

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

**SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E COR NA PREDIÇÃO DO
FÓSFORO ADSORVIDO E METAIS PESADOS EM ÁREAS
SOB TRANSIÇÃO BASALTO - ARENITO**

Angelina Pedro Chitlhango

Licenciada em ensino de Química e Biologia

2021

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

**SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E COR NA PREDIÇÃO DO
FÓSFORO ADSORVIDO E METAIS PESADOS EM ÁREAS SOB
TRANSIÇÃO BASALTO - ARENITO**

Angelina Pedro Chitlhango

Orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

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

C543s

Chitlhango, Angelina Pedro

Suscetibilidade magnética e cor na predição do fósforo adsorvido e metais pesados em áreas sob transição basalto - arenito / Angelina Pedro Chitlhango. -- Jaboticabal, 2021
94 p. : tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal
Orientador: José Marques Júnior

1. Fosfatos. 2. Minerais de argila. 3. Mineralogia do solo. 4.
Óxidos de ferro. 5. Pedologia. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Jaboticabal



CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E COR NA PREDIÇÃO DO FÓSFORO ADSORVIDO E METAIS PESADOS EM SOLOS NA TRANSIÇÃO BASALTO-ARENITO

AUTORA: ANGELINA PEDRO CHITLHANGO

ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR

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

Prof. Dr. JOSÉ MARQUES JUNIOR (Participação Virtual)
Departamento de Ciências da Produção Agrícola / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Prof. Dr. GENE TADEU PEREIRA (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia e Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Prof. Dr. ZIGOMAR MENEZES DE SOUZA (Participação Virtual)
Departamento de Água e Solo / Universidade Estadual de Campinas - Campinas/SP

Pós-doutoranda ANGÉLICA SANTOS RABELO DE SOUZA BAHIA (Participação Virtual)
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Pesquisador Dr. RAFAEL GONÇALVES PELUCO (Participação Virtual)
Grupo São Martinho S.A. / Pradópolis/SP

Jaboticabal, 05 de março de 2021

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Angelina Pedro Chitlhango - filha de Leta Chirindza e Pedro Lourenço Chitlhango, nacionalidade Moçambicana, nascida em Maputo aos 14 de setembro de 1970. Licenciada em ensino de Química e Biologia, pela então Universidade Pedagógica de Moçambique, atualmente Universidade Pedagógica de Maputo (UPM) e docente efetiva na mesma universidade, enquadrada na Carreira de assistente Universitária, à Escola Superior Técnica. Em 2016 obteve o título de mestra pela bolsa de estudos concedida pelo programa de Pós-Graduação em solos e qualidade de ecossistemas na Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), pelo convênio de internacionalização institucional entre UPM e UFRB. Em 2017 ingressou no Doutorado em Agronomia (Ciência do Solo) pela universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária Campus de Jaboticabal – SP (FCAV), desenvolvendo o projeto de pesquisa “Uso da suscetibilidade magnética e cor do solo na identificação de zonas de manejo específico do fósforo adsorvido e metais pesados, em área de contraste litológico (transição basalto-arenito)”, bolsa concedida com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Atuando na área de ciência do solo com ênfase em atributos pedológicos e pedometria, trabalhando em mineralogia, variabilidade espacial, geostatística e mapeamento de zonas de manejo de específico, usando técnicas indiretas (suscetibilidade magnética e a cor). Membro do grupo de pesquisa, caracterização do solo para fins de manejo específico (CSME) da Unesp -Campus de Jaboticabal.

“Nesta vida, é muito fácil nos desmotivarmos e perdermos o foco. Somos fracos e se não estivermos firmes na Rocha, podemos ficar paralisados. Quando desviamos a vista do nosso Salvador e olhamos para nós mesmos, vemos os nossos defeitos e fraquejamos. Mas se fixarmos os nossos olhos em Cristo, temos motivação para viver uma vida maravilhosa”.

(Colossenses 3:23)

Aos meus pais Leta Chirindza e Pedro Lourenço (*in memorian*)

DEDICO

Aos meus irmãos Alberto, Isac, Felinda e Lina.
Alice e Elisa (*in memorian*).

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e suprir todas as minhas necessidades.

Sou muito grata a minha família, que desde sempre me apoiaram ao longo e durante a minha formação, dando força, amparo e suporte emocional, sobretudo motivação e apoio durante toda a minha vida acadêmica e profissional.

Ao professor Doutor José Marques Júnior, meu orientador, por ter me aceito no programa, pela confiança nesses anos de orientação, convivência e ensinamentos.

As maravilhosas e companheiras de luta, momentos de desabafo, choro, alegria, comemoração, ensinamento, conselhos e motivação, elas me representam por serem guerreiras e determinadas, foi à força da minha luta, vai para Maria Elisa e Mayara Gomes, me acolheram.

A tia Carminha, ao casal Marcia e Alcimar, Regina Aparecida, por me aceitarem e apoiarem desde que cheguei ao Brasil, pelos momentos felizes e por todo poio moral.

Aos professores membros da Banca de qualificação, Daniel Texeira, Marcílio Martins Vieira Filho e da tese Angelica Bahia, Gener Pereira, Rafael peluco e o Professor Zigomar cujas críticas e sugestões contribuíram de forma significativa, para a melhoria do presente estudo.

Aos professores Glauco Rolim, Alan panosso, Mara, Teresa, por me transmitir confiança e força pelas suas experiências e aprendizado.

Agradecimento especial ao Professor Doutor Pedro Ferraudó, pela sua forma simples e carinho que muito aprendi ao descobrir as minhas fragilidades e vencer o medo.

Agradeço pela recepção e apoio da minha chegada no grupo CSME, Dr^a Angelica Bahia, Dr.Diego Siqueira e o Dr. Laércio Silva e um especial obrigada a Nélida pelo apoio logístico. Aos demais colegas do grupo pelo apoio trocam de experiências, lutas, histórias e risadas.

Aos meus amigos, colegas, confidentes, Luis Fernando, João de Deus, Sabrina Nascimento, companheiros de trabalho no campo e laboratório, meu muito obrigado, foram muitas experiências, aprendizado, risos e carinho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência de Solo), Professores, corpo administrativo em especial a Sr^a Branca pela recepção e encaminhamento no alojamento, Diego, Márcia e Moysés pela paciência no encaminhamento de todo processo institucional para a materialização deste curso.

A Universidade Pedagógica de Maputo (UPM), Gabinete das Relações internacionais (GRI), a direção da ESTEC, pela oportunidade que ofereceu a minha vinda ao Brasil, especial meu agradecimento a Professora Brígida Singo, fonte de inspiração e amor que sempre deu orgulho por ter como amiga.

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

A toda família da igreja, e suas famílias pelas orações, amizade e amor. Agradecimento a todos àqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, todo povo Brasileiro, em especial Cruz das Almas-BA e Jaboticabal-SP, a onde ganhei muito amor e amizades,

Muito obrigada a todos!

Sumário

RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE TABELAS.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1 Introdução	1
1.1 Revisão de Literatura	3
1.2.1 Mineralogia na fração argila do solo	3
1.2.2 Dinâmica do fósforo no solo	7
1.2.3 Metais pesados no solo	9
1.2.4 Ocorrência dos metais pesados no meio ambiente	12
1.2.5 Variabilidade espacial	18
1.2.6 Métodos indiretos preditivos do solo	20
1.3 Referências	24
CAPÍTULO 2 – SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E COR DO SOLO NO MAPEAMENTO DE FÓFORO ADSORVIDO NA REGIÃO DE JABOTICABAL SOB TRANSIÇÃO BASALTO-ARENITO	35
2.1 Localização e descrição da área de amostragem	37
2.2 Delineamento Amostral	39
2.3 Análises Laboratoriais	39
2.3.1 Granulometria e Ferro total	39
2.3.2 Difração de raio-X	39
2.3.3 Suscetibilidade magnética do solo	40
2.3.4 Índice de avermelhamento	41
2.3.5 Fósforo adsorvido	41
espectrofotômetro (Murphy e Riley, 1962)	41
2.4 Análises de dados	42
2.4.1 Estatísticas descritiva	42
2.4.2 Análises geoestatística	42
3.1 Caracterização do solo	43

3.2 Relação entre minerais magnéticos e <i>Pads</i>	45
3.3 Variabilidade espacial	47
4. Conclusão	50
5. Referências	50
CAPÍTULO 3 – EFICÁCIA DA SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS SOB TRANSIÇÃO BASALTO - ARENITO	57
1. Introdução	58
2. Material e métodos	60
2.1 Localização e descrição da área amostral	60
2.2 Delineamento amostral	60
2.3 Análises laboratoriais	60
2.3.1 Suscetibilidade magnética	60
2.3.2 Análise semiquantitativa dos metais pesados do solo	61
2.4 Análises de dados.....	61
2.4.1 Análise Estatística.....	61
2.4.2 Análises geoestatística	62
3. Resultados e discussão.....	63
3.1 Suscetibilidade magnética e metais pesados no solo.....	63
3.2 Correlações entre suscetibilidade magnética e atributos do solo	65
3.3 Estimativas de metais pesados por Funções de Pedotransferência.....	67
3.4. Análise geoestatística	68
3.5. FPT para predição e mapeamento de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr.....	71
4. Conclusão	73
5. Referências	73
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	78
APÊNDICE	79

SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA E COR NA PREDIÇÃO DO FÓSFORO ADSORVIDO E METAIS PESADOS EM ÁREAS SOB TRANSIÇÃO BASALTO-ARENITO

RESUMO – Em regiões tropicais e subtropicais, os solos são caracterizados pelo Intemperismo avançado com maior concentração de óxidos de ferro. A afinidade dos óxidos de ferro aos fosfatos e a capacidade de retenção dos metais pesados do solo, é um dos fatores limitantes na produção agrícola. Portanto, o conhecimento dos mecanismos e o grau das interações da mineralogia e dos atributos do solo, pode fornecer estratégias na implementação de métodos como o uso da cor e suscetibilidade magnética dos solos, como ferramentas promissoras no mapeamento das zonas mínimas de manejo agrícola, reduzindo os custos de produção agrícola. O presente estudo teve como objetivos: I) Avaliar a eficiência da cor e da suscetibilidade magnética no mapeamento do fósforo adsorvido (*P_{ads}*) em solos basalto-arenito. II) Avaliar a possibilidade de prever metais pesados do solo (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) para fins de mapeamento do solo sob basalto-arenito por meio da suscetibilidade magnética. O estudo foi realizado na Fazenda de Ensino, Pesquisa e Produção pertencente ao Campus da UNESP/ FCAV, numa área de aproximadamente 628,9ha, localizada no município de Jaboticabal no Estado de São Paulo, inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, sendo uma área de transição basalto-arenito. Foram coletadas amostras de solo no total de 70 pontos, na camada superficial (0,00 – 0,20 m) de profundidade. A suscetibilidade magnética em baixa frequência e em alta frequência foi determinada em todas as amostras. Para obtenção de resultados mais precisos usou-se a suscetibilidade em baixa frequência, mais sensível a minerais magnéticos e o índice de avermelhamento foram analisados e comparados com alguns atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo. A quantificação dos metais pesados utilizou-se o método espectrômetro de fluorescência de raios-X. Os dados foram submetidos à análise estatística clássica e geoestatística para avaliar a variabilidade e a dependência espacial dos atributos estudados com base na variação geológica. A suscetibilidade magnética em baixa frequência e o índice de avermelhamento se correlacionaram com o *P_{ads}* ($r = 0,74$; $P < 0,01$) e ($r = 0,4$; $P < 0,01$), respectivamente. A suscetibilidade magnética em baixa frequência correlacionou-se significativamente com Cr ($r = -0,61$; $p < 0,01$), Mn ($r = 0,88$; $p < 0,01$), Ni, ($r = 0,75$; $p < 0,01$), Zn ($r = 0,30$; $p < 0,01$) e Zr ($r = 0,87$; $p < 0,01$), o que permite seu uso como componente de funções de pedotransferência para quantificação indireta de metais pesados do solo. A suscetibilidade magnética foi o melhor preditor do *P_{ads}* e dos metais pesados do solo.

Palavras-Chave: fosfatos, minerais de argila, mineralogia do solo, óxidos de ferro, pedologia

MAGNETIC SUSCETIBILITY AND COLOR IN PREDICTION OF THE ADSORBED PHOSPHORUS AND HEAVY METALS IN AREAS UNDER BASALTO-SANDSTONE TRANSITION

ABSTRACT – In tropical and subtropical regions, soils are characterized by advanced weathering with a higher concentration of iron oxides. The affinity of iron oxides to phosphates and the capacity to retain heavy metals in the soil is one of the limiting factors in agricultural production. Therefore, the knowledge of the mechanisms and the degree of interactions of mineralogy and soil attributes can provide strategies for the implementation of methods such as the use of color and magnetic susceptibility of soils, as promising tools in the mapping of minimum zones for agricultural management, reducing agricultural production costs. The present study aimed to: I) evaluate the efficiency of color and magnetic susceptibility in the mapping of adsorbed phosphorus (P_{ads}) in basalt-sandstone soils. II) Evaluate the possibility of predicting soil heavy metals (Cr, Mn, Ni, Zn and Zr) for soil mapping purposes under basalt-sandstone through magnetic susceptibility. The study was carried out at the Teaching, Research and Production Farm belonging to the UNESP/FCAV Campus, in an area of approximately 628.9 ha, located in the municipality of Jaboticabal in the state of São Paulo, Brazil, inserted in the geomorphological province of Planalto Western Paulista, being a basalt-sandstone transition area. Soil samples were collected from a total of 70 points, in the surface layer (0.00 – 0.20 m) deep. Low frequency and high frequency magnetic susceptibility was determined in all samples. To obtain more accurate results, the susceptibility in low frequency, more sensitive to magnetic minerals, and the redness index were analyzed and compared with some chemical, physical and mineralogical soil attributes. The quantification of heavy metals was performed using the X-ray fluorescence spectrometer method. The data were submitted to classical statistical and geostatistical analysis to assess the variability and spatial dependence of the studied attributes based on geological variation. Low frequency magnetic susceptibility and redness index correlated with P_{ads} ($r = 0.74$; $P < 0.01$) and ($r = 0.4$; $P < 0.01$), respectively. Low frequency magnetic susceptibility correlated significantly with Cr ($r = -0.61$; $p < 0.01$), Mn ($r = 0.88$; $p < 0.01$), Ni, ($r = 0.75$; $p < 0.01$), Zn ($r = 0.30$; $p < 0.01$) and Zr ($r = 0.87$; $p < 0.01$), which allows its use as a component of pedotransfer functions for quantification indirect heavy metals from the soil. Magnetic susceptibility was the best predictor of P_{ads} and soil heavy metals.

Key words: phosphates, soil mineralogy, iron oxides, pedology, clay minerals

Lista de Tabelas

Tabela 1.(capítulo 1) Concentração de metais pesados (Cr, Mn, Ni e Zn) na crosta terrestre, rochas e solos do mundo e solução do solo.	15
Tabela 2. (capítulo 1). Valores orientadores Cr, Mn, Ni e Zn para solos no Estado de São Paulo, Brasil.	16
Tabela 1. (capítulo 2) Estatística descritiva dos atributos estudados sob basalto-arenito na camada de 0,00 – 0,20 m do solo (n= 70).	43
Tabela 1.(capítulo 3) Estatísticas de descrição de metais pesados (mg kg^{-1}), susceptibilidade magnética em baixa frequência ($\chi_{\text{lf}} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) e frequência dependente da suscetibilidade magnética ($\chi_{\text{fd}} \%$) na camada 0,00-0,20 m de solos de basalto-arenito.	64
Tabela 2. (capítulo 3) Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados e atributos do solo na camada de 0,00–0,20 m sob basalto-arenito (n = 70).	66
Tabela 3. (capítulo 3) Estatística descritiva para os teores de metais pesados estimado por Função de Pedotransferência (FPT) utilizando a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. (n = 70 amostras).	68
Tabela 4. (capítulo 3) Ajuste dos parâmetros do modelo aos semivariogramas experimentais.	69
Tabela 5.(capítulo 3) Parâmetro dos modelos de predição de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr estimados por Função de pedotransferência (FPTs) utilizando a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. (n = 7 amostras).	71

Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação esquemática da relação do fósforo e os minerais do solo..8
- Figura 2.**a) Mapa de localização da área experimental; b) Estratigrafia Regional, indicando a Transição Arenito-Basalto. Adaptado de Cunha et al. (2005); c) malha irregular de 70 pontos amostrados d) mapa pedológico do campus da unesp FCAV-Jaboticabal: Latossolo Vermelho ácrico típico (LVw), Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd), Latossolo Vermelho eutrófico típico (LVe) e Latossolo Vermelho eutroférico típico (LVef).....38
- Figura 3.**Matriz de correlação entre suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}), minerais magnéticos e alguns atributos do solo na profundidade 0,00 - 0,20 m dos solos basalto-arenito (n= 70). *Significância na probabilidade a 5%.45
- Figura 4.**Regressão entre o P adsorvido (Pads) e a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) e índice de avermelhamento (IAV) em solos basalto-arenito..46
- Figura 5.**Parâmetros (C0: efeito pepita; C1 + C0: patamar; a: alcance; GDE, grau de dependência espacial) e modelos dos semivariogramas ajustados aos atributos do solo: a) índice de avermelhamento, b) suscetibilidade magnética em baixa frequência, c) fósforo adsorvido, d) hematita, e) goethita, f) maghemita, g)magnetita.47
- Figura 6.** Padrão espacial de: a) índice de avermelhamento b) Suscetibilidade magnética em baixa frequência, c) fósforo adsorvido, d) Pads estimado por χ_{lf} , e) Pads estimado por IAV, f) maghemita, g) magnetita, h) hematita i) goethita.49
- Figura 7.**Análise de regressão entre a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) e metais pesados do solo basalto-arenito na camada de 0,00-0,20 m (n = 70 amostras).67
- Figura 8.**Padrão espacial dos atributos: a) suscetibilidade magnética em baixa frequência; b) cromo; c) manganês; d) níquel; e) zinco; f) zircônio.70
- Figura 9.** Padrão espacial dos atributos obtidos por funções de pedotransferência (FPT) usando suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. a) cromo; b) manganês; c) níquel; d) zinco; e) zircônio.....72

CAPÍTULO 1 – Considerações Gerais

1.1 Introdução

Os solos das regiões tropicais incluindo Brasil apresentam um potencial enorme na produção de alimentos, possuindo extensas áreas agricultáveis e um clima favorável a diversidade vegetal. No entanto, a concentração de altos teores de argilominerais do tipo 1:1, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, estes solos são caracterizados pela perda da sílica e cátions, tornando-os cada vez mais óxicos (Schwertmann e Taylor, 1989; Kampf e Curi, 2000).

Dos minerais mais comuns em solos intemperizados, a goethita (Gt), hematita (Hm), gibbsita (Gb) e caulinita (Ct), correlacionam fortemente com os ânions, como os fosfatos. A adsorção dos fosfatos é favorecida pela troca de ligantes, como Fe-OH de superfície ou grupos Al-OH (Fontes e Weed, 1996; Mesquita Filho e Torrent, 1993). As propriedades das superfícies específicas, ligadas às partículas do solo como revestimento influenciam na fixação, migração e transformação de vários elementos do solo (Liu et al., 2019).

A concentração dos óxidos Fe em solos tropicais, também é caracterizada em magnéticos e não magnéticos. O magnetismo do solo é correlacionado aos teores de Fe na estrutura do mineral, em que, o material de origem é a principal fonte primária de quase todos os minerais do solo (Mullins, 1977). A maghemita (Mh) e a Magnetita (Mt), apesar de baixa ocorrência nos solos são os que, apresentam maior expressão magnética (Kampf e Curi, 2000). Os minerais magnéticos são também considerados fontes dos metais pesados (MP) com forte influência do material de origem e da pedogênese.

Os óxidos de Fe devido à maior área de superfície possuem alta reatividade na estrutura dos cristais, o que pode acomodar grandes quantidades de íons de MP (Shiet al., 2021). Estes íons, em solução podem ser incorporados na estrutura do mineral ou adsorvidos nas superfícies, tornando os óxidos de Fe eficientes na remoção desses elementos. Dessa forma, podendo ser essenciais na remediação dos solos contaminados, prevendo o comportamento dos íons metálicos tóxicos a longo prazo na natureza (Duet al., 2018).

No entanto, as áreas dominadas por rochas naturalmente enriquecidas por metais, refletem suas características em níveis elevados no solo, porém as fontes antropogênicas, também contribuem expressivamente no acúmulo dos MP. Em estudo em solos do basalto Kim (2020) observou que, formas estruturais dos MP são atribuídas principalmente, à substituição isomórfica em minerais primários e secundários, e sua liberação na solução do solo.

Os óxidos de Fe interferem na distribuição e variabilidade dos atributos do solo, bem como, a capacidade na imobilização dos elementos tóxicos do solo (Palansooriya et al., 2020). Sendo assim, a variabilidade espacial dos atributos do solo e os fatores de formação como, o material de origem traz uma nova dinâmica no levantamento detalhado do solo, para uma grande representatividade da área, pois, a estatística tradicional não acomoda a distribuição espacial, baseando-se apenas pelo critério das observações independente (Isaaks e Srivastava, 1989). Dessa forma, a análise geostática pode ser uma eficiente ferramenta que, permite identificar a variabilidade e a distribuição espacial, dos atributos pedológicos e descrever detalhadamente, todos os atributos estudados (Alvares et al., 2011).

A demanda na construção dos mapas do solo tornou-se um dos grandes desafios para o planejamento estratégico, no setor de produção agrícola (Bahia et al., 2018). Portanto, é fundamental o desenvolvimento de métodos rápidos, precisos e de baixo custo, para quantificação dos atributos de grande relevância sócio-econômica e ambiental. Os óxidos de Fe refletem as condições das propriedades dos solos, mesmo em concentrações baixas, como forte efeito de pigmentação na maioria dos solos, razão pela qual os solos apresentam coloração diferenciada, como solos vermelhos, amarelos, castanhos ou alaranjados (Viscarra-Rossel et al., 2010).

Os óxidos de Fe e Al são também fortes indicadores dos processos de formação do solo, e tem uma relação direta com os atributos dos solos intemperizados (Fink et al., 2014). Alguns desses minerais são responsáveis pela magnetização do solo e podem ser identificados pelo teste no campo (ímã de mão), comprovando que há um campo magnético envolvendo a adesão das partículas (Kämpf e Curi, 2000). No entanto, o conhecimento das condições de formação dos óxidos de Fe e Al nos ambientes pedogenéticos e geoquímicos, são importantes na

interpretação e compreensão dos processos atuais e futuros, que ocorrem nos solos, porém, os métodos convencionais requerem o uso de laboratórios de caráter destrutivo e demorado.

Portanto, fazem-se necessárias, metodologia de quantificação, pelos modelos matemáticos como a geoestatística e uso da função pedotransferência (FPT) considerado importante para estimar atributos, de difícil quantificação como o fósforo adsorvido do solo (P_{ads}) e metais pesados (MP), que ocorrem de forma variável, o que exige maior número de amostras (MC Bratney et al., 2003; CAMARGO et al.; 2016).

A cor medida por espectroscopia de refletância difusa (ERD) e a suscetibilidade magnética do solo (X) são covariáveis pedoambientais, métodos alternativos não destrutivos, rápidos e de baixo custo, usados na quantificação dos atributos do solo (Torrente e Barrón, 2008; Viscarra-Rossel et al., 2010). Estas informações podem auxiliar no mapeamento de grandes áreas e na identificação de zonas de manejo específicos, extrapolando no mesmo padrão de variabilidade para atributos de solo, e resposta de culturas agrícolas: cana-de-açúcar (Camargo et al., 2013; Marques Júnior et al., 2014), citros (Siqueira et al., 2010; Cortez et al., 2011) e café (Sanchez et al., 2012; Pollo, 2013) reforçando a economia no mercado de competitividade.

O presente trabalho teve os seguintes objetivos: I) Avaliar a eficiência da cor e da suscetibilidade magnética no mapeamento do fósforo adsorvido em solos basalto-arenito. II) Avaliar a possibilidade de prever metais pesados do solo (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) para fins de mapeamento do solo sob basalto-arenito por meio da suscetibilidade magnética.

1.1 Revisão de Literatura

1.2.1 Mineralogia na fração argila do solo

A composição mineralógica, é um dos mais importantes atributos do solo, pois tem influência nos fenômenos físicos e químicos que nele se desenvolvem.

Em ambientes ácidos formam minerais interestratificados como óxidos, polímeros de hidroxil-Al que indicam o grau de intemperismo que a rocha sofreu durante a sua formação (Santos et al., 2017). O comportamento dos óxidos, hidróxidos de ferro e alumínio (Al), mesmo em pequenas quantidades são importantes indicadores pedogenéticos, por terem sua formação influenciada pelas condições ambientais e persistem por longo tempo no solo (Kampf e Schwertmann, 1998). São também dependentes das condições químicas do solo como, pH ácido que influencia na capacidade de reter em suas superfícies vários tipos de ânions como de fosfato, de cátions, como transporte de elementos essenciais e dos contaminantes do solo (Schwertmann e Kampf, 1985; Mesquita Filho e Torrent, 1993; Barrón e Torrent, 2013; Fink et al., 2016).

