramos et al., 2020; Silva et al., 2020).

Estudos realizados por Han et al. (2020), com o objetivo de verificar a influência de fatores ambientais (paisagem) nos teores de fósforo total no solo sob diferentes níveis de erosão indicaram, a dependência espacial no conteúdo de fósforo total com um alcance de 2,25 km, mostrando que a paisagem é um fator adicional da variabilidade espacial do fósforo total no solo. Os resultados desses autores, também revelaram que a erosão do solo influenciou o conteúdo de P e desempenhou um papel importante na migração e deposição do P.

Em áreas de cana-de-açúcar, Oliveira et al. (2013), em estudos de modelagem geoestatística das incertezas da distribuição espacial do fósforo disponível no solo, constataram que a simulação sequencial gaussiana (SSG) forneceu mais informações quantitativas e visuais na avaliação das incertezas da distribuição dos dados, quando comparado à krigagem ordinária (KO). Com objetivo de avaliar a influência da curvatura da superfície espacial dos atributos químicos e físicos do solo, na região Mar de Morros Santos et al. (2016) observaram que todos os atributos químicos do solo apresentaram um padrão aleatório de variabilidade espacial nas duas formas de relevo.

Segundo Zonta et al. (2014), reconhecer os padrões espaciais dos atributos do solo, além de caracterizar uma região, pode auxiliar no planejamento amostral, oportunizando melhor detalhe da área de estudo e minimizando o custo da operação. O conhecimento da variabilidade espacial do ambiente de produção é útil na tomada de decisões, orientando o manejo mais preciso, minimizando os erros das operações agrícolas (Cerri e Magalhães, 2012). Neste contexto, destacam-se os trabalhos associados com os fatores ligados à caracterização em diferentes relevos, utilizando a geoestatística (Conceição et al., 2005; Bottega et al., 2013). Cortez et al. (2020) usaram a χ para reconhecimento da compactação do solo durante o tráfego de máquinas, o que possibilitou mapear áreas com maior e menor potencial de compactação. Barbosa et al. (2019) avaliaram a eficiência da χ para prever a erodibilidade em um Latossolo. Em ambos os estudos supracitados, os investigadores confirmaram a sensibilidade e o quão promissor é a χ na condução das atividades agrícolas.

1.3 Referências

Albers APF, Melchiades FG, Machado R, Baldo JB, Boschi AO (2002) A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica** 48:34-37.

Alovisi AMT, Cassol CJ, Nascimento JS, Soares NB, Silva Júnior IR, Silva RS, Silva JAM (2020) Soil factors affecting phosphorus adsorption in soils of the Cerrado, Brazil. **Geoderma Regional** 22:1-26.

Anda (2020) **Associação Nacional para Difusão de Adubos**. Disponível em: <http://anda.org.br/wp-content/uploads/2020/03/principais_indicadores_2019.pdf>. Acesso em: 08 junho 2020.

Andrade FV, Mendonça ES, Alvarez VH, Novais RF (2003) Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 27:1003-1011.

Arias JL, Fernandez MS (2001) Role of extracellular matrix molecules in shell formation and structure. **World's Poultry Science Journal** 57:349-357.

Bahia ASRS, Marques Júnior J, Siqueira DS (2015) Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma** 5:150-156.

Barber SA, Chen JH (1990) Using a mechanistic model to evaluate the effect of soil pH on phosphate uptake. **Plant and Soil** 81:143-146.

Barbosa RS, Marques Júnior J, Filho MVM, Siqueira DS, Peluco RG, Camargo LA, Silva LS (2019) Prediction and mapping of erodibility factors (USLE and WEPP) by magnetic susceptibility in basalt-derived soils in northeastern São Paulo state, Brazil. **Environmental Earth Sciences** 78:1-12.

Barik SK, Bramha S, Bastia TK, Behera D, Mohanty PK, Rath P (2019) Distribution of geochemical fractions of phosphorus and its ecological risk in sediment cores of a largest brackish water lake, South Asia. **International Journal of Sediment Research** 34:251-261.

Barrón V, Torrent J (1996) Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematites and goethites. **Journal of Colloid and Interface Science** 177:407-410.

Bhat KKS, Nye PH, Baldwin JP. (1973) Diffusion of phosphate to plant roots in soil – iv. the concentration distance profile in the rhizosphere of roots with root hairs in a low-p soil. **Plant and Soil** 44:63-72.

Borges BMMN, Abdala DB, Souza MF, Viglio LM, Coelho MJA, Pavinato OS, Franco HCJ (2019) Organomineral phosphate fertilizer from sugarcane byproduct and its effects on soil phosphorus availability and sugarcane yield. **Geoderma** 339:20-30.

Bortoluzzi EC, Pérez CAS, Ardisson JD, Tiecher T, Caner L (2015) Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the p sorption in subtropical soils. **Applied Clay Science** 104:196-204.

Bottega EL, Queiroz DM, Pinto FAC, Souza CMA (2013) Spatial variability of soil attributes in no a no-tillage system with crop rotation in the brazilian savannah. **Revista Ciência Agronômica** 44:1-9.

Brenner J, Porter W, Phillips JR, Childs J, Yang X, Mayes MA (2018) Phosphorus sorption on tropical soil with relevance to earth system model needs. **Soil Research** 57:17-27.

Broggi F, Oliveira AC, Freire FJ, Freire MBGS, Nascimento CWA (2011) Phosphate capacity factor in mineralogically different soils in Pernambuco and the influence of pH on the maximum capacity of adsorption. **Ciência Agrotecnica** 35:77-83.

Brucker E, Spohn M (2019) Formation of soil phosphorus fractions along a climate and vegetation gradient in the coastal cordillera of Chile. **Catena** 180:203-211.

Campos M, Antonangelo JA, Alleoni LRF (2016) Phosphorus sorption index in humid tropical soils. **Soil and Tillage Research** 156:110-118.

Carvalho Filho A, Inda AV, Fink JR, Curi N (2015) Iron oxides in soils of different lithological origins in ferriferous quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science** 118:1-7.

Celi L, Prati M, Magnacca G, Santoro V, Martin M (2020) Role of crystalline iron oxides on stabilization of inositol phosphates in soil. **Geoderma** 374:1-11.

Cerri DGP, Magalhães PSG (2012) Correlation of physical and chemical attributes of soil with sugarcane yield. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 47:613-620.

Christophoridis C, Evgenakis E, Bourliva A, Papadopoulou L, Fytianos K (2020) Concentration, fractionation, and ecological risk assessment of heavy metals and phosphorus in surface sediments from lakes in N. Greece. **Environmental Geochemistry and Health** 42:7-26.

Conceição PC, Amado TJC, Mielniczuk J, Spagnollo E (2005) Soil organic matter and other attributes as indicators to evaluate soil quality in conservation systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:777-788.

Correa MM, Ker JC, Barrón V, Fontes MPF, Torrent J, Curi N (2008) Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente tabuleiros costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 32:1017-1031.

Cortez LA, Marques Júnior J, Peluco RG, Siqueira DS, Siansi FL, Barbosa RS, Furlani CEA, Camargo LA, Silva LS, Gomes RP (2020) Subsoiling of na oxisol at fixed and varying depth in areas under sugarcane. **Precision Agriculture** 21:20-32.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantitidation and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southem brazil. **Clays and Clay Minerals** 47:466-473.

Cullity BD, Stock SR (1956) **Elements of ray diffraction**. 3 ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Compan p. 272.

Daroub SH, Pierce FJ, Ellis BG (2000) Phosphorus fractions and fate of phosphorus-33 in soils under plowing and no-tillage. **Soil Science Society of America Journal** 64:170-176.

Dearing JA (1999) **Environmental magnetic susceptibility**: using the bartington MS2 system. 2nd ed. Kenilworth: Chi Publishing, 54 p.

Dearing JA, Hay KL, Baban SMJ, Huddleston AS, Wellington EMH, Loveland PJ (1996) Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conicting theories using a national data set. **Geophysical Journal International** 127:728-734.

Dearing JA, Less JA, White C (1995) Mineral magnetic properties of acid gleied soils under oak and corsican pine. **Geoderma** 68:309-319.

Dearing JA, Livingstone IP, Bateman MD, White K (2001) Palaeoclimate records from ois 8.0-5.4 recorded in loess-palaeosol sequences on the matmata plateau, southern tunisia, based on mineral magnetism and new luminescence dating. **Quaternary International** 76-77:43-56.

Devau N, Cadre EL, Hinsinger P, Jaillard B, Gérard F (2009) Soil ph controls the environmental availability of phosphorus: Experimental and mechanistic modelling approaches. **Applied Geochemistry** 24:2163-2174.

Fan B, Ding J, Fenton O, Daly K, Chen Q (2020) Understanding phosphate sorption characteristics of mineral amendments in relation to stabilizing high legacy P calcareous soil. **Environmental Pollution** 261:1-11.

Fink JR, Inda AV, Bavaresco J, Barrón V, Torrent J, Bayer C (2016) Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil and Tillage Research** 155:62-68.

Fu D, Wu X, Duan C, Zhao L, Li B (2020) Different life-form plants exert different rhizosphere effects on phosphorus biogeochemistry in subtropical mountainous soils with low and high phosphorus content. **Soil and Tillage Research** 199:1-9.

Gou X, Cai Y, Wang C, Li B, Zhang Y, Tang X, Shen J, Cai Z (2020) Effects of different long-term cropping systems on phosphorus adsorption and desorption characteristics in red soils. **Journal of Soils and Sediments** 20:1371-1382.

Grimley DA, Arruda NK, Bramstedt MW (2004) Using magnetic susceptibility to facilitate more rapid, reproducible and precise delineation of hydric soils in the midwestern usa. **Catena** 58:183-213.

Habte D, Kebede F, Bedadi B, Wogi L (2020) Phosphorus sorption-desorption properties of luvisols and vertisols, sorption kinetics and models comparison. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 51:527-540.

Han Y, Guo X, Jiang Y, Xu Z, Li Z (2020) Environmental factors influencing spatial variability of soil total phosphorus content in a small watershed in poyang lake plain under different levels of soil erosion. **Catena** 187:1-10.

Hanesch M, Scholger R (2005) The influence of soil type on the magnetic susceptibility measured throughout soil profiles. **Geophysical Journal International** 161:50-56.

Hu P, Heslop D, Rossel RAV, Roberts AP, Zhao X (2020) Continental-scale magnetic properties of surficial australian soils. **Earth-Science Reviews** 203:1-67.

Indá Júnior AV, Kampf N (2005) Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:851-866.

Jong E, Pennock DJ, Nestor PA (2000) Magnetic susceptibility of soils in different slope positions in saskatchewan, Canada. **Catena** 40:291-302.

Júnior Campos LM (2014) **Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica**. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Unifal, Alfenas.

Ker JC (1995) **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil**. 181 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – UFV, Viçosa.

Klug HP, Alexander LE (1974) **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. n.y: Wiley-Interscience p. 922.

Kusza G, Hulisz P, Leczynski L, Michalski A, Dabrowski M, Klostowska Z (2017) Application of magnetic susceptibility measurements for identification of technogenic horizons in soil profiles on the example of the vistula river cross-cut area. **GeoPlanet: Earth and Planetary Sciences** 46:65-78.

Lagacherie P, McBratney AB (2007) Spatial soil information systems and spatial soil inference systems: perspectives for digital soil mapping. In: Lagacherie P, McBratney AB (Eds.) **Elsevier**. Amsterdam, p. 3-24.

Lair GJ, Zehetner F, Khan ZH, Gerzabek MH (2009) Phosphorus sorption-desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube river. **Geoderma** 149:39-44.

Lewis DG, Quirk JP (1967) Phosphate diffusion in soil and uptake by plants. **Plant and Soil** 26:99-118.

Luque EC (2008) **Propriedades magnéticas de los óxidos de hierro em suelos mediterrâneos**. 179 f. Tese (Doutorado Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes) - Universidad de Córdoba, Córdoba.

