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

SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO ESPACIAL DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS ORIGINADOS DE BASALTO E ARENITO NO ESTADO DE SÃO PAULO

João de Deus Ferreira e Silva

Engenheiro Agrônomo

2020

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

SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO ESPACIAL DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS ORIGINADOS DE BASALTO E ARENITO NO ESTADO DE SÃO PAULO

João de Deus Ferreira e Silva

Orientador: Prof. Dr. José Marques Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Marcílio Vieira Martins Filho

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

2020

S586s

Silva, João de Deus Ferreira e
Suscetibilidade magnética na predição espacial de metais potencialmente tóxicos em solos originados de basalto e arenito no estado de São Paulo / João de Deus Ferreira e Silva. -- Jaboticabal, 2020
69 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal
Orientador: José Marques Júnior
Coorientador: Marcílio Vieira Martins Filho

1. Assinatura magnética. 2. Geoquímica. 3. Aprendizado de máquina. 4. mapeamento. 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 DISSERTAÇÃO: SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO ESPACIAL DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS ORIGINADOS DE BASALTO E ARENITO NO ESTADO DE SÃO PAULO

AUTOR: JOAO DE DEUS FERREIRA E SILVA
ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR
COORIENTADOR: MARCÍLIO VIEIRA MARTINS FILHO

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

Prof. Dr. JOSÉ MARQUES JUNIOR (PARTICIPAÇÃO POR VIDEOCONFERÊNCIA)
Departamento de Solos e Adubos / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Prof. Dr. GENER TADEU PEREIRA (PARTICIPAÇÃO POR VIDEOCONFERÊNCIA)
Departamento de Ciências Exatas / FCAV / UNESP - Jaboticabal

Prof. Dr. RONNY SOBREIRA BARBOSA (PARTICIPAÇÃO POR VIDEOCONFERÊNCIA)
Universidade Federal do Piauí-UFPI / Bom Jesus/PI

Jaboticabal, 27 de julho de 2020

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

João de Deus Ferreira e Silva- Nascido em 18 de Novembro de 1994 em Colônia do Piauí- PI, graduou-se em Engenharia Agronômica em Fevereiro de 2019 pela Universidade Federal do Piauí-UFPI. Foi bolsista de iniciação científica pelo CNPq entre 2015 a 2018. Em março de 2019 ingressou no mestrado pelo Programa de Pós Graduação em Agronomia (Ciência do Solo) pela Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - Câmpus de Jaboticabal – SP, tendo bolsa de estudos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). É membro do grupo de pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP- Câmpus de Jaboticabal.

"Tenha coragem, vá em frente. Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho."

DALAI LAMA

A deus, por ter me protegido ao longo desse caminho,

A minha Mãe Izabel Galdino Ferreira e

Meus irmãos Franciel, Isael, Izaelma e Israel.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela minha saúde, pela sua proteção, sempre ouvindo minhas orações e me fazendo alcançar lugares distantes na minha realidade.

A minha mãe Izabel Galdino Ferreira e Silva, por me apoiar incansavelmente em todas as fases da minha vida e por sempre me dar força, apesar da distância física.

Aos meus irmãos, Franciel Ferreira e Silva, Isael Ferreira e Silva, Izaelma Ferreira e Silva e Israel Ferreira e Silva, e minhas cunhadas Flávia e Leomaria por permanecerem sempre ao meu lado e estarem sempre dispostos a me ajudar durante essa longa caminhada.

Ao meu orientador Professor José Marques Júnior, por me aceitar como seu orientando, pelos ensinamentos que contribuíram tanto para o meu crescimento profissional, como para o meu crescimento pessoal.

Aos professores da Banca de Qualificação Daniel de Bortoli Teixeira e Rafael Gonçalves Peluco, que por meio de suas críticas, sugestões e questionamento, contribuíram muito para a evolução desse trabalho.

Aos professores da Banca de Defesa Ronny Sobreira Barbosa e Gener Tadeu Perreira pelas correções e sugestões para a melhoria do trabalho.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal (FCAVJ)/ Unesp, e a todos os integrantes do grupo de pesquisa Caracterização do Solo para fins de manejo específico (CSME) (Angelina, Deise, Frederico, Laércio, Romário, Gabriela, Kethleen, Milene, Rogério, Simone, Mayara, Priscila, Luís Fernando).

Agradecer a Laércio e Romário por toda a ajuda no desenvolver desse trabalho, pelas ideias cientificas e ensinamentos nesses últimos meses.

Agradecer enormemente ao Luís Fernando e Angelina pelas conversas e toda ajuda nesses meses na realização do trabalho.

Agradecer ao Hagabo Paulo pela recepção no apartamento e pela paciência e compreensão nos momentos difíceis.

Agradecer a Ellen Cristina Nabiça Rodrigues por me ajudar nessa etapa tão importante da minha vida, pelo companheirismo, pela compreensão e entendimento nos momentos que precisei de você.

Agradecer aos integrantes do grupo de pesquisa SOLOCER-UFPI representados pelo Professor Ronny Sobreira Barbosa, por terem me dado o apoio base fundamental para que eu chegasse até aqui.

Aos integrantes da minha turma de mestrado: Kátia, Naum, Antônio, Eliane, Kleve, Laís, Lucas, Luís, Wanderson por todas a conversas de apoio e momentos de descontração durante o mestrado. Muito Obrigado.

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

A todos os meus amigos, de fora e dentro da Universidade que fazem parte de minhas pequenas conquistas, de minhas dificuldades, de minhas superações, eu agradeço.

Sumário

RESUMO ii
ABSTRACT iii
LISTA DE ABREVIATURAS iv
LISTA DE TABELAS v
LISTA DE FIGURAS vi
CAPÍTULO 1 - Considerações gerais 1
1. Introdução 1
2. Revisão de Literatura 3
2.1 Impactos dos metais nos solos e na cadeia alimentar 3
2.2 Geoquímica dos metais: origem e presença nos solos 4
2.3 Técnicas de mensuração de metais potencialmente tóxicos 8
2.3.1 Teores de metais por digestão ácida. 8
2.3.2 Teores de metais por fluorescência de raio-X 9
2.3.3 Teores de metais por suscetibilidade magnética 11
2.4 Variabilidade espacial de metais potencialmente Tóxicos e Suscetibilidade magnética 13
3. Aprendizagem de máquina: árvore de decisão 14
4. Geoestatistica: Variabilidade espacial 16
5. Referências 18
CAPÍTULO 2 - Suscetibilidade magnética na predição espacial de metais potencialmente tóxicos em solos originados de basalto e arenito no estado de São Paulo 31
RESUMO 31
1. Introdução 32
2. Material e Métodos 33
3. Resultados e discussão 38
4. Conclusão 48
5. Referências 49

SUSCETIBILIDADE MAGNÉTICA NA PREDIÇÃO ESPACIAL DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS ORIGINADOS DE BASALTO E ARENITO NO ESTADO DE SÃO PAULO

RESUMO – A poluição por metais potencialmente tóxicos tornou-se uma séria ameaça ao meio ambiente e à segurança alimentar. A avaliação dos teores de metais potencialmente tóxicos são baseados na ação do poder oxidante e dissolutor de ácidos que agem na amostra de solo, fazendo com que esses estudos sejam considerados complexos, necessitado assim o surgimento de métodos alternativos para esses fins. Assim, a suscetibilidade magnética (χ) do solo é uma abordagem promissora na variabilidade espacial de metais potencialmente tóxicos. O estudo avaliou a eficiência da χ na predição espacial de Zn, Mn e Cu em solos com variação de minerais ferromagnéticos no Planalto Ocidental Paulista (≅ 13 milhões de hectares). Em 253 amostras de solo foram mensuradas χ e determinado o conteúdo de metais potencialmente tóxicos por fluorescência de raio-x (FRX). As predições foram obtidas por aprendizagem de máquinas — *Random Forest* — usando a χ como variável preditora. Os resultados foram avaliados por análises estatísticas descritivas e geoestatística. O conhecimento do contexto litológico é necessário para interpretação significativa da concentração de metais pesado no solo. A χ do solo é influenciada pelo caráter litológico. A variabilidade espacial da χ e dos minerais ferrimagnéticos indica que o material de origem determina o conteúdo e o padrão espacial de Zn, Mn, Cu no solo. O padrão espacial semelhante para χ e metais potencialmente tóxicos confirma a aplicabilidade da χ como um método aproximado para avaliação de Zn, Mn, Cu do solo em grandes áreas e sobre transição litológica. As métricas da qualidade preditiva Zn (R^2 = 0,70; RMSE = 20,31; ME = - 0,19), Mn (R^2 = 0,88; RMSE = 136,44; ME = - 3,43) e Cu (R^2 = 0,63; RMSE = 42,02; ME = -0,89) entre as medidas de FRX e preditas por χ indicam o sinal magnético um pedomarcador útil na predição espacial de Cu, Mn e Zn em solo sob complexos litológicos e dissecação da paisagem em escala regional.

Palavras-chave: assinatura magnética, geoquímica, aprendizado de máquina, mapeamento.

MAGNETIC SUSCETIBILITY IN THE SPATIAL PREDICTION OF POTENTIALLY TOXIC METALS IN SOILS ORIGINATED FROM BASALT AND SANDSTONE IN THE STATE OF SÃO PAULO

ABSTRACT - Pollution by potentially toxic metals has become a serious threat to the environment and food security. The assessment of potentially toxic metal contents is based on the action of the oxidizing and dissolving power of acids that act in the soil sample, making these studies considered complex, thus necessitating the emergence of alternative methods for these purposes. Thus, the soil's magnetic susceptibility (χ) is a promising approach in the spatial variability of potentially toxic metals. Thus, the study evaluated the efficiency of χ in the spatial prediction of Zn, Mn and Cu in soils with variation of ferromagnetic minerals in the São Paulo State Plateau (≅ 13 million hectares). In 253 soil samples, the χ was measured and the content of potentially toxic metals was determined by X-ray fluorescence (FRX). The predictions were obtained by machine learning - Random Forest - using χ as a predictor variable. The results were evaluated by descriptive and geostatistical analysis. Knowledge of the lithological context is necessary for meaningful interpretation of the concentration of heavy metals in the soil. The χ of the soil is influenced by the lithological character. The spatial variability of χ and ferrimagnetic minerals indicates that the source material determines the content and spatial pattern of Zn, Mn, Cu in the soil. The similar spatial pattern for χ and potentially toxic metals confirms the applicability of χ as an approximate method for assessing soil Zn, Mn, Cu in large areas and on lithological transition. The metrics of the predictive quality Zn (R^2 = 0.70; RMSE = 20.31; ME = - 0.19), Mn (R^2 = 0.88; RMSE = 136.44; ME = - 3.43) and Cu (R^2 = 0.63; RMSE = 42.02; ME = -0.89) between the measurements of FRX and predicted by χ indicate the magnetic signal a useful pedomarker in spatial prediction of Cu, Mn and Zn in soil under lithological complexes and dissecting the landscape on a regional scale.

Keywords: magnetic signature, geochemistry, machine learning, mapping.

LISTA DE ABREVIATURAS

CTC - Capacidade de troca de cátions

DBC - Ditionito citrato bicarbonato

FRX - Fluorescência de Raio-X

FPTs - Funções de Pedotransferência

GDE - grau de dependência espacial

POP- Planalto Ocidental Paulista

SG - Formação Serra Geral

TFSA - Terra fina seca ao ar

VRP - Vale do Rio do Peixe

χ - susceptibilidade magnética

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1. Concentração de metais traços na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo derivados de diferentes materiais de origem.....5

Tabela 2. Faixas dos teores de metais pesados encontrados nos minerais formadores das rochas.....6

Tabela 3. Valores de mediana, máximo e mínimo para os solos desenvolvidos de arenito (VRP) e basalto (SG) nas unidades de dissecação: alta dissecação (Ad), moderada (Md), pouco (Pd)..... 53

Tabela 4. Correlação de pearson entre Cu, Mn e Zn e atributos do solo 55

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1. Esquema de uma árvore de decisão com quatro variáveis e três classes.....28

Figura 2. a) Mapa do Brasil; b) mapa do Estado de São Paulo; c) mapa geológico do Planalto Ocidental Paulista e pontos de amostragem, e d) unidades de dissecação da paisagem e perfis representativos de solos do Planalto Ocidental Paulista: 1, 2 e 3 – (LVef), 4 e 5 – (LVd) e 6 – (PVA) 47

Figura 3. Modelos de regressão do conteúdo de metais pesados determinado pela FRX e estimado por χlf na análise random forest.....56

Figura 4. Modelos e parâmetros dos semivariogramas para: (a) suscetibilidade magnética, (b) magnetita, (c) maghemita. Conteúdo de (d) zinco, (e) manganês e (f) cobre de determinado por Fluorescência de Raio – X. Predição de (g) zinco, (h) manganês, (i) cobre por χ na análise *random forest*. C_0: efeito pepita; $C_1 + C_0$: patamar; *a:* alcance; GDE, grau de dependência espacial.....58

Figura 5. Padrão espacial dos atributos: (a) χlf, suscetibilidade magnética, (b) Mt, magnetita, (c) Mh, maghemita. Conteúdo de (d) zinco, (e) manganês e (f) cobre de determinado por Fluorescência de Raio – X. Predição de (g) zinco, (h) manganês, (i) cobre predito por χ na análise *random forest*.....60

CAPÍTULO 1 - Considerações gerais

1. Introdução

Na era moderna da rápida urbanização mundial, não é possível impedir os metais tóxicos no ambiente. A poluição por metais potencialmente tóxicos tornou-se uma séria ameaça ao meio ambiente e à segurança alimentar, ocasionada pelo rápido crescimento industrial e agrícola. Ao contrário de outros grupos de poluentes, tais como os orgânicos, os metais potencialmente tóxicos por serem persistentes a degradação, acumula-se continuamente no meio ambiente (Fageria et al., 2009). A acumulação desses metais potencialmente tóxicos em solos agrícolas e recursos hídricos representa uma grande ameaça à saúde humana devido ao risco potencial de sua entrada na cadeia alimentar (Sarwar et al., 2017).