A goethita (α -FeOOH), hematita (α -Fe₂O₃) e a gibbsita [γ -Al (OH)₃] são óxidos de maior ocorrência em solos brasileiros, e a sua abundância é a chave principal nos ciclos biogeoquímicos elementares em que, a magnitude diferenciada, depende principalmente de um determinado local da paisagem (Schoorl et al., 2000). Esses minerais, por serem de solos altamente intemperizados, podem ocorrer sob a forma de materiais amorfos ou cristalizados, influenciando na estrutura e na cor do solo. Em condições distintas conforme o material de origem, a Gt confere a cor amarela ao solo (2,5Y - 10YR) a forma de ferro (Fe) mais comum, em seguida a Hm que pigmenta (2,5YR - 5R), na coloração avermelhada (Schwertmann e Taylor, 1989).

A formação da Hm é estritamente relacionada à taxa da liberação do Fe²⁺ oxidado a Fe³⁺, determinada pela razão Fe_d/Fe_t (em que o Fe_d é o Fe extraído por ditionito-citrato-bicarbonato e o Fe_t é o ferro total). Uma vez formados os óxidos de Fe podem ser redissolvidos por redução ou complexação e retornar a fonte de óxidos de Fe³⁺ (Kampf e Curi 2000). Os óxidos de Fe³⁺ pelo processo de intemperismo precipitam como ferrihidrita (Fe₅HO₈. 4H₂O) ou Gt (Schwertmann e Taylor, 1989).

A Hm deriva da combinação de processos de desidratação, que compreende a remoção do próton do grupo OH que aumenta à eliminação de H₂O a partir da sua precursora ferrihidrita, devido a sua semelhança cristalográfica estrutural com Hm em reações que ocorrem no estado sólido (Schwertmann e Kampf, 1985). Os minerais Hm e Gt são formados em condições distintas em que as temperaturas

elevadas favorecem a Hm, pela desidroxilação da Gt (Kampf e Curi 2000). De forma contrária, sob baixa temperatura, alta atividade da H₂O e baixa atividade do Fe³⁺ em solução a presença da matéria orgânica complexa o Fe, impedindo a precipitação da ferrihidrita, favorecendo a formação da Gt em ambiente sob pedoclima úmido (Schwertmann e Kampf, 1985).

A Gt é o mineral de Fe que ocorre em quase todos os tipos de solos e ambientes, comparada a Hm que é muito rara apesar de interferir com pelo menos 1% de coloração avermelhada aos solos (Taylor e Schwertmann, 1978). É considerada um dos minerais mais atuante na adsorção de fósforo (P), devido a maior área de superfície específica e pH ácido dos solos (Cornell e Schwertmann, 2003). De acordo com Bortoluzzi et al. (2015), essas estruturas por apresentarem maior densidade de íons OH de coordenação simples são complexados com ânions fosfatos. Na literatura diversos pesquisadores, encontraram em seus resultados relações diferenciadas entre a capacidade adsortiva do P com a Hm e Gt (Mesquita Filho e Torrent, 1992; Rolim Neto et al., 2004; Inda Junior e Kämpf, 2005; Barbieri et al., 2013, Camargo et al., 2015; Fink et al., 2016).

Os óxidos de Fe além de caracterizar os atributos físicos (textura, estrutura e permeabilidade) e químicos (disponibilidade de nutrientes e pH), são também considerados minerais diagnósticos, pois, refletem no teor de Fe dos solos e não são alterados com o tempo (Bahia, 2016; Santos et al., 2017). Estes óxidos podem ser utilizados para estudos de outros atributos de difícil avaliação como a capacidade máxima de adsorção de fósforo (Fink et al., 2016). Portanto, o conhecimento exato da estrutura cristalina, morfologia, e o tamanho dos óxidos de Fe são de extrema importância para entender suas, propriedades, solubilidade, área de superfície do mineral, sendo também importante, para conhecer a nutrição e contaminação do solo (Barrón e Torrent, 2013; Camargo et al., 2018).

A caulinita e gibbsita são constituintes mineralógicos que, também exercem maior influência sobre os atributos físicos, apresentando maior efeito no desenvolvimento estrutural dos solos. Porém, algumas particularidades podem ser observadas, pois, a Gb ao contrário da Ct apresenta arranjo estrutural de caráter “aglutinador”, ou seja, desenvolve microestruturas com predomínio de poros, e tende a formar estruturas granulares (Ghidin et al., 2006).

A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são os óxidos de Fe designados por minerais ferrimagnéticos de elevada ocorrência, em solos desenvolvidos sob basalto (Mullins, 1977). A magnetita mineral litogênico, durante o intemperismo tende-se a acumular na fração areia e silte. Esse mineral apresenta estrutura espinélio inversa, formando uma rede cúbica, de face centrada contendo na sua estrutura dois íons de Fe^{3+} e um íon de Fe^{2+} . Segundo Câmelo (2013), a Mt representa um dos extremos da série das titano-magnetitas, é uma das importantes fontes dos MP, pois, na sua estrutura cristalina o Fe^{3+} pode ser substituído parcialmente por Cr, Ni, Co, Zn, Mn e Fe^{2+} também algumas bases como magnésio e cálcio.

A maghemita é um mineral pedogenético, comum em muitos solos predominante nos trópicos e subtropicais, e podendo ser encontrado disperso ou concentrado em concreções (Taylor e Schwertmann, 1978; Curi e Franzmeier, 1984). A Mh ou titano-maghemita são formadas pela oxidação da Mt (Barrón e Torrent, 2002). Outra via de transformação pedogenética, partindo da Gt, lipidocrocita ou ferrihidrita, por aquecimento (300 a 425^o) na presença de compostos orgânicos (Schwertmann e Fechter, 1984).

Durante o processo de oxidação, um íon de Fe^{2+} pode deslocar do sítio ativo do mineral, deixando uma vacância na rede cristalina, e outro íon de Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} encontrado na fração argila. A Mh é isomórfica à Hm e isoestrutural à Mt, possui uma estrutura cúbica constituída por tetraedros e octaedros de Fe, contribuindo com 40% do teor dos óxidos de Fe em solos desenvolvidos do basalto (Costa et al., 1999; Bigham et al., 2002). Embora ocorra em pequenas quantidades no solo, a associação dos teores de Fe e as orbitais 3d incompletos envolvidos em transições de elétrons entre orbitais, conferem ao mineral a alta suscetibilidade magnética (Poggere et al., 2018).

A presença da Mh na maioria dos solos profundos e a prática das queimadas, podem justificar os conteúdos consideráveis do mineral nos horizontes superficiais dos solos (Schwertmann e Fechter, 1984). A persistência desse mineral, nestes solos pode resultar do mecanismo de perturbação e revolvimento da massa do solo (erosão, redeposição, bioturbação, entre outros). Pois, pouco se sabe sobre a formação pedogenética da Mh no solo (Kampf e Curi, 2000).

O conhecimento da distribuição relativa das diferentes formas de Fe contribui para entender da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo e do comportamento físico e químico do solo, bem como na sua classificação. A busca por técnicas alternativas que possam auxiliar para identificação e quantificação desses atributos, para entender as relações de causa e efeito se faz necessário, pois, terá grandes contribuições para a manutenção e uso sustentável dos solos agrícolas.

1.2.2 Dinâmica do fósforo no solo

O fósforo (P) é um macronutriente essencial para manutenção da vida das plantas. Embora presente em formas de baixa disponibilidade nos solos, o P desempenha papel importante, pois, participam dos processos metabólicos na fosforilação, produção de adenosina trifosfato (ATP) e forma difosfato (ADP) por fotossíntese (Fink et al., 2014). É o décimo primeiro elemento mais abundante na crosta terrestre, a manutenção e disponibilidade do P no solo para as plantas é caracterizado por elemento inorgânico (Pi) e orgânico (Po). Em solos em estágio avançado de desenvolvimento, as formas inorgânicas (Pi) ligadas à fração mineral, com alta energia estabilizam-se enquanto, a orgânica (Po) aumenta com adição da matéria orgânica (Santos et al., 2008).

As mudanças na distribuição das formas de P do solo podem ser associadas ao sistema de preparo do solo, quantidade de P exportada na colheita, taxa de reposição do P do sistema e na habilidade das plantas em utilizar as reservas de P das formas menos label (Leite et al., 2016). O Pi também dominado por di-hidrógeno fosfato (H_2PO_4^-), pode se encontrar em solução (P-solução) precipitado com Al, Fe e Ca ou adsorvido aos óxidos de Fe e Al da fração argila, ambos em equilíbrio com a solução e compondo a fração lábil de P no solo (P lábil) (Souza et al., 2007). A forte afinidade dos fosfatos, com alguns minerais do solo torna o intemperismo do solo à maior causa da baixa disponibilidade do P em solos tropicais e subtropicais (Fink et al., 2016).

Portanto, é muito importante o conhecimento sobre os feitos dos fosfatos quando aplicados na superfície do solo, principalmente em solos de predomínio latossólico, pois o aumento do fosfato orgânico em relação ao fósforo total em vários solos é mantido por plantio direto (Zhou et al., 2018). Estudo apresenta resultados que indica as diferentes formas fracionadas do P no solo, que determinam o P disponível distribuída espacialmente no solo, sendo afetado maritariamente pelo tipo de manejo do solo aplicado (Nishigaki et al., 2018). Dessa forma, é necessário adoção de práticas adequadas, e métodos amplamente utilizados para caracterizar o P no solo, com base na sua disponibilidade estimada com a variação de diferentes formas, como fósforo na fração lábil e não-lábil composto por P de baixa solubilidade ou adsorvido em partículas do solo, o que constitui um dos principais fatores da baixa produtividade agrícola (Novais e Smyth, 1999).

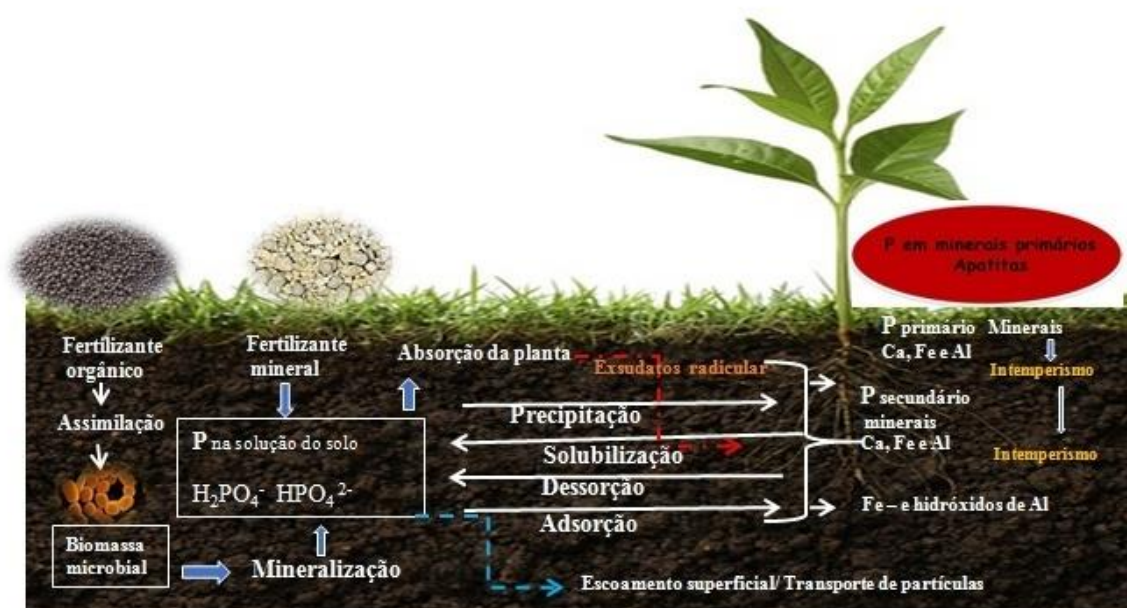


Figura 1. Representação esquemática da relação do fósforo e os minerais do solo.

O P contido no material de origem está presente na constituição de vários minerais, porém no grupo apatita, apresenta concentrações consideráveis para sua mineração, destacando-se principalmente na forma do grupo hidroxiapatita $[(Ca_{10}(PO_4)_6(OH_2)]$, a flúorapatita $[Ca_5(PO_4)_3F]$ e a cloroapatita $[(Ca_5(PO_4)_3Cl)]$. O grupo apatita tem a sua abundância em rochas ígneas ou sedimentares onde 80%

do fosfato produzido no mundo é proveniente de rochas sedimentares (Fink et al., 2014). A produção de fertilizantes fosfatados no mundo numa média anual, o continente Africano (Marrocos e Sahara Ocidental), e a China possuem uma participação relevante cerca de 68% da produção mundial (Fixen, 2009).

A demanda mundial de P tende a aumentar e o ponto crítico da redução deste recurso, poderá ocorrer em meados de 2050 devido à baixa qualidade das reservas que, implica na diminuição da oferta e o aumento do custo do produto no mercado mundial (Pantano et al., 2016). Em regiões de domínio tropical, como Brasil o uso de fertilizantes fosfatados tem sido o foco nas pesquisas. Dessa forma, é preciso compreender como a disponibilidade do P no solo, responde ao uso de fertilizantes, seu impacto socioeconômico e ambiental no manejo de adubação fosfatada para uma aplicação tecnológica e sustentável.

1.2.3 Metais pesados no solo

A definição do termo "Metais pesados" está em contínuo debate nas diferentes áreas de interesse científico, assim considerado devido ao alto peso atômico ou da sua densidade superior à 5 g cm^{-3} . Esses metais são encontrados na crosta terrestre em concentrações muito baixas, pela ação natural ou antropogênica, porém, tornam-se tóxicos quando atinge níveis não recomendáveis no solo (Briffa et al., 2020). Os MP sofrem várias reações químicas e bioquímicas no solo as quais, podem alterar sua solubilidade, mobilidade e consequentemente a disponibilidade e toxicidade à biota (Ahamed et al., 2019; wang et al., 2020). Atributos tais como pH, teor de matéria orgânica, reações oxiredução e quantidade de argila são responsáveis, pelo comportamento desses elementos no solo (Moreira, 2004), associado a não degradação microbiana ou química, permanecendo por longo período no solo (Wang et al., 2020).

Os processos físicos, químicos e biológicos do solo tornam os MP na forma solúvel, fixados pelos minerais que precipitam e complexam com alguns componentes da matéria orgânica (Warman e Copper, 2000). A concentração natural dos MP em solos tem como fonte principal material de origem, processos

pedogenéticos, atividade antropogênica, que alteram os teores e contribuem na poluição ambiental (Briffa et al., 2020; Bijaksana et al., 2019).

Vários estudos mostraram que, as propriedades químicas dos MP no solo e sua retenção na fase sólida, são também afetadas pela CTC, conteúdo da matéria orgânica, que alteram as propriedades químicas do solo e afetam a concentração de metais livres, com aumento da sua disponibilidade para plantas (Takac et al., 2009; Chen et al., 2020; Manoj et al., 2020; Zhang et al., 2021). A solubilidade dos MP também diminui à medida que aumenta o pH, conteúdo da matéria orgânica e das argilas, condição que aumenta a capacidade da sua adsorção no solo (Sppurgeon e Hopkin, 1996). A matéria orgânico do solo pode complexar com o Mn, porém, em menor eficiência comparado com o Cu^{2+} e o Zn^{2+} que tem maior afinidade pelos sítios de troca iônica, fazendo com que, o Mn seja um fator de menor importância na disponibilidade no solo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

O nível de toxicidade dos MP depende da sua concentração, acompanhada por várias emissões de partículas ferromagnéticas e ferrimagnéticas, devido à abundância de Fe em materiais destes recursos (Zhang et al., 2018). Essas propriedades magnéticas envolvem o clima que, influencia nos materiais formando os sedimentos por meio dos mecanismos de transporte, deposição ou adição das partículas minerais no solo e mesmo em concentrações baixas no material de origem, as medições magnéticas são de fácil medição e conserva o material (Liu et al., 2012; Mariyanto et al., 2019).

O magnetismo do solo, tem sido utilizado na avaliação dos níveis de contaminação do solo por MP. Vários estudos encontraram fortes correlações entre parâmetros magnéticos, e níveis de concentração de MP para média de várias amostras, como em áreas ambientais (Liu et al., 2012), sedimentos superficiais de rio (Bijaksana et al., 2019; Mariyanto et al., 2019) e solo (Lu et al., 2016; Liu et al., 2018). De acordo com Zhu et al. (2012) as partículas magnéticas e os MP são também liberados durante as atividades antropogênicas (mineração, indústrias extrativas, entre outros) e a afinidade desses elementos tóxicos, com as superfícies de óxido de Fe, podem ser afetadas pelo tamanho do grau das partículas da dinâmica do ambiente deposicional (Zhang et al., 2018).

As rochas basálticas por serem vulneráveis ao intemperismo químico, na camada superficial do solo, liberam elevadas quantidades de teores de cátions básicos, e de Fe comparado aos solos de domínio arenítico (granitos, gnaisses e sedimentos arenosos) (Araújo, 2014). Estudos mostram que alguns MP como Pb, Cu, Zn, Ni e Cr, poderiam ser minimizados, naturalmente pelo mecanismo de precipitação com a presença de Fe (Violante et al., 2010; Kim, 2020). Enquanto outros elementos podem ser retidos por ferridrita, Hm ou Gt, tornando um processo chave na imobilização dos MP em ambientes naturais (Kim, 2020).

Embora, os MP sejam parte do produto de intemperismo, associado a várias emissões de origem antropogênicas, como a industrial ou agrícola (sobre produto mineral dos fertilizantes fosfatados, esterco ou irrigação), a especiação, mobilidade destes elementos está ligado fortemente às superfícies das partículas do solo, que influenciam na fixação, migração e transformação dos contaminantes (Liu et al., 2019).

Os óxidos e hidróxidos, como óxidos de silício, óxidos de titânio, Al ocorrem nos solos normalmente, porém, os óxidos de Fe devido à substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes, apresentam maior capacidade de sorção dos cátions (Bruggemann et al., 1996). Dos óxidos de Fe com maior afinidade aos MP do solo, a Gt é um dos minerais pedogenéticos mais comuns em solos de regiões tropicais, com forte relação aos MP pelo mecanismo de adsorção, substituição isomórfica, incluindo a precipitação de cátions como: Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} incorporados na estrutura do mineral (Liu et al., 2019).

Por possuírem grandes quantidades de Fe as rochas básicas, apresentam valores magnéticos altamente variáveis, requerendo uma abordagem tecnológica mais específica, para detectar o sinal magnético (Cervi et al., 2014). Estudos comprovaram a forte correlação entre a suscetibilidade magnética e os níveis de concentração de MP relacionados ao material de origem (Zhu et al., 2012; Cervi et al., 2014;). Portanto, as propriedades magnéticas podem ser usadas para avaliar níveis de concentração de MP em diferentes solos e sedimentos. Para Cervi et al. (2014) a distinção da influência antropogênica ou litogênica dos MP e a sua distribuição espacial, devem ser avaliadas localmente e em profundidade para obter resultados úteis e precisos do estudo.

1.2.4 Ocorrência dos metais pesados no meio ambiente

A ocorrência natural dos MP em solos além do material de origem, composição, proporção dos componentes de sua fase sólida, conteúdo da matéria orgânica entre outros, podem influenciar altos ou baixos teores dos MP no solo (Fadigas et al., 2002). Os MP são também conhecidos pela presença no ciclo de vida dos seres vivos, e por constituírem grupo dos micronutrientes essenciais às plantas. Outros elementos, que não apresentam função biológica conhecida e em níveis elevados, podem causar disfunção graves aos organismos tais como Cd e Pb (Recatalá et al., 2010).

Os MP possuem uma meia vida prolongada favorecendo a entrada na cadeia alimentar, realizados por meio de mecanismos de transferência de contaminantes do solo para as plantas, o que torna indispensável o monitoramento das áreas agrícolas, próximas a fontes de contaminação (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Para os seres humanos, a toxicidade destes elementos pode manifestar-se com disfunções desde médio a graves sintomas. Menezes (2014), relatou a manifestação no organismo humano e efeitos da toxicidade dos MP (Pb, Fe, Cd, Cu), incluindo os de interesse no presente estudo (Ni, Mn, Cr, Zn e Zr).

1.2.4.1 Cromo

O cromo (Cr) metal tóxico nos solos existe persistentemente, na forma insolúvel. No solo sua biodisponibilidade é influenciada por diversos fatores, entre eles: os teores de óxidos de Fe, Mn e Al, tipo de solo, teor de matéria orgânica e principalmente, da variação do pH do solo. Segundo McClain e Maher, (2016) a abundância terrestre do Cr indica que o elemento está associado às rochas ultramáficas e máficas, principal fonte do Cr (VI) para solos e água superficial em que, o metal encontra-se na forma insolúvel. O conteúdo de Cr das rochas ígneas e sedimentares é muito menor, variando de 5 a 120 ppm, sendo o mais alto nos sedimentos argilosos (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

As formas oxidadas Cr^{3+} e Cr^{6+} são os mais estáveis no ambiente. A maior parte do Cr^{3+} é sorvido para colóides do solo, formando Cr insolúvel com baixa mobilidade e menos tóxico $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{6+}$, enquanto o Cr^{6+} está tipicamente associado ao oxigênio formando CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Normalmente, a maior concentração do Cr é encontrada na camada mais superficial, pois este possui grande afinidade por óxidos de Fe presentes no solo (Trebien et al., 201; Radziemska et al., 2019).

1.2.4.2 Manganês

O manganês (Mn) é um elemento, amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera. No solo encontra-se no estado de oxidação como Mn^{2+} e Mn^{4+} por especiação, formando óxidos solúveis e insolúveis, respectivamente (Tchounwou et al., 2012). Todos os compostos de Mn são constituintes importantes do solo, pois, este elemento é essencial na nutrição das plantas e controla o comportamento de vários outros micronutrientes.

O Mn é abundante na litosfera, e sua variação é comum nas rochas (350 a 2000 ppm) assemelha-se ao Fe tanto nos processos geológicos como químicos. As concentrações do Mn dependem das características geotérmicas, das transformações ambientais destes compostos e das atividades microbianas que podem oxidar Mn (II) em todos os valores de pH do solo, enquanto a redução pode ser medida naturalmente pelo metabolismo microbiano (Silber et al., 2009). As concentrações mais altas do Mn geralmente estão associadas a rochas máficas (Fadigas et al., 2002), e ocorre em quase todos os tipos de solo, participa de vários processos fisiológicos vegetais e animais.

Durante o intemperismo, os compostos de Mn são oxidados sob condições atmosféricas combinado com outros elementos, formando minerais na sua maioria, óxidos. Os óxidos de Mn geralmente ocorrem em pequenas proporções nos solos, porém possuem significativa influência em suas propriedades químicas, e apresentam elevada capacidade de sorção de MP, podendo acumular grande quantidade desses elementos no solo (Carvalho Filho et al., 2011). O estudo do óxido de Mn é muito complexo, devido ao elevado número dos seus minerais, e do

desconhecimento de algumas das suas estruturas. Por outro lado, a baixa cristalinidade e concentração desses minerais na maioria dos solos, constituem um desafio para a sua caracterização (Kämpf et al., 2009).

1.2.4.2 Níquel

O níquel (Ni) é o 24º metal em abundância na crosta terrestre, as mais importantes fontes de Ni estão na forma de sulfeto de níquel (Mcgrath e Xith, 1990). Esse metal pode ocorrer em vários estágios de oxidação de +1 à +3, porém, apenas Ni (+1, +2 e +3) são mais estáveis, a depender do pH em ambientes redox (Shaheen e Rinklebe, 2016). O Ni tem alta afinidade com a matéria orgânica, ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, sendo estável em solução e é capaz de migrar por longas distâncias (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

Dependendo do tipo do solo, com a influência do pH o Ni está distribuído entre a matéria orgânica como óxido amorfo. Por possuir raio iônico muito similar ao do Fe e do Mg, o Ni e o Co frequentemente substituem estes elementos na estrutura cristalina de alguns minerais ferromagnesianos, como olivina, piroxênio, anfibólio e serpentina. Contudo, devido a processos geológicos é possível que, parte desse material inacessível seja incorporada nas porções mais externas da terra, tornando o metal acessível à humanidade (González-Álvarez, 2013)

1.2.4.3 Zinco

Metal dependente do material de origem e está distribuído uniformemente em rochas magmáticas. O zinco (Zn) é encontrado com um ligeiro aumento nas rochas máficas (80-120 ppm) e com uma queda em rochas ácidas (40-60 ppm) (Kabata-Pendias e Pendias, 2001). Em meio ácido e oxidante, as interações do Zn no solo dependem de propriedades como: concentração dos ligantes capazes de formar complexos orgânicos com o metal, pH e o potencial redox ou da quantidade dos sítios de adsorção associados à fase sólida do solo (Franco, 2019). Dessa forma, resultando em maior acúmulo na camada superficial e nos horizontes da maioria dos solos (Kabata-Pendias e Pendias 2001).

1.2.4.4 Zircônio

O zircônio (Zr) pertence ao quinto período do grupo IV, ponto de fusão de 1859°C e massa atômica de 91,224 u. Na crosta terrestre o Zr ocorre normalmente, associado ao háfnio na proporção de 50:1. A principal fonte de zircônio é a zirconita, conhecida como zircão. Trata-se de um silicato de zircônio de fórmula ZrSiO_4 e pelo caldasito. O caldasito é um material composto de 75% de zirconita e cerca de 25% de óxido de zircônio (baddeleyita) (DNPM, 2001).