Lv L, Yu K, Lu H, Zhang X, Liu X, Sun C, Xu H, Zhang J, Ele X, Zhang D (2020) Transcriptome-wide identification of novel circular RNAs in soybean in response to low-phosphorus stress. **Plos One** 15:1-18.

Maher BA (1998) Magnetic properties of modern soils and quaternary loessic paleosols: paleoclimatic implications. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 137:25-54.

Maher BA, Alekseev A, Alekseeva T (2003) Magnetic mineralogy of soils across the Russian steppe: climatic dependence of pedogenic magnetite formation. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 201:321-341.

Maher BA, Thompson R (1999) The magnetic record of palaeoclimate in the terrestrial loess and palaeosol sequences, in Quaternary Climates. In: Maher BA, Thompson R (Eds.) **Environments and magnetism**. Cambridge: University Press, p. 81-125.

Marques Júnior J, Siqueira DS, Camargo LA, Teixeira DDB, Barrón V, Torrent J (2014) Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian haplustalf. **Geoderma** 219-220:63-71.

Matias SSR, Marques Júnior J, Pereira GT, Siqueira DS (2015) Mathematical tools associated with magnetic susceptibility and landscape models in identifying areas for specific management practices. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 39:968-980.

McBratney AB, Odeh IOA, Bishop TFA, Dunbar MS, Shatar TM (2000) An overview of pedometric techniques for use in soil survey. **Geoderma** 97:293-327.

Mehra JP, Jackson ML (1960) Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clays and Clay Minerals** 7:317-327.

Mello DC, Demattê JAM, Silvero NEQ, Di Raimo LADL, Poppiel RR, Mello FAO, Souza AB, Safanelli JL, Resende MEB, Rizzo R (2020) Soil magnetic susceptibility and its relationship with naturally occurring processes and soil attributes in pedosphere, in a tropical environment. **Geoderma** 372:1-12.

Melo VF, Alleoni LRF (2009) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: UFV p. 1381.

Moreira FLM, Mota FOB, Clemente CA, Azevedo BM, Bomfim GV (2006) Adsorção de fósforo em solos do estado do ceará. **Revista Ciências Agrônômicas** 37:7-12.

Naidu R, Syers JK, Tillman RW, Kirkman JH (1990) Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. **European Journal of Soil Science** 41:157-164.

Nishigaki T, Tsujimoto Y, Rinasoa S, Rakotoson T, Andriamananjara A, Razafimbelo T (2018) Phosphorus uptake of rice plants is affected by phosphorus forms and physicochemical properties of tropical weathered soils. **Plant and soil** 435:27-38.

Novais RF, Smyth TJ (1999) **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV p. 399.

Novais RF, Smyth TJ, Nunes FN. IN: Novais RF, Alvarez VH, Barros NF, Fontes RLF, Cantarutti RB, Neves JCL (2007) **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 471-537.

Nziguheba G, Palm CA, Buresh RJ, Smithson PC (1998) Soil phosphorus fractions and adsorption as affected by organic and inorganic sources. **Plant and Soil** 198:159-168.

Oliveira IR, Teixeira DDB, Panosso AR, Camargo LA, Marques Júnior J, Pereira GT (2013) Modelagem geoestatística das incertezas da distribuição espacial do fósforo disponível no solo, em área de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 37:1481-1491.

Parfitt RL (1989) Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. **Journal of Soil Science** 40:359-369.

Peluco RG (2016) **Magnetismo e cor na identificação de solos com diferentes potenciais de sorção de imazaquim**. 105 f. Tese (Doutorado em Agronomia Ciência do Solo) – Unesp, Jaboticabal.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DDB (2015) Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da cor e da suscetibilidade magnética do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 50:259-266.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Silva LS, Gomes RP (2020) Soil magnetic signature for identification of areas with different sorption potentials of imazaquin. **Crop Protection** 134:1-33.

Petrovský E, Kapicka A, Jordanova N, Knab M, Hoffmann V (2000) Low-ed magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. **Environmental Geology** 39:312-318.

Pimental Júnior JL (2013) **Estudo da interação entre supercondutividade e magnetismo nos compostos $\text{ruSr}_2\text{gdcu}_2\text{o}_8$, $\text{fese}_0.5\text{te}_0.5$ e $\text{ba}_0.4\text{k}_0.16\text{fe}_2\text{as}_2$** . 191 f. Tese (Doutorado em Física) – UFRGS, Porto Alegre.

Poggere GC, Barrón V, Inda AV, Barbosa JZ, Brito ADB, Curi N (2020) Linking phosphorus sorption and magnetic susceptibility in clays and tropical soils. **Soil Research** 58:1-12.

Poppiel RR, Lacerda MPC, Rizzo R, Safanelli JL, Bonfatti BR, Silvero NEQ, Demattê JAM (2020) Soil color and mineralogy mapping using proximal and remote sensing in midwest Brazil. **Remote Sensing** 12:1-30.

Qin F, Shan XQ, Wei B (2004) Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of cu, cd and pb from soils. **Chemosphere** 57:253-263.

Ramos PV, Inda AV, Barrón V, Siqueira DS, Marques Júnior J, Teixeira DDB (2020) Color in subtropical brazilian soils as determined with a munsell chart and by diffuse reflectance spectroscopy. **Catena** 193:1-10.

Reis GS, Thue PS, Cazacliu BG, Lima EC, Sampaio CH, Quattrone M, Ovsyannikova E, Kruse A, Dotto GL (2020) Effect of concrete carbonations on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. **Journal of Cleaner Production** 256:1-47.

Resende M, Curi N, Ker JC, Rezende SB (2011) **Mineralogia de solos Brasileiros: Interpretações e Aplicações**. 2 ed. Lavras – MG: UFLA, p. 206.

Rheinheimer DS, Anghinoni I, Conte E, Kaminski J, Gatiboni LC (2003) Phosphorus desorption evaluated by successive extractions of soils samples under no tillage and conventional tillage systems. **Ciência Rural** 33:1053-1059.

Rocha AT, Duda GP, Nascimento CWA, Ribeiro MR (2005) Fracionamento de fósforo e avaliação de extratores de p-disponível em solos da ilha de fernando de noronha. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 9:178-184.

Rodrigues APH (2014) **Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando composto magnético $\text{mn}_3\text{o}_4/\text{fe}_3\text{o}_4$** . 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Cefet-MG, Belo Horizonte.

Rolim Neto FC, Schaefer CEGR, Costa LM, Corrêa MM, Filho EIF, Ibraimo MM (2004) Phosphorus adsorption, specific surface, and mineralogical attributes of soils developed from volcanic rocks from the Upper Paranaíba, MG (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 28:953-964.

Sambatti JA, Costa ACS, Muniz AS, Sengik E, Souza Júnior IG, Bigham JM (2002) Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 26:117-124.

Santos COP (2009) **Aplicações do método de rietveld e potencialidades do método de scarlett-madsen**. São Paulo: Unesp p. 42.

Santos DR, Gatiboni LC, Kaminski J (2008) Factors affecting the phosphorus availability and the fertilization management in no-tillage system. **Ciência Rural** 38:576-586.

Santos GL, Pereira MG, Lima SS, Ceddia MB, Mendonça VMM, Delgado RC (2016) Landform curvature and its effect on the spatial variability of soil attributes, Pinheiral – RJ/BR. **Cerne** 22:431-438.

Santos HL (2010) **Variabilidade espacial dos atributos do solo, erosão e suscetibilidade magnética de uma vertente em Gilbués-Pi**. 74 f. Tese (Doutorado em Agronomia Ciência do Solo) – Unesp, Jaboticabal.

Sanyal SK, De Datta SK (1991) Chemistry of phosphorus transformations in soil. **Advances in Soil Science** 16:1-12.

Sasaki JM (2000) **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Ceará: UFC p. 20.

Sato S, Comerford NB (2005) Influence of soil pH on inorganic phosphorus sorption and desorption in a humid Brazilian ultisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:685-694.

Scheerer U, Trube N, Netzer F, Rennenberg H, Herschbach C (2019) ATP as phosphorus and nitrogen source for nutrient uptake by *Fagus sylvatica* and *Populus x canescens* roots. **Frontiers in Plant Science** 10:1-15.

Scheinost AC, Chavernas A, Barrón V, Torrent J (1998) Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays Clay Minerals** 46:528-536.

Silva AR, Souza Júnior IG, Costa ACS (2010) Suscetibilidade magnética do horizonte b de solos do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:329-337.

Silva LS, Marques Júnior J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DDB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena** 185:1-10.

Singh J, Sangode SJ, Bagwan MF, Meshram DC, Dhobale A (2020) Episodic ferricretization of the Deccan laterites (India): inferences from ore microscopy, mineral magnetic and XRD spectroscopic studies. **Journal of Earth System Science** 129:1-12.

Siqueira DS (2010) **Suscetibilidade magnética para a estimativa de atributos do solo e mapeamento de áreas sob cultivo de cana-de-açúcar**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia Produção Vegetal) – Unesp, Jaboticabal.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT (2010) The use of landforms to predict the variability of soil and orange attributes. **Geoderma** 155:55-66.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT, Teixeira DDB, Vasconcelos V, Carvalho Júnior AO, Martins ES (2015) Detailed mapping unit design based on soil-landscape

relation and spatial variability of magnetic susceptibility and soil color. **Catena** 135:149-162.

Smyth TJ, Sanchez PA (1980) Effects of lime, silicate and phosphorus application to an Oxisol on phosphorus sorption and ion retention. **Soil Science Society of America** 44:500-505.

Souza Júnior IG, Costa ACS, Vilar CC, Hoepers A (2010) Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Ciência Rural** 40:513-519.

Spier CA, Kumar A, Nunes APL (2020) Mineralogy and genesis of rare al-phosphate minerals in weathered itabirite and iron ore from the quadrilátero ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Ore Geology Reviews** 118:1-12.

Teixeira DDB, Marques Júnior J, Siqueira DS, Vasconcelos V, Carvalho Júnior OA, Martins ES, Pereira GT (2018) Mapping units based on spatial uncertainty of magnetic susceptibility and clay content. **Catena** 164:79-87.

Tonello MS, Hebner TS, Sterner RW, Brovold S, Tiecher T, Bortoluzzi EC, Merten GH (2020) Geochemistry and mineralogy of southwestern Lake Superior sediments with an emphasis on phosphorus lability. **Journal of Soils and Sediments** 20:1060-1073.

Valladares GS, Pereira MG, Anjos LHC (2003) Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia** 62:11-118.

Vilar CC, Costa ACS, Hoepers A, Souza Júnior IG (2010) Capacidade máxima de adsorção de fósforo relacionada a formas de ferro e alumínio em solos subtropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:1059-1068.

White K, Walden J (1997) The rate of iron oxide enrichment in arid zone alluvial fan soils, tunisian southern atlas, measured by mineral magnetic techniques. **Catena** 30:215-227.

Wilson HF, Satchithanatham S, Moulim AP, Glenn AJ (2016) Soil phosphorus spatial variability due to landform, tillage, and input management: a case study of small watersheds in southwestern manitoba. **Geoderma** 280:14-21.

Yang P, Ge J, Yang M (2017) Identification of heavy metal pollution derived from traffic in roadside soil using magnetic susceptibility. **Bull Environ Contam Toxicol** 6:837-844.

Zonta JH, Brandão ZN, Medeiros JC, Sana RS, Sofiatti V (2014) Variabilidade espacial da fertilidade do solo em área cultivada com algodoeiro no cerrado do Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** 18:595-602.