Os metais potencialmente tóxicos presentes no solo são originários de processos naturais e antropogênicos. Os solos naturalmente herdam esses metais do material origem subjacentes ao mesmo. Já as fontes antropogênicas incluem a aplicação de fertilizantes fosfatados, lodo de esgoto e emissões antropogênicas de usinas de energia, tráfego urbano e indústrias de diferentes segmentos (Wu et al., 2004). Essas fontes contribuem para maiores concentrações de metais potencialmente tóxicos nos solos agrícolas e em solos sob condições naturais (Saifullah et al., 2014).

O comportamento dos metais potencialmente tóxicos no solo, dependem diretamente das características intrínsecas e dos atributos do solo em que então presentes. Esse comportamento solo-solução dos metais potencialmente tóxicos sofre forte influência, por meio da competição pelos sítios de adsorção, ocorrendo competição com os íons H^+, presença dos compostos orgânicos no solo, argila do solo e os minerais secundários presentes como os óxidos de Fe e Al (Rieuwerts et al., 2006). As partículas da fração argila possuem grande poder de interação com esses elementos devido sua elevada área superficial específica (Alleoni et al., 2009).

Um dos grandes impedimentos para monitoramento de forma mais frequente da distribuição espacial dos metais potencialmente tóxicos para fins de intervenção por políticas governamentais, está na forma de obtenção das suas concentrações

no solo, que são obtidos convencionalmente utilizando técnicas de medições baseadas em digestões ácidas (Mclaren et al., 2012; Paulette et al., 2015). Os procedimentos padrões de digestão ácida, que envolvem o uso de um ou mais ácidos fortes, como ácido fluorídrico, sulfúrico, nítrico e perclórico, são perigosos, demorados e intensivos em laboratório, dificultando assim levantamentos mais apurados acerca de destruição dos metais potencialmente tóxicos no meio ambiente (Weindorf et al., 2013).

A fluorescência de raio-x, diferentemente aos métodos tradicionais de avaliação dos metais potencialmente tóxicos do solo, é considerada uma técnica auxiliar promissora para devidos fins, visto o seu potencial para análises rápidas e não destrutivas na determinação desses elementos no solo (Parsons et al., 2013). Conforme Chakraborty et al. (2017) a fluorescência de raio-x tem sido amplamente utilizada em investigações que visam avaliar o grau de contaminação dos metais potencialmente tóxicos nos solos. A exemplo, podemos citar Weindorf et al. (2013) que utilizando a fluorescência de raio-x, determinou os teores de Pb, As, Co, Cu e Cd, e concluíram que essa técnica é uma ferramenta robusta para a avaliação de metais potencialmente tóxicos. Em outros estudos, Rouillon e Taylor (2016) e Weindorf et al. (2012) compararam as concentrações de metais determinados por fluorescência e métodos convencionais, e concluíram que há forte correlação entre os dois métodos, determinando assim a fluorescência de raio-x uma técnica robusta em investigações ambientais.

A suscetibilidade magnética (χ), assim como a fluorescência de raio-x mostram-se como uma ferramenta útil no estudos de atributos do solo por ser uma técnica de rápida obtenção de resultados e que demanda pequena preparação das amostras (Viscarra Russel et al., 2006, Cañasveras et al., 2012). Assim, essa técnica vem sendo usada de forma mais intensiva nos últimos anos para uma melhor avaliação quantitativa e qualitativa dos atributos do solo, atuando como auxiliar aos métodos tradicionais, tornando possível um grande avanço da avaliação e mapeamento de metais potencialmente tóxicos em grandes áreas (Dong et al., 2014, Wawer et al., 2015). Alguns estudos, tais como os desenvolvidos por Blaha et al. (2011) e Szuszkiewicz et al. (2016), concluem que o sinal magnético, quando

submetido a estudos com metais potencialmente tóxicos apresentam resultados satisfatórios determinação das fontes de poluição do solo.

Portanto, objetivou-se com esta pesquisa avaliar a eficiência da suscetibilidade magnética como atributo pedoindicador de Zn, Mn e Cu em ambiente transicional basalto-arenítico, utilizando modelagem por aprendizado de máquina para fins de mapeamento digital de solos.

2. Revisão de Literatura

2.1 Impactos dos metais nos solos e na cadeia alimentar

A segurança alimentar é conceituada como sendo o estado em que “todos os seres humanos, todos os dias, têm acesso físico e econômico e social a alimentos suficientes, seguros e atendam às necessidades nutricionais e as preferências alimentares por uma vida ativa e saudável” (Fao, 1996). Dentro desse conceito ações contra a contaminação do solo são enfoque, visto que esse recurso natural não renovável é fator essencial na produção de alimentos para a população mundial (Beddington et al., 2012; Oliver et al., 2015).

A contaminação mundial dos solos por metais potencialmente tóxicos e sua relação com a segurança alimentar mundial é um dos temas de investigações que tem chamado atenção nos últimos anos (Tóth et al., 2016). Assim, autores como Rai et al. (2019) reforçam que a contaminação por metais potencialmente tóxicos vem se espalhando rapidamente pelo mundo, trazendo risco a segurança alimentar de países de todos os níveis econômicos.

O nível de desenvolvimento dos países é um fator chave no comportamento da sua contaminação por metais e riscos com a alimentação humana. Países populosos (China e Índia) e países subdesenvolvidos como os do continente africano se enquadram em características semelhantes quando a contaminação por metais potencialmente tóxicos, ao qual são caracterizados por contaminações pelo reuso de águas residuais e fontes de nutrientes como lodo de esgoto como os principais responsáveis da contaminação (Saha et al., 2015; Woldetsadik et al., 2017). Já nos países do continente americano as fontes dos contaminantes possuem relação com o aumento da industrialização e com as diversas práticas agrícolas modernas, que estão desde início da cadeia de produção com a utilização

de fertilizantes ao qual os metais estão presentes, até a industrialização dos alimentos para consumo (Rodriguez et al., 2014; Corguinha et al., 2015).

Apesar de cada região mundial sofrer de diferentes formas as entradas de metais poluentes na cadeia alimentar, ocorre uma redução de forma generalizada no rendimento mundial da produção de alimentos, o que é somado ao risco direto de contaminação por meio da bioacumulação nos alimentos produzidos, afetando diretamente o funcionamento da cadeia alimentar, elevando o risco de intoxicação e morte de seres superiores da cadeia, inclusive os seres humanos (Edwards, 2002; Liu et al., 2005). Assim, é visto que cada região mundial terá uma magnitude na variação da segurança alimentar, quando é considerando o avanço da contaminação por metais potencialmente tóxicos (Rojas et al., 2016).

No Brasil, é visto que nos últimos anos, tem-se aumentado as pesquisas no âmbito dos metais potencialmente tóxicos no solo, porém grande maioria dessas pesquisas ainda buscam respostas mais originárias dos metais e da distribuição nos solos do território brasileiro (Nogueira et al., 2018). As pesquisas no território brasileiro ainda visam determinar os valores de referência de qualidade, para ampla diversidade pedológica e geológica nacional, tais como os estudos realizados em diversas regiões (Paye et al., 2010; Oliveira et al., 2014; Preston et al., 2014; Almeida Júnior et al., 2016; Silva et al., 2017). Assim, é visto a importância do conhecimento dos teores naturais desses elementos nos solos brasileiros, sendo necessário maiores investigações para avaliar o comportamento da variabilidade espacial desses metais, que influenciam na produção de alimentos e na segurança alimentar nacional (Santos-Araújo et al., 2016; Boim et al., 2018).

2.2 Geoquímica dos metais: origem e presença nos solos

A nomenclatura “metais potencialmente tóxicos” é uma das diversas denominações que são utilizadas para nomear o grupo de elementos químicos, inorgânicos, com densidade atômica maior de 6 mg m^{-3} e/ou número atômico maior que vinte, aos quais englobam desde metais propriamente ditos, semi-metais e não-metais (Costa et al., 2006). O referido termo é utilizado para denotar o poder tóxico desses elementos, porém, alguns dos elementos inclusos nessa denominação são

essenciais as plantas, aos animais e ao homem, podendo ser tóxicos apenas em condições de altas concentrações (Aguiar et al., 2002).

Os metais potencialmente tóxicos no solo são originários de duas principais fontes: (I) Lito-Pedogênica: representa pelos elementos liberados diretamente da sua rocha de origem ou presentes nos constituintes secundários do solo por meio de rearranjo e transformações; ou (II) antropogênicas, que são resultantes dos depósitos desses metais por atividades humanas, tais como as atividades agrícolas na aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007).

A concentração dos metais de origem natural nos solos, são reflexos da sua presença no material originário, que irá variar desde a sua classificação quanto ao tipo de rocha (rocha ígneas, metamórficas ou sedimentares) e sua classificação dentro de cada grupo (Bionde et al., 2011) (Tabela 1). Assim, em condições naturais o material originário de cada solo é o principal responsável pela presença e distribuição dos metais, mesmo em condições de climas com alto potencial para desenvolvimento dos solos (Alleoni et al., 1994).

Tabela 1- Concentração de metais traços na crosta terrestre e em rochas e solos de diferentes regiões do mundo derivados de diferentes materiais de origem

Metais	Rochas ígneas			Rochas sedimentares[1]			Solos do mundo[2]
	Ultramáficas	Máficas	Graníticas	Carbonato	Arenito	Pelíticas	
	.....mg kg^{-1}.....						
As	1	1,5	1,5	1	1	13	-
Cd	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	-
Co	110	35	1	0,1	0,3	19	1,4 -10-27
Cr	2980	200	4	11	35	90	12-67-221
Cu	42	90	13	5,5	30	39	8-24-80
Hg	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	-
Mn	1040	1500	400	620	460	850	80-558-1315
Mo	0,3	1	2	0,16	0,2	2,5	-
Ni	2000	150	0,5	7	9	68	6-24-92
Pb	14	3	24	5,7	10	23	8-29-67
Zn	58	100	52	20	30	120	17-67-236

[1] Valores para crosta terrestre e rochas são expressos como médias (Alloway,1990). [2] Valores para solos do mundo são expressos como mínimo-média-máximo (Kabata pendias e pendias, 2001).

As rochas classificadas como ígneas (perioditas, serpentinitas, gabros e basaltos) possuem naturalmente os maiores teores de metais potencialmente tóxicos, podendo ainda variar dentro de cada subgrupo. Dentro dos subgrupos, as rochas ígneas ácidas (como granito) apresentam as menores concentrações de metais, sendo seguidas pelas rochas sedimentares (arenitos e calcários). Em uma ampla abrangência, independente dos tipos de rocha, os metais mais abundantes são Ba, Mn, Fe e Ni, e com menores concentrações Cr, Co, Cu, e Zn e com mínimas quantidades estão o As, Cd e Hg, sendo que essa concentração é reflexo da sua liberação junto aos minerais presentes nas rochas (Tabela 2) (Bascones, 2003).

Tabela 2. Faixas dos teores de metais potencialmente tóxicos encontrados nos minerais formadores das rochas.

Elemento	**Teor (g kg^{-1})**		
	1-10	**0,1-1,0**	**<0,1**
Olivinas	Ni, Mn	Al, Cr, Co	Zn, V, Cu, Se
Piroxênios	Mn	Cr, V, Ni	Cu, Co, Zn, Li, Ba
Plagioclásio	----	Ba, Mn	V, Zn, Ni, Pb, Li
Anfibólio	Mn	Zn, V, Cr, Ni	Ba, Cu, Co, Pb, Li
Biotita	Ba, Mn	Zn, V, Cr, Ni	Cu, Sn, Co, Pb
Feldspato	Ba	----	Pb, V, Zn, Ni, Cu, Li
Muscovita	Fe, Ba, Li	Cr, Mn, V	Zn, Sn, Cu
Quartzo	----	----	Fe, Al, Mn, Zn

Fonte: Modificado de (BORGES, 2007)

O conhecimento da dinâmica dos metais potencialmente tóxicos nos solos estão relacionados com a forma de retenção desses elementos nos constituintes do solo, as quais são afetadas por parâmetros como pH, capacidade de troca de cátions (CTC), teor de matéria orgânica e constituição mineralógica, onde cada metal será influenciado de forma intrínseca. Os parâmetros citados, são controladores das reações físico-químicas, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e complexação (Guo et al., 2006).

a) Adsorção/dessorção

A reação de adsorção é um fator importante que controla a concentração de metais potencialmente tóxicos no solo. O pH possui grande influência nesse mecanismo, já que em conjunto, com o potencial redox, determina o equilíbrio entre

as formas iônicas e hidrolisadas dos metais. Os solos têm ampla variedade de sítios de adsorção, com diferentes propriedades de ligações e contêm grande quantidade de complexos aquosos iônicos e não iônicos capazes de participar da adsorção, e possivelmente dos processos de precipitação dos metais (Matos et al., 1996; Nascentes, 2006).