A zirconita encontra-se relacionada às rochas intrusivas alcalinas e graníticas como depósitos coluvionares e eluvionares originados por processos de concentração residual (Svisero et al., 1982). O minério é constituído por solo argiloso de coloração creme avermelhada no qual estão dispersos zirconita, coríndum, titanita, magnetita, ilmenita e raramente pirocloro e granada. A zirconita ocorre em dimensões variadas e coloração variando de marrom, vermelha a incolor em cristais idiomorfos. As análises químicas indicam a existência de impurezas como Ti, Hf, U, Th, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Cu, Na e P (Svisero et al., 1982).

Tabela 1. Concentração de metais pesados (Cr, Mn, Ni e Zn) na crosta terrestre, rochas e solos do mundo e solução do solo.

Rochas ígneas							⁽²⁾ Solos do mundo	Solução do solo
Atributo	⁽¹⁾ Crosta terrestre	Ultra-máfica	Máfica	Granítica	Carbonatos	Arenitos		
	mg kg ⁻¹						mmol L ⁻¹	
Cr	100	2.98	200	4	11	35	18.7-285	0.01
Mn	950	1.04	1.500	400	620	460	80-1315	-----
Ni	80	2000	150	0.5	7	9	0.7-269	0.7
Zn	75	58	100	52	20	30	1.5-264	0.08

Fonte: Guilherme et al. (2005) e López (2015). Cr=Cromo, Mn= Manganês, Ni=Níquel, Zn=Zinco. ¹Valores para a crosta terrestre e rochas são expressos em médias; ²Valores para solos do mundo são expressos em mínimo e máximo.

A distribuição dos MP, sob condições naturais, ocorre de forma aleatória e generalizada em toda área. Entretanto, a atividade antrópica tende a adicionar materiais que contêm esses elementos nos solos, os quais podem atingir

concentrações muito altas que, comprometem a qualidade dos ecossistemas (Paye et al., 2010). O entendimento da mobilidade dos MP e a sua disponibilidade aos organismos são determinados pela interferência dos atributos do solo, como: teores etipos de argilas, pH do solo, CTC, matéria orgânica, entre outros, que poderão influenciar nas reações de adsorção, dessorção, precipitação, complexação e oxirredução.

Para o monitoramento das áreas suspeitas de contaminação é necessário o conhecimento dos teores naturais nos solos estudados (Tabela 1). A determinação desses teores permitirá a definição de valores orientadores, para produção de uma legislação com objetivo de monitorar e intervir de forma legal as áreas contaminadas.

Tabela 2. Valores orientadores Cr, Mn, Ni e Zn para solos no Estado de São Paulo, Brasil.

Atributo	Solo (mg kg ⁻¹)				
	Valores de referência de qualidade	Valores de prevenção	Valores de intervenção (VI)		
	(VRQ)	(VP)	Agrícola	Urbana	Industrial
Cr ⁽¹⁾	40	75	150	240	4400
Mn*	-----	-----	-----	-----	-----
Ni ⁽²⁾	13	30	190	480	3800
Zn	60	86	1900	7000	10000
Zr*	-----	-----	-----	-----	-----

Fonte: CETESB (2016); ⁽¹⁾Mantidos os valores orientadores da Resolução CONAMA 420/2009. ⁽²⁾Mantidos os valores de prevenção da Resolução CONAMA 420/2009 *Mn e Zr (valores não definidos).

A legislação brasileira estabelece três valores orientadores distintos: valores orientadores de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de investigação (VI) (Conama, 2009). A Tabela 2 indica os valores orientadores (Cr, Mn, Ni e Zn) para o estado de São Paulo, fornecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Os valores orientadores de referência de qualidade para solos refletem a concentração natural, de determinada substância no solo, e apresentam as seguintes definições:

- ✓ Valor de referência de qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com

base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;

- ✓ Valor de prevenção (VP): é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual podem ocorrer alterações da qualidade do solo quanto as suas funções principais;
- ✓ Valor de intervenção (VI): é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado.

Dos valores orientadores estudado por Preston et al. (2014) no estado Rio Grande do Sul dos VRQ para Ni ($19,8 \text{ mg kg}^{-1}$) foram superiores aos estabelecidos para o estado de São Paulo (13 mg kg^{-1}), enquanto o Cr ($23,04 \text{ mg kg}^{-1}$) e o Zn ($17,98 \text{ mg kg}^{-1}$) apresentaram média dos valores orientadores, inferiores à São Paulo (40 e 60 mg kg^{-1}), respectivamente.

De acordo com Paye et al. (2010), no Estado do Espírito Santo, dos teores totais estudados em algumas regiões para Cr, Mn, Ni, e Znos VRQ foram considerados relativamente baixos, quando comparados a outros estados em solos brasileiros e outros países. Portanto, é necessário compreender que os valores orientadores de referência de qualidade para solos, devem refletir a concentração natural para cada substância no solo assim, fornece dados locais para avaliação da sua qualidade.

Por tratar de questões relacionadas ao meio ambiente, considerando a relação dos MP com material de origem e consequentemente, com outros atributos de solo, a variabilidade espacial tem sido foco das pesquisas, embora ainda considerado escasso trabalhos similares (Nascimento Júnior et al., 2021). Portanto, estudos relacionados à distribuição espacial dos MP, localização das fontes e a avaliação da qualidade do solo, é de grande interesse para avaliação quantitativa, principalmente na remediação de MP no solo em áreas agrícolas (Santos-Francés et al., 2017).

Para entender o mecanismo da interação entre MP e os óxidos de Fe, é necessário aplicar técnicas analíticas robustas e precisas, que resultam em maior lucro e menos poluição do meio ambiente, considerando a complexidade da

ocorrência dos MP no solo. A suscetibilidade magnética do solo é um parâmetro geofísico, dependente da concentração dos minerais do solo, com a capacidade de magnetização, sob aplicação de um campo magnético (Siqueira et al., 2011; Rachwał et al., 2017).

De acordo com Chen et al. (2020) encontraram uma correlação forte entre MP e X e o conteúdo de argila, demonstrando a sua concentração em minerais da fração argila. Portanto, os minerais magnéticos são conhecidos como fontes importantes dos MP, explicando a relação entre o material de origem, as propriedades magnéticas e a geoquímica do solo.

1.2.5 Variabilidade espacial

O solo é um recurso natural, dinâmico que resulta de processos naturais, pedogenéticos durante o desgaste da rocha. Devido as mudanças contínuas no tempo e no espaço, as propriedades químicas, físicas, mineralógicas e biológicas, variam na superfície do solo (Denton et al., 2017). O conhecimento abrangente da variabilidade espacial é relevante para a identificação da distribuição dos nutrientes no solo. Essa variabilidade pode ser avaliada por métodos da estatística clássica, porém, o solo mostra uma dependência nas suas propriedades (Cambardella et al., 1994).

A estatística clássica não é capaz de analisar a dependência espacial das variáveis uma vez regionalizadas, com a medição individualizada. Um determinado atributo variando de um local para outro, com algum grau de organização expresso pela dependência espacial, a estatística clássica deve ser questionada e dar lugar a uma estatística denominada geoestatística (Araujo et al., 2018).

A variabilidade espacial por meio da geoestatística permite a interpretação dos resultados, dentro do intervalo de amostragem. Klapstein et al. (2020) demonstraram a correlação entre elementos potencialmente tóxicos, distribuída espacialmente nas diferentes formas de relevo. Todavia, trabalhos semelhantes foram desenvolvidos por Campos et al. (2007), Ruth e Lennartz (2008), Souza et al. (2010), Camargo et al. (2013), Oliveira Júnior et al. (2015), Mashalaba et al. (2020)

em que a variabilidade espacial foi relacionada aos atributos do solo, e a produtividade das culturas.

O método geoestatístico desenvolvido é aplicado, em diversos trabalhos de natureza empírica, realizados por pesquisadores. Por volta de 1950, nas minas da África do Sul, se destaca o D.G.Krige que encontrou dificuldades para estimar de forma adequada, os teores de ouro, em blocos mineralizados sem considerar a configuração geométrica das amostras. Contudo, Matheron (1963) defendeu o desenvolvimento da geoestatística, como resposta da ineficiência da estatística clássica, em consideração ao aspecto espacial de um fenômeno estudado (Oliver e Webster, 2014).

O semivariograma é uma ferramenta adequada na geoestatística, para medir e descrever a dependência espacial, continuidade espacial ou a dispersão das variáveis, como uma função entre distâncias regionalizadas (Webster e Oliver, 2007). Sendo que, a variável regionalizada é aquela que mostra características intermediárias entre as verdadeiramente casuais, e as determinísticas que apresentam uma aparente continuidade no espaço. O semivariograma é definido pela equação:

$$\hat{\gamma}(\mathbf{h}) = \frac{1}{2N(\mathbf{h})} \sum_{i=1}^{N(\mathbf{h})} [z(\mathbf{x}_i) - z(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})]^2 \quad (1)$$

em que, $\hat{\gamma}(\mathbf{h})$ é a semivariância experimental a uma distância de separação $\mathbf{h}$; $Z(\mathbf{x}_i)$ é o valor da propriedade no i -ésimo ponto; e $N(\mathbf{h})$ é o número de pares de pontos separados pela distância $\mathbf{h}$.

Quando o gráfico do semivariograma é idêntico para qualquer direção de $\mathbf{h}$ ele é chamado isotrópico, e representa uma situação bem mais simples do que, quando é anisotrópico. Um gráfico de $\hat{\gamma}(\mathbf{h})$ é conhecido como variograma experimental. O variograma experimental é o primeiro passo para a descrição quantitativa da variação regionalizada e fornece informações úteis para a interpolação, otimização amostral, e determinação do padrão espacial (Webster e Oliver, 2007). Entretanto, para melhor resposta dos dados, é preciso primeiro, ajustar um modelo teórico ao variograma experimental (Webster e Oliver, 2007). O gráfico do semivariograma experimental, $\hat{\gamma}(\mathbf{h})$ versus $\mathbf{h}$, calculado usando a equação (1), mostrará uma série de pontos discretos de $\hat{\gamma}(\mathbf{h})$ correspondendo a cada valor de $\mathbf{h}$ e para o qual uma função contínua deve ser ajustada. Mcbratney e Webster (1986)

descreveram vários modelos de ajuste aplicáveis a diferentes fenômenos. Dos principais modelos, são os seguintes:

Modelo Esférico:

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C_1 \left[\frac{3}{2} \left(\frac{h}{a} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h}{a} \right)^3 \right]; 0 < h < a \\ \gamma(h) &= C_0 + C_1; h \geq a \end{aligned} \quad (2)$$

O modelo esférico é obtido selecionando-se os valores do efeito pepita (C_0) e do patamar ($C_0 + C_1$), depois passando uma reta que intercepte o eixo y em C_0 e seja tangente aos primeiros pontos próximos de $h=0$. Essa reta cruza o patamar à distância, $a'=2/3$. Assim, o alcance (**a**), será $a=3a'/2$. O modelo esférico indica mudanças abruptas do padrão de variabilidade entre pontos mais distantes (Cambardella et al., 1994).

Modelo exponencial:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp\left(-3 \frac{h}{a}\right) \right]; 0 < h < d \quad (3)$$

Em que, **d** é a máxima distância na qual o semivariograma é definido.

Uma diferença fundamental entre o modelo exponencial e o esférico, é que o exponencial atinge o patamar apenas assintoticamente, enquanto o modelo esférico o atinge no valor do alcance. O parâmetro **a** é determinado visualmente como a distância após a qual o semivariograma se estabiliza. Os parâmetros C_0 e C_1 para os modelos exponencial e gaussiano (explicado a seguir) são determinados da mesma maneira que o esférico. O exponencial indica padrões de variabilidade mais irregulares em curtas distâncias (Isaaks e Srivastava, 1989).

Modelo gaussiano:

$$\gamma(h) = C_0 + C_1 \left[1 - \exp\left(-3 \left(\frac{h}{a} \right)^2 \right) \right]; 0 < h < d \quad (4)$$

Nesse caso, o **d** é considerado, a máxima distância na qual o semivariograma é definido.

O modelo gaussiano é usado muitas vezes para modelar fenômenos extremamente contínuos. Semelhante ao modelo exponencial, o modelo gaussiano atinge o patamar assintoticamente, e o parâmetro **a** é definido como o alcance

prático ou distância na qual o valor do modelo é 95 % do patamar (Isaaks e Srivastava, 1989).

O solo apresenta heterogeneidade imposta por processos e fatores de formação, responsáveis pela variabilidade dos atributos no solo. Essa variabilidade influencia na oscilação da produtividade das culturas (Souza et al., 2010). Portanto, é fundamental avaliar de forma extensiva a dependência espacial desta variação, para identificar as zonas de manejo específico em regiões agrícolas (Dalchiavon et al., 2017).

A geoestatística é uma ferramenta que, auxilia na modelagem da variabilidade espacial dos atributos do solo, sendo fundamental na identificação dos limites de precisão, entre compartimentos ao longo da paisagem (Cunha et al., 2005; Siqueira et al., 2011). De acordo com Mueller et al. (2012), é necessário planejar uma gestão no uso de fertilizantes, para não ocorrer uma subestimativa ou superestimativa na quantidade a ser aplicada, o que possivelmente, ocasionaria maior custos de produção.

1.2.6 Métodos indiretos preditivos do solo

As análises tradicionais do solo, apesar da sua eficiência na transferência de conhecimentos gerados pelas pesquisas ao agricultor, tornam-se menos lucrativas, devido à complexidade do estudo. Para uma agricultura sustentável e precisa, surgem novas técnicas, como sensores sem contato com as amostras e tem se mostrado eficientes, no auxílio aos métodos tradicionais (Cohen et al., 2007). Essas técnicas indiretas são consideradas alternativas que fornecem melhores resultados para utilização na avaliação dos atributos do solo, pela sua praticidade sócio - econômico e ambiental.

Novas tecnologias para predição dos atributos do solo têm sido investigadas, dentre elas destacam-se, a ERD e a X do solo, ferramentas de previsão de maior impacto na ciência dos solos (Li et al., 2012). A busca por modelos de predição, cada vez mais precisos e próximos a realidade da área estudada, tornam-se o foco das pesquisas em ERD e X (Dotto et al., 2014).

A ERD é uma metodologia de quantificação de atributos que, de forma indireta proporciona grandes benefícios, pelo fato de apresentar inúmeras vantagens nas práticas agrícolas (Bahia et al., 2014); Demattê et al., 2019, Zhao et al., 2020). Essas vantagens se associam a não utilização de reagentes químicos, tornando-se menos onerosas, quando comparadas aos métodos tradicionais, como a concentração de óxidos de Fe, para fins de caracterização utilizando a difração de raios-X (Kämpf e Schwertmann, 1998).

A espectroscopia é conhecida como uma técnica de detecção da radiação eletromagnética refletida pelo solo, no qual, existem interações que geram feições de absorção específicas em diferentes comprimentos de onda (Demattê et al., 2004). Cada comportamento do espectro do solo depende da composição química, biológica e mineralógica do solo em que, a exemplo da matéria orgânica, óxidos de ferro, tamanho das partículas entre outros (Viscarra-Rossel et al., 2010).

Atualmente a ERD é considerado um dos métodos promissores da análise do solo, no qual, destacam-se as principais feições de absorção originadas na faixa da espectroscopia de infravermelho próximo visível (VIS-NIR: ondas de transição eletrônica) onde ocorrem e apresentam feições de óxidos de Fe (Hm) e oxi-hidróxido de ferro (Gt). Enquanto na faixa do SWIR (vibrações moleculares) são representados pelos argilominerais 2:1 (vermiculita), 1:1 Ct e óxidos de alumínio (Gb) (Demattê e Terra, 2014). Este método permite avaliar propriedades relacionadas aos teores de matéria orgânica (Dotto et al., 2014), a caracterização de óxidos de Fe (Fernandes et al., 2004) e estimar o fósforo adsorvido no solo (Camargo et al., 2015).

Em solos altamente intemperizados, os óxidos de Fe e a matéria orgânica do solo tem forte influência nos atributos químicos, como na absorção dos macro e micronutrientes, pH, potencial redox (Fink et al., 2016), físicos como a textura, estrutura e retenção da água no solo (Viscarra-Rossel et al., 2010; Carvalho Filho et al., 2015). Essas condições permitem forte efeito de pigmentação dos óxidos de Fe à maioria dos solos, principalmente em regiões tropicais e subtropicais.

A cor do solo é um importante indicador pedogenético e pedoambiental, que fornece dados sobre a qualidade do solo e distingue áreas homogêneas (Ramos et al., 2020). Portanto, a vis-NIR pode ser usada para identificar e medir a abundância

de alguns óxidos de Fe no solo, para obter informações sobre a cor do solo tri-estímuloXYZ(Ramos et al., 2020; Zeng et al., 2020). Recentemente Sorokin et al. (2021), através da proposta dada pela FAO “Global Soil”incluíram a classificação taxonômica de solos férteis, caracterizados por solos negros, usado no sistema de classificação de solos da Russa e EUA enriquecidas por matéria orgânica.

Enquanto na China usou a cor como atributo preditivo dos solos, para produzir mapas de cores distinguindo zonas de alta, média e baixa precipitação ano (Liu et al., 2020). Dessa forma, a cor do solo tem sido usada para desenvolver funções de pedotransferência para estimar atributos do solo que são difíceis de medir (Ramos et al., 2020).

A crosta terrestre apresenta diferentes tipos de rochas, nas quais a sua composição reflete o material de formação do solo. Desta forma, condições em que as rochas são formadas podem determinar a presença ou ausência de certos minerais, podendo apresentar inclusive, comportamentos magnéticos diferenciados (Poggere et al., 2018). A atração magnética pode ser interpretada como uma técnica qualitativa, uma vez que, a sua expressão é maior principalmente em ambientes de domínio basalto com elevados teores de Fe na presença dos minerais Mt e Mh (Silva Filho et al., 2019).

Estudos científicos comprovaram a proporcionalidade dos minerais magnéticos e os valores da suscetibilidade, devido à alta sensibilidade mesmo em níveis de baixa detecção encontrados por análise como a difração de raios-X (Mullins, 1977; Dearing, 1994; Souza Júnior et al., 2010). Portanto, a X é uma técnica promissora na identificação do material de origem em estudos taxonômicos do solo, análise dos atributos físicos e químicos do solo, bem como, na avaliação dos níveis de contaminação do solo por MP mesmo em ambientes de maior distinção geológica (Lourenço et al., 2012; Rachwał et al., 2017).

Sendo assim, a elaboração de métodos preditivos, como a utilização da X do solo Torrente et al. (2010), e Cor Siqueira et al. (2015) covariáveis de atributos do solo, coordenados por fatores e processos de formação do solo, viabilizam a elaboração de protocolos como propostas seguras em regiões topicais, gerando mapas amplamente detalhadas que, podem ser utilizados na identificação de áreas com diferente potencial produtivo agrícola (Siqueira et al., 2015).

A demanda crescente por análise do solo, para suprir as necessidades do aumento da produtividade agrícola, eleva o número de amostras e das áreas estudadas. Desta forma, os métodos indiretos além de gerar lucros, economizam tempo, gera menos resíduos tóxicos ao ambiente, garantindo a rentabilidade e qualidade dos solos agrícolas.

1.3 Referências

Alvares CA, Gonçalves JLM, Vieira SR, Silva CR, Franciscatte W (2011) Spatial variability of physical and chemical attributes of some forest soils in southeastern of Brazil. **Scientia Agricola** 68:697-705.

Ahamed M, Akhtar MJ, Alhadlaq HA (2019) Preventive effect of TiO₂ nanoparticles on heavy metal Pb-induced toxicity in human lung epithelial (A549) cells. **Toxicology in Vitro** 57:18-27.

Araújo PRM. **Teores de referência e geoquímica de Metais potencialmente tóxicos em solos da Bacia Cabo-PE**. 2014. 84p. Dissertação (Mestre Ciência do Solo) –Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural Pernambuco, Recife, 2016.

Araujo DCS, Montenegro SMGL, Montenegro AAA, Silva Júnior VP, Sylvana MS (2018) Spatial variability of attributes in experimental basin in the semi-arid region of Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental** 22:38-44.

Bahia ASRS Estimação de Atributos do Solo por espectroscopia de reflectância difusa e suscetibilidade magnética no contexto da paisagem. 2016. 133p. Tese (Doutorada em Agronomia – Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2016.

Bahia ASRS, Marques Júnior J, Panosso AR, Camargo LA, Siqueira DS, La Scala N (2014) Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO₂ emission in sugarcane áreas under Green harvest. **Agriculture ecosystem environmental** 192:152–162.

Bahia ASRS, Marques Júnior J, La Scala N, Cerri CEP, Camargo LA (2018) Prediction and Mapping of Soil Attributes using diffuse reflectance spectroscopy and magnetic susceptibility. *Soil Science Society of America Journal* 81:1450–1462.

Barbier DM, Marques Júnior J, Alleoni LR, Garbui FJG, Camargo LA (2009) Hillslope curvature, clay mineralogy, and Phosphorus adsorption in an alfisol cultivated with sugarcane. **Science. Agriculture** 66:819-826.

Barbieri DM, Marques Júnior J, Pereira GT, LA Scala Júnior N, 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.

Barrón V, Mello JWV, Torrent J. (2002) Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. In: NOVAIS, R.F. de; ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo** 1:139-162.

Barrón V, Torrent J (2002) Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 66:2801–2806.

Barrón V, Torrent J (2013) Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides. **EMU Notes in Mineralogy** 14:297–336.

Bigham JM, Fitzpatrick RW, Schulze D (2002) Iron Oxides. In: Dixon, J. B.; Schulze, D. G. Soil Mineralogy with environmental applications. Madison: Soil Science Society Of America **Book Series** 323–366.

Brady NC, Weil RR. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

Briffa J, Sinagra E, Blundell R (2020) Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon** 6: e04691.

Bruggemann J, Dörfner HH, Hecht H, Kumpulainen JT, Westermair Th. Status of trace elements in staple foods from Germany 1990–1994, in Trace Elements, Natural Antioxidants and Contaminants in European Foods and Diets, Kumpulainen, J. T., ed., FAO/REU Techn. Ser. 49, 1996.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE (1994) Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil science society of America journal** 58:1501-1511.

Camargo LA, Marques Júnior J, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira DB, Bahia ASRS (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectral. **Catena** 165:503-515.

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** 251:124-132.

Camêlo DL, Ker JC, Fontes MPF, Costa ACS, Corrêa MM, Leopold M (2017) Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. **Scientia Agricola** 75:410-419.

Camêlo D (2013) **Mineralogia, sustentabilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traços em latossolos férricos e perférricos de Minas gerais** 122P. Dissertação (Mestre em Solos e Nutrição de plantas) – Unesp, Jaboticabal.

Campos ML, Silva FN, Furtini Neto AEF, Guilherme LRG, Marques JJ, e Alessandra Silveira Antunes AS (2005) Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesquisa agropecuária brasileira* 40:361-367.

Carvalho Filho A, Curi N, Marques JJGSM, Shinzato E, Diego Antonio França de Freitas DAF, Jesus EA, Massahud RTR (2011) Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 35:793-804.

Camargo LA, Marques Júnior J, Pereira GT, Alleoni LRF (2013) Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena** 100:100-106.

CETESB, (2014). Decisão de diretoria N° 256/2016/E /– Aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, São Paulo.

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

Chen T, Liu Q, Zhengc Y, Zhoud L (2020) Correlation patterns between magnetic parameters and heavy metals of core sediments in the Yellow River Estuary and their environmental implications. **Marine Pollution Bulletin** 160:111590.

Cohen L, Manion L, Morrison K, Publishers R (2014) Research methods in education. In: Book Reviews (6th ed) The Australian Educational Researcher. Oxford: UK, p.147-156.

Conselho Nacional Do Meio Ambiente - Conama. Resolução N° 420, de 28 de dezembro de 2009.

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

Cortez LA, Marques Júnior J, Peluco RG, Teixeira DBT, Siqueira DS (2011) Suscetibilidade magnética para identificação de áreas de manejo específico em citricultura. **Energiana Agricultura** 26:60-79.

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

Cunha P, Marques Júnior J, Curi N, Pereira GT, Lepsch IF (2005) Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma sequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:81-90.

Curi N, Franzmeier DP (1984) Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal** 48:341-346.

Dalchiavon¹ FC, Rodrigues AR, Lima FS, Lovera LH, Rafael Montanari R (2017) Variabilidade espacial de atributos químicos do solo cultivado com soja sob plantio direto. **Revista de Ciências Agroveterinárias** 16:144-154.

DNPM (2001) Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-zirconio/view> Acesso em: 17 Jun 2021.

Demattê JAM, Genú AM, Fiorio PR; Ortiz LJ; Mazza JA; Leonardo HCL (2004) Comparação entre mapas de solos obtidos por sensoriamento remoto espectral e pelo método convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 39:1219-1229.

Demattê JAM, Terra FS (2014) Spectralpedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma** 217:190–200.

Demattê JAM, Dotto AC, Bedin LG, Sayão VM, Souza AB (2019) Soil analytical quality control by traditional and spectroscopy techniques: Constructing the future of a hybrid laboratory for low environmental impact. **Geoderma** 337:111- 121.