CAPÍTULO 2 – SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA PARA DEFINIR ÁREAS MÍNIMAS DE MANEJO PARA FÓSFORO ADSORVIDO, BRASIL

Resumo – O fósforo (P) é um macronutriente não renovável, fundamental para o desenvolvimento e incremento produtivo das lavouras. Portanto, sua dinâmica e interações com óxidos de ferro podem ser úteis na definição estratégica de áreas mínimas de aplicação. Técnicas de sensoriamento do solo como suscetibilidade magnética (χ) permitem a identificação e quantificação de minerais ferrimagnéticos como magnetita e maghemita. O estudo avaliou a variabilidade espacial dos minerais magnéticos e o potencial da suscetibilidade magnética (χ) no reconhecimento de áreas mínimas de P ads em solos sob contraste litológico com ampla variação mineralógica. Em uma área de 443 hectares cultivada com cana-de-açúcar no estado de São Paulo foram coletadas 83 amostras de solo na profundidade de 0,00 – 0,20 m. A análise de suscetibilidade magnética (χ) em baixa e alta (χ_{Lf}) frequência (χ_{Hf}) foi realizada em todas as amostras de solo. A caracterização dos minerais magnéticos foi realizada por difração de raios X (DRX) e a distinção química dos minerais magnéticos litogênico (magnetita-Mt) e pedogênico (maghemita-Mh) foram determinados por χ antes e depois de redução química por citrato-bicarbonato-ditionito (DBC), em seguida determinou-se o fósforo adsorvido. Os resultados analíticos foram avaliados por análises descritivas e a dependência espacial foram avaliados por técnicas geoestatísticas. A χ_{Lf} diferencia solos do seu respectivo material de origem mesmo em condição de intemperismo elevado e complexidade litológica. Regressões lineares positivas entre P ads e argila ($R^2 = 0,78$), P ads e χ_{Lf} ($R^2 = 0,86$) e P ads e Mh ($R^2 = 0,84$) assinalam o uso da χ_{Lf} como componente de funções de pedotransferência para quantificação indireta do P ads no solo. A quantificação de Mh e Mt por χ_{Lf} mostra-se mais sensível do que a DRX. Esta técnica indicou que a Mh é o principal mineral condicionador do sinal magnético do solo. A dependência espacial dos minerais magnéticos indica que Mh é herdada da oxidação direta da Mt. A χ_{Lf} do solo é sensível à variabilidade espacial do P ads, podendo auxiliar na identificação de áreas mínimas de adubação fosfatada em solos sob complexos litológicos.

Palavras-chave: óxido de ferro, magnetita, maghemita, adsorção de P, pedometria.

1. Introdução

A presença de minerais magnéticos no solo pode ser identificada por medidas de suscetibilidade magnética (χ) (Costa et al., 1999; Torrent et al., 2010; Jordanova et al., 2016). Entre os óxidos-Fe, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são os principais condicionadores da χ do solo (Evans e Heller, 2003; Torrent et al., 2010). De modo geral, os óxidos-Fe são importantes pedoindicadores sensíveis das condições físico-químicas de sua formação (Cornell e Schwertmann, 2003; Silva et al., 2020). Classificados como minerais ferrimagnéticos, por apresentar magnetismo espontâneo (Dearing et al., 1994; Costa et al., 1999), esses são comumente usados na interpretação de eventos geológicos, processos litológicos, paleoclimáticos (Liu et al., 2007), de formação do solo (Zawadzki et al., 2015) e poluição ambiental (D'emilio et al., 2012).

A origem dos minerais magnéticos muito depende da característica química do material de origem (Hanesch e Scholger, 2005). De origem litogênica, a magnetita-Mt, quando presente no solo, confere elevados valores de χ , normalmente associados às rochas máficas, ou básicas. A maghemita-Mh possui origem pedogênica e, pode ser formada da oxidação direta da Mt (Jordanova et al., 2013). Em ambiente que sofreu processos de queima, naturais ou antrópicos, é possível que a Mh seja proveniente da conversão de minerais antiferrimagnético, como goethita (Gt, $\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita (Hm, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Mullis, 1977). Essa tem sido a principal explicação para ocorrência Mh em solos com baixos teores de ferro (Oliveira, 2017). A concentração de Mh pode alcançar até 40% dos óxidos-Fe do solo (Costa et al., 1999), suscitando a necessidade de considerar os minerais magnéticos nos estudos de óxidos de Fe, devido sua influência nos atributos do solo.

No cenário da agricultura de precisão, a χ tem ganho destaque diante as mais diversas aplicações, sobretudo, na Ciência do solo (Siqueira et al., 2010; Peluco et al., 2015; Teixeira et al., 2018). Resende e Santana (1988) já indicavam o potencial do uso da χ em baixo nível taxonômico, por possibilitar a diferenciação de classes de solo. Uma das aplicações da χ como um atributo taxonômico, para Marques Júnior et al. (2014), seria na definição de áreas mínimas de manejo. A variação da χ , entre outros fatores, deve-se ao tipo de rocha, paisagem, intensidade de intemperismo e manejo do solo, que torna a χ um marcador eficaz para predição de atributos do solo

(Mathé, 2006; Siqueira et al., 2010). Dispondo de função de pedotransferência, Camargo et al. (2016) observaram que a variabilidade da χ refletiu o padrão espacial dos minerais da fração argila, permitindo prever atributos do solo associados aos óxidos-Fe.

Os sensores magnéticos, como a χ podem ser uma alternativa viável para mapear os atributos do solo, uma vez que o custo operacional de campo, laboratorial e tempo de geração dos resultados dos métodos convencionais oneram o mapeamento em grandes áreas (Siqueira et al., 2010; Silva et al., 2020). Entretanto, é preciso avaliar o potencial da χ em definir zonas de manejo no complexo litológico e pedológico, em áreas intensamente manejadas. Assim, o estudo avaliou a variabilidade espacial dos minerais magnéticos e o potencial da χ no reconhecimento de áreas mínimas de P adsorvido em solos sob contraste litológico e com ampla variação mineralógica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Descrição da área de estudo

A área de estudo localiza-se no nordeste do estado de São Paulo, no Município de Luís Antônio (Figura 1). As coordenadas geográficas são -21° 34' 34,69" de latitude Sul e -47° 40' 10,41" de longitude Oeste e altitude média de 630 m acima do nível do mar. O clima da região, segundo a classificação de Köppen, é do tipo megatérmico, tropical com estação seca no inverno (Aw), com precipitação pluvial média de 1.400 mm, com chuvas concentradas no período de novembro a fevereiro (Rolim et al., 2007). A área é cultivada com cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), sob um sistema de colheita mecanizada há mais de 30 anos consecutivos.

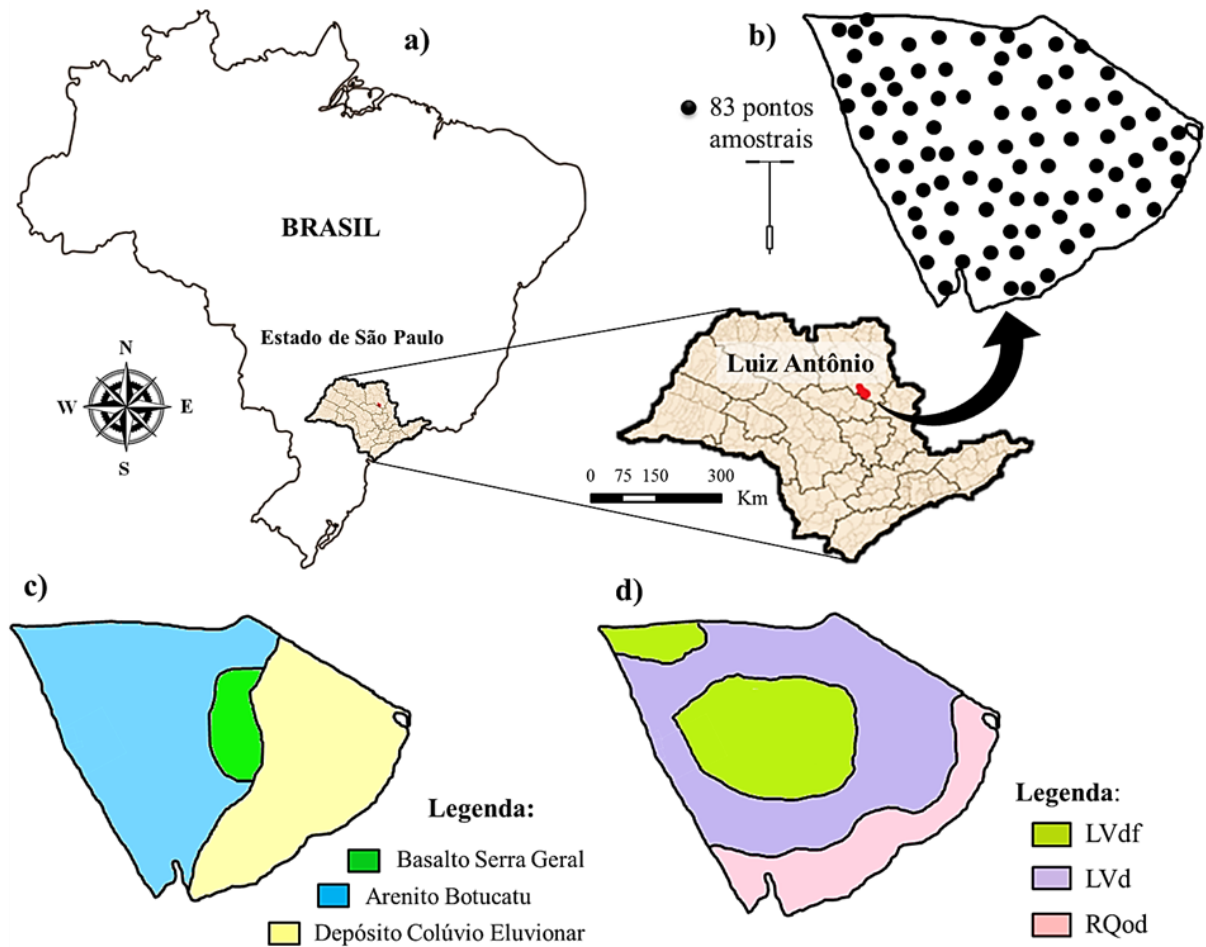


Figura 1. Mapa de localização do município de Luís Antônio (a), Malha amostral (b), Geologia (c) e Classes de solo (d). LVdf, Latossolo Vermelho distroférico; LVd, Latossolo Vermelho distrófico; RQod, Neossolo Quartzarênico. Informação apresentada por Siansi, (2019).

A área está inserida no Planalto Ocidental Paulista, próxima à fronteira das Cuestas basálticas, apresentando três formações geológicas: Arenito Botucatu, Basalto Serra Geral e Depósito colúvio-eluvionar (IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo, 1981). Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho distroférico, textura argilosa (LVdf), Latossolo Vermelho distrófico, textura média (LVd) e Neossolo Quartzarênico órtico distrófico, textura arenosa (RQod) de acordo com o levantamento realizado pelo Centro de Tecnologia Canaveira - CTC.

2.2 Plano amostral

Foram coletadas 83 amostras de solo na profundidade de 0,00 – 0,20 m, em malha amostral de 1 amostra a cada 5 ha. Os pontos foram georreferenciados e a distribuição amostral representativa da diversidade litológica e paisagem. O esquema amostral baseou-se na experiência de estudos geoestatísticos anteriores desenvolvidos no Planalto Ocidental Paulista (POP) (Teixeira et al., 2018; Silva et al., 2020).

2.3 Análises laboratoriais

2.3.1 Granulometria

A distribuição do tamanho de partícula foi determinada usando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob agitação lenta como dispersante, segundo metodologia da Embrapa (2011). A fração argila foi separada por sedimentação, a areia por tamisação e o silte foi calculado por diferença.

2.3.2 Difração de raios X

A identificação de hematita, goethita e maghemita da fração argila concentrada em óxidos foi realizada por difração de raios-X (DRX). Anteriormente, os óxidos eram concentrados por ebulição em solução de NaOH 5,0 mol L⁻¹, utilizando o método de Norrish e Taylor (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1982). As medidas foram feitas com um espectrômetro Mini-Flex Rigaku II (20mA, 30kV) usando radiação Cu K α e uma taxa de varredura de 1 ° 2 θ min⁻¹.