O poder de afinidade dos colóides de superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Os cátions que apresentam diferentes valências, a afinidade, em geral segue a ordem X_1^{+}, X_1^{2+}, X_1^{3+}. Para cátions de mesma valência, a facilidade de troca ou força pela qual os cátions são retidos na superfície dos colóides é diretamente proporcional ao raio do cátion não hidratado, e esse fato foi descrito por (Yong et al.,1996).

Algumas vezes a adsorção de metais não constitui unicamente um processo de atração eletrostática. A retenção dos metais pode também se dar por adsorção específica, via formação de complexos de esfera interna, independente da carga superficial e que se ligam muito mais fortemente que os complexos de esfera externa (Pierangeli et al., 2007). Os óxidos de Al, Fe e Mn, matéria orgânica e os minerais silicatados do tipo 1:1 são os principais constituintes dos solos envolvidos nesse tipo de adsorção (Silveira, 2002).

b) Precipitação-dissolução

Outro importante mecanismo de retenção de metais potencialmente tóxicos é a precipitação dos cátions na forma de hidróxidos ou sais diversos e que pode ocorrer em condições de pH mais elevado. Em solos e sedimentos, a precipitação de íons metálicos pode ocorrer na superfície dos sólidos ou na água intersticial (Nascentes, 2006).

Segundo Lindsay (1979) os ânions mais comuns capazes de formar precipitados com os metais potencialmente tóxicos são o carbonato, sulfato, fosfato e silicato. O processo de precipitação é também fortemente influenciado pelas condições do meio, em decorrência de mudanças nas condições redox do meio promovidas por variações sazonais ou mudanças da hidrodinâmica, que por sua vez afetam a hidrogeoquímica.

c) Complexação

Os metais potencialmente tóxicos podem formar complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos em ambientes com condições favoráveis a reações de complexação (He et al., 2005). Sob determinadas condições, compostos orgânicos como os ácidos húmicos e ácidos fúlvicos produzidos durante a decomposição da matéria orgânica ou exudados de raízes de plantas, se ligam aos metais formando complexos metálicos e/ou quelantes no solo.

2.3 Técnicas de mensuração de metais potencialmente tóxicos

2.3.1 Teores de metais por digestão ácida.

A contaminação dos recursos ambientais por metais potencialmente tóxicos é uma realidade mundial, por isso, surgindo assim a necessidade de estabelecimento de normas quanto a concentração desses elementos no solo. Foi partindo dessa necessidade que surgiu de forma pioneira na Holanda o primeiro documento que tratava dos valores de orientação sobre a contaminação do solo por metais potencialmente tóxicos, ao qual foi denominada “Lista da Holanda” ou “Lista ABC” em 1983 (Cetesb, 2001).

A partir do referido ano, ocorreu uma mobilização mundial por outros países para estabelecerem valores orientadores nacionais para os metais potencialmente tóxicos no solo, através dos órgãos de proteção ambiental. Assim no ano de 1991, a agência de proteção ambiental americana lançou o primeiro estudo técnico, denominado programa “Superfund” (Usepa, 1996). No ano de 1999, a Alemanha, lançou a Lei Federal de Proteção do Solo, trazendo valores de intervenção para um total de 14 elementos (Bachmann, 2000).

No Brasil, assim como nos demais países, com a grande demanda da preservação dos recursos ambientais, houve aumento nos investimento em pesquisas para conhecimento dos teores naturais dos metais potencialmente tóxicos no solo, buscando estabelecer os valores orientadores. A nível nacional o primeiro estudo e determinação desses valores foram realizados pela Cetesb (2001) para o estado de São Paulo. A partir de então, vários estados determinaram seus valores orientadores de metais potencialmente tóxicos: Espírito Santo (Paye et al.,

2010), Rio Grande do Norte (Preston et al., 2014), Estado da Paraíba (Almeida Júnior et al., 2016) entre outros mais.

Os métodos para extração dos metais potencialmente tóxicos nos solos brasileiros, foram fixados através de portaria normativa expedida pelo ministério do meio ambiente, que estabeleceu os métodos 3050 e 3051 do USEPA e suas atualizações, como métodos padrões para obtenção dos teores naturais de metais potencialmente tóxicos em solos do Brasil.

Assim como nos estudos pioneiros citados anteriormente, estudos de metais potencialmente tóxicos em solos brasileiros são baseados na ação de uma fonte ininterrupta de aquecimento em associação ao poder oxidante e dissolutor de um ou mais ácidos que agem na amostra de solo (Paye et al., 2010), fazendo com que esses estudos sejam considerados complexos e a expansão seja dificultada, necessitado assim o surgimento de métodos alternativos para esses fins (Ribeiro et al., 2017).

2.3.2 Teores de metais por fluorescência de raio-X

Nas últimas duas décadas, os equipamentos de fluorescência de raio-x (FRX) estão sendo reconhecidos como uma alternativa eficaz para medição de contaminantes do solo, pela sua capacidade de oferecer uma análise multi-elementar simultânea, em curto período de tempo, em amostras de solos com mínimos tratamentos (West et al., 2013; Horta et al., 2015).

O funcionamento da FRX é baseado na medição das intensidades das emissões de raios-x características de cada elemento químico que compõe a amostra. Para que esta emissão ocorra, a amostra deve receber energia suficiente para excitar os elétrons dos elementos que compõem a amostra. A técnica exige que as espécies sejam irradiadas com fótons muito energéticos e a excitação do átomo ocorre quando é atingido por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas, ondas eletromagnéticas ou através de tubos de raios-x, sendo esses últimos, os mais presentes nos equipamentos utilizados atualmente (Weindorf et al., 2014; Ribeiro et al., 2017).

Nos últimos anos, é verificado uma busca por melhorar as leituras de equipamentos de FRX, com limites de detecção baixos o suficiente, para serem considerados adequados para medição da contaminação do solo, tais como, limites

< 5 mg kg^{-1} para Hg, Mo, Pb, Ti, Zn; < 10 mg kg^{-1} para Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, V; < 20 mg kg^{-1} para Mn, Ba, Sb, Sn (Olympus innovx-systems, 2010), bem como não metais de interesse (por exemplo, < 5 mg kg^{-1} para As, Se (Olympus innovx-systems, 2010).

Considerando a FRX uma alternativa poderosa em estudos ambientais, possibilitando a detecção de áreas contaminadas com metais, nos últimos anos começam a surgir inúmeros estudos que visam comparar o desempenho dessa técnica, frente aos métodos convencionais nas investigações sobre a contaminação do solo, considerando as vantagens da FRX fornecer resultados analíticos com rapidez e precisão (Weindorf et al., 2012). Os métodos convencionais, exclusivamente baseados em laboratório, envolvem preparações de amostras demoradas que resultam em uma digestão do solo adequada para medição analítica. Esses pré-tratamentos de amostras envolvem o uso de ácidos nocivos concentrados [ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fluorídrico (HF)] para digestão da amostra e extrações elementares em uma solução, tomando os estudos de áreas contaminadas por metais por essas técnicas, um serviço árduo e oneroso (Fugimori e Takigami, 2014).

Entre os estudos atuais realizados na comparação, entre e FRX e os métodos convencionais, Qu et al. (2018) testaram o desempenho de um equipamento de FRX, através de suas leituras em campo e em laboratório em comparação ao ICP-MS (Método convencional), para determinar os teores de Cobre no solo. Nos seus resultados os autores encontraram alta correlação entre os dados de FRX em campo e ICP-MS (r = 0,96) e entre FRX em laboratório e ICP-MS (r = 0,91), indicando a eficiência dessa técnica em estudos ambientais. No estudo realizado por Yang et al. (2018), os autores encontraram resultados satisfatórios para os metais Zn, Ni, Cu quando são comparadas as leituras realizadas utilizando a técnica de FRX e as medições realizadas pelo método convencional ICP-OES, apresentando valores de coeficiente de determinação (r^2) de 0,93; 0,71 e 0,95 respectivamente. Tian et al. (2018) em estudos com metais mostram que os valores dos metais potencialmente tóxicos Cu, Zn, Mn, As, Pb, Ni medidos por FRX não diferiram estatisticamente do método convencional (ICP-MS), porém os autores

retratam a importância da calibração com materiais certificados para obtenção de resultados assertivos.

Em resumo, esses estudos reforçam ainda mais o potencial da fluorescência de Raio-X e sua aplicabilidade como método promissor sendo amplamente adotada como técnica analítica rápida, com medições diretas em amostras após mínimo tratamento (Weindorf et al., 2014).

2.3.3 Teores de metais por suscetibilidade magnética

A demanda atual por informações detalhadas sobre o solo para tomada de decisões agrícolas e de políticas públicas vem aumentando (Siqueira et al., 2016). Informações cada vez mais detalhadas sobre o solo podem ser usadas para apoiar a produção sustentável e utilizado por organizações governamentais para uma melhor utilização e manejo desse recurso não renovável (Rockström et al., 2009).

Um dos grandes entraves para o conhecimento detalhado nos estudos do solo desde o primórdio, são as etapas de coleta de amostras e análises laboratoriais, que trata-se de uma etapa árdua e onerosa (Mcbratney et al., 2002). Porém, nos últimos anos com o avanço tecnológico mundial, mais precisamente com o surgimento de sensores aplicados à ciência do solo, o conhecimento detalhado dos atributos do solo tem aumentado nos últimos anos (Marques et al., 2014). Esses sensores atuam como auxiliares aos métodos tradicionais, possuindo a vantagem de serem técnicas de rápida obtenção de resultados, mais baratos que as medidas tradicionais, além da simplicidade pela não destruição da amostras (Viscarra Rossel et al., 2009).

A suscetibilidade magnética do solo surge como exemplo de método alternativo aplicado para fins de estudos na ciência do solo, a qual é caracterizada como o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético aplicado (Siqueira et al., 2010). A suscetibilidade é produzida por indução do campo magnético terrestre durante a cristalização do mineral presente na rocha ou no solo, e se origina das propriedades de rotação dos elétrons (Dearing et al., 1995).

São considerados 5 tipos básicos de comportamento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Nos minerais diamagnéticos, os átomos que compõem a cela unitária do mineral, possuem as camadas eletrônicas preenchidas. Assim, o número

de “spins” eletrônicos alinhados numa direção é igual ao número de “spins” eletrônicos na direção oposta (exemplo: quartzo e feldspato). Nos minerais paramagnéticos as camadas eletrônicas estão incompletas. A presença de um campo magnético externo faz com que os “spins” se alinhem, e mesmo após a retirada do campo magnético, alguns “spins” permanecem alinhados (exemplo: Olivina, piroxênio, granada, biotita e carbonatos de ferro e manganês). Os minerais ferromagnéticos são um caso especial de paramagnetismo. Após a retirada do campo magnético os “spins” permanecem alinhados, fazendo com que o mineral possua um grande valor de magnetização remanescente (exemplo: ferro e cobalto). Nos minerais ferrimagnéticos, os “spins” não estão emparelhados, assim prevalece o momento magnético do maior número de “spins” no mesmo sentido (exemplo: magnetita). Os minerais antiferromagnéticos não apresentam propriedades magnéticas (Thompson et al., 1986).

Atualmente, um dos campos da ciência de solo com forte aplicação das propriedades magnéticas tem sido investigações acerca da poluição do solo por metais potencialmente tóxicos (Karimi et al., 2011). Estudos incipientes indicam a existência da relação entre a suscetibilidade magnética e os metais potencialmente tóxicos do solo, podendo ser usada como indicadora da poluição do solo, avaliar a poluição em profundidade e ainda discriminar diferentes fontes de poluição, as quais podem ser litogênicas ou antropogênicas (Liu et al., 2016). A aplicabilidade da suscetibilidade magnética em investigações com metais potencialmente tóxicos é dada pela origem semelhante dos metais e minerais que conferem o magnetismo ao solo, sendo liberados no material de origem subjacente através do intemperismo e dos processos pedogenéticos (Wang et al., 2013).

Notando a forte relação entre a suscetibilidade magnética e metais potencialmente tóxicos, além de suas vantagens frente aos métodos tradicionais de avaliação dos teores de metais potencialmente tóxicos, por ser considerado um método alternativo barato e eficaz, um amplo campo de investigações acerca do comportamento espacial desses metais nos solos se expandiu nos últimos anos (Lu, et al., 2008; Morton-Bermea et al., 2009). Assim, tais estudos como os desenvolvidos por Liu et al., (2016) mostram a aplicabilidade das leituras da suscetibilidade magnética na distribuição espacial de metais potencialmente tóxicos

do solo. A mesma foi empregada por Bourliva et al. (2018) na delimitação de zonas de contaminação por metais, a qual os autores encontraram fortes correlações entre a suscetibilidade magnética e os metais potencialmente tóxicos, a suscetibilidade magnética explicando até 70 % da variação de metais potencialmente tóxicos na área estudada. Assim, esses estudos reforçam ainda mais o potencial dessa técnica em estudos relacionados a contaminação do solo.

2.4 Variabilidade espacial de metais potencialmente tóxicos e suscetibilidade magnética

As medições da suscetibilidade magnética na camada superficial do solo estão sendo bastante utilizadas em diversos estudos que a relacionam com o comportamento espacial de metais potencialmente tóxicos do solo, por ser é um método poderoso para detectar e delinear com precisão áreas com diferentes teores de poluição do solo (Zawadzki et al., 2012). As medições da suscetibilidade magnética tem como uma das características, leituras em sensores de pouca complexidade, aumentando assim, sua aplicação em estudos na ciência do solo que envolve variabilidade espacial dos atributos do solo (Hanesch e Scholger, 2005).