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

Denton OA, Aduramigba-Modupe VO, Ojo AO, Adeoyolanu OD, Are KS, Adelana AO, Oyedele AO, Adetayo AO, Oke AO (2017) Assessment of spatial variability and mapping of soil properties for sustainable agricultural Production using geographic information system techniques (GIS). **Cogent Food e Agriculture** 3:1279366

Dotto Ac, Dalmolin RSD, Pedron AF, Caten AT, Ruiz LFC (2014) Mapeamento digital de atributos: granulometria e matéria orgânica do solo utilizando Espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 38:1663-1671.

Du H, Peacock CL, Chen W, Huang Q (2018) Binding of Cd by ferrihydrite organo-mineral composites: Implications for Cd mobility and fate in natural and contaminated environments. **Atmosphere** 207:404-412.

Fadigas FS, Amaral-Sobrinho NMB, Mazur N, Anjos LHC, Freixo AA (2002) Concentrações naturais de metais potencialmente tóxicos em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia** 61:151-159.

Fernandes RBA, Barrón V, Torrent J, Fontes MPF (2004) Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por Espectroscopia de reflectância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 28:245-257.

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.

Fink JR, Tiecher T, Inda AV, Barrón V (2016) Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e agrotecnologia**, 40:369-379.

Fixen PE (2009) **Reserva mundial dos nutrientes dos fertilizantes**. Piracicaba: IPNI, 7p (Informações agronômicas, nº126).

Fontes MF, Weeds SB (1996) Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisol: relationship with specific surface area and mineralogy. **Geoderma** 72: 37-51.

Ghidin AA, Melo VF, Lima VC, Lima JMJC (2006) Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 30:293-306.

González-Álvarez I, Pirajno F, Kerrich R (2013) Hydrothermal nickel deposits: Secular variation and diversity. **Ore Geology Reviews** 52:1-3.

Guilherme LRG, Marques JJ, Pierangeli MAP, Zuliane DQ, Campos ML, Marchi G (2005) Elementos traços em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, 4:345-390.

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

Kabata-Pendias A, Pendias H (2001) Trace elements in soil and plants. 3ª ed. Boca Raton: CRC Press 331p.

Kampf N, Curi N (2000) Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, RF. et al. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo** 4:107-138.

Kampf N, Schwertmann U (1983) Goethite and Hematite in climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma** 29:27-39.

Kampf N.; Schwertmann, U (1998) Measure of the expected replacement of Fe by Al in hematite 772 soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 22: 209-213 773.

Kampf N; Curi N, Marques JJ (2009) Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: Melo VF, Alleoni LRF (Eds.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, P.573-61.

Klapstein SJ, Walker AK, Saunders CH, Robert P. Cameron RP, Murimboh JD, Nelson J. O'Driscoll NJ (2020) Spatial distribution of mercury and other potentially toxic elements using epiphytic lichens in Nova Scotia. **Chemosphere** 241:125064

Kim Y (2020) Geochemical Behavior of Potentially Toxic Elements in Riverbank-Deposited Weathered Tailings and Their Environmental Effects: Weathering of Pyrite and Manganese Pyroxene. **Minerals** 10:413.

Leite JNF, Cruz MCP, Ferreira ME, Andrioli I, Braos LB (2016) Frações orgânicas e inorgânicas do fósforo no solo influenciadas por plantas de cobertura e adubação nitrogenada. **Pesquisa. Agropecuária Brasileira** 51:1880-1889.

Liu Q, Roberts AP, Larrasoaña JC, Banerjee SK, Guyodo Y, Tauxe L, Oldfield F (2012) Environmental magnetix:Principlesandapplications. **Reviews of Geophysics** 50:RG4002.

Liu L, wang X, Zhu M, Ma J, Zhang J, Tan W, Feng X, Yin H, Liu F (2019) The speciation of Cd in Cd-Fe coprecipitates: Does Cd substitute for Fe in goethite structure. **ACS Earth chemistry** 3:2225-2236.

Liu F, Rossiter DG, Zhang G, Li C (2020) A soil colour map of China. **Geoderma** 379:114556.

Lourenço AM, Rocha F, Gomes CR (2012) Relationships between magnetic parameters, chemical composition and clay minerals of topsoils near Coimbra, central Portugal. **Natural Hazards Earth System Sciences** 12:2545–2555.

López YP (2015) Metais pesados em solos representativos das principais regiões Agrícolas de Cuba: Valores de referência geoquímica e fatores de variabilidade **Mineralogia, sustentabilidade magnética e teores de fósforo e de elementos traços em latossolos férricos e perférico de Minas gerais** 135P. Tese (Doutor em Ciência de Solo) – UFRRJ, Seropédica – RJ.

Mashalaba L, Galleguillos M, Seguel O, Poblete-Olivares J (2020) Predicting spatial variability of selected soil properties using digital soil mapping in a rainfed vineyard of central Chile. **Geoderma Regional** 22: e00289.

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** 219:63-71.

McBratney AB, Webster R (1986) Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of Soil Science** 37:617-639.

Mcgrath SP, Xith S, Nickel. In: ALLOWAY. BJ. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990.125-50.

McClain C, Maher K, (2016) Chromium fluxes and speciation in ultramafic catchments and global rivers. **Chemical geology Journal** 426:135-157.

Menezes FJS (2014) **Teores de metais pesados na região do entorno do lago de sobradinho- BA** 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – UNIVASF, Juazeiro.

Mesquita Filho MV, Torrent J (1993) Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from Cerrado Region (Brazil). **Geoderma** 58:107-123.

Matheron G (1963). Principles of geostatistics. **Economics geology**. 58:1246-1266.

Moreira CS (2004) Adsorção competitiva de Cádmio, Cobre, Níquel e Zinco em solos 120 P. Dissertação (Mestre em Agronomia) Esalq, Piracicaba.

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

Mueller ND, Gerber JS, Johnston M, Ray DK, Ramankutty N, Foley JA, (2012) Closing yield gaps through nutrient and water management. **Operations Research Letters** 490:254-257.

Nascimento Júnior, AL., Souza LS, Paiva AQ, Souza LD, Souza-Filho LF, Fernandes Filho EI, Schaefer CEGR, Santos JAG, Bomfim MR, Silva EF, Fernandes ACO, Xavi FAZ (2021) Concentration and variability of soil trace elements in an agricultural area in a semiarid region of the Irecê Plateau, Bahia, Brazil. **Geoderma Regional** 24:e00351.

Nishigaki T, Tsujimoto Y, Sehenorinasoa S, Tovohera Rakotoson T, Andriamananjara A, Razafimbelo T (2019) Phosphorus uptake of rice plants is affected by phosphorus forms and physicochemical properties of tropical weathered soils. **Plant Soil** 435:27-38.

NOVAIS RF, SMYTH TJ (1999) **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 399p.

Oliver MA, Webster AR, (2014) The tutorial guide to geostatistics: computing and modelling variograms and kriging. **Catena** 113:56-69.

Ivanildo Amorim de Oliveira IA, Marques Junior J, Campos MCC, Aquino, RE, Ludmila de Freitas L, Siqueira DS, e Cunha JM (2015) Variabilidade Espacial e Densidade Amostral da Suscetibilidade Magnética e dos Atributos de Argissolos da Região de Manicoré, AM. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 39:668-681.

Palansooriya KN, Shaheenb X, Chene SS, Tsange DCW, Hashimoto Y, Houg D, Bolanh NS, Rinklebe J, Oka YS (2020) Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: **A critical review**. **Environment International** 134:105046.

Pantano G, Grosseli GM, Mozeto AA, Fadini PS (2016) Sustentabilidade no uso do fósforo: uma questão de segurança hídrica e alimentar. **Química Nova** 39:732-740.

Paye HS, Mello JWV, Abrahão WAP, Fernandes filho EI, Dias ICP, Castro MLO, Melo SB, França MM (2010) valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do espírito santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:2041-2051.

Pedrotti A, Ferreira MM, Curi N, Silva ML, Lima JM, Carvalho R (2003) Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 27:1-9.

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

Preston W, Nascimento CWA, Biondi CM, Souza Junior VS, Silva WR, Ferreira HA (2014) valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do rio grande do norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 38:1028-1037.

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.

Pollo GZ (2013) **Suscetibilidade magnética, atributos do solo e da planta na discriminação de áreas de manejo específico na cultura do café** 58 f. Dissertação (mestrado em produção vegetal) – Unesp, Jaboticabal, 2013.

Rachwał M, Kardel K, Magiera T, Oliver Bens O (2017) Application of magnetic susceptibility in assessment of heavy metal contamination of Saxonian soil (Germany) caused by industrial dust deposition. **Geoderma** 295:10-21.

Radziemska M, Wyszowski M, Bęś A, Mazur Z, Jerzy Jeznach J, Brtnický M (2019) The applicability of compost, zeolite and calcium oxide in assisted remediation of acidic soil contaminated with Cr (III) and Cr (VI) **Environmental Science and Pollution Research** 26:21351-21362.

Santos-Francés F, Martínez-Graña A, Ávila Zarza CA, Sánchez AG, Rojo PA (2017) Spatial Distribution of Heavy Metals and the Environmental Quality of Soil in the Northern Plateau of Spain by Geostatistical Methods. **International Journal of Environmental Research and Public Health** 14:568.

Ruth B, Lennartz B (2008) Spatial Variability of Soil Properties and Rice Yield along Two Catenas in Southeast China. **Pedosphere** 18:409-420.

Sanchez MGB, Marques Júnior J, Siqueira DS, Camargo LA, Pereira GT (2012) delineation of specific management areas for coffee cultivation Based on the soil relief relationship and numerical classification. **Precision Agriculture** 14:201-2141.

Santos DR, Gatibonill LC, Kaminski J (2008) Fatores que afetam a disponibilidade do fósforo e o manejo da adubação fosfatada em solos sob sistema plantio direto. **Ciência Rural, Santa Maria** 38:576-586.

Shaheen SM, Rinklebe J (2016) Sugar beet factory lime affects the mobilization of Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, and Zn under dynamic redox conditions in a contaminated floodplain soil. **Journal of Environmental Management** xxx: 1-8.

Santos PG, Almeida JA, Letícia Sequinatto L (2017) Mineralogy of the Clay Fraction and Chemical properties of soils Developed from pirambóia Sanga-the Cabaral and Guará Geological Formation Southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 41:e0160344.

Schoorl JM, Sonneveld MPW, Veldkamp A (2000) Three-Dimensional Landscape Process Modelling: The effect of dem resolution. *Earth Surf. Process. Land forms* 25:1025-1034.

Schwertmann U, Kämpf N (1985). Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. *Soil Science* 139:344-500.

Schwertmann U, Taylor RM (1989) Iron oxides. In: Dixon JB, Weed SB, eds. *Minerals in soil environments*. 2^aEd. **Soil Science Society of America**, Madison, WI, USA 379-438.

Shi M, Min X, Ke Y, Lin Z, Yang Z, Wang S, Peng N, Yan X, Luo S, Wu J, Wei Y (2021) Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides. *Science of the Total Environment* 752:141930.

Spurgeon DJ, Hopkin SP (1996) Effects of variation of the organic matter content and pH of soils on the availability and toxicity of zinc to the earthworm. *Eisenia fetidia-Pedobiology* 40:80-96.

Silber I, Israeli AI, Bustina A, Zvi OB (2009) Recovery Strategies for Service Failures: The Case of Restaurants. *Journal of Hospitality Marketing e Management* 18:730-740.

Silva Filho LA, Ker JC, Fontes MPF, Camêlo DL, Corrêa MM, Duarte LC (2019) Mineralogical Evolution of Magnetic Rhodic Oxisols Under Different lithological Influences in Brazil. *Revista Brasileira de ciência do solo* 43: e0190065.

Siqueira DS, Matias SSR, Pereira JT, Marques Jr J (2011) Suscetibilidade magnética na identificação de compartimentos da paisagem em uma vertente. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias* 6:710-716.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT, Teixeira DB, 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.

SOIL SURVEY STAFF. **Soil taxonomy**: A basic system of soil classification of making and interpreting soil surveys. 2. ed. Washington/USDA-Natural Resources Conservation Service: Soil Taxonomy, 1999. 886 p. (Agriculture Handbook, 436).

Souza RF, Faquin V, Andrade AT, Torres PRF (2007) Formas de fósforo em solos sob influência da calagem e adubação orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 31:1535-1544.

Souza ZM, Cerri DGP, Magalhães PSG, Siqueira DS (2010) Spatial variability of soil attribute sand sugarcane yield in relation to topographic location. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 14:1250–1256.

Svisero DP, Souza IM e Iwanuch W (1982) Contribuição ao conhecimento do zircão dos municípios de Peixe e Paraná, Goiás. 32º Congresso Brasileiro de Geologia, **Boletim de Resumos**, p. 35

Tchounwou PB, Yedjou CG, Anita K, Patlolla AK, Sutton DJ (2012) Heavy Metal Toxicity and the Environment. **Clinical and Environmental Toxicology**. 3:7643-8340.

Takác P, Szabová T, Kozáková L, Benková M (2009) Heavy metals and their bioavailability from soils in the long-term polluted Central Spiš region of SR. **Plant Soil Environ** 55:167–172.

Torrent J, Barrón V (2008) Diffuse reflectance spectroscopy. In: Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical methods (Eds. A.L. Ulery, L.R., Drees). American Society of Agronomy. **Soil Science Society of America**, Madison 13:367–385.

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.

Trebbien DOP, Bortolon L, Tedesco MJ, Bissani CA, Camargo FAO (2011) Environmental factors affecting chromium-manganese oxidation-reduction reactions in soil. **Pedosphere** 21:84-89.

Violante A, Cozzolino V, Perelomov L, Caporale AG, Pigna M (2010) Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. **Journal Soil Science Plant Nutrient** 10: 268-292.

Viscarra - Rossel RA, Bui EN, De Caritat P, McKenzie NJ (2010) Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible-near-infrared reflectance spectra. **Journal Geophys Research** 115:4031.

Warman R, Copper, M (2000) Fertilization of a mixed forage crop with fresh and composted chicken manure and NPK fertilizer: effects on soil and tissue Ca, Mg, S, B, Cu, Fe Mn and Zn. **Technium Journal Soil Science** 80:345-352.

Wang H, Li X, Chen Y, Li Z, Hedding DWH, Nel W, Ji J, Chen J (2020) Geochemical behavior and potential health risk of heavy metals in basalt-derived agricultural soil and crops: A case study from Xuyi County, eastern China. **Science of the Total Environment** 729:139058.

Webster R, Oliver MA (2007) **Geostatistics for Environmental Scientists**. John Wiley e Sons, Chichester p.330

Zhang W, Dong C, Hutchinson SM, Ge C, Wang F, Feng H (2018) Recent Applications of Mineral Magnetic Methods in Sediment Pollution Studies: a Review. **Current Pollution** 18- 0075-y.

Zhao L, Hong H, Fang Q, Algeo TJ, Wang C, Li M, Yin K (2020) Potential of VNIR spectroscopy for prediction of clay mineralogy and magnetic properties, and its

paleoclimatic application to two contrasting Quaternary soil deposits. **Catena** 184:104239.

Zhu Z, Han Z, Bi X, Yang W (2012) The relationship between magnetic parameters and heavy metal contents of indoor in e-waste recycling impacted area, South east China. **Science of the Total Environment** 433:302–308.

Zhou J, Bing H, Wu Sun H, Wang J (2018) Weathering of primary mineral phosphate in the early stages of ecosystem development in the Hailuoguo Glacier foreland chronosequence. **European Journal of Soil Science** 12536.

CAPÍTULO 2 – Suscetibilidade magnética e cor do solo no mapeamento de fósforo adsorvido na região de Jaboticabal sob transição basalto-arenito

Resumo – A determinação convencional de fósforo adsorvido (*P_{ads}*) por meios químicos é demorado e economicamente dispendioso, quando principalmente, em situações em que há exigência de um grande número de amostras. No entanto, as determinações indiretas de *P_{ads}* por meio de funções de pedotransferência (PTFs) podem auxiliar o planejamento estratégico, dos fertilizantes fosfatados. O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência da cor e da suscetibilidade magnética no mapeamento do *P_{ads}* em solos sob transição basalto-arenito. Um total de 70 amostras de solos, foram coletados na profundidade de 0,00 – 0,20 m. A composição dos principais minerais do solo foi obtida por Difração de Raios-X (DRX), enquanto a caracterização dos minerais magnéticos em baixa frequência (χ_{lf}), magnetita e maghemita foram determinados por suscetibilidade magnética antes e depois de redução química por dióxido-citrato-bicarbonato (DBC) respectivamente, e o *P_{ads}* determinado por método químico. O índice de avermelhamento (IAV) do solo foi calculado a partir dos valores de matiz, valor e croma das amostras, obtido com espectroscopia de refletância difusa. Os resultados foram submetidos às análises descritivas e o padrão espacial foi determinado por meio da aplicação geoestatística. Os atributos magnéticos, χ_{lf} , magnetita e maghemita, apresentaram maior variabilidade, justificado pelo valor do CV (89%, 103% e 88% respectivamente) explicando a alta sensibilidade destes atributos, quanto aos fatores e processos de formação do solo, enquanto para *P_{ads}* foi classificado como baixo (5%). A χ_{lf} e o IAV se correlacionaram positivamente com o *P_{ads}* ($r = 0.74$; $P < 0,01$) e ($r = 0,4$, $P < 0,01$) respectivamente. Os modelos de regressão ajustados da χ_{lf} e do IAV comprovaram que estes são preditores de atributos como *P_{ads}*, relacionado à composição mineralógica do solo, sob áreas de contraste litológico (basalto-arenito). A suscetibilidade magnética e o índice de avermelhamento mostraram-se métodos alternativos e auxiliares no mapeamento e na identificação de áreas mínimas de manejo de aplicação de fósforo.

Palavras-chave: material de origem, mineralogia, óxidos de Fe, variabilidade espacial

1. Introdução

O fósforo (P) apesar da abundância na crosta terrestre, os baixos teores na solução do solo, são insuficientes para suprir as necessidades das plantas (Silva et al., 2010). As formas químicas solúveis como ortofosfato (H_2PO_4^- e HPO_4^{2-}) geralmente, são associadas à baixa disponibilidade do P no solo (Fink et al., 2016). Em solos altamente intemperizados como os latossolos, associado a fatores ambientais, a dinâmica do P é atribuída principalmente à forte afinidade, dos fosfatos com os óxidos de Fe e Al (Vilar et al., 2010).

O reconhecimento da variabilidade espacial do P nos solos possibilita racionalizar o manejo agrícola, aplicação na taxa variável e garante o aumento da sustentabilidade na agricultura (Peluco et al., 2015). Os métodos tradicionais de determinação de P apresentam algumas inconveniências, quando se deseja mapear grandes áreas agrícolas, sobretudo, devido à ampla variação dos constituintes mineralógicos, que influencia na distribuição deste atributo no solo. A necessidade de um grande número de amostras, que demanda reagentes químicos, morosidade na geração de resultados que elevam o custo das análises de solo e, portanto, inviabiliza o mapeamento de atributos do solo em grandes escalas (Demattê et al., 2007). Todavia, a cor e a suscetibilidade magnética do solo (X) podem ser propriedades estratégicas “chaves” quando se deseja compreender a variabilidade espacial de atributos covariativos da mineralogia do solo.

A cor e a X são pedomarcadores seguro da presença de óxidos de Fe e de atributos, que variam com esses minerais (Marques Júnior et al., 2014; Peluco et al., 2020; Silva et al., 2020). Os óxidos de hematita (Hm) e goethita (Gt), denominados de antiferromagnéticos apresentam baixos valores de X (Peters e Dekkers, 2003), e são responsáveis por condicionar cor vermelha e amarela ao solo, respectivamente. Os ferrimagnéticos Mh e Mt têm sua presença no solo, facilmente identificada por proporcionar ao solo magnetismo espontâneo (Dearing et al., 1996; Torrent et al., 2010). Por essas razões, a cor e a X do solo, têm sido sugeridas como atributos úteis para a classificação taxonômica do solo (Resende et al., 1986; 1988), fornecendo detalhes à nível de série (Marques Júnior et al., 2014).

O IAV obtido por ERD e a X do solo podem auxiliar os métodos tradicionais, na predição de atributos do solo de difícil determinação (Torrent e Barrón, 2008; Siqueira et al., 2015). Para Camargo et al. (2016) e Mello et al. (2020), essas propriedades apresentam variabilidade espacial, coordenada por fatores e processos de formação do solo (Teixeira et al., 2018), o que as tornam importantes atributos do solo, na caracterização espacial dos covariativos dos óxidos de Fe, a exemplo do fósforo adsorvido (*Pads*).

De fato, como covariáveis dos fatores e processos de formação do solo, a relação da χ e o IAV com os óxidos de Fe têm aferido a ERD e a X como métodos indiretos, alternativos e precisos na definição de áreas mínimas de manejo de herbicidas (Peluco et al., 2020) potenciais de erosão (Barbosa et al., 2018), e áreas com diferentes padrões de variabilidade (Siqueira et al., 2015).

Os métodos indiretos apresentam qualidades como: fácil medição, métodos não destrutivos e menos dispendiosos, tornam a cor e a X atributos-chaves no reconhecimento de caracterização espacial de *Pads* do solo. O conhecimento da variabilidade espacial do *Pads* pode auxiliar no planejamento agrícola, possibilitando assim, recomendação mais eficiente e econômica de fertilizantes e dos corretivos.

Portanto, o estudo avaliou a eficiência da cor e da suscetibilidade magnética no mapeamento do fósforo adsorvido em solos sob transição basalto-arenito.

2. Material e métodos

2.1 Localização e descrição da área de amostragem

A área de estudo localiza-se no Centro-Norte do estado de São Paulo (Figura 2). As coordenadas geográficas são (21°15'22"S e 48°18'58"W). O clima da região é classificado segundo Koppen, como tropical com inverno seco (CWA), precipitação média anual de aproximadamente 1600 mm, distribuição concentrada no período de outubro a março e relativa seca no período de abril a setembro.

A área está inserida na província geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, próxima à fronteira das cuestas basálticas, divisor litoestratigráfico basalto-arenito com a depressão periférica da bacia do Paraná. A altitude do local varia

entre 450-650 m e os solos foram classificados, segundo Cunha et al. (2005) como Latossolo Vermelho ácrico típico (LVw), Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd), Latossolo Vermelho eutrófico típico (LVe) e Latossolo Vermelho eutroférico típico (LVef).

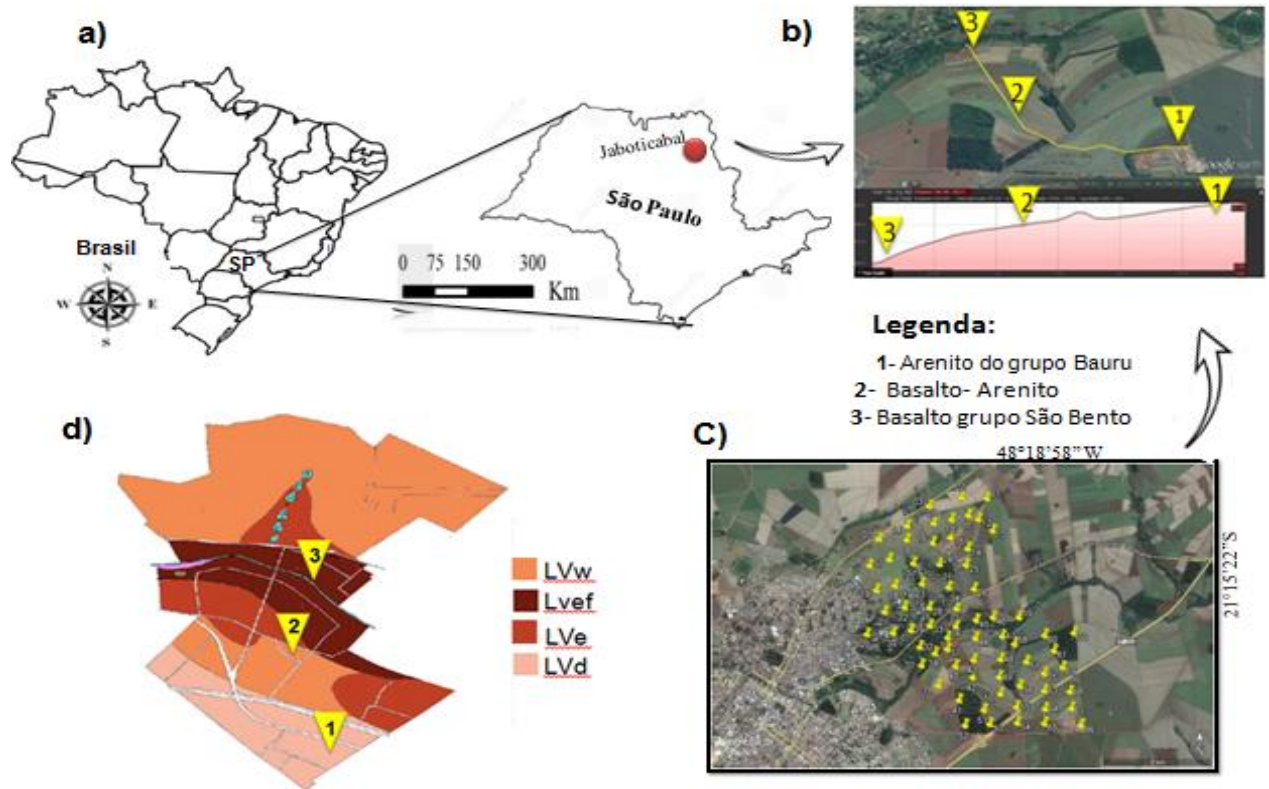


Figura 2. a) Mapa de localização da área experimental; b) Estratigrafia Regional, indicando a Transição Arenito-Basalto. Adaptado de Cunha et al. (2005); c) malha irregular de 70 pontos amostrados d) mapa pedológico do campus da unesp FCAV- Jaboticabal: Latossolo Vermelho ácrico típico (LVw), Latossolo Vermelho distrófico típico (LVd), Latossolo Vermelho eutrófico típico (LVe) e Latossolo Vermelho eutroférico típico (LVef).