2.3.3 Suscetibilidade magnética do solo

A suscetibilidade magnética do solo (χ) em baixa frequência ($\chi_{Lf} = 0,47$ kHz) e em alta frequência ($\chi_{Hf} = 4,7$ kHz) foi determinado em 5 g de terra fina seca ao ar, utilizando-se um medidor de suscetibilidade MS2 (Bartington Instruments Ltd, Oxford, Inglaterra), acoplado a um sensor MS2B de duas frequências (Dearing, 1999). A variação da frequência dependente da χ por unidade de massa ($\chi_{FD\%}$) foi determinada

pela diferença entre as medidas de baixa e alta frequência (Dearing, 1994). As medições de dupla frequência foram realizadas utilizando estudo de caráter qualitativo para indicar a presença de minerais magnéticos litogênicos (magnetita, Mt [Fe_3O_4]), pedogênicos (maghemita, Mh [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$]) e ferrihidrita (ferrimagnética, Fhr [$(\text{Fe}^{3+})_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$]) (Costa et al., 1999).

$$\chi_{\text{FD}\%} = [(\chi_{\text{Lf}} - \chi_{\text{Hf}}) / \chi_{\text{Lf}}] \times 100 \quad (1)$$

Em que, χ_{Lf} é a χ em baixa frequência, e χ_{Hf} é a χ em alta frequência, dadas em $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

Amostras em triplicata de solo também foram submetidas ao tratamento com citrato-bicarbonato-ditionito (DBC) por 16 horas (Mehra e Jackson, 1960). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas, removendo o sobrenadante e lavando com água deionizada, procedimentos repetidos três vezes por um período de 10 minutos a 3000 rpm. No resíduo centrifugado foi medido χ_{Lf} , portanto a diferença entre χ_{Lf} antes e após o tratamento com DBC correspondeu a χ para Mh. Atribuindo um valor de $763 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Equação 2), foi estimado Mh em g kg^{-1} (Peters e Dekkers, 2003). O mesmo procedimento foi usado para quantificar Mt (McKeague e Day, 1966), sendo estimado a partir do valor remanescente χ_{Lfd} presente nas frações de resíduos (areia + silte), assumindo um valor igual a $1000 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, portanto denominado Mt (Equação 3).

$$Mh = \left(\frac{\chi_{\text{Lf solo}} - \chi_{\text{Lfd}}}{763 \times 10^{-6}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$Mt = \left(\frac{\chi_{\text{Lfd}} \times 100}{1000 \times 10^{-6}} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que, χ_{Lf} é χ determinado em baixa frequência, χ_{Lfd} é χ determinado em baixa frequência após o tratamento com DBC.

2.3.4 Fósforo adsorvido

Foi avaliado de acordo com Fassbender e Igue (1967), em que 2 g de solo seco ao ar, passado em peneira de 2 mm, foram agitadas por 16 horas, à temperatura

ambiente, em 20 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KH_2PO_4 a uma concentração de 100 mg L^{-1} de P. Após o período de agitação, a suspensão foi centrifugada a 2000 rpm, e o sobrenadante foi coletado para a determinação da concentração de fósforo em equilíbrio por meio de espectrofotômetro (Murphy e Riley, 1962).

2.4 Análises de dados

2.4.1 Análises descritiva

Os resultados analíticos foram inicialmente utilizados para calcular os parâmetros médias, valores mínimos e máximos, medianas, desvios-padrão, coeficientes de variação (CV), assimetria e curtose e os resultados de P ads em função da Mt, Mh e χ foram submetidos à análise de regressão linear. Foi utilizada a linguagem de programação em Python 3.6 para ajuste do gráfico de contorno, a fim de observar o comportamento da variável dependente em relação a duas variáveis independentes, conjuntamente, para tanto, foi aplicada uma regressão polinomial multivariada de quarta ordem.

2.4.2 Análises geoestatística

A dependência espacial dos parâmetros foi avaliada por meio de análises geoestatística, que inicialmente implicou na estimativa dos variogramas experimentais, ajuste de modelos matemáticos e posterior krigagem em locais não amostrados para construção de mapas de padrões espaciais por meio da seguinte equação 4:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2 \quad (4)$$

Em que, $\hat{\gamma}(h)$ – valor estimado da semivariância para uma distância h ; $N(h)$ - número de pares envolvidos no cálculo da semivariância; $Z(x_i)$ - valor do atributo Z na posição x_i ; $Z(x_i+h)$ - valor do atributo Z separado por uma distância h da posição x_i .

A estimativa da correlação espacial entre duas variáveis com todas as combinações possíveis, conforme Holmes et al. (2005), foi realizada pela construção do variograma cruzado, utilizando a metodologia desenvolvida por (Deutsch e Journel, 1998), que é expressa pela equação 5:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)] [y(x_i) - y(x_i + h)] \quad (5)$$

Em que, $\hat{\gamma}(h)$ - valor de semivariância para o vetor h ; $N(h)$ - número de pares envolvidos no cálculo da semivariância; $Z(x_i)$ - valor do atributo Z na posição x_i ; $y(x_i)$ o valor da variável secundária no ponto i ; $Z(x_i+h)$ - valor do atributo Z separado por uma distância h da x_i posição (Vieira, 2000).

Os variogramas foram ajustados utilizando o software GS+ (Robertson, 1998). O modelo foi no maior coeficiente de determinação (R^2) e na menor soma de quadrados do resíduo (SQR), (Oliver e Webster, 2014). Uma vez modelados os variogramas, os valores correspondentes aos pontos desconhecidos foram estimados por krigagem ordinária e os mapas foram elaborados no Surfer 7.0. Nos variogramas ajustados foram definidos os parâmetros: efeito pepita (C_0); patamar (C_0+C_1) e o alcance (a). A razão do efeito pepita e o patamar [$C_0 / (C_0+C_1) \times 100$] foi utilizado para classificar como forte, moderada e fraca do grau de dependência espacial (Cambardella et al., 1994).

2.4.3 Validação de mapas espectrais

O padrão espacial do P ads foi obtido por método químico e estimado a partir da χ por função de pedotransferência (Camargo et al., 2015; Peluco et al., 2015) foram comparados por meio do cruzamento de suas informações pontuais. A variabilidade percentual em escala local foi calculada a partir da seguinte equação 6:

$$\Delta(\%) = \frac{\chi - P \text{ ads}}{P \text{ ads}} \times 100 \quad (6)$$

Um valor Δ de até 20% para os valores de χ foi considerado aceitável aqui. Valores Δ positivos e negativos foram assumidos como representando super e subestimação, respectivamente, em um atributo (Silva et al., 2020). Este parâmetro nos permitiu classificar as estimativas do P ads químico pelo padrão espacial da χ como aceitáveis ou inaceitáveis.

Avaliação da precisão do mapa do P ads e da χ foi realizada por meio da comparação do P ads estimado pela χ e P ads real (método químico), para isso foi usado o índice Kappa (K). Esse índice permite medir o quanto os valores estimados concordam com os dados reais, eliminando-se o efeito do acaso, sendo analisado segundo os critérios de Landis e Koch (1977) e Monserud e Leemans (1992), conforme a equação 7:

$$Kappa = \frac{Po - Pe}{1 - Pe} \quad (7)$$

Em que, Po é a proporção de amostras classificadas corretamente e Pe é a probabilidade de concordância aleatória. O índice K varia de -1 a 1, embora comumente encontrados entre 0 e 1, em que quanto mais próximo a 1, maior a precisão dos valores estimados.

3. Resultados e discussão

3.1. Óxidos-Fe

Minerais antiferromagnético (Gt-goethita e Hm-hematita) e ferrimagnético (Mh-maghemita) nos solos foram constatados na difração de raios X (DRX) dos concentrados de óxidos-Fe (Figura 2). Houve similaridade entre os Latossolo Vermelho distrófico (LVd_DCE) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf_BSG) predominando Hm e Mh; esses solos, foram bem distintos do Neossolo Quartzarênico do grupo Botucatu (RQ_AB), em que Gt cristalina dominou a fração argila. Tal resultado está condizente com os relatos de Silva et al. (2020) e Bahia et al. (2015) em solos basalto-arenito na região, os quais elegeram os óxidos-Fe importantes

diferenciadores pedoambientais de solos com ampla variação de óxidos-Fe. A pobreza de Fe dos sedimentos de arenito justifica a predominância de Gt no RQ_AB ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 8\%$, Siansi, 2019); condição oposta favorável à Hm e Mh nos solos (Cornell e Schwertmann, 2003; Silva et al., 2020) como mostrado para o LVd_DCE ($8\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 18\%$, Siansi, 2019) e LVdf_BSG ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 8\%$, Siansi, 2019).

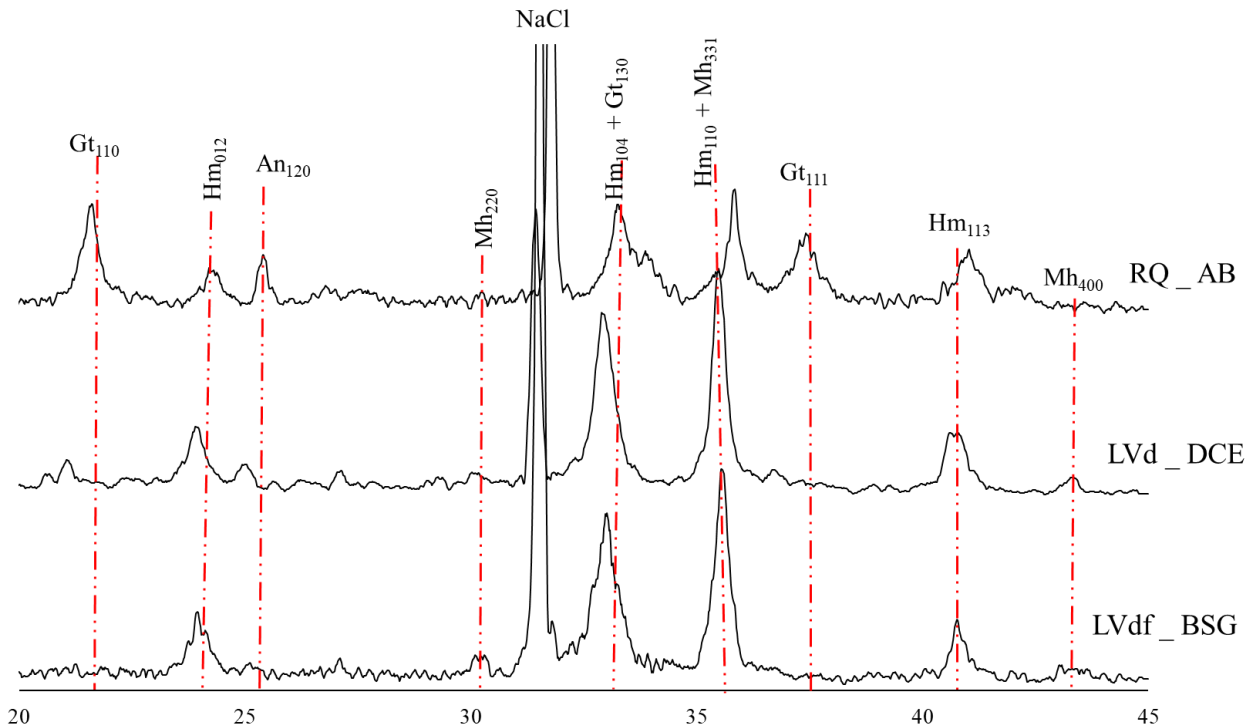


Figura 2. Padrões de DRX para os solos representativos e suas respectivas litologias: RQ – Neossolo Quartzarênico, LVd – Latossolo Vermelho distrófico, LVdf – Latossolo Vermelho distroférrico, AB – Arenito Botucatu, DCE – Depósitos colúvio-eluvionar, BSG – Basalto Serra Geral. Gt – goethita, Hm – hematita, An – anatásio, Mh – maghemita, NaCl – cloreto de sódio (padrão interno).