Para a realização de análises geoestatísticas de metais potencialmente tóxicos em grandes áreas, necessitasse também de um grande número de amostras, tornando essas determinações de MPTs inviáveis (Lagacherie et al., 2007). Modelos de previsão realizados com a suscetibilidade magnética são úteis para caracterizar a variabilidade espacial dos atributos do solo que possuem correlação com os minerais magnéticos do solo, como os óxidos de ferro, alumínio e manganês, sendo que esses desempenham um papel importante na química dos solos, podendo assim, serem utilizados como atributos coovariativos em investigações com metais potencialmente tóxicos (Alloway, 1995).

Atualmente as medições de suscetibilidade magnética tem sido amplamente utilizadas para delinear a poluição ambiental, principalmente durante a última década Suresh et al. (2011), sendo possível devido aos portadores magnéticos tenderem a absorver e/ou incorporar metais pesados em sua estrutura (Morton-Bermea et al., 2009). Estudos desenvolvidos por Suresh et al. (2012) concluíram

que a suscetibilidade magnética é uma técnica potencial no estudo da variabilidade de metais potencialmente tóxicos no solo.

Nas investigações realizadas por Ayoubi et al. (2019) sobre o potencial da suscetibilidade magnética nos estudos de distribuição espacial dos metais potencialmente tóxicos, os autores concluíram que as funções de pedotransferências realizadas através da suscetibilidade magnética são eficientes para estimar a concentração de metais potencialmente tóxicos no solo, podendo assim fornecer informações importantes acerca do tema. Assim, como estudo citado anteriormente, Jaffar et al. (2017) realizando a determinação da variabilidade espacial de metais pesados no solo, que a suscetibilidade apresentou correlação linear com os índices de poluição, podendo assim, ser usada como variável alternativa de entrada em estudos com variabilidade desses elementos.

3. Aprendizagem de máquina: árvore de decisão

A aprendizagem de máquina é definida como sendo o processo automático ou semi-automático com capacidade para determinar padrões em grandes conjuntos de dados eletrônicos usando modelos treinados, onde os padrões definidos podem ser aplicados em um novo conjunto de dados para fins de predição (Wintten e Frank, 2005). O aprendizado possui como característica incipiente o processo de descoberta das relações entre um conjunto de dados ou variáveis preditas e de resposta usando abordagens estatísticas baseadas em linguagem computacional (Hastie et al., 2009).

Na ciência do solo, as técnicas relacionadas ao aprendizado de máquina são bastante aplicadas no campo da pedometria para o desenvolvimento de mapas preditivos ou digtais de solo (McBratney, AB, et al., 2003). O avanço dessas técnicas na ciência do solo estão diretamente relacionadas ao grande desenvolvimento nos sistemas de informações geográficas, disponibilidade de dados espaciais e avanço tecnológico no âmbito da informática (Heung et al.,2016).

As relações entre o solo e as covariáveis ambientais são ajustadas a um modelo e as relações aprendidas são então aplicadas a locais onde os dados do solo não estão disponíveis. Este procedimento genérico, que é uma forma de

aprendizagem supervisionada, pode ser aplicado à previsão de resultados quantitativos, tais como determinação de dos teores de atributos do solo usando regressão ou a previsão de resultados qualitativos, tais como determinações de diferentes classes de suscetibilidade magnética do solo, usando classificação (Hastie, T., et al., 2009).

Dentre os vários algoritmos de aprendizado de máquina descritos na literatura disponíveis para uso, a árvore de decisão é amplamente utilizada, sendo considerada como um dos mais utilizados para fins de estudos na ciência do solo (Heung et al., 2016). A árvore de decisão consiste em nós e folhas, onde cada nó é uma partição do conjunto de dados de treinamento que visa maximizar a homogeneidade dentro do nó e a heterogeneidade entre nós com base nas regras de divisão de nós que são geradas a partir de um conjunto de variáveis preditoras (Breiman et al., 1984) (Figura 1). As folhas são os nós terminais em que é tomada uma decisão com relação à variável resposta de interesse (Hastie et al., 2009). Partindo desse pressuposto, um conjunto de dados usados para construção de uma árvore, é composta segundo (Behrens e Scholten, 2006) de três componentes básicos (Figura 1):

a) A raiz, ponto de partida da árvore;

b) O nó, conexão entre a raiz, os nós subseqüentes e as folhas;

c) A folha, que representa uma classe homogênea.

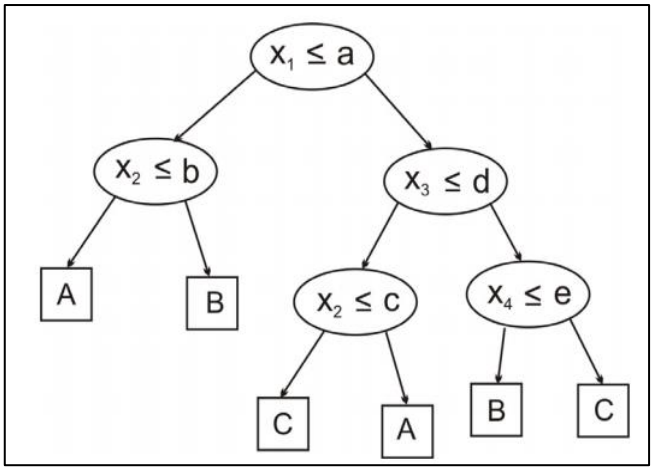


Figura 1.Esquema de uma árvore de decisão com quatro variáveis e três classes. (Zhou et al., 2004).

Atualmente, um dos campos que a aprendizagem de máquina, tais como a árvore de decisão vem sendo bastante utilizada, é investigações acerca de metais potencialmente tóxicos no solo. Entre os estudos atuais, podemos citar Hu et al., (2020), ao qual trabalhando com investigações de três tipos deferentes de algoritmos de aprendizagem de máquina (arvore de decisão, máquina de gradiente supervisionado, e linear generalizado), concluíram que o modelo de árvore de decisão apresentou a melhor capacidade de previsão para os metais potencialmente tóxicos tanto em solos naturais e sobre cultivo. Assim, em seus estudos Wang et al., (2015) também comparando diferentes modelos de aprendizagem de máquina (árvore de decisão, máquina de vetor de suporte, aprendizado de máquina extremo), notaram que apesar dos três modelos serem melhor que o método de predição tradicional, a árvore de decisão apresentou maior precisão na predição dos metais potencialmente tóxicos.

4. Geoestatistica: Variabilidade espacial

A variabilidade espacial de atributos do solo já é reconhecida desde os primeiros estudos dentro da ciência do solo, seja ela como importância para implantação de delineamentos experimentais ou reconhecimento de diferentes pédons. Estudos como citados anteriormente baseiam-se na conceituação clássica estatística de que a variabilidade de uma amostra ao redor de sua media é espacialmente independente das demais, porém, já vem sendo elucidado que existe variabilidade das características e atributos do solo, é que ocorre uma relação continua com amostras que se encontram espacialmente mais próximas (Trangmar et al.,1985; Isaaks e Srivastava, 1989).

A variabilidade espacial existente de forma intrínseca no solo é resultante da interação das características dos fatores de formação do solo atuantes em cada região, atuando de forma conjunta no tempo e no espaço, no qual alguns desses fatores operam de forma mais intensa e por longo período de tempo (tais como: clima e organismos), ou ainda fatores que atuam na variabilidade de forma mais localizada (tais como: relevo e organismos) (Burrough, 1993; Trangmar et al., 1986).

Sabendo da existência da variabilidade espacial dos atributos do solo e a importância em sua quantificação, surgem técnicas para sua investigação, a qual

podemos citar como mais importante a geoestatística, que é considerada uma ferramenta capaz de capturar, representar e interpretar o comportamento espacial dos atribuídos do solo como variáveis regionalizadas (Burrough, 1987). Segundo Matheron (1963), o conceito de variáveis regionalizadas é uma função espacial numérica que varia de um local para o outro, levando em consideração as características aleatórias e estruturas das variáveis fornecendo uma estimativa que seja aceitável e não tendenciosa.

Dentro da geoestatistica, o semivariograma surge como uma estrutura matemática fundamental para investigar o comportamento da dependência espacial entre os valores dos atributos estudados em um sistema de amostras georreferenciado (Webster e Oliver, 2007). O semivariograma pode ser apresentado dividido nos seus três parâmetros básicos: (1) efeito pepita (C_0) que representa o ponto de origem do semivariograma e está condicionado a variação dos dados de forma aleatória ou por erros humanos na análise dos atributos; (2) patamar (C_0 + C_1) representa o limite máximo onde existe correlação entre as amostras do atributos estudados; (3) alcance (a) representa o limite máximo de homogeneidade das amostras em todas a direções, sendo representado pela seguinte equação:

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

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

Para os estudos dentro de ciência do solo, alguns modelos matemáticos de semivariogramas podem ser adotados, como é descrito por Mcbratney e Webster (1986):

a) Modelo esférico:

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

$$\gamma(\mathrm{h}) = \mathrm{C}_0 + \mathrm{C}_1 \quad \text{para} \quad \mathrm{h} > \mathrm{a}$$

b) Modelo exponencial:

$$\gamma(\mathrm{h}) = \mathrm{C}_0 + \mathrm{C}_1 \left[(1 - \exp\left(-3\left(\frac{h}{a}\right)\right)\right] \qquad 0 < h < d$$

c) Modelo gaussiano:

$$\gamma(\mathrm{h}) = \mathrm{C}_0 + \mathrm{C}_1 \left[(1 - \exp\left(-3\left(\frac{h}{a}\right)^2\right)\right] \qquad 0 < h < d$$

Assim, sabendo que as características intrínsecas de cada solo apresentam variabilidade espacial devido a heterogeneidade dos fatores de formação do solo, notasse que a geoestatística se firmou como uma alternativa eficaz para a compreensão do comportamento e variação espacial dos atributos do solo (Tesfahunegn et al., 2011).

5. Referências

Aguiar MRMP, Novais AC, Guarino AWS (2002) Remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes industriais por aluminos silicatos. **Química Nova** 25: 1145-1154.

Alleoni LF, Camargo OA (1994) Potencial elétrico superficial e carga elétrica líquida de latossolos ácricos. **Revista brasileira de ciência do solo** 18(2):181-185.

Alleoni LRF, Mello JWV de, Rocha WSD (2009) **Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo.** In: Química e mineralogia do solo: conceitos básicos e aplicações. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 69-130.

Alloway BJ (1990). **Soil processes and the behaviour of metals**. *Heavy metals in soils.*, 7-28.

Alloway BJ (1995) **Heavy Metals in Soils**. 2nd ed. Blackie Academic and Professional**,** London.

Almeida Júnior AB, Nascimento CWA, Biondi CM, Souza AP, Barros FMR (2016) Background and reference values of metals in soils from Paraíba State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 40:e0150122.

AYOUBI S, KARAMI M (2019) Pedotransfer functions for predicting heavy metals in natural soils using magnetic measures and soil properties. **Journal of Geochemical Exploration,** 197: 212-219.

Bachmann TT, Leca B, Vilatte F, Marty JL, Fournier D, Schmid RD (2000) Improved multianalyte detection of organophosphates and carbamates with disposable multielectrode biosensors using recombinant mutants of Drosophila acetylcholinesterase and artificial neural networks. **Biosensors and Bioelectronics** *15*(3-4), 193-201.

Bascones MIS (2003) **Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Vallodolid): contenidos extraíbles, nivel de fondo y de referencia.** 242 f. Tesis de Doutorado. Universidad de Vallodolid. Vallodolid, Espanha.

Beddington J**,** Asaduzzaman M**,** Clark M**,** Fernández A**,** Guillou M**,** (2012) **Achieving Food Security in the Face of Climate Change: Final Report from the Commission on Sustainable Agriculture and Climate Change**. Copenhagen, Denmark: CGIAR Res. Program Clim. Change, Agric. Food Secur**.** (CCAFS).

Behrens T, Foerster H, Scholten T, Steinrucken U, Spies EG (2005) Digital soil mapping using artificial neural networks. **Journal of plant Nutrition soil Science** 168: 21-33.

Biondi CM, Nascimento CWAD, Neta F, de Brito A, Ribeiro MR (2011) Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 35(3):1057-1066.

Blaha U, Basavaiah N, Deenadayalan K, Borole DV, Mohite RD (2011) Onset of industrial pollution recorded in Mumbai mudflat sediments, using integrated magnetic, chemical, 210Pb dating, and microscopic methods. **Environmental science & technology** 45(2): 686-692.

Boim AGF, Rodrigues SM et al. (2018) Funções de pedotransferência de elementos potencialmente tóxicos em solos tropicais cultivados com hortaliças. **Environmental Science and Pollution Research** 25: 12702–12712.

BORGES, R. C. (2007) **Aplicação de resíduo URA na remediação química de solos contaminados por Cd, Pb e Zn.** 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

Bourliva A, Kantiranis N, Papadopoulou L et al. (2018) Seasonal and spatial variations of magnetic susceptibility and potentially toxic elements (PTEs) in road dusts of Thessaloniki city, Greece: a one-year monitoring period. **Science of the Total Environment** 639: 417-427.

Breiman L, Friedman JH, Olshen R, Stone CJ (1984) **Classification and Regression Trees.** Belmont, CA: Wadsworth p.368.