Nas porções mais elevadas, e planas encontram-se os Latossolos Vermelhos (LV) de textura média. Estes transacionam, encosta abaixo (próximo ao fundo dos vales) para Latossolo eutroférico textura argilosa, originários principalmente dos produtos da alteração dos basaltos (Formação Serra Geral) subjacentes aos arenitos (Penteado e Ranzani, 1971). De predomínio dos Latossolos, o material geológico é constituído por arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina, e por basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (IPT, 1981).

2.2 Delineamento Amostral

Foram coletadas na profundidade de 0,0–0,20 m, um total de 70 amostras distribuídas aleatoriamente, numa área de 816.3 ha. A área foi escolhida por ser uma transição de rochas basáltica e arenito de ocorrência comum na região. Os pontos foram georreferenciados (Figura 2c) e a distribuição amostral representativa da diversidade litológica, da paisagem e das principais classes de solo (Figuras 2b e d).

2.3 Análises Laboratoriais

2.3.1 Granulometria e Ferro total

O teor da argila foi determinado pelo método da pipeta, utilizando solução de NaOH 0,1mol como dispersante químico e agitação mecânica em aparato de baixa rotação, por 16 horas. O teor de areia foi obtido por tamisação e a fração silte calculada pela diferença. O Ferro (Fe_2O_3) foi extraído por digestão com H_2SO_4 1:1(Teixeira et al., 2017).

2.3.2 Difração de raio-X

A caracterização da Gt e da Hm foram feitas, após tratamento da fração argila com NaOH 5 mol L^{-1} , utilizando o método de Norrish e Taylor (1961), modificado por Kämpf e Schwertmann (1983). As medidas foram realizadas com um espectrômetro Mini-Flex (20mA, 30kV) usando radiação Cu K α e uma velocidade de varredura de 1°2 θ / minuto e amplitude de 23° a 49°. A relação Hm/ (Hm +Gt) foi estimada, comparando as áreas sob os picos dos dois óxidos, com suas proporções nos padrões mistos Gt-Hm, calculada a partir da diferença entre o valor do Fe bem cristalizado (Fed), e de baixa cristalinidade (Feo) e a razão Hm/(Hm+Gt) (Kampf e Schwertmann, 1983). Os minerais caulinita (Ct) e a gibbsita (Gb) foram obtidos na fração argila desferrificada por difração de raios-X (DRX), pelo método do pó

(Camargo et al., 1986). O difratômetro utilizado foi o HZG-4/B, empregando-se cátodo de Cu com filtro de Ni e radiação K (20 m a 30 Kv), com velocidade de varredura empregada de $1^\circ 2\theta \text{min}^{-1}$ e a relação $Ct/(Ct+Gb)$, calculada a partir das áreas dos reflexos Ct (001) e Gb(002).

2.3.3 Suscetibilidade magnética do solo

A medida da suscetibilidade magnética do solo foi obtida na terra fina seca ao ar (TFSA), seguido de leituras utilizando-se um medidor de suscetibilidade Bartington MS2, acoplado a um sensor MS2B (Bartington Instruments, Oxford, Reino Unido). A variação da frequência dependente da χ por unidade de massa ($\chi_{FD}\%$) foi determinada pela diferença entre as medidas de baixa frequência ($\chi_{lf} = 0,47 \text{ kHz}$) (Costa et al., 1999) e alta frequência ($\chi_{hf} = 4,7 \text{ kHz}$) (Dearing, 1994). Segundo os autores, as medições de dupla frequência (baixa 0,47 kHz e alta 4,7 kHz) devem ser utilizadas em estudo de caráter qualitativo para indicar a presença de minerais magnéticos de domínio litogênicos (magnetita, Mt [Fe_3O_4]), pedogênicos (maghemita, Mh [$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$]) (Dearing, 1994; Costa et al., 1999). Para obtenção de resultados mais precisos em uma única leitura é indicado o uso da baixa frequência.

$$\chi_{FD\%} = \frac{(\chi_{lf} - \chi_{hf})}{\chi_{lf}} \times 100 \quad (1)$$

As amostras em triplicata foram submetidas ao tratamento com diotono-citrato-bicarbonato (DBC) por 16 horas (Mehra e Jackson, 1960). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas, removendo o sobrenadante e lavando com água deionizada, procedimento repetidos por três vezes por um período de 10 minutos a 3000 rpm. No resíduo centrifugado foi medido χ_{lf} , então a diferença entre χ_{lf} antes e após o tratamento por DBC correspondeu a χ para Mh. Atribuindo um valor de $763 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ (Equação 1), 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_{lfr} presente nas frações de resíduos (areia+silte), assumindo um valor igual a $1000 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$ (Mullins, 1977).

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

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

em que: χ_{lf} é X determinado em baixa frequência, χ_{lf} é X determinado em baixa frequência após o tratamento com DBC.

2.3.4 Índice de avermelhamento

Para a obtenção dos espectros de reflectância difusa utilizou-se o sensor Lambda 950 UV/VIS/NIR. Usou-se aproximadamente 0,5 g de TFSA, moída em almofariz de ágata até a obtenção de coloração constante. Os valores de reflectância foram determinados a cada 0,5 nm na faixa do visível, no intervalo de 380 a 780 nm (Torrent e Barrón, 2008). Após obtenção dos espectros de reflectância das amostras de solo, determinou-se os valores tri estímulo XYZ, definidos pela Comisión Internacional de L'Eclairage-CIE Wyszecki e Stiles (1982) e, em seguida deduziu os valores de matiz (H), croma (C) e valor (V) de Munsell referentes pelo programa MunsellConversion, versão 6.4.

Os valores de H, C e V foram utilizados no cálculo do índice de avermelhamento (IAV) do solo (Equação 4).

$$IAV = \frac{(10 - H) * C}{V} \quad (4)$$

Em que: V é o valor Munsell; C é o valor numérico do croma; H é o valor numérico que corresponde ao matiz.

2.3.5 Fósforo adsorvido

As amostras de solo (TFSA) para P_{ads} foi determinada de acordo com Fassbender e Igue (1967), em que 2,0 g de TFSA, peneiradas numa malha de 2 mm, foram agitadas por 16 horas, à temperatura ambiente, em 20 mL de solução $CaCl_2$ 0,01 mol L⁻¹ KH_2PO_4 a uma concentração de 100 mg L⁻¹ de P. Após agitação por 16 h, a suspensão foi centrifugada a 2000 rpm, e o sobrenadante coletado foi determinado, a concentração de P em equilíbrio por meio de espectrofotômetro (Murphy e Riley, 1962).

2.4 Análises de dados

2.4.1 Estatísticas descritiva

Os dados foram analisados previamente, calculando-se média, mediana, valores mínimos e máximos, desvio padrão, coeficiente de variação, curtose e assimetria. A relação entre todas as variáveis, estudadas foi caracterizada preliminarmente, pela estimativa do coeficiente de correlação de Pearson. Posteriormente, por meio de uma análise de regressão, o teor de *Pads* foi estimado pelos atributos χ_{lf} e IAV.

2.4.2 Análises geoestatística

A variabilidade espacial dos atributos mineralógicos (Mt, Mh, Hm e Gt), *Pads*, χ_{lf} e IAV foram estimadas por análises geoestatística, sendo os variogramas estimados com base no cálculo da semivariância.

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

Em que: $\gamma(\mathbf{h})$ valor da semivariância na distância $\mathbf{h}$; $N(\mathbf{h})$ é o número de pares envolvidos para cálculo da semivariância; $Z(\mathbf{x}_i)$ valor do atributo Z na posição $\mathbf{x}_i$; $Z(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})$ valor do atributo Z separado por uma distância $\mathbf{h}$ da posição $\mathbf{x}_i$.

Os semivariogramas foram modelados e ajustados com base no número de pares envolvidos, na estimativa da semivariância (Isaaks e Srivastava, 1989). Dos modelos testados (esférico, exponencial e gaussiano) o esférico foi o que melhor ajustou baseado em menor valor da soma do quadrado dos resíduos (SQR), na presença do patamar e o melhor coeficiente de determinação (R^2) (Oliver e Webster, 2014). Os valores correspondentes aos pontos desconhecidos foram estimados, por krigagem ordinária e os mapas processados com o software Surfer (2011). O grau de dependência espacial (GDE) foi estimado a partir da razão, entre o efeito pepita (C_0) e o patamar ($C_0 + C_1$). Desta forma, os atributos foram considerados com GDE, forte quando a relação $[C_0/(C_0+C_1) \leq 25 \text{ \%}]$, dependência

espacial moderada $[(C_0/(C_0+C_1) \times 100)]$ entre 25% e 75 %] e fraco quando $[(C_0/(C_0+C_1) > 75\%]$ (Cambardella et al., 1994).

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização do solo

Os resultados da análise descritiva (Tabela 1) apresentaram valores da média e mediana próximos, exceto a Gt e o Fe_2O_3 caracterizando uma distribuição simétrica dos dados. A composição mineralógica mostrou a predominância da Ct, com valor máximo (945 g kg^{-1}), seguida da Gb (569 g kg^{-1}) embora não se tenha verificado apenas esses minerais nas amostras estudadas.

Tabela1. Estatística descritiva dos atributos estudados sob basalto-arenito na camada de 0,00 – 0,20 m do solo (n= 70).

Variáveis	Unidade	Med.	Min.	Mediana	Max.	Dp	Ass.	Curt.	CV%
χ_{lf}	$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$	15	2	10	50	13	1	0,2	89
Argila	g kg^{-1}	403	235	379	689	112	0,7	-0,5	28
Fe_2O_3	g kg^{-1}	81	13	58	421	71	2,0	6,5	87
Pads	mg kg^{-1}	774	645	769	868	35	0,09	2	5
Gt	g kg^{-1}	28	0,3	20	105	25	1,2	1,3	90
Hm	g kg^{-1}	68	9	66	139	28	0,1	-0,4	42
Mt	g kg^{-1}	0,03	0	0,02	0,2	0,03	1,4	2	103
Mh	g kg^{-1}	15	2	10	51	13	1,3	0,25	88
Kt	g kg^{-1}	694	431	714	945	135	-0,3	-1,0	19
Gb	g kg^{-1}	307	55	286	569	135	0,3	-0,1	44
IAV	*	5	3	6	7	0,7	-0,9	1,1	12
Kt/(Kt+Gb)	*	1	0	1	1	0,13	-0,4	-0,9	20
Hm/(Hm+Gt)	*	0,8	0	0,8	1	0,3	-0,6	-0,73	35

Dp = desvio padrão; CV = Coeficiente de variação (%); Min. =valor mínimo; Max. =valor máximo; Ass. = assimetria; Curt. = Curtose; Gt = goethita; Hm = hematita; Mh = Maghemite; Mt = magnetite; Ct = Caulinita; Gb = gibbsite; IAV = índice de avermelhamento; Pads = fósforo adsorvido; χ_{lf} = suscetibilidade magnética em baixa frequência.

A relação $\text{Hm}/(\text{Hm} + \text{Gt})$ variou de 0 a 1, e apresentou valor médio de 0,8 demonstrando uma ampla variação na constituição mineralógica (Kämpf e Schwertmann, 1983). Valores considerados próximos aos encontrados por Câmelô et al. (2017), indicando maior taxa da Hm em relação à Gt em Latossolos, e suas relações com a mineralogia dos óxidos de Fe concordando com Camargo et al.

(2015) e Montanari et al. (2010), os quais encontraram concentrações de Gt inferiores numa região caracterizada por basalto-arenito.

Baseado no critério de classificação proposto por Warick e Nielsen (1980), o coeficiente de variação (CV) para maioria dos atributos foi alto ($> 24\%$) e baixo ($<12\%$) para o *Pads*. Os altos valores justificam o predomínio dos minerais pedoindicadores da condição ambiental do basalto-arenito, condizentes com Camargo et al. (2016) em três superfícies geomórficas de solos areníticos. Os atributos magnéticos (χ_{lf} , Mt e Mh), apresentaram maior variabilidade, justificado pelos valores de CV (Tabela 1). Os altos valores do CV, explicam a alta sensibilidade destes atributos, quanto aos fatores e processos de formação do solo. Mullins (1977) e Sarmast et al. (2017) consideram a χ_{lf} um dos indicadores, mais importantes do solo influenciado pelo material de origem (Ayoubi et al., 2018).

A Mh e Mt comuns em várias classes do solo, porém são encontrados em pequenas quantidades. Valae et al. (2016), consideram esses atributos magnéticos, grandes componentes magnéticos que, regulam a χ_{lf} no solo. Dessa forma, a χ_{lf} pode ser considerada uma técnica eficaz, para indicar processos de formação de solo. A maior variação para Mt mineral litogênico, explica a sua predominância nas frações grosseiras (areia e silte) de maior grau de dispersão (Silva Filho et al., 2019). Concordando com o descrito por Till e Nowaczyk (2018) em que, as propriedades esféricas do mineral influência na movimentação e sua dispersão no solo.

O baixo CV do *Pads* (5%), pode se justificar pelos efeitos da interação entre *Pads* e os teores da argila variando de 235 a 689 g kg⁻¹, exercendo a função reducionista da disponibilidade de P no solo (Silva et al., 2010; Barbieri et al., 2013), e condicionada pela presença da Gb restrita aos solos altamente intemperizados (Resende et al., 2002). O IAV apresentou baixos valores de CV (12%) semelhantes aos observados por Peluco et al. (2015), apesar da predominância de LV na área de estudo, sendo área de transição litológica (basalto-arenito) provavelmente tenha domínio de solos derivados de arenito (Siqueira et al., 2016).

3.2 Relação entre minerais magnéticos e *Pads*

A χ_{lf} se correlacionou positivamente com o *Pads* ($r = 0.74$; $P < 0.01$) (Figura 3). A χ_{lf} é um preditor de atributos, relacionado à composição mineralógica do solo e foi comprovado que, o comportamento magnético é mais evidente em solos com a presença de minerais na fração argila (Câmelo et al., 2017). Silva Filho et al. (2019), nos latossolos ricos em Fe encontraram uma correlação forte positiva, com a Mh sobe influências litológicas e pedogênica (Mello et al., 2020).

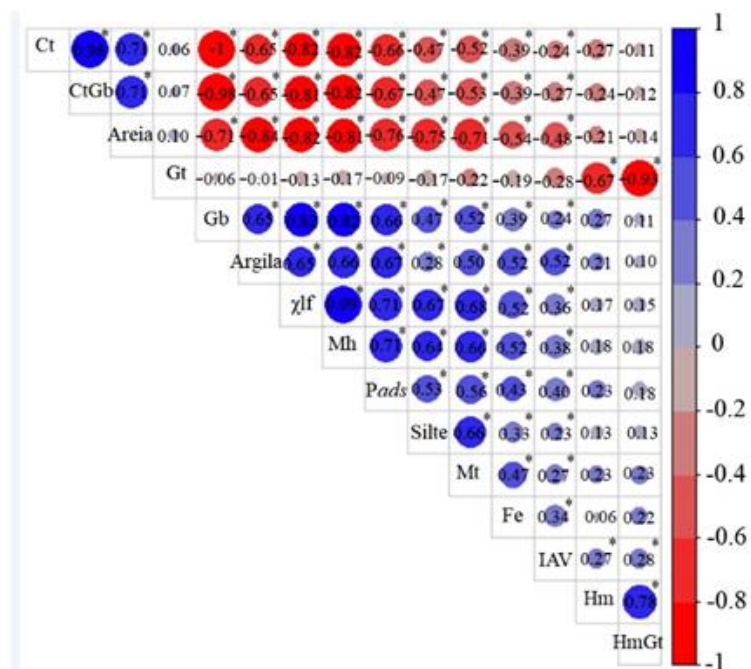


Figura 3. Matriz de correlação entre suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}), minerais magnéticos e alguns atributos do solo na profundidade 0,00 - 0,20 m dos solos basalto-arenito ($n = 70$). *Significância na probabilidade a 5%.

O IAV apresentou uma correlação significativa, porém baixa com o *Pads* ($r = 0.4$, $P < 0.01$), o que não foi observado por Peluco et al. (2015) ao correlacionar a cor e o *Pads* em latossolo. A correlação negativa de *Pads* com a Ct ($r = -0.66$; $P < 0.01$) e positiva com a Gb ($r = 0.66$; $P < 0.01$) (Figura 3) mostram que, a disponibilidade do P é maior em locais onde os valores da Ct são maiores, por consequência menor onde os valores da Gb são maiores.

Os solos com intemperismo avançado, como os latossolos apresentam enriquecimento relativo à Gb, e menos favorável para Ct, comprovando a forte

presença do grupo (Al-OH), e a dependência da área superficial específica, que resulta na retenção de ânions como os fosfatos (Mesquita Filho e Torrent, 1993; Pedrotti et al., 2003). Os baixos teores de Hm e Gt foram concordantes com a predominância dos sedimentos provenientes da formação adamantina, constituído por arenitos com menores teores de argila e de grão fino, e geralmente com estratificação cruzada presente (Soares et al., 1980).

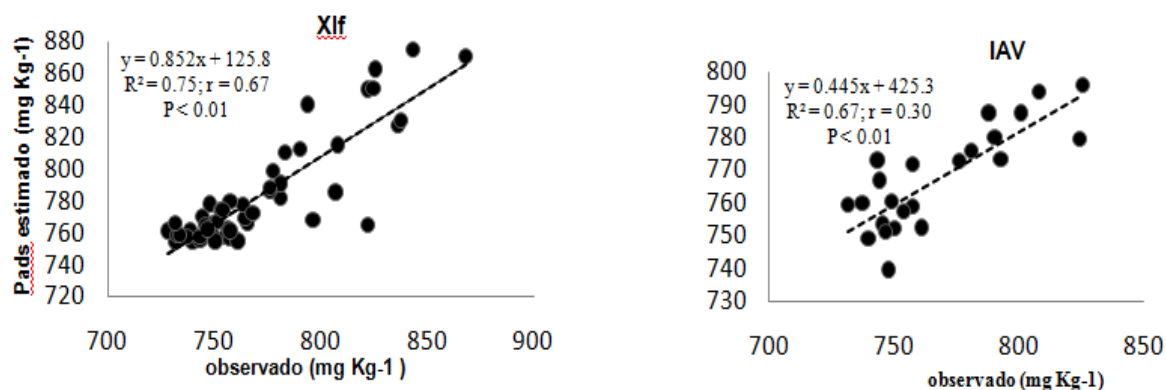


Figura 4. Regressão entre o P adsorvido (Pads) e a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) e índice de avermelhamento (IAV) em solos basalto-arenito.

Durante o processo de formação, os óxidos pedogênicos, principalmente a Hm e Gt, são intimamente relacionados à cor e a fixação dos fosfatos (Barrón e Torrent, 2002; Almeida et al., 2003). A análise de regressão (Figura 4) confirmou uma relação positiva, para ambos os métodos χ_{lf} e IAV na predição do conteúdo de Pads ($R^2 = 0.75$; $P < 0.01$) e ($R^2 = 0.67$; $P < 0.01$) respectivamente. A χ_{lf} foi a que melhor explicou a predição do Pads ($R^2 = 0.75$; $P < 0.01$) comparado ao preditor IAV do conjunto de amostras analisadas.

Usando as funções de pedotransferência Camargo et al. (2016) comprovaram que, o conteúdo dos óxidos de Fe e χ_{lf} como preditores de Pads, a χ_{lf} teve melhor precisão, com o coeficiente de determinação ($R^2 = 0.76$). Este fenômeno, explica a maior dependência da χ_{lf} em solos, de ambientes desenvolvidos em substrato basáltico (Lu et al., 2008) e por ser um covariativo de fatores e processos de formação do solo, intimamente relacionado à mineralogia do solo. O uso da χ_{lf} tem grandes vantagens nesses solos, uma vez ser um método rápido e menos dispendioso.

3.3 Variabilidade espacial

Todos os atributos estudados apresentaram variabilidade espacial, caracterizado pelo modelo esférico (Figura 5a-g). A Modelagem esférica descreve a variabilidade dos atributos do solo, com variações abruptas (Isaaks e Srivastava, 1989; Oliver e Webster, 2014), que confirma a influência e características distintas de origem do solo basalto-arenito.

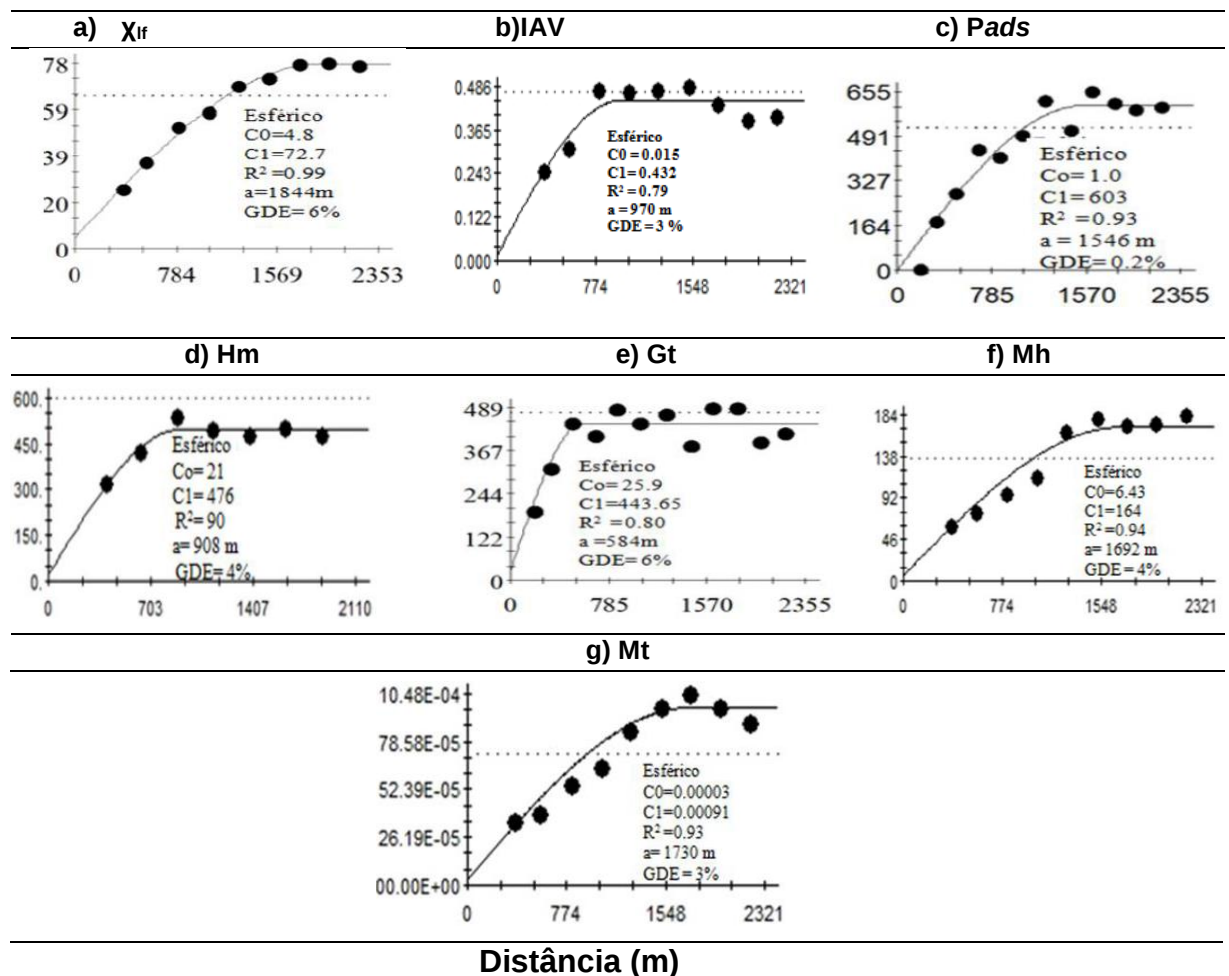


Figura 5. Parâmetros (C0: efeito pepita; C1 + C0: patamar; a: alcance; GDE, grau de dependência espacial) e modelos dos semivariogramas ajustados aos atributos do solo: a) índice de avermelhamento, b) suscetibilidade magnética em baixa frequência, c) fósforo adsorvido, d) hematita, e) goethita, f) maghemita, g) magnetita.

Os valores de coeficiente de determinação (R^2) dos ajustes dos modelos de semivariograma indicaram quanto foram bons, capaz de explicar de 79% a 99% da variação dos semivariogramas experimentais. Segundo a classificação do grau de

dependência espacial (GDE) proposto por Cambardella et al. (1994), dada pela razão $[(C_0/(C_0 + C_1)) \times 100]$, todas as variáveis estudadas, apresentaram forte dependência espacial ($GDE \leq 25$). A forte dependência espacial é um forte fator intrínseco, característico das variabilidade imposta por aspecto quanto ao material de origem, mineralogia e da textura do solo (Isaaks e Srivastava, 1989).