3.2. Propriedades físicas, químicas e minerais magnéticos do solo

A suscetibilidade magnética (χ_{Lf}) variou em função do seu respectivo material parental (Tabela 2). Os LVdf_BSG foram caracterizados pelos maiores valores de χ_{Lf} ($30 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$), decaindo dos LVd_DCE ($17 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) e para os sedimentos areníticos ($6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Picos de Mh ausentes na DRX para os solos e a quantificação desse mineral mesmo em baixa concentração elege a χ_{Lf} uma técnica mais sensível na identificação de minerais magnéticos do solo, conforme descrito por

Silva et al. (2010). De acordo com os critérios de classificação da variabilidade espacial das propriedades do solo, proposto por Warrick e Nielsen (1980), os CVs encontrados para $\chi_{FD\%}$ no LVd_DCE e P ads nos compartimentos LVd_DCE e LVdf_BSG, foram consideradas como baixo ($CV < 12\%$). Média variação classificou o comportamento da areia para os ambientes RQ_AB e $\chi_{FD\%}$ RQ_AB e LVdf_BSG ($CV = 12 - 24\%$). Variação alta ($CV > 24\%$) foi encontrado para o P ads no RQ_AB e para Mh e Mt, χ_{Lf} , χ_{Lfd} nos pedoambientes RQ_AB, LVd_DCE e LVdf_BSG. Os CVs evidenciam a grande variação existente nas condições de formação dos solos, especialmente dos materiais parentais coexistentes na área.

Tabela 2. Estatística descritiva dos atributos estudados nos 83 pontos de solos de material de origem basáltica, arenito e depósito colúvio-eluvionar na profundidade de 0,0 – 0,20 m.

Atributo	Média	Mín-Máx	¹ Assim	² Curt	³ SD	⁴ CV
<i>Neossolo Quartzarênico - Arenito Botucatu (RQ_AB)</i>						
<i>(n = 22)</i>						
Areia (g kg ⁻¹)	790	579-896	-0.82	-0.61	96.6	12
Argila (g kg ⁻¹)	143	102-290	1.85	2.77	52.1	36
P ads (mg kg ⁻¹)	433	242-640	-0.10	0.00	112.1	25
Mt (g kg ⁻¹)	1	0.06-5	2.47	5.97	1.2	163
Mh (g kg ⁻¹)	7	0.6-24	0.80	-1.14	8.2	112
χ_{Lf} (10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)	6	0.5-23	0.97	-0.53	7.3	115
χ_{FD} (%)	12	8-15	-1.29	2.36	1.7	14
χ_{Lfd} (10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)	1	0.06-5	2.47	5.97	1.2	163
<i>Latossolo Vermelho distrófico - Depósito colúvio-eluvionar (LVd_DCE)</i>						
<i>(n = 29)</i>						
Areia (g kg ⁻¹)	678	210-932	-0.81	0.32	174.5	25
Argila (g kg ⁻¹)	246	76-578	0.70	0.21	125.3	50
P ads (mg kg ⁻¹)	848	756-954	0.28	-0.96	59.6	7
Mt (g kg ⁻¹)	2	0.1-9	2.41	6.53	2.1	113
Mh (g kg ⁻¹)	20	0.7-62	1.02	0.20	18.1	91
χ_{Lf} (10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)	17	0.6-57	1.10	0.48	15.5	92
χ_{FD} (%)	12	9-16	1.28	3.63	1.3	11
χ_{Lfd} (10 ⁻⁶ m ³ kg ⁻¹)	2	0.1-10	2.41	6.53	2.1	113
<i>Latossolo Vermelho distróferrico - Basalto – Formação Serra Geral (LVdf_BSG) (n = 32)</i>						
Areia (g kg ⁻¹)	478	203-850	0.45	-1.16	210.0	43
Argila (g kg ⁻¹)	357	97-584	-0.23	-0.92	137.1	38
P ads (mg kg ⁻¹)	906	778-972	-0.99	-0.40	61.5	6
Mt (g kg ⁻¹)	6	0.2-15	0.57	-0.36	4.4	78
Mh (g kg ⁻¹)	32	1-58	-0.40	-1.11	18.1	56

χ_{Lf} ($10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	30	1-56	-0.49	-1.15	17.1	57
χ_{FD} (%)	11	6 -14	-0.67	-0.57	2.0	19
χ_{Lfd} ($10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	6	0.2-15	0.57	-0.36	4.4	78

¹Assim = Assimetria; ²Curt = Curtose; ³SD = Desvio Padrão; ⁴CV = Coeficiente de Variação. P ads = fósforo adsorvido; Mt = magnetita; Mh = maghemita; χ_{Lf} = suscetibilidade magnética em baixa frequência; $\chi_{FD\%}$ = suscetibilidade dependente da frequência; χ_{Lfd} = suscetibilidade magnética em baixa frequência desferrificada.

O material de origem é o principal condicionador da expressão magnética do solo por determinar o tipo de mineral (Hanesch et al., 2007; Camargo et al., 2014; Cervi et al., 2014). Realmente, o material de origem e um fator decisivo na χ_{Lf} podendo ser observado claramente no presente estudo, em que Mt-litogênica concentrou-se nos solos de basalto, caracterizados por níveis elevados de óxidos-Fe (Silva et al., 2010; Camêlo et al., 2018; Silva et al., 2020). O mesmo ocorreu para Mh demonstrando que grande parte desse óxido se originou da direta oxidação da Mt-litogênica, já que a rocha controla a quantidade de Fe disponível à gênese de minerais magnéticos do solo (Moukarika et al., 1991).

Magnetita e maghemita de tamanho variado foram diagnosticadas por $\chi_{FD\%}$ (Tabela 2). Segundo Hao et al. (2008b), a $\chi_{FD\%}$ expressa a participação de minerais ferrimagnéticos de tamanho pequeno litogênicos e aqueles formados durante a pedogênese. Os valores de média da $\chi_{FD\%}$ (11-12%) próximos sinalizaram transformação de Mt em Mh nos solos, uma vez que o aumento da $\chi_{FD\%}$ indica incremento de Mh superparamagnéticos (Jordanova, 2017). A $\chi_{FD\%}$ (2 ≈ 10) indicou mistura de grãos superparamagnéticos (SP < 0,005 μm) e não-SP, e em alguns casos apenas grãos superparamagnéticos (10 ≤ $\chi_{FD\%}$ ≤ 14). O ato de atear fogo nos canaviais foi, por muito tempo, uma prática comum na área de estudo; segundo Camargo et al. (2016) minerais antiferromagnéticos, como hematita e goethita predominam na fração argila desses solos. Logo, os valores elevados de $\chi_{FD\%}$ (> 14%) pode ter sido provocado pela oxidação da ferrihidrita e minerais antiferromagnéticos (Cornell e Schwertmann, 2003; Hanesch et al., 2006) mediante ao fogo na presença de matéria orgânica.

3.3. Suscetibilidade magnética e atributos dos solos

De acordo com a classificação de Devore (2006), ocorreu correlação negativa muito forte e significativa entre a χ e areia ($r = -0,97$; $p < 0,05$), o que é sugestivo da ausência de Mt no sistema. Isso pode ser consequência da expressividade do Neossolo Quartzarênico, produto da decomposição do arenito Grupo Botucatu, que ocupa $\approx 45\%$ da área de estudo (Figura 1c). De fato, a mineralogia dos Neossolos é basicamente constituída de quartzo, um mineral diamagnético (Dearing al., 1999), isto é, desprovido de χ . Embora foi encontrado uma correlação negativa moderada ($r = -0,54$; $p < 0,05$) entre Mt e $\chi_{FD\%}$, enalteceu a presença de traços de Mt, já que na área de estudo há solos de origem basáltico. Assim, o baixo conteúdo de Mt e a expressividade de areia não-magnética diluiu o χ_{Lf} , acarretando correlação fraca e negativa na fração grosseira dos solos, corroborando as evidências de Camêlo et al. (2018) em solos de basalto.

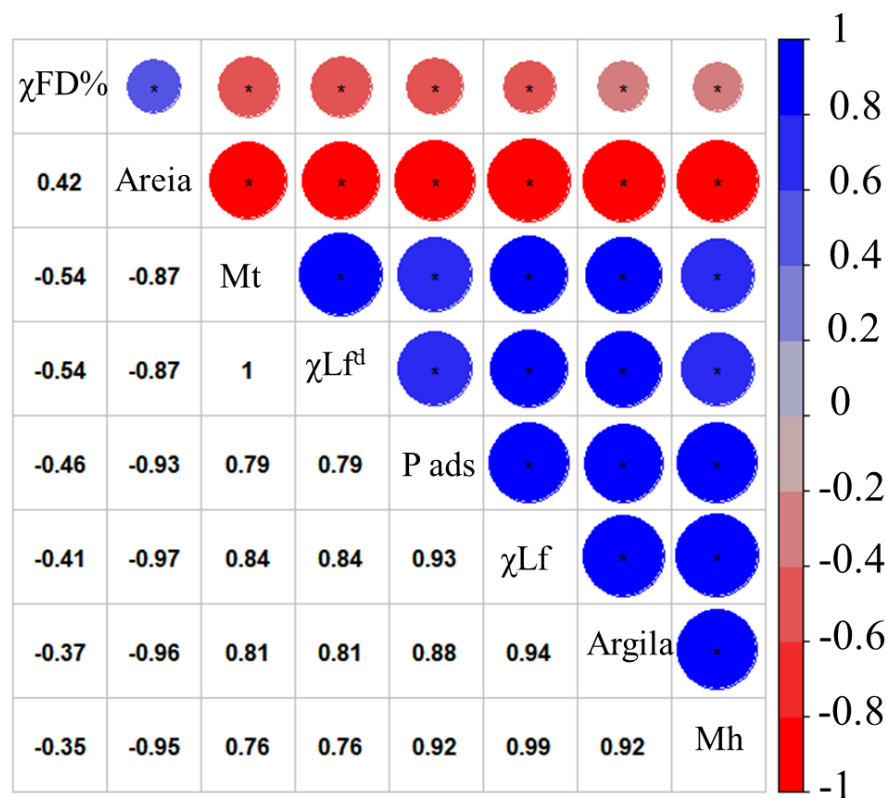
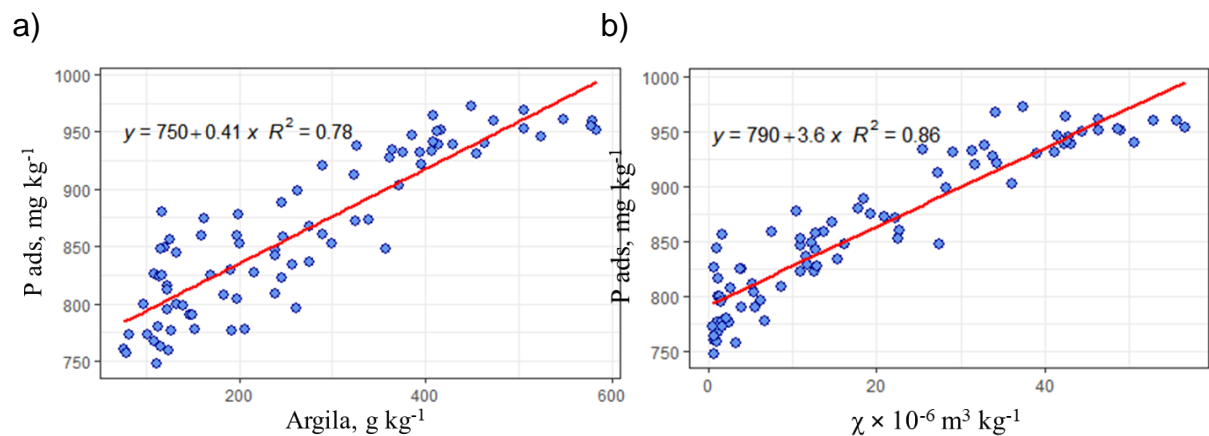


Figura 3. Correlação entre suscetibilidade magnética (χ_{Lf}), suscetibilidade dependente da frequência ($\chi_{FD\%}$) em terra fina seca ao ar (TFSA), minerais magnéticos e alguns atributos do solo. ($n = 83$). *: significativo ($p < 0,05$).