Burrough PA (1987) Multiscale sources of spatial variation in soil. II. A non-Brownian fractal model and its application in soil survey. **Journal of Soil Science** 34:599-620.Burrough PA (1993) Soil variability: a late 20th century view. **Soils and Fertilizers** 56:529–562.

Cañasveras JC, Barrón V, Del Campillo, MC Viscarra, Rossel RA (2012) Reflectance spectroscopy: a tool for predicting soil properties related to the incidence of Fe chlorosis. **Spanish Journal of Agricultural Research** 10:1133-1142.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO - CETESB. Ambiental. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2001. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

Chakraborty S, Man T, Paulette L, Deb S, Li B, Weindorf DC, Frazier M (2017) Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging. **Geoderma** 306:108-119.

Corguinha APB, de Souza GA et al. (2015) Assessing arsenic, cadmium, and lead contents in major crops in Brazil for food safety purposes. **Journal of food composition and analysis** 37:143-150.

Costa CN, Meurer EJ, Bissani CA, Selbach PA (2006) **Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente**. In: Meurer, E.J. Fundamentos de química do solo**.** 3. Ed. Porto Alegre: Evagraf. p. 285.

Dearing JA, Lees JAW (1995) Mineral magnetic properties of acid gleyed soils under oak and Corsican pine. **Geoderma** 68: 309– 319.

Dong C, Zhang W, Ma H, Feng H, Luc H, Dong Y, Yua L (2014) A magnetic record of heavy metal pollution in the Yangtze River subaqueous delta. **Science Total Environment** 476–477:368–377.

Edwards CA (2002) Assessing the effects of environmental pollutants on soil organisms, communities, processes and ecosystems. **European Journal of Soil Biology** 38: 225-231.

Fageria NK, Filho MPB, Moreira A, Guimaraes CM (2009) Foliar fertilization of crop plants. **Journal of Plant Nutrition** 32: 1044-1064.

FAO (1996) **Report of the World Food Summit**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.

Fujimori T, Takigami H (2014) Pollution distribution of heavy metals in surface soil at an informal electronic-waste recycling site. **Environmental geochemistry and health**, 36(1): 159-168.

Guo TR, Zhang GP, Zhang YH (2007) Physiological changes in barley plants under combined toxicity of aluminum, copper and cadmium. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** 57(2) :182–188.

Hanesch M, Scholger R, (2005) The influence of soil type on the magnetic susceptibility measured throughout soil profiles. **Geophysical Journal International** 161(1), 50–56.

Hastie T, Tibshirani R, Friedman J (2009) **The Elements of Statistical Learning**. Springer, second edition, p.121.

Hastie, T, Tibshirani, R, Friedman, J, (2009). **The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction.** Springer Science & Business Media p. 737.

He ZY, Xiaoe PJS (2005) Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of trace elements in medicine and biology: organ of the Society for Minerals and Trace Elements (GMS)** 19:125-40.

Heung B, Ho HC, Zhang J, Knudby A, Bulmer C, Schmidt MG (2016) An overview and comparison of machine-learning techniques for classification purposes in digital soil mapping. **Geoderma,** 265, 62-77.

Horta A, Malone B, Stockmann U, Minasny B, Bishop TFA, McBratney AB, Pozza L (2015) Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma** 241: 180-209.

HU Bifeng (2020) Modelling bioaccumulation of heavy metals in soil-crop ecosystems and identifying its controlling factors using machine learning. **Environmental Pollution** 262:114308.

Isaaks EH, Srivastava RM, (1989) An Introduction to Applied Geostatistics. Nova Iorque, Oxford University Press. p. 561.

Jaffar STA, Chen LZ, Younas H, Ahmad N (2017) Heavy metals pollution assessment in correlation with magnetic susceptibility in topsoils of Shanghai. **Environmental Earth Sciences** 76(7): 277.

Kabata-pendias A, Pendias H, 2001. **Trace elements in soils and plants**. 3rd edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, 413p.

Karimi R, Ayoubi S, Jalalian A, Sheikh-Hosseini AR, Afyuni M (2011) Relationships between magnetic susceptibility and heavy metals in urban top soils in the arid region of Isfahan, central Iran. J. Appl. **Geophys** 74 :1–7.

Lagacherie, P, McBratney AB (2007) Spatial soil information systems and spatial soil inference systems: perspectives for digital soil mapping. In: Lagacherie P, McBratney AB, Voltz M. **Digital Soil Mapping: An Introductory Perspective**. Elsevier, Amsterdam, pp. 3–24.

Lindsay WL (1979) **Chemical equilibrium in soils**. New York, John Wiley Sons.p.449.

Liu D, Ma J, Sun Y, Li Y (2016) Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China. **Catena** 139:53-60.

Liu H, Probst A, Liao B (2005) Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China). **Science of the total environment** 339:153-166.

LU SG, BAI SQ (2008) Magnetic characterization and magnetic mineralogy of the hangzhou urban soils and its environmental implications. **Chinese Journal of Geophysics** 51(3):549–557.

Marques junior 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,** v.219-220.

Matheron G (1962) **Traité de géostatistique appliqué**. Paris: Editions Technip. P.171.

Matos AT, Fontes MPF, Jordão CP, Costa LM (1996) Mobilidade e formas de retenção de metais potencialmente tóxicos em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 20:379 - 386.

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

Mcbratney AB, Minasny B, Cattle SR, Vervoort RW (2002) From pedotranfer functions to soil inference systems. **Geoderma** 109:41-73.

McBratney AB, Webster R, (1986) Choosing functions for semi-variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of soil Science** 37(4): 617-639.

McLaren TI, Guppy CN, Tighe MK, Forster N, Grave P, Lisle LM, Bennett JW (2012) Rapid, nondestructive total elemental analysis of vertisol soils using portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal** 76 (4):1436–1445.

Morton Bermea O, Hernandez E, Martinez Pichardo E, Soler Arechalde AM, Santa Cruz RL, Gonzalez Hernandez G, Urrutia Fucugauchi J (2009) Mexico City topsoils: heavy metals vs. magnetic susceptibility. **Geoderma** 151(3-4):121–125.

Nascentes R (2006) **Estudo da mobilidade de metais potencialmente tóxicos em um solo residual compactado**. 153f. Tese (Doutorado Engenharia Civil) Universidade Federal de Viçosa.

Nogueira TAR, Abreu Junior CH , Alleoni LRF, He Z, Soares MR, Vieira CS, Lessa LGF, Capra GF (2018) Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. **Journal of Environmental Management** 221:10-19.

Oliveira VH, Abreu CA, Coelho RM, Melo LCA (2014) Cadmium background concentrations to establish reference quality values for soils of São Paulo State, Brazil. **Environmental monitoring and assessment** 186(3): 1399-1408.

Oliver MA, Gregory PJ (2015) Soil, food security and human health: a review. **European Journal of Soil Science** 66:257-276.

Olympus innovx-systems (2010) **User Manual: DeltaTM Family**, Handheld XRF Analyzers, US.

Parsons C, Grabulosa EM, Pili E, Floor GH, Roman Ross G, Charlet L (2013) Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. **Journal of Hazardous Materials** 262:1213-1222.

Paulette L, Man T, Weindorf DC, Person T (2015) Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable x-ray fluorescence spectroscopy: Copşa Mică, Romania. **Geoderma** 243:130-140.

Paye HS, Mello JW, Abrahão WAP, Fernandes Filho EI, Dias LCP, Castro MLO, Melo SB, França MM (2010) Reference quality values for heavy metals in soils from Espirito Santo State, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34: 2041-2051.

Pierangeli, MAP, Guilherme LRG, Curi N, Costa ETDS, Lima JMD, Marques JJG, Figueiredo LFP (2007) Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do solo,** 31(4), 819-826.

Preston W, do Nascimento CWA, Biondi CM, Souza J, da Silva WR, Ferreira HA (2014) Quality reference values for heavy metals in soils of Rio Grande do Norte, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 38(3):1028-1037.

Qu M, Wang Y, Huang B, Zhao Y (2018) Spatial uncertainty assessment of the environmental risk of soil copper using auxiliary portable X-ray fluorescence spectrometry data and soil pH. **Environmental Pollution** 240:184-190.

Rai PK, Lee SS, Zhang M, Tsang YF, Kim KH (2019) Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. **Environment international** 125:365-385.

Ribeiro BT, Silva SHG, Silva EA, Guilherme LRG (2017) Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia** 41(3): 245-254.

Rieuwerts JS, Ashmore MR, Farago ME, Thornton I (2006) The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the total Environment** 366(2-3): 864-875.

Rockström J, Steffen W, Noone K, Persson Å, Chapin FS, Lambin EF, Nykvist B (2009) A safe operating space for humanity. **Nature** 461(7263): 472-475.

Rodriguez JH, Salazar MJ, Steffan L, Pignata ML, Franzaring J, Klumpp A, Fangmeier A (2014) Assessment of Pb and Zn contents in agricultural soils and soybean crops near to a former battery recycling plant in Córdoba, Argentina. **Journal of Geochemical Exploration** 145:129-134.

Rojas RV, Achouri M, Maroulis J, Caon L (2016) Healthy soils: a prerequisite for sustainable food security. **Environmental Earth Sciences** 75:180.

Rouillon M, Taylor MP (2016) Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research?. **Environmental Pollution** 214: 255-264.

Saha S, Hazra GC, Saha B, Mandal B (2015) Assessment of heavy metals contamination in different crops grown in long-term sewage-irrigated areas of Kolkata, West Bengal, India. **Environmental monitoring and assessment** 187:4087.

Saifullah, Sarwar N, Bibi S, Ahmad M, Ok YS (2014) Effectiveness of zinc application to minimize cadmium toxicity and accumulation in wheat (*Triticumaestivum L.)* **Environmental Earth Sciences** 71:1663-1672.

Santos Araujo SN, Alleoni LRF (2016) Concentrações de elementos potencialmente tóxicos em solos e vegetais da macrorregião de São Paulo, Brasil: disponibilidade para absorção de plantas. **Environ Monit Avalie** 188: 92.

São Paulo (Estado) CETESB- Companhia de tecnologia de saneamento Ambiental (2001) **Relatório de estabelecimento de valores Orientadores para Solos e**

Águas Subterrâneas do estado de São Paulo: CETESB. 73p. (Série Relatórios Ambientais).

Sarwar N, Imran M, Shaheen MR, Ishaque W, Kamran MA, Matloob A, Rehim A, Hussain S (2017) Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives. **Chemosphere** 171:710–721.

Silva FL, Pierangeli MAP, Santos FAS, Serafim ME, de Souza CA (2017) Natural backgrounds and reference values of trace-element in earth murundus fields on the Southern Amazon. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias** 12(2): 172-178.

Silveira MLA, Alleoni LRF, Casagrande JC, Camargo OA (2002) Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 33:3581-3592.

Siqueira DS, Marques Junior J, Matias SSR, Barrón V, Torrent J, Baffa O, Oliveira LC (2010) Correlation of properties of Brazilian Haplustalfs with magnetic susceptibility measurements. **Soil Use and Management** 26:425-431.

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(9):1349-1358.

Suresh G, Ramasamy V, Meenakshisundaram V, Venkatachalapathy R, Ponnusamy, V (2011) A relationship between the natural radioactivity and mineralogical composition of the Ponnaiyar river sediments, India. **Journal of Environmental Radioactivity**102, 370–377.

Suresh G, Sutharsan P, Ramasamy V, Venkatachalapathy R (2012) Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 84:117-124.

Szuszkiewicz M, Łukasik A, Magiera T, Mendakiewicz M (2016) Combination of geo-pedo-and technogenic magnetic and geochemical signals in soil profiles–diversification and its interpretation: a new approach. **Environmental Pollution** 214: 464-477.

Tesfahunegn GB, Tamenec L, Vlek PLG (2011) Catchment-scalespatial variability cof soil properties and implications on site-specific soil management in northern Ethiopia. **Soil and Tillage Research** 117:124-139.

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

Tian K, Huang B, Xing Z, Hu W (2018) In situ investigation of heavy metals at trace concentrations in greenhouse soils via portable X-ray fluorescence spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research** 25(11):11011-11022.

Tóth G, Hermann T, Da Silva MR, Montanarella L (2016) Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment international** 88: 299-309.

Trangmar BB, Yost RS, Uehara G (1985) Application of geostatistics to spatial studies of soil properties. **Advances in Agronomy** 38: 54-94.

Trangmar BB, Yost RS, Uehara G (1986). Spatial dependence and interpolation of soil properties in West Sumatra, Indonesia: II. Co-regionalization and co-kriging. **Soil Science Society of America Journal** 50:1396–1400.

USEPA- United Stades Environmental Protection Agency (1996) **Soil screening guidance: Thecnical Background document**. Washington, Office Of Solid Waste and Emergency Response.168p.

Viscarra Rossel RA, Cattle SR, Ortega A, Fouad Y (2009) In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by Vis–NIR spectroscopy. **Geoderma** 150:253-266.

Viscarra Rossel RA, Walvoort DJJ, McBratney AB, Janik LJ, Skjemstad JO (2006) Visible, near infrared, mid-infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma** 131:59–75.

Wang Q, Xie Z, Li F (2015) Using ensemble models to identify and apportion heavy metal pollution sources in agricultural soils on a local scale. **Environmental Pollution** 206: 227-235.

Wang XS (2013) Heavy metals in urban soils of Xuzhou, China: spatial distribution and correlation to specific magnetic susceptibility. **International Journal of Geosciences** 4:309–316.