O maior valor de alcance no raio de 1844 m atestou menor heterogeneidade espacial para χ_{lf} (Figura 5a), enquanto a Gt foi o óxido de Fe com a menor distância (584 m) (Figura 5e), caracterizando maior variabilidade espacial. Valores de alcance próximos ao da χ_{lf} foram observados para Mt ($a = 1730$ m) e a Mh ($a = 1692$ m), justificando a forte influência do material de origem, mesmo em ambientes altamente intemperizados. Nas investigações de Viscarra-Rossel et al. (2010) solos da Austrália, Barbieri et al. (2013), Camargo et al. (2016) e Silva et al. (2020) solos da região do Planalto Ocidental Paulista, encontraram maior variabilidade para Gt em solos estudados. De fato, a capacidade de formação da Gt na solução do solo (Indar Junior e Kampf, 2005; Silva et al., 2020), lhe torna mais sensível a variações pedoambientais.

O padrão espacial, apresentado nos mapas de isolinhas revelaram grande similaridade na variabilidade espacial para IAV, χ_{lf} , Pads, Mh, Mt e Hm exceto para Gt (Figuras 6 a,b,c,f, g, h). Na região central (Figura 6), no domínio do basalto do grupo São Bento, foram encontrados os maiores teores de Mt ($0,082 - 0,102 \text{ g kg}^{-1}$), Mh ($26 - 56 \text{ g kg}^{-1}$) e Hm ($65 - 109 \text{ g kg}^{-1}$) e IAV ($5,5 - 6,4 \text{ g kg}^{-1}$), enquanto a Gt ($6 - 39 \text{ g kg}^{-1}$) persistiu nos ambientes em resposta ao baixo teor de Fe total intrínseco do arenito do Grupo Bauru localizados nas bordas dos mapas, corroborando com resultados de Cunha et al. (2005) na mesma área do estudo, em que os teores de Fe aumentaram significativamente, da região mais alta à baixa (Figura 2d).

Em solos de basalto-arenito de outras regiões do Brasil (Silva et al., 2010; Ramos et al., 2020) encontraram resultados similares, atestando tais óxidos como importantes indicadores ambientais de solos com baixos e altos teores de Fe total (Kämpf e Curi, 2000; Poggere et al., 2018; Silva et al., 2020). A similaridade espacial da χ_{lf} , Mh e Mt (Figuras 6b,f e g) demonstram a grande influência do material de origem a estes atributos. Por sua vez, os seus valores são influenciados pelos teores de Fe, com maior concentração na rocha basáltica.

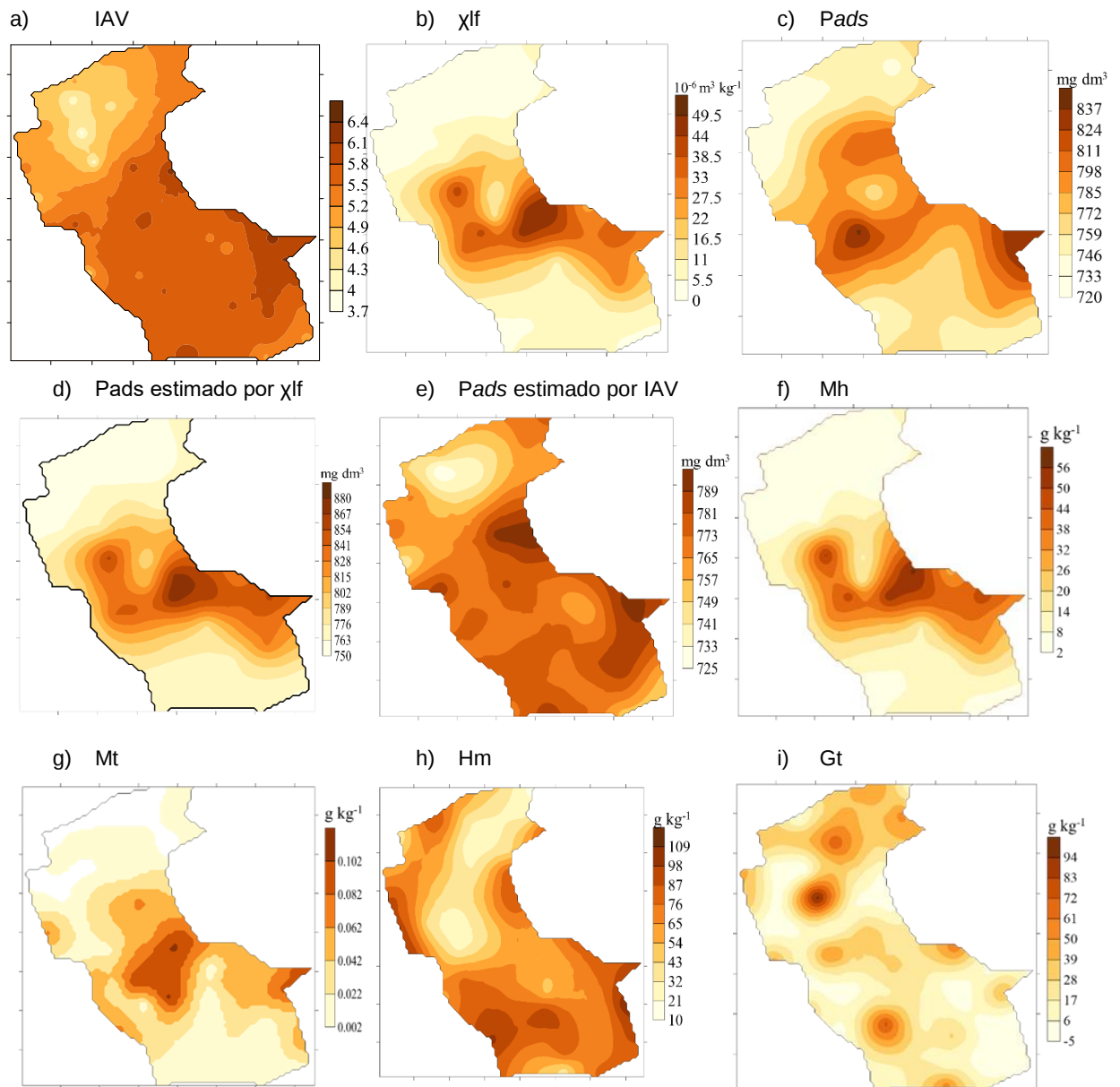


Figura 6. Padrão espacial de: a) índice de avermelhamento b) Suscetibilidade magnética em baixa frequência, c) fósforo adsorvido, d) Pads estimado por χ_{lf} , e) Pads estimado por IAV, f) maghemita, g) magnetita, h) hematita i) goethita.

Essa interpretação foi possível porque, no geral, os elevados teores de minerais ferrimagnéticos concentraram nos solos basálticos, reduzindo em direção as bordas. Além disso, a natureza litogênica da Mt e o padrão espacial da Mh e Hm, concentrando os maiores teores nos solos do basalto, sugere que, parte da Mh presente nos solos, pode ter sido herdada da oxidação direta da magnetita, essa é uma das vias de formação de óxidos de Fe pedogênicos (Barrón e Torrent, 2002).

O IAV, índice fortemente relacionado aos óxidos de Hm (Fernandes et al., 2004), aumentando nos ambientes mais hematíticos (Figura 6h), contornando as regiões com menores presenças de Gt (Figura 6i). O padrão espacial da χ_{lf} , demonstrou um comportamento mais semelhantes do *Pads* com o IAV, resultado observado por Peluco et al. (2015) em solos derivados de Cuestas Basálticas, no divisor litoestratigráfico basalto-arenito.

Os limites mais idênticos do *Pads* com o IAV justificam a distribuição espacial, dos minerais antiferromagnéticos, tais como Hm e Gt, óxidos predominantes nos solos tropicais, determinantes da cor do solo e fixadores de fosfato (Almeida et al., 2003; Ramos et al., 2020). Além disso, no solo os óxidos antiferromagnéticos são mais abundantes, em relação aos ferrimagnéticos, porém o padrão espacial *Pads* se assemelhou mais ao da χ_{lf} (Carmo et al., 2016).

Os mapas do *Pads* estimados por χ_{lf} e IAV (Figuras 6 d, e), mostraram um padrão de variabilidade espacial similar com os observados (Figuras 6 a, b, c, f, g, h) exceto da Gt. Sarmast et al. (2017) e Ayoubi e Adursn (2019), estudaram efeitos litológicos e pedogênese em valores de χ_{lf} , e observaram que, a geologia é um dos fatores que afeta diretamente as propriedades magnéticas do solo, que refletem a presença dos minerais ferrimagnéticos, na fração argila e areia (Valee et al., 2016).

Em suma, χ_{lf} e IAV são atributos do solo de fácil determinação, capaz de auxiliar na caracterização de *Pads* em grandes áreas, e em dimensões complexas de material de origem, visto que, os óxidos de Fe responsáveis pela cor e magnetismo do solo são coordenadores do mecanismo de adsorção de P, têm sua presença em proporções gerenciadas pelo material de origem do solo. Portanto, o conhecimento da variabilidade espacial pode auxiliar o planejamento agrícola, e recomendações mais eficientes e econômicas de fertilizantes fosfatados, evitando conclusões equivocadas e inadequadas, na tomada de decisões nos projetos agrícolas.

4. Conclusão

A suscetibilidade magnética do solo, melhor representa o contraste litológico basalto-arenito. O índice de avermelhamento, avaliado por espectroscopia de

refletância difusa, e a suscetibilidade magnética são eficientes para a previsão de fósforo adsorvido em solos, com variação de atributos mineralógicos do solo. O índice de avermelhamento e suscetibilidade magnética mostraram métodos alternativos auxiliares e promissoras, no mapeamento e na identificação de áreas mínimas de manejo de aplicação de fósforo.

5. Referências

Almeida JA, Torrent J, Barron V (2003) Cor de solo, formas do fósforo e adsorção de fosfatos em Latossolos desenvolvidos de basalto do extreme-sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 27, 985-1002.

Dados 2014: anuário estatístico (2015). UNESP Campus Jaboticabal: <https://www2.unesp.br/portal/unesp-40-anos/faculdades-e-institutos/jaboticabal-fcav/>.

Ayoubi S, AbazariP, Zeraatpisheh M (2018) Soil great groups discrimination using magnetic susceptibility technique in a semi-arid region, central Iran. **Arabian Journal of Geosciences** 11:616.

Ayoubi S, Adman V (2019) Iron Mineralogy and magnetic susceptibility of soils developed on various rocks in western Iran. **Clays and Clay minerals**. 67:217-227.

Barbieri DM, Marques Junior J, Pereira GT, LA Scala Junior N, 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.

Barbosa RS, Marques Júnior J, Barrón V Martins Filho MV, Siqueira DS, Peluco RG, Camargo L A, Silva LS (2019) Prediction and mapping of erodibility factors (USLE and WEPP) by magnetic susceptibility in basalt-derived soils in north eastern São Paulo state, Brazil. **Environmental Earth Sciences** 78:12.

Barron V, Torrent J (2002) Evidence for a simple path way to maghemite in Earth and Mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta** 66:2801-2806.

Camargo LA, Marques Júnior J, Barrón V, Alleoni L.R.F, Barbosa RS, Pereira GT (2015) Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma** 25:124-132.

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

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka, AE (1994) Field-scale variability of soil properties in Central Iowa. **Soil science Society of America Journal** 58:1501-1511.

Camêlo DL, Ker JC, Fontes MPF, Corrêa MM, Costa CAS, Melo VF (2017) Pedogenic iron oxides in iron-rich oxisols developed from mafic rocks. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 41:1-16.

Carmo DAB, Marques Júnior J, Siqueira DD, Bahia ASRS, Santos HM, Pollo GZ (2016) Cor do solo na identificação de áreas com diferentes potenciais produtivos e qualidade de café. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 51:1261-1271.

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

Cunha P, Marques Júnior J, Curi N, Pereira GT, Lepsch IF (2005) Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma seqüência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 29:81-90.

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

Demattê JAM, Galdos MV, Guimarães RV, Genú AM, Nanni MR, Zullo Júnior (2007) Quantification of tropical soil attributes from ETM+/LANDSAT-7 data. *Int. J. Remote Sens.* 28:3813-3829.

Fassbender H, Igue Y (1967) Comparacion de radiometricos y colorimetricos em estudios sobre retencion y transformacion de fosfatos em el suelo. **Turrialba** 17:284-287.

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. **Soiland Tillage Research** 155:62-68.

Fernandes RBA, Barrón V, Torrent J, Fontes MPF (2004) Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 28:245-257.

Inda Júnior AV, Kämpf 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.

São Paulo (Estado). Instituto de Pesquisa Tecnológica (1981) **Mapa geomorfológico do Estado de São Paulo**. IPT 94p.

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

Kämpf, N, Schwertmann, U, (1983). Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**. 29:27–39.

Kämpf N, Curi N (2000) Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS RF. Tópicos em ciência do solo. Viçosa: **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo** 4:107-138.

Lu SG, Xue QF, Zhu L, Yu, JY (2008) Mineral magnetic properties of a weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. **Catena** 73:23-33.

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** 219:63-71.

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** 46:13-32.

Mehra OP, Jackson ML (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Swineford, A. (Ed.), National conference on clays and clay mineral. Pergamon Press. **Cleys and Cley Minerals** 22:317-327.

Mello DC, Dematte JAM, Silvero NEQ, Raimo LADL, Poppiel RR, Mello FA, 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** 372:114364.

Mesquita Filho, MV, Torrent J (1993) Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosquence of soils from the Cerradoregion. **Geoderma** 58:107-123.

Montanari R, Marques Júnior J, Campos MCC, Souza ZM, Camargo LA (2010) Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista da Ciência Agronômica** 41:191-199.

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

Murphy J, Riley JA (1962) A modified single solution method for determination of phosphorus in natural waters. **Analytica Chimica Acta** 27:3136.

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

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

Pedrotti AMM, Ferreira MMN, Curi N, Silva MLN, Lima, JM, Carvalho R (2003) Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 27:1-9.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Silva LS, Gomes RP (2020) Soilmagnet-icsignature for identificationof áreas with differentsoption potentials of imazaquin. **Crop Protection** 137:105-295.

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

Penteado MM, Ranzani, G. (1971). Aspectos geomorfo-lógicos e os solos do município de Jaboticabal. **Geo-graphica**7:1-61.

Peters C, Dekkers, MJ (2003) Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size. **Physics Chemistry of the Earth** 28:659–694.

Poggere GC, IndaAV, 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** 61:385-394.

Ramos PV, Inda AV, Barrón V, Siqueira DS, Marques Júnior J, Teixeira DB (2020) Color in subtropical brazilian soils as determined with a Munsell chart and by diffuse reflectance spectroscopy. **Catena** 193:0341-8162.

Resende M, Allan J, Coey JMD (1986) The magnetic soil of Brazil. **Earth and planetary science Letters** 78:322-326.

Resende M, Curi N, Resende SB, Corrêa GF (2002) Pedologia: base para distinção de ambientes. 4. ed. Viçosa: **NEPUT**. 338p.

Resende M, Curi N, Santana DP (1988) Pedologia e fertilidade do solo: Interações e aplicações, Piracicaba: MEC/ESALQ/POTAFOS.

Sarmast M, Farpoor MH, Boroujeni IE (2017) Magnetic susceptibility of soils along a lithotoposequence in southeast Iran. **Catena** 156:252-262.

Schwertmann U (1993) Relation between iron oxides, soil color, and soil formation. In: Bigham JM, Ciolkosk EJ(Eds.) soil color. Madison, **Soil Science Society of America** 51-69.

Silva AR, Souza Junior IV, Costa ACS (2010) Suscetibilidade Magnética do Horizonte B de Solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:329-337.

Silva Filho LA, Ker JC, Fontes MPF, Camêlo DL, Corrêa MM, Cavalcante LC, Guimarães LM (2019) Mineralogical evolution of magnetic rhodic oxisol under different lithological influences in Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 43:e0190065.

Silva LS, Marques Júnior J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena** 185:104258.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira JT, Teixeira DBV, Vasconcelos V, Carvalho Júnior OA, 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.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Teixeira DDB, Matias SSR, Camargo LA, Pereira, GT(2016). Magnetic susceptibility for characterizing areas with different potentials for sugarcane production. **Pesquisa Agropecuária Brasileira** 51:1349- 1358.

Soares, PC, Landim PMB, Fúlfaro VJ, Sobreiro Neto AF (1980) Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Geociência** 10:177-185.

Surfer S 2011. 7.0. Contouring and 3D surface mapping for scientist's engineers. User's Guide. Golden software Inc, New York.

Teixeira, PC, Donagemma, GK, Fontana A, Teixeira WG. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. 3ª edição revista e ampliada, Brasília: Embrapa, 2017. 573p.

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.

Till JL, Nowaczyk N (2018) Authigenic Mt formation from goethite and Hm and chemical remanent magnetization acquisition. **Geophysical Journal International** 213:1818-1831.

Torrent J, Liu QS, Barrón V (2010) Magnetic minerals in calcic Luvisol (chromic) developed in a warm Mediterranean region of Spain: Origin and Paleo environmental significance. **Geoderma** 15:465-472.

Torrent J, Barrón V (2008) Diffuse reflectance spectroscopy. In: Methods of soil analysis. Part 5. Mineralogical methods (Eds. A.L. Ulery, L.R., Drees). American Society of Agronomy, Soil Science Society of America, **Madison**. 13:367–385.

Valaee M, Ayoubi S, Khormali F, Lu SG, Karimzadeh HR (2016) Using magnetic susceptibility to discriminate between soil moisture regimes in selected loess and loess-like soils in northern Iran. **Applied Journal Geophysical** 127:23–30.

Viscarra-Rossel RA, Bui EN, Caritat P, McKenzie NJ (2010) Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible-near-infrared reflectance spectra. **Journal Geophysical Research** 115: 4031.

Warrick AW, Nielsen DR (1980) Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel, D. (Ed.), Applications of Soil Physics. **Academic Press** New York, pp. 319–344.

CAPÍTULO 3 – Eficácia da suscetibilidade magnética na predição da concentração de metais pesados sob transição basalto - arenito

Resumo – No monitoramento de áreas potencialmente contaminadas faz-se necessário o conhecimento dos teores naturais, de metais pesados e dos fatores de variabilidade em solos. A proposição de valores de referência para metais pesados é fundamental para estabelecer critérios de uso e manejo sustentável, prevenindo riscos ao meio ambiente e à saúde humana. O presente estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de prever metais pesados do solo (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) para fins de mapeamento do solo sob basalto-arenito por meio da suscetibilidade magnética. Foram coletadas um total de 70 mostras de solo de origem basalto-arenito na camada superficial (0,00-0,20 m). Logo após, as amostras do solo foram preparadas e analisadas, sendo possível conhecer quanto ao teor de ferro total (Fe_t), suscetibilidade magnética em baixa e alta frequência. As concentrações de metais pesados (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) foram determinadas por Fluorescência de Raios-X. Ajustaram-se os modelos de regressão, entre os metais pesados e a suscetibilidade magnética em baixa frequência, e foi avaliada por meio da geoestatística, a dependência espacial dos dados. A amplitude dos valores da suscetibilidade magnética em baixa frequência ($2 - 59,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) foi fortemente influenciada pelo material de origem, e a susceptibilidade magnética dependente da frequência, indicou mistura de minerais multidomínio e superparamagnético. As correlações significativas da suscetibilidade magnética em baixa frequência com Cr ($r = -0,61$; $p < 0,01$), Mn ($r = 0,88$; $p < 0,01$), Ni, ($r = 0,75$; $p < 0,01$), Zn ($r = 0,30$; $p < 0,01$) e Zr ($r = 0,87$; $p < 0,01$) indicam o uso do sinal magnético do solo, como componente de funções de pedotransferência, para quantificação indireta de metais pesados do solo. A suscetibilidade magnética do solo pode ser usada para elaboração de mapas geoquímicos confiáveis de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr em solos mesmo em ambientes sob complexidade litológica.

Palavras-chave: funções de pedotransferência, geoestatística, magnetita, goethita, mapeamento do solo.

1. Introdução

A variabilidade espacial de metais pesados (MP) é decisiva no monitoramento da qualidade do solo, sendo possível, por exemplo, fazer avaliações de riscos ambientais, eventuais atividades agrícolas e urbanas, que possam alterar as concentrações naturais desses metais do solo (Orosun et al., 2019). O sucesso do monitoramento depende do conhecimento geoquímico, visto que, a sua ocorrência natural é reflexo do material de origem do solo (Wang et al., 2005) e pedogênese (Palumbo et al., 2000).

Porém, o método tradicional quantitativo de MP, dá-se por análises químicas laboratoriais que, além de onerosas e demoradas, exigem uma demanda de reagentes químicos, que em sua maioria são prejudiciais ao meio ambiente (Shi et al., 2021). Nesse contexto, para quantificação de MP com fins de mapeamento do solo, torna-se inviável esses métodos convencionais, em decorrência ao grande número de amostras para análises.

O sinal magnético do solo, indica a presença de minerais ferrimagnéticos litogênicos (magnetita - Mt) e pedogênicos (maghemita- Mh), e eventuais antiferromagnéticos hematita (Hm) e goethita (Gt) (Thompson e Oldfield, 1986). A Gt sendo uma estrutura cristalina, de maior área de superfície específica, pode incorporar vários cátions como Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} durante o processo da formação e transformação do mineral (Liu et al., 2019). Ao estudarem os MP: Pb, Cu, Cd, Ni e Zn, Chen et al., (2020), observaram que houve maior retenção desses metais, por óxidos de Fe e o mecanismo onde ocorre a fixação por óxidos de Fe, torna-se um processo chave, que permite imobilizar os MP em ambientes naturais (Liu et al. (2019).

Vale salientar que, a presença do sinal magnético no solo, reflete a presença da argila e de óxidos de Fe, descritos por Wu et al. (2007) como componentes ativos de adsorção de MP. O uso de parâmetros magnéticos, como a suscetibilidade magnética (X) para quantificar os MP, foi demonstrado no estudo em latossolos do Brasil, onde mostrou uma correlação significativa entre X e teores de MP (Ba, Co,

Cu, Mn, Ni, e Zn)(Camargo et al., 2018). Outra forte correlação positiva entre X e conteúdo de MP de Al, Cr, Ni, Cu, Zn e Cd foram relatados num estudo, sobre sedimentos superficiais, num lago no sudoeste da China Wang et al. (2018), indicando que as partículas magnéticas, têm fortes ligações com sedimentos e o material de origem. Estudo em sedimentos superficiais dos rios Mariyanto et al. (2019), os resultados mostraram o domínio dos minerais magnéticos, comprovada pela forte correlação positiva entre X e MP e elementos ferromagnéticos.

Além disso, a X do solo superficial foi eficiente na discriminação de ambientes litogênicos, como arenito e basalto, apesar de solos desenvolvidos em basalto serem de difícil avaliação, devido à maior concentração de minerais ferrimagnéticos (Cervi et al., 2014). Por essa razão, o potencial dos parâmetros magnéticos, comprova ser um índice eficiente para identificar, áreas contaminadas por MP. A estreita relação da X com MP foi comprovada por várias análises químicas, combinadas com o sinal magnético do solo (Heller et al., 1998; Yang et al., 2007; Zhu et al., 2012).

As medidas de X como um método aproximado dos resultados analíticos são possíveis, pois os minerais magnéticos são geneticamente relacionados com o material de origem, e sofrem as variações impostas pelas atividades antrópicas, assim como a concentração de MP no solo (Cervi et al., 2014; Wang et al., 2018). Portanto, existe a necessidade de monitorar as concentrações dos MP, na manutenção da qualidade do solo, sobretudo das áreas agrícolas.

Entretanto, o sucesso do monitoramento depende do conhecimento geoquímico, e do padrão espacial desses metais no solo (Santos-Francés et al., 2017). Contudo, o estudo dos solos contaminados por MP é necessário, para a identificação em áreas de alto risco, por meio da análise espacial. A suscetibilidade magnética é uma técnica rápida, econômica, não destrutiva, sensível e informativa (Luet al., 2007). Nesse contexto, torna-se oportuno avaliar a utilidade dessa técnica, em solos distintos, sobre contraste geológico basalto-arenito, e em grandes áreas para expor quaisquer limitações e atestar seu potencial de uso.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a possibilidade de prever metais pesados do solo (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) para fins de mapeamento do solo sob basalto-arenito por meio da suscetibilidade magnética.

2. Material e métodos

2.1 Localização e descrição da área amostral

A área de estudo localiza-se no Centro-Norte do estado de São Paulo, no Município de Jaboticabal, estado de São Paulo, Brasil. As coordenadas geográficas são (21°15'22"S e 48°18'58"W) e possui altitude média de 615 metros. O clima da região de acordo com Koppen foi classificado como tropical com inverno seco (CWA), precipitação média anual de aproximadamente 1600 mm, distribuição concentrada no período de outubro a março e relativa seca no período de abril a setembro (Figura 2).

2.2 Delineamento amostral

Foram coletadas na profundidade de 0,00–0,20 m, um total de 70 amostras distribuídas aleatoriamente, numa área de 816.3 ha. A área foi escolhida por ser uma transição de rochas basáltica e arenito de ocorrência comum na região. Os pontos foram georreferenciados (Figura 2c) e a distribuição amostral representativa da diversidade litológica, da paisagem e das principais classes de solo (Figuras 2b e d).