Correlação positiva muito forte e significativa entre χ_{Lf} e argila ($r = 0,94$; $p < 0,05$) indica presença de Mh. O sinal magnético após medição no solo desferificado (χ_{Lf}^d)

referiu-se exclusivamente a Mt, que por sua vez, correlacionou-se com P ads ($r = 0,79$; $p < 0,05$) (Figura 3), sugerindo a contribuição da Mt no fenômeno de adsorção de fósforo do solo. Segundo Peluco et al. (2013) solos com χ_{Lf} alta na fração argila e proveniente da oxidação direta da Mt-litogênica ou por transformação pedogênica de óxidos-Fe antiferromagnético, como hematita e goethita (Michel et al., 2010). Correlações positivas muito forte entre χ_{Lf} e conteúdo de P ads ($r = 0,93$; $p < 0,05$), χ_{Lf} e Mh ($r = 0,99$; $p < 0,05$) e forte entre χ_{Lf} e Mt ($r = 0,84$; $p < 0,05$) demonstraram que o P ads pode ser estimado a partir dos minerais magnéticos em solos com baixos e altos teores de óxidos-Fe.

De modo geral, o comportamento da fração argila, χ_{Lf} e Mh explicou 78% ($R^2 > 78\%$) do P ads dos solos (Figuras 4a-d). Já para Mt explicou 62% ($R^2=62\%$), isso remete a natureza oxidica da fração argila, característico de solo tropicais em estágio de avançada pedogênese, o que justificou a presença de Mh como óxido magnético predominante. Poggere et al. (2018) também afirmam que em condições de intemperismo intenso, a Mh é a principal fonte de χ_{Lf} do solo. Em complemento, Camargo et al. (2016) e Peluco et al. (2016) apontaram que dada a correlação positiva e linear do P ads com a χ_{Lf} , esta técnica torna-se promissora na identificação de áreas de manejo para aplicação de fertilizantes fosfatados.



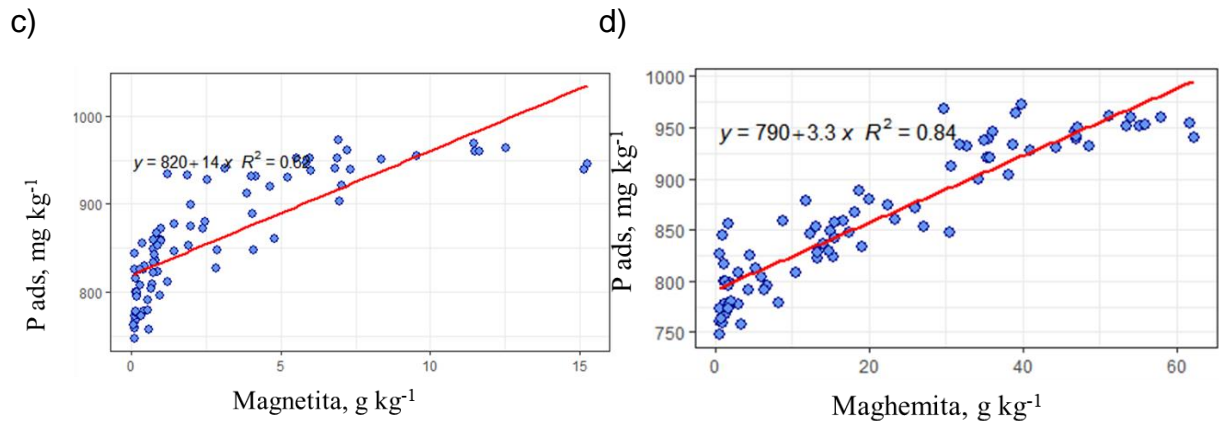


Figura 4. Regressão entre magnetita, maghemita, P ads, argila e χ na profundidade 0,0 – 0,20 m em solos de Arenito Botucatu, Depósito colúvio-eluvionar e Basalto Serra Geral.

A natureza reduzida da Mt, com composição química de ferro de baixa cristalinidade (Feo) (69% de FeO ^{II}. 31% de Fe_2O_3 ^{III}, Cornell e Schwertmann, 2003) explica o baixo potencial da Mt no processo de adsorção de P, já que apenas 31% da carga de superfície é eletropositiva (Figura 4 a-d). O comportamento da Mt, Mh e P ads foi descrito por modelo linear, reforçando a forte afinidade do P ads com os óxidos ferrimagnéticos do solo. Resultados semelhantes foram observados por Pogeere et al. (2020), em estudo avaliativo do potencial da maghemita em adsorver fosfato em material sintético e do solo. Todavia, deve-se considerar a capacidade limitada da Mt em adsorver P como foi atestado na correlação negativa da fração areia com P ads (Figura 3). Esse resultado sugere o quão útil é a suscetibilidade magnética na definição de zona de manejo de P, mesmo em solos provenientes de materiais de origem distintos, com baixos e altos teores de óxidos de Fe (Peluco et al., 2015).

A superfície de resposta (Figura 5a-d) melhor ilustrou a interação das três variáveis no comportamento do P ads. As isolinhas praticamente paralelas indicaram a correlação forte entre χ_{Lf} , argila, P ads e maghemita, o contrário ocorreu ao correlacionar o P ads com areia e Mt (Figura 5a-d), em que as isolinhas dispostas na vertical enaltecem a independência entre as variáveis. Mais uma vez os resultados suportam a interpretação que Mt assume um papel discreto na adsorção de P do solo. Houve resposta da Mt na adsorção de P quando teores de areia no solo foram baixos (≈ 400 g kg^{-1} , Figura 5c), possivelmente porque nos solos de basalto os teores de areias são menores, constituídas, em parte, por Mt. Com o aumento dos teores de areia o sinal magnético de Mt é diluído, devido a expressividade de minerais não-

magnéticos (Camêlo et al., 2014), culminando para valores negativos observados na Figura 5d.

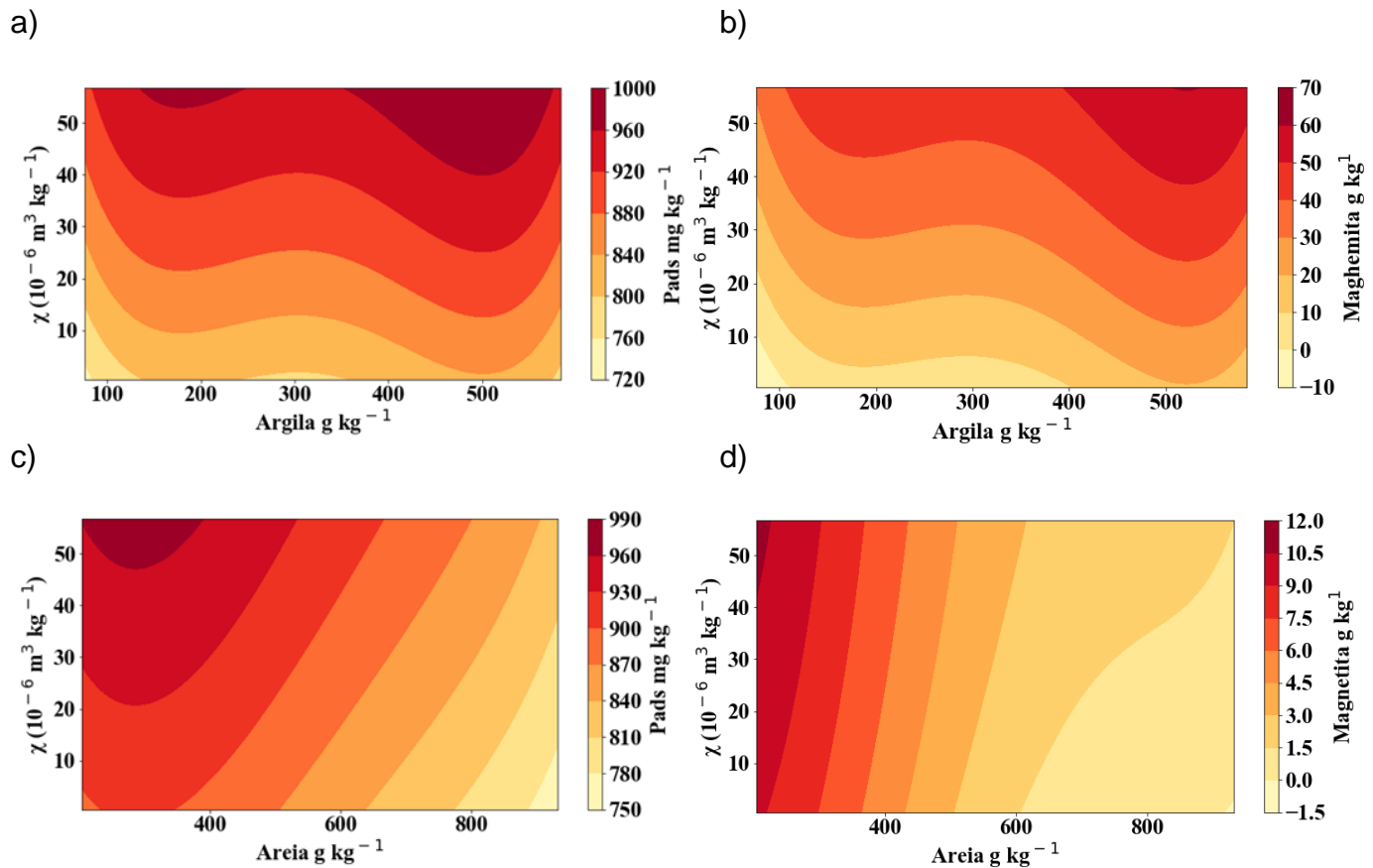


Figura 5. Interação das variáveis independentes (argila, suscetibilidade magnética em baixa frequência do solo, maghemita e magnetita) e dependente (fósforo adsorvido) dos solos na profundidade 0,0 – 0,20 m. ($n = 83$).

Apesar da estatística descritiva (Tabela 2) ter sinalizado a variação dos atributos do solo, tal parâmetro é insuficiente em descrever ambientes mínimos de manejo de P, por considerar a média geral dos dados. Neste caso a análise geoestatística se torna preferível por usar a média local (Teixeira et al., 2018; Silva et al., 2020).

3.4 Padrão espacial dos minerais magnéticos e P adsorvido

Os atributos avaliados apresentaram dependência espacial, com variogramas ajustados ao modelo esférico (Figura 6). O modelo esférico é o mais citado por vários

pesquisadores (Cambardella et al. 1994; Lima et al., 2013; Silva et al., 2020) em descrever o comportamento espacial de atributos de plantas e solos. Silva et al. (2020) constataram que esse foi o melhor modelo a ajustar o comportamento espacial de óxidos-Fe em solos de material com mudanças abruptas. Sendo assim, a variabilidade espacial areia, argila, P ads, Mt, Mh e χ_{Lf} retrataram a natureza litológica complexa do ambiente do estudo. Similarmente, Barbieri et al. (2013), Peluco et al. (2015) e Camargo et al. (2016) também atestaram a sensibilidade do modelo em retratar a influência da rocha e práticas de manejo na variabilidade espacial da χ_{Lf} e P ads do solo.