Wawer M, Magiera T, Ojha G, Appel E, Kusza G, Hu S, Basavaiah N (2015) Trafficrelated pollutants in roadside soils of different countries in Europe and Asia. **Water Air Soil Pollut** 226: 216.

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

Weindorf DC, Bakr N, Zhu Y, McWhirt A, Ping CL, Michaelson G, Nuss S (2014) Influence of ice on soil elemental characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Pedosphere** 24(1): 1-12.

Weindorf DC, Paulette L, Man T (2013) In-situ assessment of metal contamination via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Zlatna, Romania. **Environmental pollution**182:92-100.

Weindorf DC, Zhu Y, McDaniel P et al (2012) Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. **Geoderma** 189: 268-277

Weindorf DC, Zhu, Y Chakraborty S, Bakr N, Huang B (2012) Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture. **Environmental Monitoring and Assessment** 184(1): 217-227.

West M, Ellis AT, Potts PJ, Streli C, Vanhoof C, Wegrzynek D, Wobrauschek P (2013) Atomic spectrometry update—A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 28(10): 1544-1590.

Witten IH, Frank E (2005) Data mining: Practical machine learning tools and techniques. San Francisco, California: Morgan Kaufmann. 2nd edition p. 560.

Woldetsadik D, Drechsel P, Keraita B, Itanna F, Gebrekidan H (2017) Heavy metal accumulation and health risk assessment in wastewater-irrigated urban vegetable farming sites of Addis Ababa, Ethiopia. **International Journal of Food Contamination** 4(1): 9.

Wu FB, Chen F, Wei KG, Zhang P (2004). Effects of Cadmium on free amino acids, glutathione, and ascorbic acid concentration in two barley genotypes (Hordeum vulgare L.) differing in cadmium tolerance. **Chemosphere** 57: 447-454.

Yang M, Wang C, et al (2018) Use of portable X-ray fluorescence spectroscopy and geostatistics for health risk assessment. **Ecotoxicology and environmental safety** 153: 68-77.

Yong RN, Mohamed AMO, Warkentin BP (1996) **Principles of Contaminant Transport in Soil**. Developments in Geotechincal Engineering 73. Elsevier Science Publishers B.V.The Netherlands p.327.

Zawadzki J, Magiera T, Fabijańczyk P, Kusza G (2011) Geostatistical 3-dimensional integration of measurements of soil magnetic susceptibility. **Environmental Monitoring and Assessment** 184(5): 3267–3278.

Zhou D, Bousquet O, Lal TN, Weston J, Scholkopf B (2004) Lear-ning with local and global consistency. In: Advances in neural information processing systems, volume 16. MIT press, p. 321-328.

CAPÍTULO 2 - Suscetibilidade magnética na predição espacial de metais potencialmente tóxicos em solos originados de basalto e arenito no estado de São Paulo

RESUMO – Os métodos tradicionais para avaliação de metais potencialmente tóxicos no solo são onerosos e demorados, tornando o mapeamento de metais potencialmente tóxicos em grandes áreas inviável e monitoramento da qualidade do solo impreciso. A susceptibilidade magnética (χ) do solo é uma abordagem promissora na variabilidade espacial de metais potencialmente tóxicos e no monitoramento ambiental da qualidade do solo. O estudo avaliou a eficiência da suscetibilidade magnética como atributo pedoindicador de Zn, Mn e Cu em ambiente transicional basalto-arenítico, utilizando modelagem por aprendizado de máquina para fins de mapeamento digital de solos. Em 253 amostras de solo foi mensurada a χ e determinado o conteúdo de metais potencialmente tóxicos por fluorescência de raio-x (FRX). As predições foram obtidas por aprendizagem de máquinas — Random Forest — usando a χ como variável preditora. Os resultados foram avaliados por estatística descritiva e geoestatística. O conhecimento do contexto litológico é necessário para interpretação da concentração de metais pesado no solo. A χ do solo é influenciada pelo caráter litológico. A variabilidade espacial da χ e dos minerais ferrimagnéticos indica que o material de origem determina o conteúdo e o padrão espacial de Zn, Mn e Cu no solo. O padrão espacial semelhante para χ e metais potencialmente tóxicos confirma a aplicabilidade da χ como um método aproximado para avaliação de Zn, Mn e Cu do solo em grandes áreas e sobre transição litológica. As métricas da qualidade preditiva Zn (R^2 = 0,70; RMSE = 20,31; ME = - 0,19), Mn (R^2 = 0,88; RMSE = 136,44; ME = - 3,43) e Cu (R^2 = 0,63; RMSE = 42,02; ME = -0,89) entre as medidas de FRX e preditas por χ indicam o sinal magnético um pedo-marcador útil na predição espacial de Zn, Mn e Cu em solo sob complexos litológicos em escala regional.

Palavras-chave: assinatura magnética, pedometria, random forest, mapeamento.

1. Introdução

A variabilidade espacial de metais potencialmente tóxicos é determinante no monitoramento da qualidade do solo, e substancial na avaliação de riscos ambientais, e eventuais atividades agrícolas e urbanas que podem alterar as concentrações naturais de metais potencialmente tóxicos do solo (Soriano-Disla et al., 2013; Orosun et al., 2020). O sucesso do monitoramento depende do conhecimento geoquímico visto que 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 de determinação do conteúdo de metais potencialmente tóxicos (*e.g.* Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Zn, As) dá-se principalmente por análises químicas laboratoriais de custo elevado, demoradas, e demanda de reagentes químicos prejudiciais ao meio ambiente (Shi et al., 2014), o que pode inviabilizar o mapeamento de metais potencialmente tóxicos em grande número de amostras de solo.

Tecnologias sensoriais tornaram realidade, de forma viável e rápida, o monitoramento de metais potencialmente tóxicos do solo em grandes áreas (Pascucci et al., 2012), a exemplo da suscetibilidade magnética do solo (χ). A χ do solo indica a presença de minerais ferrimagnéticos litogênicos, magnetita (Fe_3O_4) e titanomagnetita (Fe_2TiO_4), e pedogênico como maghemita (γ-Fe_2O_3), e eventuais antiferromagnético, hematita (α-Fe_2O_3) e goethita (α-FeOOH) (Thompson e Oldfield 1986). Imposta por esses minerais no solo, a χ torna-se um pedoindicador seguro de fatores e processos de formação do solo (Fontes et al., 2000; Torrent et al., 2010). Entre algumas aplicações, têm-se seu uso na predição de metais Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni e Pb (Camargo te al., 2018; Gharaibeh et al., 2020), definição de áreas mínimas de aplicação de fósforo (Peluco et al., 2015), mapas de trafegabilidade (Cortez et al., 2020) e erodibilidade (Barbosa et al., 2019).

A estreita relação da χ com metais potencialmente tóxicos foi comprovada por análises químicas combinadas com o sinal magnético do solo (Heller et al., 1998). Neste sentido, a magnetometria, método prático de medição da χ, é uma técnica alternativa eficaz na avaliação de metais potencialmente tóxicos naturais do solo ou imposto por atividades antrópicas (Hanesch et al., 2007). Para Wang et al. (2005), o uso das medidas de χ como um método indireto aproximado dos

resultados analíticos é possível porque os minerais ferrimagnéticos são geneticamente relacionados com o material de origem, assim como a concentração litológica de metais potencialmente tóxicos. A detecção dos minerais ferrimagnéticos por χ foi registrada por Chaparro (2006) até mesmo em concentrações abaixo de 1% no solo, essa sensibilidade a tornou promissora na predição de atributos covariativos dos óxidos-Fe (Jordanova et al. 2003; Liu et al., 2016) e metais potencialmente tóxicos (Cervi et al., 2014).

Combinando a χ do solo, modelos matemáticos como Funções de Pedotransferência (FPTs) e aprendizagem de máquinas (Lagacherie e McBratney, 2007; Silvero et al., 2019) têm sido úteis em estudo de variabilidade de atributos do solo, quando envolve grande de número de amostras, que por métodos convencionais seria inviável. A partir de FPTs, Camargo et al. (2018) atestaram a χ como variável preditora na estimativa de elementos tóxicos em solos tropicais. Tan et al. (2019) enalteceram o potencial da random forest na estimativa espacial de metais potencialmente tóxicos em solos chineses. Entretanto, esses estudos se resumiram às áreas menores (≅ 500 ha), tornando-se oportuno avaliar a utilidade da χ em grandes áreas considerando aspectos da paisagem para expor quaisquer limitações e atestar seu potencial de uso. Assim, objetivou-se com esta pesquisa avaliar a eficiência da suscetibilidade magnética como atributo pedoindicador de Zn, Mn e Cu em ambiente transicional basalto-arenítico, utilizando modelagem por aprendizado de máquina para fins de mapeamento digital de solos.

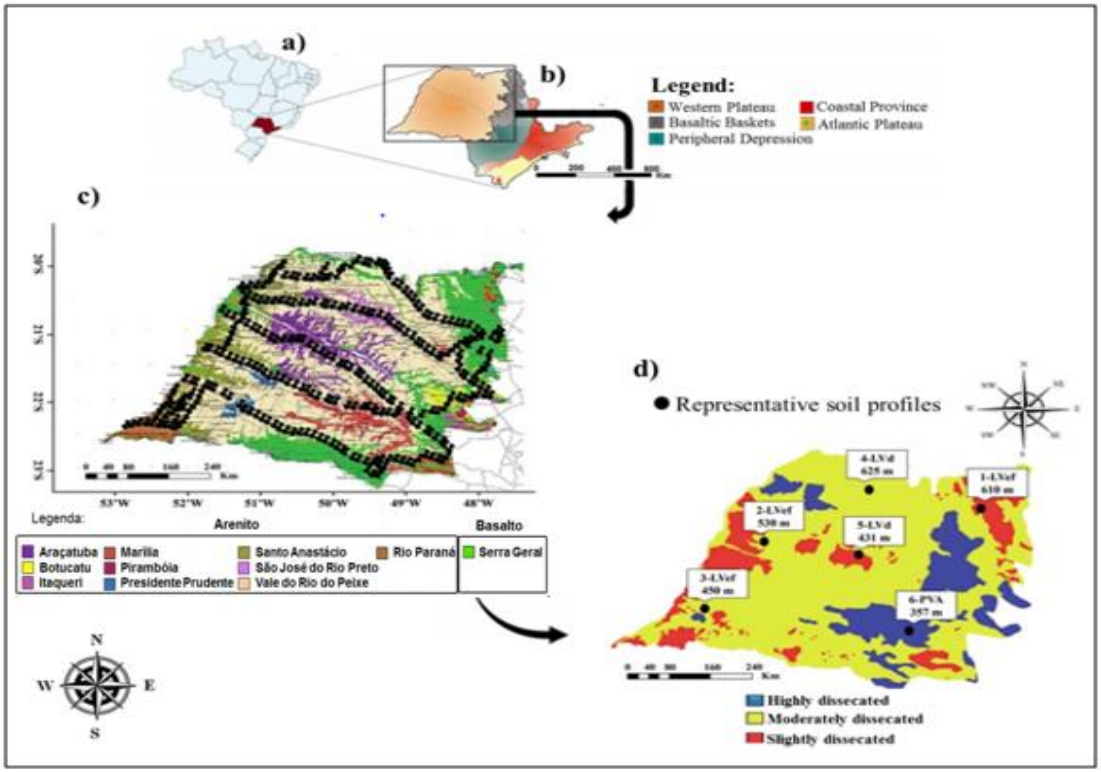
2. Material e Métodos

2.1 Descrição da área de estudo

A área selecionada para este estudo foi a Província Geomorfológica Planalto Ocidental (PGPO), localizada ao noroeste do estado de São Paulo (Figura 2). A PGPO, que abrange 48% da área total do Estado de São Paulo, possui geologia genericamente dividida em arenitos da formação Vale do Rio Peixe (57%), basalto da formação Serra Geral (15,5%) e outras formações de natureza sedimentar (27,5%) (Fernandes et al., 2007). A altitude varia de 357 a 610 m, segundo a classificação climática de Thornthwaite (1948), nas regiões norte e noroeste prevalece o clima tropical com estação seca no inverno ($C_2rA'a'$), temperado úmido com verões quentes ($B_4rB'_4a$) no Sul. Nas regiões Leste e Sudeste, o clima é

temperado úmido com invernos secos e vegetação natural consiste em espécies da Mata Atlântica no Oeste, e Cerrados no Leste e Sudeste, sendo o uso atual mais representativo do cultivo de cana-de-açúcar e pastagem.

Figura 2. a) Mapa do Brasil; b) mapa do estado de São Paulo; c) mapa geológico do Planalto Ocidental Paulista e pontos de amostragem, e d) unidades de dissecação da paisagem e perfis representativos de solos do Planalto Ocidental Paulista: 1, 2 e 3 – (LVef), 4 e 5 – (LVd) e 6 – (PVA) (Santos et al., 2018).



A partir da interpretação do mapa de intensidade de formas de relevo utilizando metodologia desenvolvida por Vasconcelos et al. (2012), foi possível caracterizar o Planalto Ocidental Paulista, em três níveis: pouco dissecada, moderadamente dissecada e altamente dissecada (Figura 1d). Este método permitiu a identificação de compartimentos pelos modelos de relação solo-paisagem (Daniels et al., 1971), ligados ao balanço pedogênese (taxa de formação do solo) – geomorfogênese (taxa de evolução da paisagem) (Silva et al., 2020). Os solos de maior ocorrência são classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho, Neossolo Litólico, Nitossolo Vermelho e Gleissolo Háplico (Santos et al., 2018).