2.3 Análises laboratoriais

2.3.1 Suscetibilidade magnética

A medida da suscetibilidade magnética do solo foi obtida na terra fina seca ao ar (TFSA), seguido de leituras utilizando-se um medidor de suscetibilidade Bartington MS2, acoplado a um sensor MS2B (Bartington Instruments, Oxford, Reino Unido). A variação da frequência dependente da χ por unidade de massa ($\chi_{FD}\%$) foi determinada pela diferença entre as medidas de baixa frequência ($\chi_{lf} = 0,47$ kHz) (Costa et al.,1999) e alta frequência ($\chi_{hf} = 4,7$ kHz) (Dearing,1994). Segundo os

autores, as medições de dupla frequência (baixa 0,47 kHz e alta 4,7 kHz) devem ser utilizadas em estudo de caráter qualitativo para indicar a presença de minerais magnéticos de domínio litogênicos (magnetita, Mt [Fe₃O₄]), pedogênicos (maghemita, Mh [γ-Fe₂O₃]) (Dearing, 1994; Costa et al., 1999). Para obtenção de resultados mais precisos em uma única leitura é indicado o uso da baixa frequência.

$$\chi_{FD\%} = \frac{(\chi_{lf} - \chi_{hf})}{\chi_{lf}} \times 100 \quad (1)$$

em que, χ_{lf} é a suscetibilidade magnética em baixa frequência, e χ_{hf} em alta frequência ($10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$).

2.3.2 Análise semiquantitativa dos metais pesados do solo

Para caracterização dos metais (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) as amostras de solo foram moídas e 0,5 gramas submetida a uma prensa hidráulica de 10 toneladas por 3 minutos, para formação de uma pastilha compactada. Em seguida, as pastilhas foram submetidas à análise quantitativa em espectrômetro de fluorescência de raios-x (FRX) em um equipamento de energia dispersiva, (WDXRF) modelo ZSX Primus IV. A exatidão dos resultados foi aferida por meio da análise do padrão NIST 97B, efetuada nos mesmos moldes adotados para as amostras (Scapin et al., 2000).

2.4 Análises de dados

2.4.1 Análise Estatística

Os dados dos atributos mineralógicos e os MP foram analisados, calculando-se média, mediana, amplitude, desvio padrão, coeficiente de variação, curtose e assimetria. O teste t (p = 1% e 5% de probabilidade) foi utilizado para comparar médias entre áreas, também foi analisado pela correlação de Pearson. Para comparação das médias dos atributos e seu respectivo material de origem, bem como, o conteúdo determinado dos MP e estimado por χ_{lf} foi aplicado o teste Tukey a 5%. Para o desenvolvimento dos parâmetros dos modelos de predição dos

MP, utilizando a χ_{lf} como variável preditora (Figura 7; Tabela 5) do conjunto de dados foram selecionadas 10% para obtenção do modelo de regressão YX, em que Y correspondeu aos metais pesados determinado por FRX e X a suscetibilidade magnética($n = 7$; gráfico em anexo no apêndice). Essa equação foi alimentada pelos valores de χ_{lf} das 70 amostras (100% do banco de dados - eixo X), obtendo-se assim, os valores de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr (eixo - Y) preditos em área total. As pressuposições do modelo de regressão foram avaliadas por meio da análise gráfica dos resíduos padronizados. Foi adotado como valor de significância para todas as análises $p \leq 0,01$. A precisão e a acurácia das estimativas criadas nos modelo de regressão (Tabela 5), segundo Viscarra-Rosselet al. (2006), foram avaliadas por meio dos índices do coeficiente de determinação (R^2), erro quadrático médio (RMSE), erro médio (ME) e desvio de previsão do erro (RPD) (McBratney et al., 2003).

$$ME = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i) \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (3)$$

Em que, N é o número de valores estimados; $\hat{y}_i$ o valor previsto, e o y_i o valor observado; $ME < 0$ indica que os valores observados foram subestimados e são comparados aos valores previstos; $ME > 0$ indica valores superestimados.

O cálculo do RMSE, quanto menor o valor for, melhor desempenho do modelo, e aos valores de RPD as melhores previsões entre $2,0 < RPD < 2,5$ indica modelo quantitativo muito bom, e $RPD > 2,5$, corresponde à excelente modelo, e $RPD < 1,0$ modelo muito fraco e não é recomendável o seu uso (McBratney et al., 2003; Viscarra-Rossel et al., 2006). No geral, são melhores modelos, acurados e precisos com altos valores de R^2 e RPD, e baixos valores de RMSE.

Para precisão do método, os dados foram processados no programa Minitab14 (Minitab, 2000).

2.4.2 Análises geoestatística

A variabilidade espacial dos MP (Cr, Mn, Ni, Zn e Zr) foram estimadas por

análises geoestatística, sendo os variogramas estimados com base no cálculo da semivariância.

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

em que, $\gamma(h)$ valor da semivariância na distância h ; $N(h)$ é o número de pares envolvidos para 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 . Os semivariogramas foram modelados e ajustados com base no número de pares envolvidos na estimativa da semivariância (Isaaks e Srivastava, 1989).

Neste estudo foi escolhido o modelo esférico, baseado em menor valor da soma do quadrado dos resíduos (SQR), na presença do patamar (Burrough e McDonnel, (2000) e o melhor coeficiente de determinação (R^2) (Oliver e Webster, 2014). Os valores correspondentes aos pontos desconhecidos foram estimados, por krigagem ordinária, e os mapas processados foram ajustados de acordo com o modelo do programa utilizando software Surfer (2011). O grau de dependência espacial (GDE) foi estimado a partir da razão, entre o efeito pepita (C_0) e o patamar (C_0+C_1). Desta forma, os atributos foram considerados com GDE, forte quando a relação $[C_0/(C_0+C_1) \leq 25\%]$, dependência espacial moderada $[(C_0/(C_0+C_1) \times 100)]$ entre 25% e 75% e fraco quando $[(C_0/(C_0+C_1) > 75\%]$ (Cambardella et al., 1994).

3. Resultados e discussão

3.1 Suscetibilidade magnética e metais pesados no solo

Em média, o conteúdo total de ferro (Fe_t), suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) e a frequência dependente da suscetibilidade magnética ($\chi_{fd\%}$) na terra fina seca ao ar (TFSA) (Tabela 1), foi de 113 g kg^{-1} , $20,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ e 8,4% nos solos derivado do basalto e de 75 g kg^{-1} , $6,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ e 5,1% de arenito respectivamente. Os valores de mínimos e máximos, da χ_{lf} foram semelhantes aqueles reportados em outros estudos, em áreas onde na sua maioria ocorre estratificação cruzada, com predomínio da argila e óxidos de Fe (Camargo et al., 2018; Barbosa et al., 2019; Peluco et al., 2020) e de outras regiões do mundo (Torrent et al., 2010; Orosun et al., 2020), típicos da presença de minerais

ferrimagnéticos nos solos. A diferença significativa entre as médias de Fe_t , χ_{lf} e $\chi_{fd\%}$, minerais ferrimagnéticos e MP indicaram que, o material de origem é um fator decisivo na variação dos atributos estudados, confirmado pelo coeficiente de variação ($CV \geq 24\%$; Warrick e Nielsen, 1980).

Tabela1. Estatísticas de descrição de metais pesados ($mg\ kg^{-1}$), susceptibilidade magnética em baixa frequência ($\chi_{lf} \times 10^{-6}\ m^3\ kg^{-1}$) e frequência dependente da susceptibilidade magnética ($\chi_{fd}\%$) na camada 0,00-0,20 m de solos de basalto-arenito.

Estatística	Fe_t	Mt	Mh	χ_{lf}	$\chi_{fd}\%$	Cr	Mn	Ni	Zn	Zr
Arenito Grupo São Bento (n = 40)										
Média	75a	0,2a	9,4a	6,5a	5,1a	19,9a	55,5a	34,7a	45,3a	46,1a
Mínimo	36	0	0	2,0	0,2	10,1	18,6	11,1	13,1	22,2
Mediana	55	0,2	5,2	4,3	4,6	21,1	44,7	29,5	40	35,4
Máximo	210	0,6	51	39	12,8	33,2	139	92,8	99,6	93
DP	48	0,2	10,7	7,0	3,3	4,7	35	19,2	25	22
Assimetria	1,7	0,9	2,6	3,6	0,2	0	1,3	1,5	0,9	1,2
curtose	1,76	0,2	7,2	15,1	-1	0,8	1,0	1,9	-0,2	0,1
CV%	64	74	114	110	65	24	63	55	55	48
Basalto Grupo Bauru (n = 30)										
Média	113b	0,1b	22,1b	20,4b	8,4b	17,1b	84b	51,8b	66,8b	64,9b
Mínimo	47	0	5,7	3,4	2,7	11	38,6	18,5	28,8	31,8
Mediana	94	0,1	19,8	18,5	7,8	17	85,6	52,8	62,7	63,9
Máximo	213	0,4	47,4	59,8	12,9	26,6	137,7	93,5	112,7	105,8
DP	51	0,1	13,2	13	2,4	4	32,5	19,7	24,4	20,1
Assimetria	0,9	2,5	0,5	0,7	-0,2	0,5	0	0,2	0,4	0,2
curtose	-0,5	7,8	-1,1	-0,7	0	-0,2	-1,2	-0,5	-0,7	-0,5
CV%	46	91	60	65	29	24	39	38	37	31

CV = coeficiente de variação; DP = desvio-padrão; Mt = magnetita; Mh = maghemita; Fe_t = ferro total; χ_{lf} = susceptibilidade magnética em baixa frequência; $\chi_{fd}(\%)$ = frequência dependente da susceptibilidade magnética Cr= cromo; Mn= manganês; Ni=níquel; Zn= zinco; Zr=zircônio, * Médias seguidas pela mesma letra na linha não foram significativamente diferentes pelo teste de Tukey no nível de probabilidade de ** 1% e *5%.

Dos minerais ferrimagnéticos, a Mh ($22,1\ g\ kg^{-1}$) predominou nos solos basálticos em relação à Mt ($0,1\ g\ kg^{-1}$) (Tabela 1). A predominância de Mh no solo é condizente, em virtude da condição de intemperismo avançado dos solos, contribuindo para desintegração (oxidação) da Mt - litogênica à formação da Mh - pedogênica (e Schwertmann, 2003). Registro similar às evidências de Camêlo et al. (2018), e Poggere et al. (2018; 2020) para solos desenvolvidos de diferentes rochas, no sudeste brasileiro. Ainda que, baixo todas as amostras de solo apresentaram χ_{lf} , em razão da presença dos minerais ferrimagnéticos e da mistura de solos, no contato lítico basalto-arenito.

Na Tabela 1 os valores da χ_{fd} de 0,2 a 12,9%, independente do material de origem do solo, com médias relativamente próximas, de 5,1 e 8,4%, indicaram mistura de minerais ferrimagnéticos de partícula multidomínio (MD) ($> 10\text{--}15\ \mu\text{m}$), como a Mt e superparamagnético (SP) ($0,03\text{--}0,05\ \mu\text{m}$), a exemplo da Mh (Lyons et al., 2010; Ayoub et al., 2019).

Esse resultado demonstra que a proximidade dos materiais de origem, provocou mistura de Mt e Mh (Tabela 1). Para Cervi et al. (2014), os valores de $\chi_{fd}(\%)$ variando de 2,0% a 11,3% indicou Mt nas frações grosseiras das amostras de arenito, enquanto mistura SP e mais grosseiro não SP, predominavam os solos desenvolvidos no basalto.

Do conteúdo de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr, sob contraste litológico basalto-arenito Ni ($51,8$ e $34,7\ \text{mg kg}^{-1}$) e Zn ($66,8\ \text{mg kg}^{-1}$) apenas em basalto, foram acima dos Valores de referência de qualidade (VRQ) e de prevenção estabelecido pela CETESB (2016), referente aos valores orientadores dos MP no Estado de São Paulo. As amostras do Ni e Zn tiveram o maior valor de coeficiente de variação (Tabela 1), o que revela maior variabilidade espacial, indicando que, as suas concentrações tiveram uma ligeira contribuição da ação antropogênica (Bu et al., 2020). O coeficiente de variação, em amplas faixas do conteúdo dos MP ($\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Zn} > \text{Cr}$) foram obtidas para cada metal, e dentro do mesmo compartimento litológico, e esta evidência exclui a influência litológica, como único fator causal da variação dos MP no solo (Du et al., 2018).

Os valores do Cr estavam abaixo dos respectivos VRQ e de prevenção, o que assegura a menor preocupação quanto à contaminação do solo, e perigo à saúde humana (Briffa et al., 2020; Delina et al., 2020). O Mn apesar da sua ocorrência natural no solo, os VRQ, VP e VI ainda não foram definidos (CETESB, 2016), o que é preocupante, pois alguns minerais são necessários, e são designados de essenciais à variedade de funções bioquímicas e fisiológicas à vida (Shaheen et al., 2016).

3.2 Correlações entre suscetibilidade magnética e atributos do solo

Os resultados das relações entre a χ_{lf} e os atributos do solo, foram apresentados na Tabela 2 e Figuras 7 (a-e). O coeficiente de correlação, de MP aumentou com a χ_{lf} do solo. A relação da χ_{lf} com os MP pode se atribuir ao fenômeno

de sorção nas partículas magnéticas, capazes de entrar na rede cristalina da Mt principalmente, aqueles com raio atômico pequeno ($< 0,089$ nm) passivos de substituírem o Fe^{2+} na Mt (Zhang et al., 2018). Argumento como esse, pode ser plausível para explicar o antagonismo geoquímico, verificado para o Cr em relação à χ_{lf} (Tabela 2; Figura 7a), pois seu raio iônico maior ($0,1249$ nm) do que o Fe^{2+} impede sua entrada na estrutura da Mt.

Tabela 2. Coeficientes de correlação de Pearson entre metais pesados e atributos do solo na camada de 0,00–0,20 m sob basalto-arenito ($n = 70$).

Atributos	Cr	Mn	Ni	Zn	Zr	χ_{lf}	χ_{fd}	Fe_t	Mh
Mn	-0,59**								
Ni	-0,38*	0,67**							
Zn	-0,25ns	0,43**	0,15ns						
Zr	-0,52**	0,89**	0,72**	0,41**					
χ_{lf}	-0,61**	0,88**	0,75**	0,30*	0,87**				
χ_{fd}	-0,26ns	0,47**	0,25ns	0,58**	0,43**	0,34*			
Fe_t	-0,07ns	0,49**	0,53**	0,24ns	0,55**	0,45**	0,32*		
Mh	-0,61**	0,87**	0,75**	0,69**	0,86**	0,99**	0,36*	0,46**	
Mt	0,14ns	0,51**	0,48**	0,55**	0,51**	0,64**	-0,07ns	0,68**	-0,31*

ns = não significativo no nível de probabilidade de ** 1% e 5% * mostra significância no nível de probabilidade de 5% e 1%; $0,8 \leq |R| \leq 1$ sugere uma forte correlação; $0,5 \leq |R| \leq 0,8$ sugere uma correlação significativa; $0,3 \leq |R| \leq 0,5$ sugere uma fraca correlação; e $|R| < 0,3$ sugere uma correlação não significativa. Cr= cromo; Mn= manganês; Ni=níquel; Zn= zinco; Zr=zircônio; χ_{lf} =suscetibilidade magnética em baixa frequência; χ_{fd} % = frequência dependente da suscetibilidade magnética; Fe_t = ferro total; Mh = maghemita.

A análise da relação entre MP e a χ_{lf} (Tabela 2) foi feita de acordo, com o coeficiente de correlação r Yu e Hu (2005), que suger o seguinte: $0,8 \leq |R| \leq 1$ uma forte correlação; $0,5 \leq |R| \leq 0,8$ correlação significativa; $0,3 \leq |R| \leq 0,5$ fraca correlação; $|R| < 0,3$ uma correlação não significativa. Na tabela 2 estão apresentados as correlações dos atributos magnéticos e os MP. A correlação forte ocorreu entre χ_{lf} e o Mn ($r = 0,88$; $p < 0,01$) e Zr ($r = 0,87$; $p < 0,01$), enquanto para Ni ($r = 0,75$; $p < 0,01$) foram significativas. Para o Zn ($r = 0,30$; $p < 0,01$) a correlação foi fraco, e em contraste entre Cr e a χ_{lf} a correlação foi significativa negativa.

As correlações significativas entre a χ_{lf} e MP (Mn, Ni, Zr) revela que, a presença de minerais ferrimagnéticos Mt e Mh, nas amostras e outros óxidos de Fe são capazes de reter grandes quantidades de MP, na estrutura do mineral (Souza Júnior et al., 2010). Sendo assim, comprova a influência do material de origem ou atividades antropogênica, na concentração dos MP do solo (Bijaksana et al., 2019).

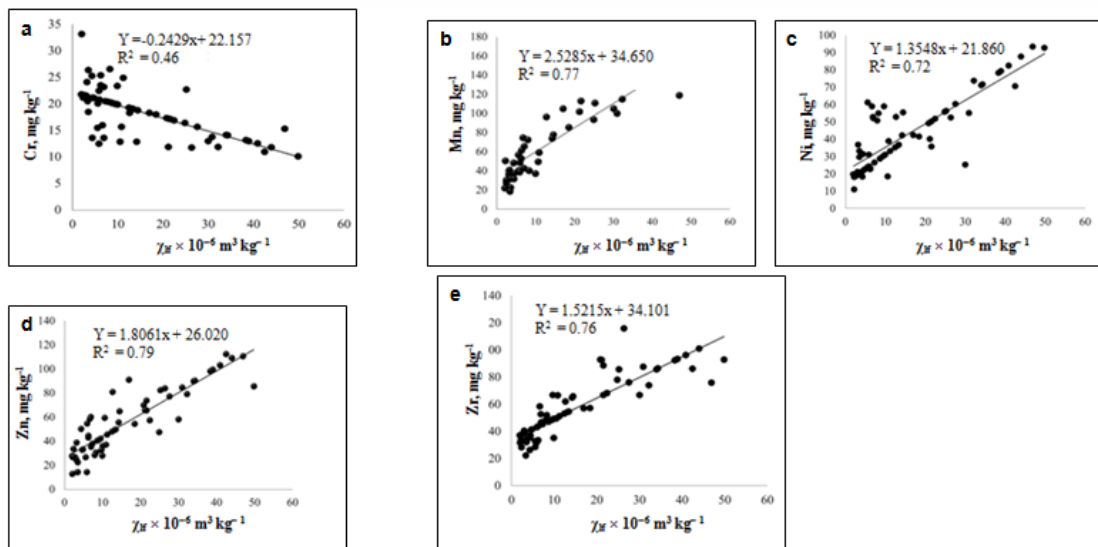


Figura 7. Análise de regressão entre a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) e metais pesados do solo basalto-arenito na camada de 0,00-0,20 m (n = 70 amostras).

Observando os valores de coeficiente de determinação (R^2) (Figura 7) inferiu-se que, parte do conteúdo desses metais puderam ser preditos, com base no parâmetro magnético do solo, com resposta de 0,47; 0,77; 0,72; 0,79 e 0,76 para Cr, Mn, Ni, Zn e Zr, respectivamente. O antagonismo entre Cr e χ_{lf} não limita o uso da χ_{lf} para predição desse metal, já que a correlação entre eles foi identificada por estrutura linear inversa. Para Rachwal et al. (2017) o antagonismo do Cr indica natureza geoquímica, oposta aos minerais ferrimagnéticos no solo.

3.3 Estimativas de metais pesados por Funções de Pedotransferência

A Tabela 3 apresenta as estimativas dos MP por FPT, usando a χ_{lf} como variável preditora. Os resultados do teste de Tukey mostraram que, houve diferença significativa ($p < 0,05$), entre o conteúdo determinado e predito na FPT apenas para o Zn. O conteúdo dos MP, determinado e estimado excede 24%, exceto para Cr estimado (Cr_ χ_{lf}). Assumindo a classificação de Warrick e Nielsen (1980) todas as medidas se enquadram como alta variação.

Tabela 3. Estatística descritiva para os teores de metais pesados estimado por Função de Pedotransferência (FPT) utilizando a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. (n = 70 amostras).

Metal	Média	Mínimo-Máximo	Assimetria	Curtose	DP	CV
Mn	71a	19–146	36	0.59	-0.85	49
Mn_ χ_{lf}	72a	40–161	33	1.12	0.18	46
Ni	39a	18–97	1.12	0.18	22	55
Ni_ χ_{lf}	39a	18–97	1.12	0.18	22	55
Zn	53a	28–121	1.12	0.18	25	48
Zn_ χ_{lf}	46b	29–87	0.99	-0.11	16	35
Zr	57a	22–116	0.62	-0.66	23	40
Zr_ χ_{lf}	52a	33–102	1.12	0.18	19	36
Cr	18a	10–33	0.28	0.14	4	25
Cr_ χ_{lf}	19a	11–22	-1.12	0.18	3	15

DP = desvio padrão, CV = coeficiente de variação %. * Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna não foram significativamente diferentes pelo teste de Tukey no nível de probabilidade de 1%* e ** 5%. Cr= cromo; Mn= manganês; Ni=níquel; Zn= zinco; Zr=zircônio, χ_{lf} = suscetibilidade magnética em baixa frequência.

No entanto, presumir a variação de um dado atributo, apenas nas informações da estatística descritiva, pode provocar decisões equivocadas, uma vez que, o CV se refere à média geral de um conjunto de dados, o que pode não refletir com precisão a variação real. Desse modo, é recomendável a análise geoestatística, usando o interpolador krigagem, por ela fornecer informações locais, mais precisas até mesmo de ambientes não amostrados (Teixeira et al., 2018).

3.4. Análise geoestatística

A χ_{lf} e a concentração de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr apresentaram dependência espacial, ajustada pelo modelo esférico (Tabela 4). Esse mesmo modelo, descreveu a variabilidade espacial, da χ_{lf} no estudo de Teixeira et al. (2018), em solos brasileiros e Hu et al. (2020) em solos superficiais da Austrália. Para Cervi et al. (2014), observaram a variabilidade espacial de Mn e Ni, expresso pelo modelo esférico assim, como Camargo et al. (2018) para Zn e Mn, Santos-Francés et al. (2017) ambos os trabalhos desenvolvidos em solos provenientes de diferentes material de origem, solos evoluídos do basalto e arenito respectivamente. De fato, esse modelo é considerado mais sensível, na representação de variáveis com

mudanças abruptas, naturalmente provocadas por aspectos como rocha (Silva et al., 2020) e relevo (Barbosa et al., 2019).

Tabela 4. Ajuste dos parâmetros do modelo aos semivariogramas experimentais.

Atributos	Modelo	C_0^a	$C_0+C_1^b$	$C_0/(C_0+C_1)*100^c$	Alcance (m)	R^{2d}	RSS ^e
χ_{lf}	esférico	4,8	72,7	6	1844	0,994	3909
Mn	esférico	37	1658	2,23	2010	0,964	54828
Zn	esférico	104	963,9	10,79	2110	0,965	15883
Ni	esférico	33	646,6	5,10	1971	0,964	16283
Cr	esférico	3,78	16,26	23,25	1544	0,921	11,1
Zr	esférico	75	602,1	12,46	2020	0,964	6180

N = 70; C_0^a = efeito pepita. $C_0+C_1^b$ = patamar; $C_0/(C_0+C_1)*100^c$ = grau de dependência espacial; R^{2d} = coeficiente de determinação. ^eRSS = soma residual dos quadrados. χ_{lf} = suscetibilidade magnética em baixa frequência, Cr= cromo; Mn= manganês; Ni=níquel; Zn= zinco; Zr=zircônio.

O grau de dependência espacial ($GDE \leq 25\%$) classificou como baixa a variabilidade espacial dos atributos (Cambardella et al., 1994), o que para alguns autores o GDE baixo é fortemente coordenado pelo material de origem, e mineralogia do solo (Isaaks e Srivastava, 1989; Silva et al., 2020). Os valores de alcance (**a**) variando de 1544 a 2010 m indicaram que, especialmente a χ_{lf} , Mn, Ni, Zn e Zr apresentaram dependência em escala relativamente semelhante, sendo a maior variabilidade, encontrada para o Cr caracterizada pelo menor valor de “a”, igual a 1544 m, a curta distância (Tabela 4). De modo geral, com base no GDE e no alcance verifica-se que, há um fator condicionador comum da variabilidade desses atributos, ou seja, o material de origem.

Observando o mapa na área de estudo (Figura 2d), os solos de arenito situam-se na direção norte-sul, nos extremos do mapa, enquanto na região central os derivados do basalto. A composição contrastante, dos materiais de origem refletiu decisivamente, na variabilidade espacial dos atributos avaliados (Figuras 8a-f). Constataram-se no centro dos mapas, os maiores valores de χ_{lf} no intervalo de 9,4 a $26,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ decaindo no sentido dos solos de arenito, com variação de 1 a $6,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ (Figura 8a). Nesse contexto, observando a matriz de correlação (Tabela 2), os MP estão diretamente correlacionados com a χ_{lf} , forte indícios da presença dos minerais magnéticos nas amostras (Govedarica et al., 2018).