O grau de dependência espacial obtido pela relação $[(C_0/(C_0+C_1)) \times 100]$ mostrou que os parâmetros estudados apresentaram dependência espacial forte $[(C_0/(C_0+C_1)) \times 100] < 25\%$ (Cambardella et al., 1994). A dependência espacial fraca tem sido atribuída ao manejo do solo, enquanto moderada e forte aos fatores intrínsecos do material de origem e processos de formação solo (Isaaks e Srivastava, 1989). Assim, a dependência forte para χ_{Lf} , Mt e Mh foi responsiva a forte influência do material de origem. Os valores de R^2 , obtidos a partir dos ajustes de modelos e validação de variogramas, apresentou valores acima de 90%, indicando quão bem os modelos explicaram a variação dos variogramas experimentais.

Os valores próximos dos alcances (a), parâmetro indicativo da distância na qual os atributos estão correlacionados espacialmente, revelaram variação dos atributos em escalas reativamente semelhantes (Vieira et al., 2000) (Figura 6a-f). Os alcances individuais dos atributos apontaram maior variação espacial à curta distância para P ads, 988 m (Figura 6c). Dependência espacial mais semelhantes entre areia ($a = 1022$ m), Mt ($a = 1051$ m) e χ_{Lf} ($a = 1066$ m), e Mh ($a = 1112$ m) com a argila ($a = 1126$ m), reiterou a origem litogênica da Mt na fração areia, e pedogênica da Mh encontrada unicamente na argila. O P ads foi espacialmente correlacionado aos minerais magnéticos e argila, conseqüentemente, a χ_{Lf} do solo (Figura 6g-k), corroborando os achados por Nolan (2013) em solos da Índia. Para o parâmetro P ads e areia (Figura 6g) não houve correlação, confirmando os resultados da Figura 3, em virtude da sua capacidade inerte de fixação de P. Os minerais magnéticos coordenaram a dependência espacial do P ads, como assinalado pelos valores de alcance semelhantes dos variogramas simples e cruzados.

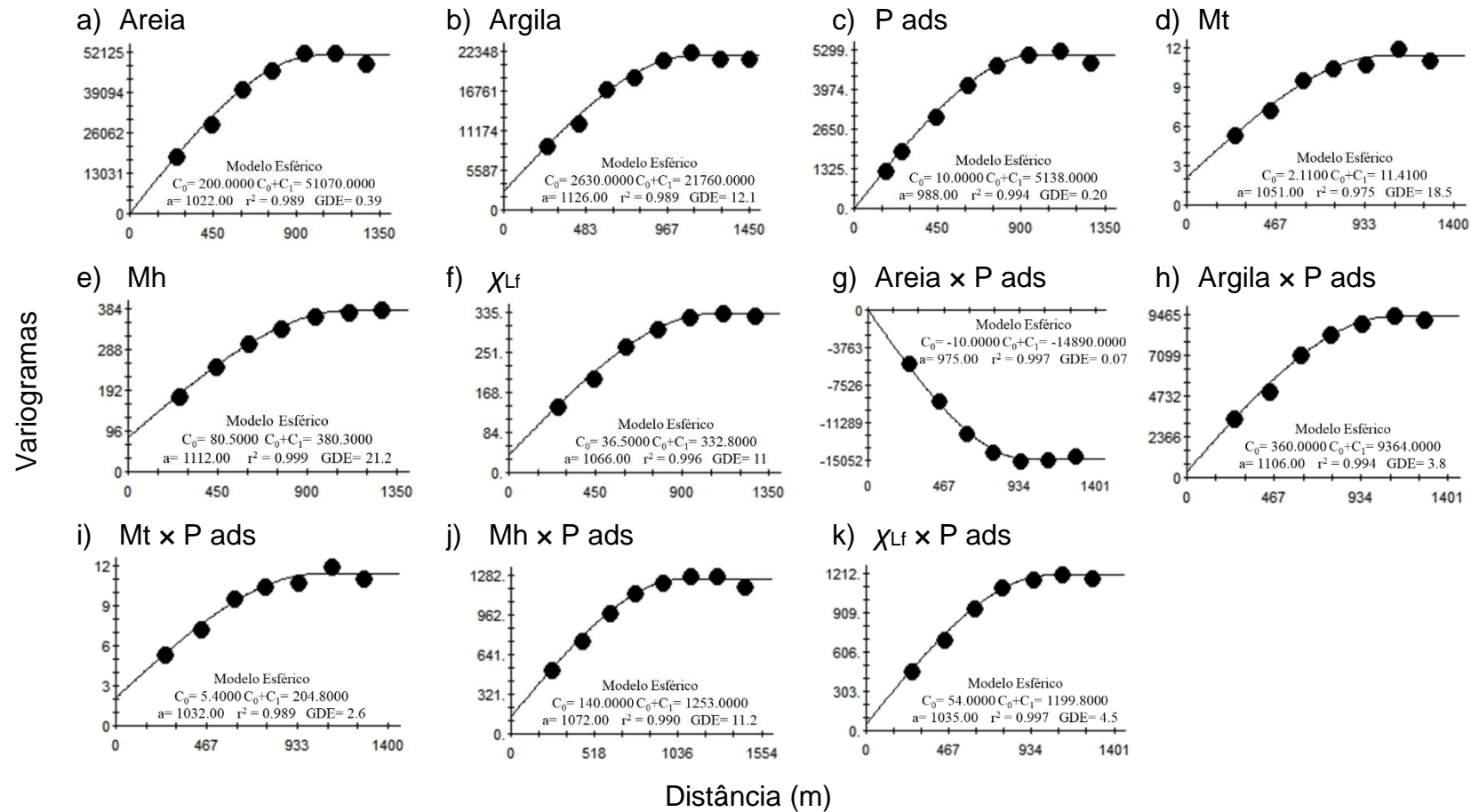


Figura 6. Parâmetros e modelo dos variogramas: a – areia, b – argila, c – fósforo adsorvido, d – magnetita, e – maghemita, f – suscetibilidade magnética, g – areia x fósforo adsorvido, h – argila x fósforo adsorvido, i – magnetita x fósforo adsorvido, j – maghemita x fósforo adsorvido e k – suscetibilidade magnética x fósforo adsorvido. C_0 , efeito pepita; C_1 , contribuição; a – alcance; GDE, grau de dependência espacial $[C_0/(C_0 + C_1)] \cdot 100$.

O conteúdo de argila, Mt, Mh, χ_{Lf} e P ads aumentaram das bordas para região central, correspondendo aos solos basálticos BSG. Comportamento antagônico para areia (Figura 7a), com aumento nas bordas, sob domínio do arenito Botucatu e Depósito colúvio-eluvionar (Figura 7c). Ocorrente nas frações areia e silte, era esperado o padrão espacial da Mt semelhantes da areia; embora que sua presença é registrada nas frações grosseiras de solos de rochas máficas (Cornell e Schwertmann, 2003; Camêlo et al., 2018). Aliás, a Figura 7(a) apenas indicou os ambientes com teores elevados de areia, mantendo-se os menores no centro, sob domínio do basalto.

Quatro áreas mínimas de manejo foram obtidas pela validação dos mapas de χ_{Lf} por P ads convencional (Figura 7g), indicando a presença dos três materiais parentais e de áreas de transição ou mistura desses. Em todas classes magnéticas houve um acerto de 100% na estimativa do P ads, confirmando os valores de correlações positivas e significativas, R^2 acima de 60%, entre P ads e os minerais magnéticos obtidas na Figura 4(a – d). A validação do padrão espacial da χ_{Lf} resultou em um índice Kappa de 0,67, indicando a existência de concordância entre os juízes (χ_{Lf} versus P ads). Logo, considerando o total de 443 hectares da área de estudo, cerca de 295 hectares do P ads podem ser compreendidos a partir da χ_{Lf} . Evidentemente, que a parcela de P ads não associada a χ_{Lf} atribuiu a presença de minerais antiferromagnéticos, como hematita e goethita importantes fixadores de P dos solos tropicais (Bigham et al., 1978; Torrent et al., 1994; Fink et al., 2014).

Enfim, a similaridade dos mapas de P ads, minerais magnéticos, areia e argila atestou o potencial da utilização da χ_{Lf} na definição de áreas mínimas de manejo. A χ_{Lf} por ser produto tanto da Mt como Mh, conseqüentemente, pedoindicador das presenças desses minerais no solo no domínio do controle dos materiais de origem. Assim, com base nos preceitos da pedometria a χ_{Lf} mostrou-se um método seguro na distinção de minerais magnéticos lito-pedogênicos e na identificação de áreas com maior adsorção de P. A χ_{Lf} consolidou-se como uma importante técnica indireta para o planejamento estratégico de aplicação de fertilizantes fosfatados, reduzindo tempo e custo de mapeamentos detalhados, mesmo sob complexidade litológica, pedológica e paisagística.

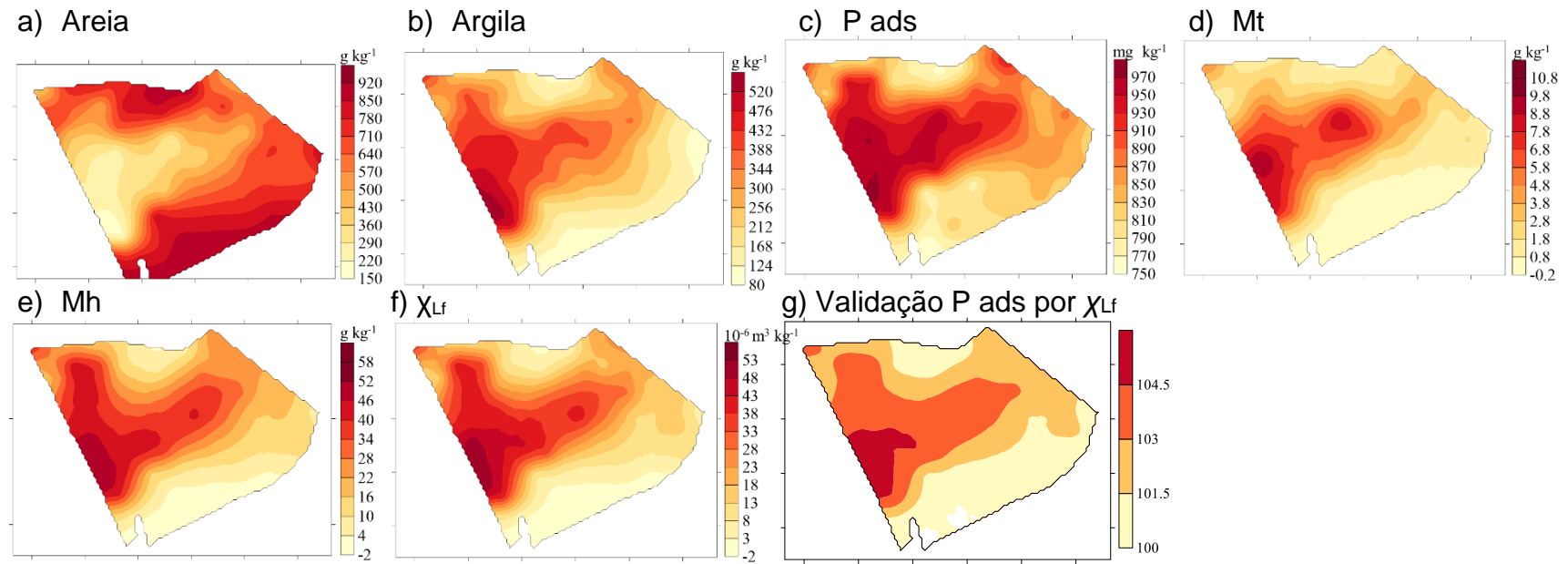


Figura 7. Mapas do padrão espacial dos atributos dos solos de Arenito Botucatu, Depósitos colúvio-eluvionar e Basalto Serra Geral na profundidade 0,00 – 0,20 m. maghemita – Mh, magnetita – Mt, fósforo adsorvido – P ads e suscetibilidade magnética em baixa frequência – χ_{Lf} .