2.1.1 Delineamento amostral

Com base no arquivo de rodovia estadual do departamento de estradas de rodagem, foi elaborado um plano de amostragem com o auxílio da ferramenta ET GeoWizards no software ArcView 9.3. Foram coletadas 253 amostras de solo na profundidade de 0,0 – 0,2 m. O espaçamento mínimo e máximo entre as amostras foi de 10 a 60 km, respectivamente, próximos às rodovias da região, preconizando as áreas com o mínimo de interferência antrópica. O plano de amostragem baseou-se na experiência reunida em estudos geoestatísticos anteriores desenvolvidos no Planalto Ocidental Paulista (Siqueira et al., 2015; Teixeira et al., 2017).

2.2 Análises laboratoriais

2.2.1. Granulometria e índices de intemperismo

A análise granulométrica do solo foi realizada segundo a metodologia de Teixeira et al. (2017), utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} como dispersante químico sob agitação mecânica de baixa rotação por 16 h, e o teor de argila foi determinada pelo método da pipeta. Foi realizado a solubilização das amostras de solo com ácido sulfúrico (H_2SO_4 1:1), para aquisição dos percentuais de Fe, Al, Si, calculando-se os índices Ki [(SiO_2/Al_2O_3) x1.70] e Kr [(SiO_2/0,6) /(Al_2O_3/1,02)+ (Fe_2O_3/ 1.60)], que são duas medidas de intemperismo do solo (Teixeira et al., 2017).

2.2.2. Suscetibilidade magnética do solo

A medida da suscetibilidade magnética (χ) foi obtida da terra fina seca ao ar (TFSA), seguido de leituras no equipamento Bartington MS2 conectado a um sensor Bartington MS2B (Bartington Instruments Ltd, Oxford, Reino Unido). A avaliação foi realizada em baixa (χlf = 0,47 kHz) e alta frequência (χhf = 4,7 kHz) (Costa et al., 1999). A variação da frequência dependente da χ por unidade de massa (χfd%) foi determinada pela diferença entre as medidas de baixa e alta frequência (Dearing, 1994).

$$\chi fd\% = \left(\frac{\chi lf - \chi hf}{\chi lf}\right) \times 100 \qquad [1]$$

em que χfd%, χlf, χhf e são a suscetibilidade magnética dependente da frequência, baixa e alta frequência, respectivamente.

2.2.3. Análises mineralógicas

A fração concentrada de óxidos de Fe foi obtida por ebulição das amostras de argila em NaOH a 5 mol L^{-1} (Kämpf e Shwertmann, 1982) para caracterização dos óxidos de hematita (Hm), goethita (Gt) e maghemita (Mh). Uma outra porção de argila foi desferrificada (Mehra & Jackson, 1960) para caracterização dos picos de caulinita (Kt) e gibbsita (Gb). Pelo método do pó as amostras foram difratadas com velocidade de varredura de 1° 2θ min^{-1} utilizando o equipamento Mini-Flex Rigaku II (20mA, 30 kV) de radiação Cu Kα. As razões Hm/(Gt+Hm) e Kt/(Kt+Gb) foram estimadas comparando as áreas dos picos de cada mineral.

Amostras de TFSA foram submetidas a redução química por ditionito citrato bicarbonato (DCB) por 16 h (Mehra e Jackson, 1960). Em seguida centrifugou-se as amostras, descartando o sobrenadante e posteriormente lavou-se o solo restante com água deionizada, sendo, o procedimento de lavagem repetido por três vezes a 3000 rpm por 10 min. O solo restante do centrifugado foi usado para medir χlf à base de massa, a diferença da χlf antes e após a extração com DCB atribuiu-se à χlf da maghemita. Um fator de conversão de 763 × 10^{-6} m^3 kg^{-1} foi usado [equação 2] para estimar a concentração de massa de Mh em g kg^{-1}. Procedimento semelhante foi usado para quantificar a magnetita, cujo conteúdo foi estimado a partir da χlf residual (areia + silte), usando um fator de conversão de 1000 × 10^{-6} m^3 kg^{-1} [equação 3] (Peters e Dekkers, 2003).

$$Mh = \left(\frac{\chi lf\ TFSA - \chi lf\ rem}{763 \times 10^{-6}}\right) \times 100 \qquad [2]$$

$$Mt = \left(\frac{\chi lf\ rem \times 100}{1000 \times 10^{-6}}\right) \times 100 \qquad [3]$$

em que, χlf TFSA e χlf-rem são a suscetibilidade magnética de baixa frequência na TFSA antes e após a extração, respectivamente.

2.2.4. Análise semiquantitativa de metais potencialmente tóxicos do solo

Para caracterização dos metais Cu, Mn e Zn uma porção de solo foi moída, e 0,5 grama 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.

2.3 Análises de dados

2.3.1 Estatística descritiva

As variáveis areia, argila, Fe_2O_3, magnetita, maghemita, hematita/(hematita+ goethita), caulinita/(caulinita+gibbsita), suscetibilidade magnética, frequência dependente da suscetibilidade magnética, índices de intemperismo: Ki e Kr, zinco, manganês e cobre foram analisados previamente, calculando-se os valores de medianas, máximos e mínimos para os níveis de dissecação da paisagem e materiais de origem, posteriormente foram realizadas comparações entre os níveis de dissecação da paisagem pelo teste de dunn ao nível de 5 % de probabilidade e comparações entre os materiais de origem pelo teste de mann-whitney a 5 % de probabilidade. Verificou-se o nível de correlação entre os metais e demais atributos do solo pelo teste de Pearson.

2.3.2 Aprendizagem de máquina

A predição do conteúdo de Zn, Mn e Cu foi obtida por técnica de aprendizado de máquina-*Random Forest Regressor (RF)* a partir de dados médios da χlf representativas do contraste litológico basalto – arenito e das unidades de dissecação da paisagem. O banco de dados foram padronizados a média nula e variância constante. Para treinamento do modelo foram utilizados 253 pontos. O algoritmo baseado na RF ajustou várias árvores de decisão a partir de várias subamostras do conjunto de dados e usou uma árvore média para melhorar a precisão preditiva e controlar o ajuste excessivo. Os parâmetros de máxima profundidade (MP) foi igual a 10 para Cu, 20 para Zn e 10 para Mn. O número de estimadores foi igual a 56, sendo o número máximo de árvores. A eficiência das

estimativas do método foi avaliada por meio dos coeficientes de correlação do erro quadrático médio (RMSE), erro médio (MS) e coeficiente de determinação (R^2). Os parâmetros do modelo RF foram ajustados ao modo 'default' da biblioteca scikit-learn (versão 0.21), sendo realizada através da linguagem de programação em Python 3.6.

2.3.3 Análises geoestatística

A variabilidade espacial da suscetibilidade magnética, minerais magnéticos e Cu, Zn, Mn, foi avaliada por análise geoestatística. O semivariograma experimental foi calculada de acordo com Oliver e Webster (2014) por meio da seguinte equação 4:

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

em que: ŷ (*h*) é a semivariância na distância h; N (*h*) é o número de pares envolvidos para calcular *h*; *Z* (x_i) é o valor atributo *Z* na posição x_i, e *Z* (x_i + *h*) é o valor do atributo *Z* separado por uma distância *h* da posição x_i.

Os dados experimentais foram submetidos, usando o software GS^+ (Robertson, 1998), ao ajuste de modelos teóricos: esférico, exponencial e gaussiano, sendo realizada a transformação dos dados de acordo o comportamento de cada atributo avaliado. 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). Os valores correspondentes aos pontos não amostrados foram estimados pela técnica de interpolação da krigagem ordinária, e os mapas de variabilidade espacial dos atributos foram processados no programa Surfer (2013) versão 11. O grau de dependência espacial foi considerada alto, moderado ou baixo quando a razão [C_0/(C_0+C_1) x 100] foi de menor que 25%, 25-75% ou superior a 75%, respectivamente (Cambardella et al., 1994).

3. Resultados e discussão

3.1 Atributos do solo na camada superficial

Os atributos do solo presentes no estudo quando classificados pelos níveis de dissecação da paisagem (altamente, moderadamente e pouco) não

apresentaram diferenças estatísticas significativas ($p > 0,05$) pelo teste de dunn (Tabela 1), com exceção para a relação Hm/(Hm+Gt) e χ para os solos desenvolvidos de arenito e maghemita nos solos desenvolvidos de basalto apresentando seus maiores valores nos ambientes pouco dissecados, tais resultados indicam que o intenso intemperismo condicionado a esse ambiente, favorece a formação de minerais oxídicos (Hm, Gt, Mh) e aumento da χ do solo (Cornell; Schwertmann, 2003; Vasconcelos et al., 2012).

O conteúdo de areia e argila variou de 103 – 920 g kg^{-1} e 49 – 562 g kg^{-1} nos solos desenvolvidos de arenito e de 57 – 856 g kg^{-1} e 65 – 677 g kg^{-1} nos solos desenvolvidos de basalto, apresentando diferença estatística ($p > 0,05$) entre os teores granulométricos nos solos dos materiais de origem estudados, no qual, os solos derivados de arenito foram marcados pelo elevado teor de areia, já os solos basálticos apresentaram os maiores teores de argila.

Os teores de óxidos de ferro (Fe_2O_3) extraídos por ataque sulfúrico variaram de 62-328 g kg^{-1} para os solos desenvolvidos de arenito. Por outro lado, os solos desenvolvidos de basalto apresentaram os maiores teores dos óxidos de ferro variando de 76-420 g kg^{-1}. Comportamento semelhante foi encontrado para os teores de minerais ferrimagnéticos Mt e Mh, indicando que o material de origem é um fator decisivo na formação desses minerais, confirmando a formação da Mh através da oxidação da Mt, devido a elevada quantidade de ferro (Fe) presente nas rochas basálticas (Riffel et al., 2016; Ferreira et al., 2010).

Para a relação Hm/(Hm+Gt), os solos desenvolvidos de basalto apresentaram os maiores teores, no qual esses resultados estão associados aos altos teores de Fe encontrados nessas rochas, desencadeando a formação desses minerais (Tamfuh et al., 2020; Ramos et al., 2017). Já para a relação Kt/(Kt + Gb) os maiores valores foram obtidos nos solos desenvolvidos de arenitos, demostrando principalmente sua natureza caulinita, pela presença principal de minerais como o quartzo (Camargo et al., 2014).

Tabela 3. Valores de mediana, máximo e mínimo para os solos desenvolvidos de arenito (VRP) e basalto (SG) nas unidades de dissecação: alta dissecação (Ad), moderada (Md), pouco (Pd).

Geologia	Arenito							Basalto						
Dissecação	Altamente		Moderadamente		Pouco		Mediana[2]	Altamente		Moderadamente		Pouco		Mediana[2]
Atributo	Md[1]	Min-Max	Md[1]	Min-Max	Md[1]	Min-Max		Md[1]	Min-Max	Md[1]	Min-Max	Md[1]	Min-Max	
Areia	774 a	581-889	768 a	103-888	795 a	290-920	776 A	535 a	291-756	449 a	57-856	438 a	102-843	443 B
Argila	115 a	58-210	120 a	49-562	100 a	60-210	113 B	337 a	164-528	397 a	65-677	402 a	67-644	395 A
Fe_2O_3	80 a	68-247	84 a	62-328	75 a	62-97	80 B	222 a	173-268	189 a	76-408	332 a	74-420	219 A
Mt	0 a	0-1.7	0 a	0-8	0 a	0-0.5	0.0 B	5 a	3-15	2 a	0-34	7 a	0-14	2.95 A
Mh	1 a	0-27	1.5 a	0-45	1 a	0-2	1 B	9 b	5-27	12 b	2-71	50 a	1-82	21.5 A
Hm/(Hm+Gt)	0.4 b	0.2-0.6	0.5 b	0.0-0.9	0.6 a	0.1-0.9	0.5 B	0.6 a	0.5-0.8	0.5 a	0.4-0.9	0.6 a	0.3-0.9	0.6 A
Kt (Kt + Gb)	1 a	0-1	1 a	0-1	1 a	0-1	1 A	0.8 a	0.0-0.9	0.9 a	0-1	0.6 a	0.0-1	0.87 B
χlf	1.6 a	0.2-3.2	1.3 a	0.3-47	1.3 a	0.4-2.4	1.2 B	18 a	1-28	10 a	0.6-61	40 a	0.5-76	15.4 A
χfd	7.4 b	2.9-13	8.7 b	2.8-16.7	11 a	4.4-16	8.8 B	7 a	2-10	10 a	3.6-21	10 a	6-17	9.8 A
Ki	1.2 a	0.9-1.2	0.9 a	0.9-1.2	1.0 a	0.9-1.2	1.0 A	0.9 a	0.9-0.9	1.2 a	0.9-1.2	0.9 a	0.9-1.3	0.9 A
Kr	0.9 a	0.5-0.9	0.5 a	0.5-0.9	0.7 a	0.5-0.9	0.7 A	0.5 a	0.5-0.5	0.9 a	0.5-0.9	0.5 a	0.5-0.9	0.58 A
Zn	0 a	0-90	0 a	0-123	0 a	0-140	0.0 B	14 a	0-83	0 a	0-136	29 a	0-167	23.1 A
Mn	212 a	136-1490	252 a	111-2300	254 a	68-442	249 B	652 a	144-843	544 a	77-2000	750 a	93-2280	558 A
Cu	0.0 a	0-159	0 a	0-276	0 a	0-53	0.0 B	11 a	0-67	40 a	0-386	25 a	0-241	26.2 A

*Fe_2O_3, Ferro total; Mt, Magnetita; Mh, Maghemita; Hm/(Hm +Gt), Relação hematita/Goethita; Kt/(Kt+Gb), Relação Caulinita/Gibbsita; χfd, Suscetibilidade magnética; χfd, frequência dependente da suscetibilidade magnética, Ki e Kr, índices de intemperismo; Zn, Zinco; Mn,Manganês; Cu,Cobre; Mín, Valor mínimo; Max, Valor máximo. [1]Md(mediana), medianas seguidas pela mesma letra minúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Dunn a 5% de probabilidade para as dissecações da paisagem dentro da mesma geologia. [2]Mediana, medianas seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem significativamente pelo teste de Mann-Whitney a 5% de probabilidade entre as geologias presentes.