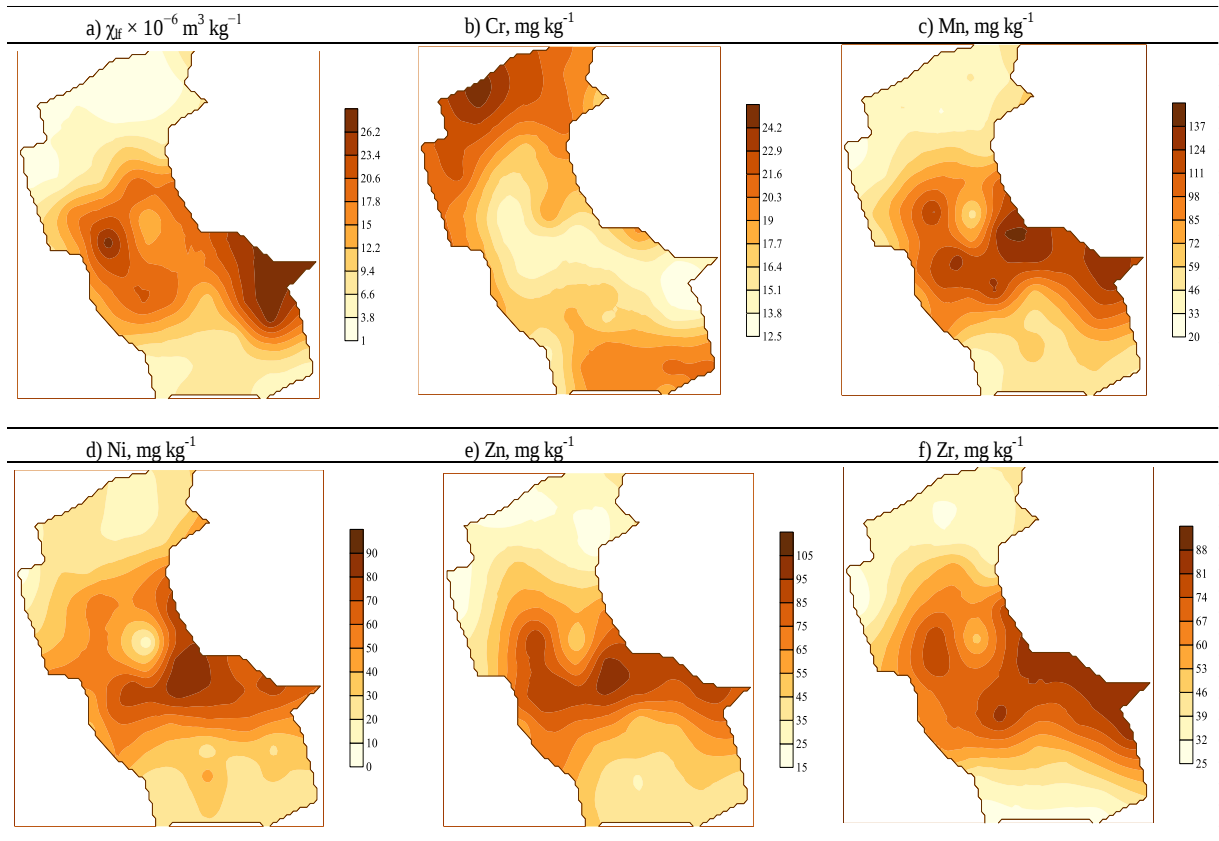


Figura 8. Padrão espacial dos atributos: a) suscetibilidade magnética em baixa frequência; b) cromo; c) manganês; d) níquel; e) zinco; f) zircônio.

Segundo Morton-Bermea et al. (2009), as medições magnéticas são bastantes sensíveis, para detectar os minerais ferrimagnéticos Mt e Mh ainda que, em baixas concentrações no solo, são capazes de reter grandes quantidades de MP na sua estrutura cristalina. Trabalhos de Shu et al. (2001), Silva et al. (2010), Cervi et al. (2014), Guda et al. (2020) relataram a forte correlação entre a X e conteúdo de MP e que, o uso da X do solo seja fornecedor de dados sobre a contaminação do solo por MP.

O padrão espacial semelhante ao da χ_{lf} ocorreu para Mn, Ni, Zn e Zr (Figura 8), e o contrário para o Cr (Figura 8b). O fato da rocha basáltica, possuir maiores teores de MP, e de minerais ferrimagnéticos Cervi et al. (2014) e Ayoubi et al. (2019) justificam essa relação espacial, e o elevado conteúdo de Mn (20 –137 mg kg⁻¹), Ni (0 –90mg kg⁻¹), Zn (15 –105 mg kg⁻¹) e Zr (25 –88 mg kg⁻¹) depositado no solo, favorecido por intemperismo da rocha. Os mapas apontaram variabilidade espacial da χ_{lf} e MP, dentro do mesmo compartimento litológico, condição

confirmada por Shen et al. (2020) em que, a composição mineralógica e química do solo, é dependente do material de origem. Por outro lado, sinaliza a existência de fatores secundários adicionais da variabilidade espacial, por exemplo, a aspecto da paisagem e o fato do presente estudo ter sido desenvolvido na camada superficial do solo, sobe transição basalto-arenito (Ayubi et al., 2019).

Como supracitado (Tabela 2; Figura 7), a correlação negativa do Cr com χ_{lf} foi de fato reportado no contexto da variabilidade espacial (Figura 8b). As regiões com baixos valores de χ_{lf} , entre 1 a $6,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ são correspondentes aos solos desenvolvidos do arenito, a onde foram registrados maiores teores de Cr, de 15,1 a 24,2 mg kg^{-1} . O antagonismo refletiu da natureza geoquímica, específica do Cr distinto dos demais MP, como ressaltado por Rachwal et al. (2017). O Comportamento do Cr assinalou a eficiência do sinal magnético do solo, em predizer MP com dependência inversa também de forma confiável.

3.5. FPT para predição e mapeamento de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr

Um resumo dos parâmetros das FPT e da qualidade dos modelos de predição, usando a χ_{lf} como variável preditora de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr, foram apresentados na Tabela 5. Os valores do coeficiente de determinação (R^2), indicaram a χ_{lf} capaz de explicar de 83% a 96% do conjunto de dados.

Tabela 5. Parâmetro dos modelos de predição de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr estimados por Função de pedotransferência (FPTs) utilizando a suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. (n = 7 amostras).

Equação de predição	R^2	r	RMSE	EM	RPD
Cr = - 0,02205 χ_{lf} + 22,114	0,83	0,69	3,31	- 0,18	10,47
Mn = 2,4979 χ_{lf} + 23,194	0,95	0,92	13,70	-0,21	14,32
Ni = 1,6648 χ_{lf} + 14,428	0,96	0,68	17,27	1,13	25,48
Zn = 1,2072 χ_{lf} + 26,546	0,80	0,89	17,12	1,07	26,70
Zr = 1,4325 χ_{lf} + 30,448	0,89	0,87	10,94	0,02	12,48

R^2 = coeficiente de determinação; r = correlação de Pearson; RMSE = raiz do erro médio quadrático; EM = erro médio; RPD = desvio de previsão do erro. Cr = cromo, Mn = manganês, Ni = níquel, Zn = zinco, Zr = zircônio.

Em estudo Ayoubi et al. (2018) verificaram que, os modelos desenvolvidos a partir da X do solo, explicaram de 62, 53, 81 e 57% da variabilidade para Mn, Zn, Ni e Cr, respectivamente. O RMSE assinalou menor valor para Cr (RMSE = 3,31)

sugerindo valores mais similares dos preditos, com os dados originais. O uso da χ_{lf} na FPT subestimou o conteúdo de Cr e Mn demonstrado, pelos valores negativos do EM. Contudo, valores baixos de ME indicaram estimativa não enviesada dos modelos. A boa qualidade dos modelos, das equações de pedotransferência permitiu geração de mapas (Figura 9a-e) semelhantes ao padrão espacial de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr, obtidas com 100% do banco de dados originais (Figura 8a-f).

As maiores concentrações de Mn, Ni, Zn e Zr e da X mantiveram na região central dos mapas e Cr nas periferias. Comparado com os mapas das Figuras 8 (a-f), percebeu-se que, a predição dos MP por FPT suavizou a variabilidade espacial, principalmente para o Cr. Possivelmente, isso deve ao fato de que os valores de χ_{lf} , dentro de cada compartimento litológico, variaram em escala semelhante se comparado aos MP.

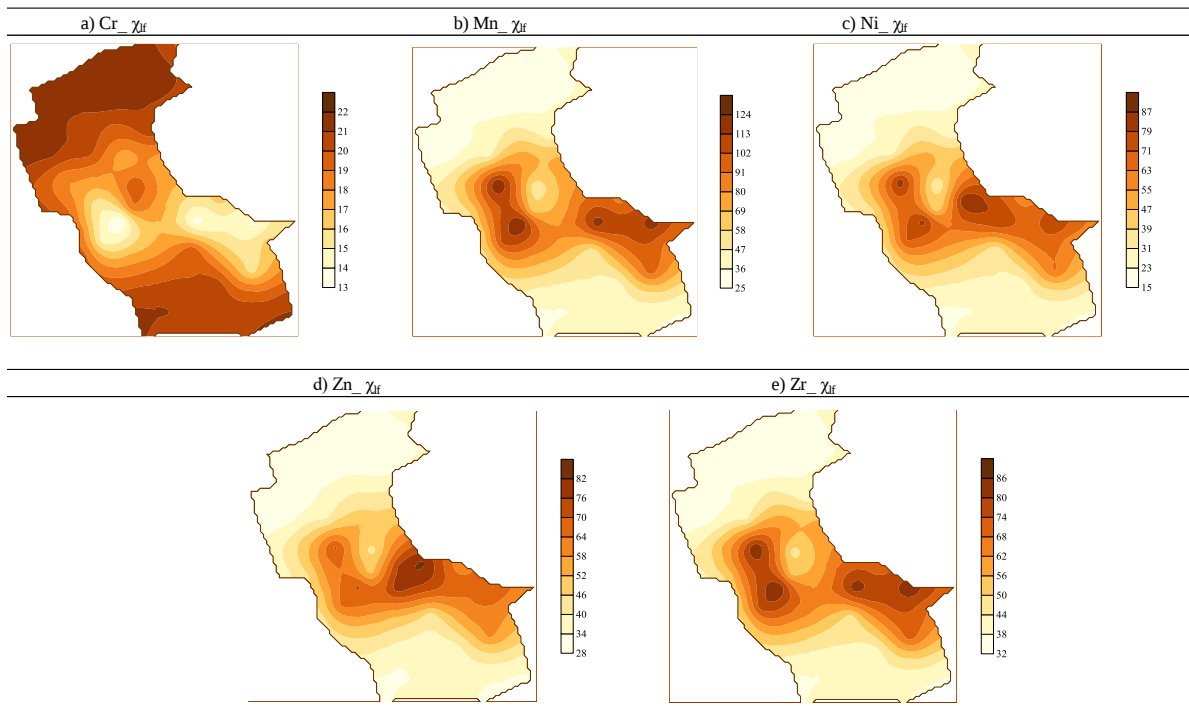


Figura 9. Padrão espacial dos atributos obtidos por funções de pedotransferência (FPT) usando suscetibilidade magnética em baixa frequência (χ_{lf}) como variável preditora. a) cromo; b) manganês; c) níquel; d) zinco; e) zircônio.

A sensibilidade da χ_{lf} pode ser útil na avaliação espacial de MP em solos, desenvolvidos de diferentes materiais de origem, uma vez que, pequenas variações no conteúdo dos minerais ferrimagnéticos e MP alteram o sinal magnético do solo (Poggere et al., 2018; Govedarica et al., 2019).

4. Conclusão

As correlações significativas entre suscetibilidade magnética, e os metais pesados, indicam a possibilidade do uso do sinal magnético do solo, como componente de funções de pedotransferência para quantificação indireta de metais pesados do solo. Os Parâmetros dos modelos de predição de Cr, Mn, Ni, Zn e Zr estimados por χ_r como variável preditora foram confiáveis, para o mapeamento das áreas sob contraste litológico Basalto-arenito. Embora do predomínio de solos desenvolvidos, o ajuste dos parâmetros do modelo aos semivariogramas experimentais, indicaram que o material de origem refletiu, na variabilidade espacial dos atributos avaliados.

5. Referências

- Ayoubi S, Abazari P, Zeraatpisheh M (2018) Soil great groups discrimination using magnetic susceptibility technique in a semi-arid region, central Iran. **Arabian Journal of Geosciences** 11:616.
- Ayoubi s, Jabbari, Mohsen J, Hossein K (2019) Pedotransfer functions for predicting heavy metals in natural soils using magnetic measures and soil properties. **Journal of Geochemical Exploration** 197:212–219.
- Barbosa RS., Marques Júnior J, Barrón V, Martins Filho MV, Siqueira DS, Peluco RG, Camargo L A, Silva LS (2019) Prediction and mapping of erodibility factors (USLE and WEPP) by magnetic susceptibility in basalt-derived soils in north eastern São Paulo State, Brazil. **Environmental Earth Sciences** 78:2-12.
- Bijaksana S, Yunginger R, Hafidz A, Mariyanto M (2019) Magnetic mineral characteristics, trace metals, and REE geochemistry of river sediments that serve as inlets to Lake Limboto, Sulawesi, Indonesia. **Data in brief** 26:104348.
- Camargo L A, Marques Júnior J, Pereira GT, Alleoni LRF, Bahia ASRS, Teixeira DD (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, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira, DDB, Souza Bahia ASR (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena** 165:503-515.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka, AE (1994) Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soil. **Soil Science Society American Journal**. 58:1501–1508.

Cambay M (2010) Investigation of the Relationship between Heavy metal contamination of soils and its magnetic susceptibility. **International Journal of Physical Sciences** 5:393-400.

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 Junior IG (2014) Magnetic susceptibility and the spatial variability of heavy metal in soils developed on basalt. **Journal Applied Geophysics**. 111:377-383.

Chen T, Liub Q, Zhengc Y, Zhoud L (2020) Correlation patterns between magnetic parameters and heavy metals of core sediments in the Yellow River Estuary and their environmental implications. **Marine Pollution Bulletin** 160:111590.

Cornell RM, Schwertmann, U (2003) The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. second ed. Wiley-VCH Verlag GmbH e Co, Weinheiml. SBN3:527-30274.

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

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

Govedarica DD, Gavrilov MB, Zeremski TM, Govedarica OM, Hambach U, Tomić N A, Sentić I, Marković SB (2018) Relationships between heavy metal content and magnetic susceptibility in roadside loess profiles: a possible way to detect pollution. **Quaternary International** xxx: 1-12.

Guda AM, El-Hemaly IA, Aal EMA, Odaha H, Appel, E, Kammar AME, Khatit AMA, Salem HSA, Awad A (2020) Suitability of magnetic proxies to reflect complex anthropogenic spatial and historical soil heavy metal pollution in the southeast Nile delta. **Catena** 191:104552.

Heller F, Strzyszcz Z, Magiera T (1998) Registro magnético da poluição industrial em solos da Alta Silésia. **Journal of Geophysical Research** 103:17767–17774

Hu P, Heslop D, ViscarraRossel RA, Roberts AP, Zhao X (2020) Continental-scale magnetic properties of surficial Australian soils. **Earth-Science Reviews** 103028.

Isaaks EH, Srivastava RM (1989). **Applied Geostatistics**. Oxford University Press, New 543 York.

Lagacherie P, McBratney AB (2007) Spatial soil information systems and spatial soil inference systems: perspectives for digital soil mapping. In: Lagacherie, P. **Digital soil mapping: an introductory perspective**. Amsterdam: Elsevier, 658p.

Liu L, Wang X, Zhu M, Ma J, Zhang J, Tan W, Feng X, Yin H, Liu F (2019) The speciation of Cd in Cd-Fe coprecipitates: Does Cd substitute for Fe in goethite structure. **ACS Earth chemistry** 3:2225-2236.

Lyons R, Oldfield F, Williams E (2010) Mineral magnetic properties of surface soils and sands across four North African transects and links to climatic gradients. **Geochim Geophys Geosci** 11:08023.

McBratney AB, Mendonça Santos MDL, Minasny B (2003) On digital soil mapping. **Geoderma** 117:3-52.

Minitab Release 14.1. **Statistical Software**. US/Canadá, 2000.

Morton-Bermea O, Hernandez E, Martinez-Pichardo E, Soler-Arechalde AM, Santa-Cruz RL, Gonzalez-Hernandez G, Beramendi-Orosco L, Urrutia-Fucugauchi J (2009) Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. **Geoderma** 151:121-125.

Nielsen DR (1980) Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel, D. (Ed.), Applications of soil physics. **Academic Press., New York**. Oliver MA, Webster AR, (2014) The tutorial guide to geostatistics: computing and modelling variograms and kriging. **Catena** 113:56-69.

Orosun MM, Oniku AS, Orosun OR, Salawu NB, Louis H, Adie P (2020) Magnetic susceptibility measurement and heavy metal pollution at an automobile station in Ilorin, North-Central Nigeria. **Environmental Research Communications** 2:015001.

Palumbo B, Angelone M, Bellanca A, Dazzi C, Hauser S, Neri R, Wilson J (2000) Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. **Geoderma** 95:247-266.

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** 105-295.

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** 58:430-440.

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.

Rachwał M, Karde IK, Magiera T, Bens Oliver (2017) Application of magnetic susceptibility in assessment of heavy metal contamination of Saxonian soil (Germany) caused by industrial dust deposition. **Geoderma** 295:10-21.

Santos-Francés F, Martínez-Graña A, Zarza CÁ, Sánchez AG, Rojo PA (2017) Spatial distribution of heavy metals and the environmental quality of soil in the northern plateau of Spain by geostatistical methods. *Int. J. Environ. Res.* **Public Health** 14:568.

Scapin MA, Scapin VO, Salvador VLR, Lima NB, Flues MSM, Sato IM (2000) DETERMINAÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM ARGILOMINERAIS POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA RAIO – X (WDXRFS) In: Congresso

geral de energia nuclear. **Anais eletrônicos** Rio de Janeiro: ABEN, 2000. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2000/cgen/07254>> . Acesso em: 26 Jun. 2021.

Shi M, Min X, Ke Y, Lin Z, Yang Z, Wang S, Peng N, Yan X, Luo S, Wu J, Wei Y (2021) Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides. **Science of the Total Environment** 752:141930.

Shu J, Dearing JA, Morse AP, Yu L, Yuan N (2001) Determining the sources of atmospheric particles in Shanghai, China, from magnetic and geochemical properties. **Atmospheric Environment** 35:2615-2625.

Silva AR, Souza Junior IV, Costa ACS (2010) Suscetibilidade Magnética do Horizonte B de Solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:329-337.

Silva SL, 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** 185:104–258.

Surfer S 7.0 (2011) Contouring and 3D surface mapping for scientist's engineers. User's Guide. Golden software Inc, New York.

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

Thompson R, Oldfield F (1986) **Environmental Magnetism** Allen and Unwin: Springer, London p.227.

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.

Wang H, Li X, Chen Y, Li Z, Hedding DW, Nel W, Chen J (2005) Geochemical behavior and potential health risk of heavy metals in basalt-derived agricultural soil and crops: A case study from Xuyi County, eastern China. **Science of The Total Environment** 729:139058

Wang L, Hu S, Ma M, Wang X, Qing Wang Q, Zhenhua Zhang Z, Shen J, Warrick AW (2018) Responses of magnetic properties to heavy metal pollution recorded by lacustrine sediments from the Lugu Lake, Southwest China. **Environmental Science and Pollution Research** 2725-4.

Wu G, Xu T, Zhang X, Zhang C, Ni Yan N (2016) The visible spectroscopy of iron oxide minerals in dust particles from ice cores on the Tibetan Plateau. **Chemical and Physical Meteorology** 68:29191.

Yang T, Liu Q, Chan L, Guodong Cao G (2007) Magnetic investigation of heavy metals contamination in urban topsoils around the East Lake, Wuhan, China. **Geophysical Journal International** 171:603–612.

Yu J, Hu X (2005) Application of data statistical analysis with SPSS (Beijing: Post Telecom Press) 163–73.

Zhang W, Dong C, Hutchinson SM, Ge C, Wang F, Feng H (2018) Recent Applications of Mineral Magnetic Methods in Sediment Pollution Studies: a Review. **Current Pollution** 18-0075-y.

Zhu Z, Han Z, Bi X, Yang W (2012) The relationship between magnetic parameters and heavy metal contents of indoor dust in e-waste recycling impacted area, South-east China. **Science of the Total Environment** 433:302–308.

CAPÍTULO 4 - Considerações finais

O aumento exponencial da população mundial trás consigo grandes reflexões, sobretudo, pela demanda por alimentos, consequentemente aumenta a aplicação de fertilizantes no solo. O empobrecimento de solos, causado pelas ações do intemperismo e associado ao manejo inadequado do solo, tem causado grandes perdas dos nutrientes. Os solos tropicais, apesar das grandes extensões de áreas agricultáveis, a baixa fertilidade limita a produtividade das culturas.

Diante a este fenômeno, é necessário a aplicação de tecnologias sustentáveis, que auxiliam as técnicas laboratoriais convencionais geradores de resíduos tóxicos, na sua maioria, mesmo apresentando resultados precisos, confiáveis. Pesquisas comprovam o uso de técnicas indiretas, mais promissoras nos últimos anos, sendo economicamente viáveis e sustentáveis, menos dispendiosos, barato, rápido e não destrutiva. Esses estudos demonstraram a importância da caracterização do solo, sobretudo, em ambientes de produção agrícola, pela distinção geológica, como basalto e arenito, que tem forte influência na fertilidade do solo.

Portanto, o conhecimento sobre a mineralogia do solo fornece melhores informações, através de protocolos aplicáveis a regiões tropicais, devido à forte influência a outros atributos como a química, física e na biologia dos solos. A distinção do uso do solo agrícola, por compartimento geológico e mineralógico, reforça informações relevantes no contexto da aplicação de métodos indiretos, como a suscetibilidade magnética e a Cor, comprovada em vários estudos, como na identificação de zonas de manejo específico, para fins do mapeamento do solo, como ferramentas viáveis para estimar atributos do solo de difícil determinação.

A aplicabilidade da suscetibilidade magnética e a cor, nesse estudo surgem como uma das técnicas viáveis, na caracterização espacial do fósforo adsorvido e metais pesados em solos sob transição litológica basalto – arenito, sendo solos com alta variabilidade dos seus atributos. Porém, torna-se contundente, avaliar a utilidade das técnicas em solos de natureza distinta ou similar, para expor quaisquer limitações, e atestar seu potencial de uso. Futuros estudos sugerem-se ampliar e

aprimorar as pesquisas, propondo novos protocolos ao contexto atual e gerar banco de dados consistentes e aplicáveis em outras regiões de maior extensão e diversidade litológica. Resultado deste estudo pode servir de modelo e extrapolar outras variáveis, como a produtividade e qualidade de culturas. Sugerir e recomendar estas técnicas na esfera mundial, sobretudo em regiões tropicais e subtropicais.

APÊNDICE

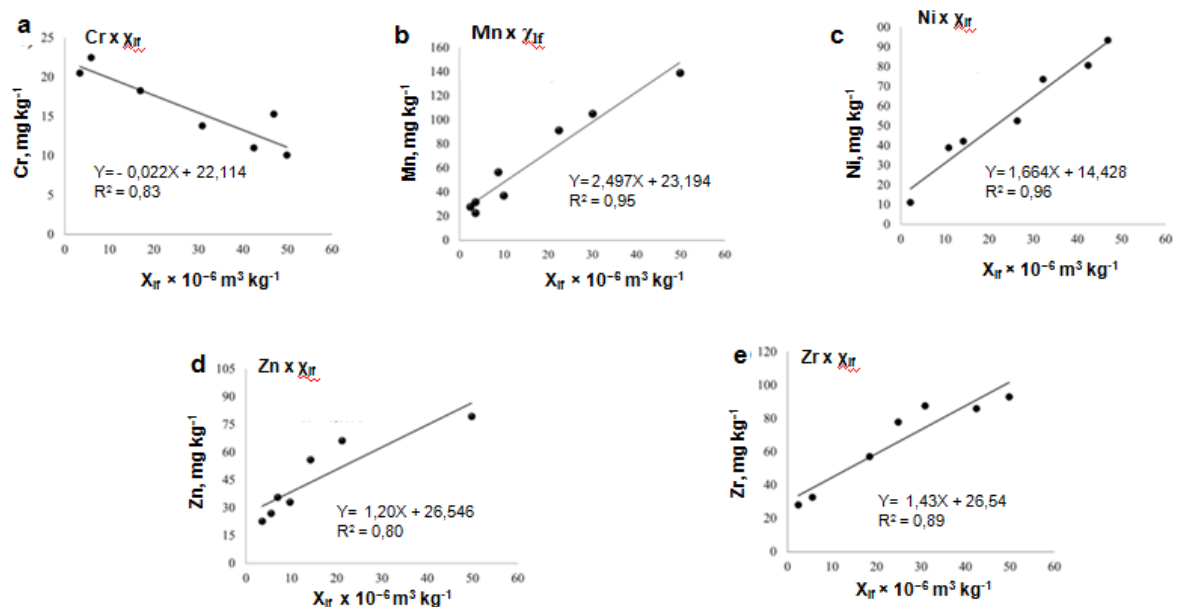


Figura dos parâmetros de predição dos 10% dos 70 amostras dos metais pesados (Cr= cromo, Mn= manganês, Ni= níquel, Zn= zinco e Zr =zircônio) por suscetibilidade magnética em baixa frequência= χ_{lf} .