4. Conclusão

A quantificação da Mh e Mt permite identificar solos do seu respectivo material de origem, mesmo em ambientes com complexidade litológica e pedológica. A χ_{Lf} à base de massa é mais sensível na identificação e quantificação de Mh do que a DRX. As correlações entre P ads e argila ($R^2 = 0,78$), P ads e χ_{Lf} ($R^2 = 0,86$) e P ads e Mh ($R^2 = 0,84$) atestam χ_{Lf} como componente preditivo na função de pedotransferência para quantificação indireta do P ads no solo. O padrão espacial semelhante dos minerais ferrimagnéticos indica que Mh é proveniente da transformação Mt. A χ_{Lf} do solo é sensível à variabilidade espacial do P ads e pode auxiliar na identificação de áreas mínimas de adubação fosfatada em solos sob complexos litológicos.

5. Referências

Bahia ASRS, Marques Júnior J, Siqueira DS (2015) Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma** 5:150-156.

Barbieri DM, Marques Júnior J, Pereira GT, Scala Júnior NL, Siqueira DS, Panosso AR (2013) Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 37:1557-1568.

Bigham JM, Golden DC, Buol SW, Weed SB, Bowen LH (1978) Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface area, and phosphate retention. **Soil Science Society of America Journal** 42:825-830.

Camargo LA, Marques Júnior J, Barrón V, Alleoni LRF, Barbosa RS, Pereira GT (2015) Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma** 251-252:124-132.

Camargo LA, Marques Júnior J, Pereira GT, Alleoni LRF, Bahia ASRS, Teixeira DDB (2016) Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil Use and Management** 32:172-182.

Camargo LA, Marques Júnior J, Pereira GT, Bahia ASRS (2014) Clay mineralogy and magnetic susceptibility of Oxisols in geomorphic surfaces. **Scientia Agrícola** 71:244-256.

Cambardella CA, Moorman TB, Parkin TB, Karlen DL, Novak JM, Turco RF, Konopka AE (1994) Field scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society of America Journal** 47:1501-1511.

Camêlo DL, Ker JC, Fontes MPF, Corrêa MM, Costa ACS, Melo VF (2014) Pedogenic Iron Oxides in Iron-Rich Oxisols Developed from Mafic Rocks. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 41: 1-16.

Camêlo DL, Ker JC, Fontes MPF, Costa ACS, Corrêa MM, Leopold M (2018) Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. **Scientia Agrícola** 75:410–419.

Cervi EC, Costa ACS, Souza Júnior IG (2014) Magnetic susceptibility and the spatial variability of heavy metals in soils developed on basalt. **Journal of Applied Geophysics** 111: 377-383.

Cornell RM, Schwertmann, U (2003) **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence, and Uses**. (Eds.) Weinheim: Wiley VCH, 664p.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals** 47:466-473.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantitidation and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern brazil. **Clays and Clay Minerals** 47:466-473.

D'Emilio M, Macchiato M, Ragosta M, Simoniello T (2012) A method for the integration of satellite vegetation activities observations and magnetic susceptibility

measurements for monitoring heavy metals in soil. **Journal of Hazardous Materials** 241-242: 118-126.

De Oliveira R, Silva LS, Souza NF, Pietroski M, Caione G, Seben Júnior GF, Ferbonink GF, Gomes RP, Marques Júnior J, Santos GAA, Campos MCC (2018) Mineralogy and Maximum Phosphorus Adsorption Capacity in Soybean Development. **Journal of Agricultural Science** 10:242-257.

Dearing JA (1994) **Environmental magnetic susceptibility**. Using the Bartington MS2 system. England: British Library, 104p.

Dearing JA (1999) **Environmental magnetic susceptibility**: Using the Bartington MS2 system. 2nd ed. Kenilworth: Chi Publishing, 54 p.

Deutsch CV, Journel AG (1998) **GSLIB**: geostatistical software library and user's guide. New York: Oxford University Press, 369p.

Devore JL (2006) **Probabilidade e Estatística para Engenharia e Ciências**. São Paulo: Thomson Pioneira, 706 p.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2011) **Manual de métodos de análise do solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisas de Solos, 230p.

Evans M, Heller F (2003) **Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics**. (Vol. 86). Elsevier.

Fassbender H, Igue Y (1967) Comparación de radiométricos y colorimétricos em estúdios sobre retención y transformación de fosfatos em el suelo. **Revista Interamericana de Ciências Agrícolas** 17:284-287.

Fink JR, Inda AV, Bayer C, Torrent J, Barrón V (2014) Mineralogy and phosphorus adsorption in soils of south and central-west Brazil under conventional and no-tillage systems. **Acta Scientiarum Agronomy** 36:379-387.

Hanesch M, Rantitsch G, Hemetsberger S, Scholger R (2007) Lithological and pedological influences on the magnetic susceptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping. **Science of The Total Environment** 382:351-363.

Hanesch M, Scholger R (2005) The influence of soil type on the magnetic susceptibility measured throughout soil profiles. **Geophysical Journal International** 161:50-56.

Hanesch M, Stanjek H, Petersen N (2006) Themomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon. **Geophysical Journal International** 165:53-61.

Hao Q, Oldfield F, Bloemendal J, Guo Z (2008) The magnetic properties of loess and paleosol samples from the Chinese Loess Plateau spanning the last 22 million years. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 260:389-404.

Holmes KW, Kyriakidis PC, Chadwick OA, Soares JV, Roberts DA (2005) Multi-scale variability in tropical soil nutrients following land-cover change. **Biogeochemistry** 74:173-203.

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo (1981). **Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo**, escala 1:1.000.000. São Paulo: IPT.

Isaaks EH, Srivastava RM (1989) **An introduction to applied geostatistics**. New York: Oxford University Press, 561p.

Jordanova N (2017) Applications of soil magnetism. **Soil Magnetism** 10:395-436.

Jordanova N, Jordanova D (2016) Rock-magnetic and geochemical characteristics of relict Vertisols—signs of past climate and recent pedogenic development. **Geophysical Journal International** 205:1437-1454.

Jordanova N, Jordanova D, Liu Q, Hu P, Petrov P, Petrovský E (2013) Soil formation and mineralogy of a Rhodic Luvisol—insights from magnetic and geochemical studies. **Global and Planetary Change** 110:397-413.

Kampf N, Schewertmann U (1982) Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma** 29:27-39.

Landis JR, Koch GG (1977) The measurement of observer agreement for categorical data. **Biometrics** 33:159-174.

Lima JSS, Silva AS, Silva JM (2013) Variabilidade espacial de atributos químicos de um Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado em plantio direto. **Revista Ciência Agronômica** 44:16-23.

Liu Q, Deng C, Torrent J, Zhu R (2007) Review of recent developments in mineral magnetism of the Chinese loess. **Quaternary Science Reviews** 26:368-385.

Marques Júnior J, Siqueira DS, Camargo LA, Teixeira DDB, Barrón V, Torrent J (2014) Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma** 219-220:63-71.

Mathé V, Lévêque F, Mathé PE, Chevallier C, Pons Y (2006) Soil anomaly mapping using a caesium magnetometer: limits in the low magnetic amplitude case. **Journal of Applied Geophysics** 58:202-217.

McKeague JA, Day JH (1966) Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science** 46:13-22.

Mehra JP, Jackson ML (1960) Iron oxides removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with bicarbonate sodium. **Clays and Clay Minerals** 7:317-327.

Michel FM, Barrón V, Torrent J, Morales MP, Serna CJ, Boily JF, Liu Q, Ambrosini A, Cismasu AC, Brown Júnior GE (2010) Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. **Proceedings of the National Academy of Sciences** 7:2787-2792.

Monserud RA, Leemans R (1992) Comparing global vegetation maps with the Kappa statistic. **Ecological Modelling** 62:275-293.

Moukarika A, O'Brien F, Coey JMD, Resende M (1991) Development of magnetic soil from ferroan dolomite. **Geophysical Research Letters** 18:2043-2046.

Mullins BA (1977) Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science. **Journal of Soil Science** 28:223-246.

Murphy J, Riley JP (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta** 27:31-36.

Nolan KC (2013) Prospecting for Prehistoric Gardens. Results of a Pilot Study. **Archaeological Prospection** 21:147-154.

Norrish K, Taylor RM (1961) The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **European Journal of Soil Science** 12:294-306.

Oliveira IA, Marques Júnior J, Campos MCC, Aquino RE, Freitas L, Ferraudo AS (2017) Multivariate technique for determination of soil pedoenvironmental indicators in Southern Amazonas. **Acta Scientiarum Agronomy** 39:99-108.

Oliver MA, Webster R (2014) A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging. **Catena** 113:56–69.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DDB (2015) Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da cor e da suscetibilidade magnética do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 50:259-266.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DDB, Adame CR, Cortez LA (2016) Suscetibilidade magnética do solo e estimação da capacidade de suporte à aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 48:661-672.

Peters C, Dekkers MJ (2003) Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. **Physics and Chemistry of the Earth** 28:659-667.

Poggere GC, Barrón V, Inda AV, Barbosa JZ, Brito ADB, Curi N (2020) Linking phosphorus sorption and magnetic susceptibility in clays and tropical soils. **Soil Research** 58:1-12.

Poggere GC, Inda AV, Barrón V, Kämpf N, Brito ADB, Barbosa JZ, Curi N (2018) Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Applied Clay Science** 161:385–394.

Resende M, Santana DP, Rezende SB (1988) Susceptibilidade magnética em Latossolo do sudeste e sul do Brasil. III REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, **Anais...** Rio de Janeiro:EMBRAPA-SNLCS/SECS, p. 233-258.

Robertson GP (1998) **GS+: geostatistics for the environmental sciences – GS+ user's guide**. Plainwell: Gamma Desing Software 152p.

Rolim GS, Camargo MBP, Lania DG, Moraes, JFL (2007) Climatic classification ok Koppen and Thornthwaite systems and their applicability in the determination of agroclimatic zoning fot the state of São Paulo, Brazil. **Bragantia** 66:711-720.

Siansi FL (2019) **Relações entre assinatura magnética do solo e recomendação de calagem, gessagem e fosfatagem corretiva para cana-de-açúcar**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) – Unesp, Jaboticabal.

Silva AR, Souza Junior IG, Costa ACS (2010) Magnetic susceptibility of B horizon of soils in the state of Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34: 329-337.

Silva LS, Marques Júnior J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DDB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena** 185:1-10.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT (2010) The use of landforms to predict spatial and temporal variability of soil and orange fruit attributes. **Geoderma** 155:55-66.

Teixeira DDB, Marques Júnior J, Siqueira DS, Vasconcelos V, Carvalho Júnior OA, Martins ÉS, Pereira GT (2018) Mapping units based on spatial uncertainty of magnetic susceptibility and clay content. **Catena** 164:79–87.

Torrent J, Liu QS, Barrón V (2010) Magnetic minerals in Calcic Luvisols (Chromic) developed in a warm Mediterranean region of Spain: Origin and paleoenvironmental significance. **Geoderma** 154:465-472.

Torrent J, Schwertmann U, Barrón V (1994) Phosphate sorption by natural hematites. **European Journal of Soil Science** 45:45–51.

Vieira SR (2000) Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: Novais RF, Alvarez VH, Schaefer, GR (Eds.) **Tópicos em Ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 1-54.

Warrick AW, Nielsen DR (1980) Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel D (Eds.) **Applications of soil physics**. New York: Academic Press, 350p.

Zawadzki J, Fabijańczyk P, Magiera T, Rachwał M (2015) Micro-scale spatial correlation of magnetic susceptibility in soil profile in forest located in an industrial area. **Geoderma** 249-250:61-68.