Os maiores valores de suscetibilidade magnética (χ) e frequência dependente da χ (χfd%) foram encontrados para os solos de origem basáltica. As amplitudes de χ foram condizentes com achados em outros estudos (Jiang et al., 2016; Grison et al., 2017) e, para Torrent et al. (2010) valores nessa magnitude indicam a presença de minerais ferrimagnéticos. De fato, entre os minerais diamagnéticos (Kt/[Kt+Gb]) e antiferromagnético [Hm/(Hm+Gb)], a magnetita (Mt) e a maghemita (Mh) foram encontradas nos solos, com os maiores teores nos ambientes basálticos.

Não houve diferença estatística ($p > 0,05$) para os índices de intemperismo Ki e Kr na comparação entre os materiais de origem arenito-basalto. No entanto, quando se comparou os teores de metais, é notado que todos apresentaram maiores teores nos solos desenvolvidos de basalto, revelando a geoquímica variada dos materiais de origem arenito e basalto. Assim como a amplitude geoquímica obtida no presente estudo, Hugen et al. (2013) estudando solos derivados de materiais de origem basálticos e areníticos em outras regiões brasileiras, encontraram concentrações médias próximas as apresentadas. Portanto, a amplitude de Zn, Mn e Cu mostrou-se relacionada à composição geoquímica do material de origem, arenito–basalto.

3.2 Correlação entre Cu, Zn, Mn com o magnetismo do solo

A χlf mostrou-se correlacionada com os metais estudados, apresentando para Zn ($r = 0,33, p<0.05$) e Cu ($r = 0,24, p<0.05$), correlações mais fracas do que para Mn ($r = 0,67; p < 0,05$) (Figura 3), mesmo comportamento ocorreu para Fe_2O_3 e argila, mantendo-se fortemente correlacionado com Mn. Correlação similar do Mn com χlf foi atestada por Wang et al. (2005), explicada pelo comportamento geoquímico semelhante, podendo co-precipitar na forma de hidratados de óxidos-Fe e Mn. De fato, o Mn apresentou-se mais fortemente correlacionado como os teores de Fe_2O_3 ($r = 0, 75, p < 0,05$), argila ($r=0,63, p< 0,05$), motivo que resultou na sua correlação como Mt ($r = 0,60, p < 0,$05) e Mh ($r = 0,64, p < 0,05$). Correlações significativas foram obtidas por Morton-Bermea et al. (2009) entre χlf e Fe_2O_3 ($r = 0,51; p < 0,05$), embora tenha encontrado fraca correlação para Cu ($r = 0,30; p < 0,05$) e Zn ($r = 0,36; p < 0,05$), semelhantes aos obtidos nesse estudo.

Tabela 4. Correlação de pearson entre Cu, Mn e Zn e atributos do solo.

	Areia	Argila	Fe_2O_3	Mt	Mh	χlf
	----------(g kg^{-1})----------					10^{-6} m^3 kg^{-1}
Zn	-0.34*	0.32*	0.37*	0.20^{ns}	0.34*	0.33*
Mn	-0.66*	0.63*	0.75*	0.60*	0.64*	0.67*
Cu	-0.37*	0.34*	0.31*	0.08^{ns}	0.24*	0.24*
	χfd	Ki	Kr	Hm/(Hm + Gb)		Kt/(Kt+Gb)
	%					
Zn	0.28*	-0.35*	-0.35*	0.17^{ns}		-0.46*
Mn	-0.23*	-0.55*	-0.65*	0.30*		-0.62*
Cu	0.31*	-0.37*	-0.36*	0.19^{ns}		-0.43*

*Fe_2O_3, Ferro total; Mt, Magnetita; Mh, Maghemita; χlf, Suscetibilidade magnética; χfd, frequência dependente da suscetibilidade magnética, Ki e Kr, índices de intemperismo; Hm/(Hm +Gt), Relação hematita/Goethita; Kt/(Kt+Gb), Relação Caulinita/Gibbsita; Zn, Zinco; Mn, Manganês; Cu, Cobre. *significativo a 5 % de probabilidade. ^{NS} não significativo.

Houve aumento das concentrações de Zn, Mn, Cu com o intemperismo do solo revelado pela correlação negativa com os índices Ki e Kr (Figura 3). Os resultados apresentados consistem com Santos et al. (2018), sendo que, quanto menores forem os índices Ki e Kr, mais óxidicos são os solos, e acordado com Palumbo et al. (2000), o intemperismo do solo é uma das vias de aumento das concentrações naturais de metais potencialmente tóxicos no solo. Tal fato, justifica correlações positivas entre os óxidos-Fe e metais. Comportamento antagônico ocorreu para caulinita e gibbsita apresentadas na relação Kt/(Kt+Gb) e a fração areia, que em geral é constituída de quartzo, ambos minerais diamagnéticos (Thompson e Oldfield 1986). Logo, as baixas correlações para χlf, Cu e Zn pode ter ocorrido em virtude do efeito diluição do sinal magnético do solo, devido a abundância de minerais diamagnético e areia nos ambientes de arenito VRP. De acordo com Camelo et al. (2018) a abundância de areia e minerais diamagnéticos proporcionam a redução do sinal magnético.

3.3 Avaliação do aprendizado de máquina

Os modelos de regressão determinados para Zn, Mn e Cu determinados por FRX e obtidos por *Random forest* usando a χlf como variável preditora foram apresentados nas Figuras 4 (a – c). Os valores R^2, RMSE e EM indicaram a qualidade do modelo de predição. Os valores de R^2 indicaram o potencial da χlf explicar de 63% a 88% dos dados obtidos por FRX. A raiz do erro médio quadrático (RMSE) assinalou menor valor para Zn (RMSE = 20,31 mg kg^{-1}) e Cu (RMSE =

42,02 mg kg^{-1}) e maior para Mn (RMSE = 136,44 mg kg^{-1}). Entretanto, os valores negativos de erro médio (EM) indicaram subestimativas das predições para todos os metais potencialmente tóxicos em relação aos teores obtidos por FRX. Todavia, os valores de EM próximos a zero sugerem que isso não é um fator limitante, considerando a complexidade litológica, de solo da área de estudo.

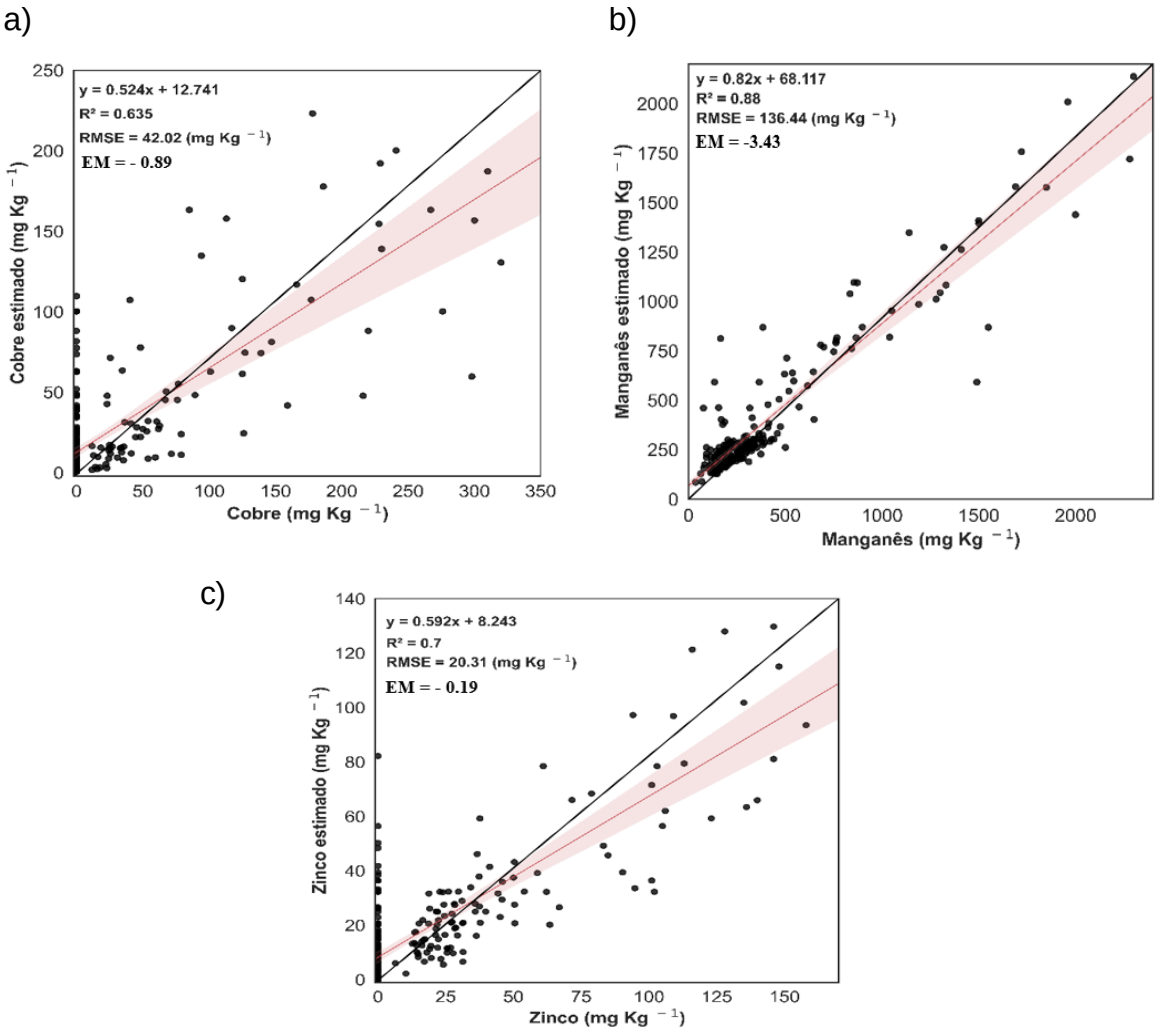


Figura 3. Modelos de regressão do conteúdo de metais potencialmente tóxicos determinado pela FRX e estimado por χlf na análise r*andom forest*.

O potencial da χlf em estudos com metais potencialmente tóxicos também são retratados por Naimi e Ayoubi et al. (2013), a qual os autores encontraram correlações positivas para metais Zn (r = 0,54; p < 0,01); Mn (r = 0,56; p <0,01), Cu (r = 0,64; p <0,01) afirmando a capacidade da χlf na predição desses metais. Tan et al. (2019) em seus estudos com estimativas de metais potencialmente tóxicos por meio da χlf utilizando *random forest* também comprovam o potencial dessa técnica

para esses estudos, encontrando valores similares de erro nas estimativas. As estimativas de Zn (R^2 = 0,55) e Mn (R^2 = 0,66) utilizando a suscetibilidade magnética para Camargo et al. (2018) reforçaram o quão promissor é χlf. Mello et al. (2020) e Hu et al. (2020) julgam o fato da magnotometria ser um sensor menos oneroso e de rápida obtenção de resultados, faz da χlf um sensor viável no mapeamento de atributos em grandes áreas, quando demanda de um grande número de amostras.

De modo geral, a alta variação do conteúdo de metais potencialmente tóxicos tanto por FRX como predito por χlf inferiu a ampla variação dos dados (Figura 4), porém, a variação dos dados é uma métrica inadequada quando se deseja caracterizar a variabilidade espacial de Zn, Mn, Cu por considerar apenas a média geral. Apenas a estatística tradicional pode não ser capaz em elucidar o comportamento real de atributos em grandes áreas (Teixeira et al., 2018; Camargo et al., 2018). Para isso, a geoestatística com base na krigagem ordinária tem sido indicada como mais apropriada no reconhecimento do padrão espacial em grandes áreas (Silva et al., 2020).

3.4. Mapeamento dos atributos estudados

A χlf, os minerais ferrimagnéticos e a concentração de Zn, Mn, Cu apresentaram dependência espacial, descrita pelo modelo esférico (Figura 5a – i). O modelo esférico é bastante utilizado na descrição da variabilidade espacial de atributos do solo, fortemente associados as variações abruptas dos materiais de origem e aspectos do relevo (Marques Jr., et al. 2014; Barbosa et al., 2019; Silva et al., 2020). A variabilidade espacial da χlf do solo, na federação australiana foi descrita por modelo esférico, considerando os contrastes litológicos e paisagem. O modelo esférico melhor ajustou o padrão espacial de Zn e Mn em solos de sedimentos areníticos do Grupo Bauru (Camargo et al., 2018).

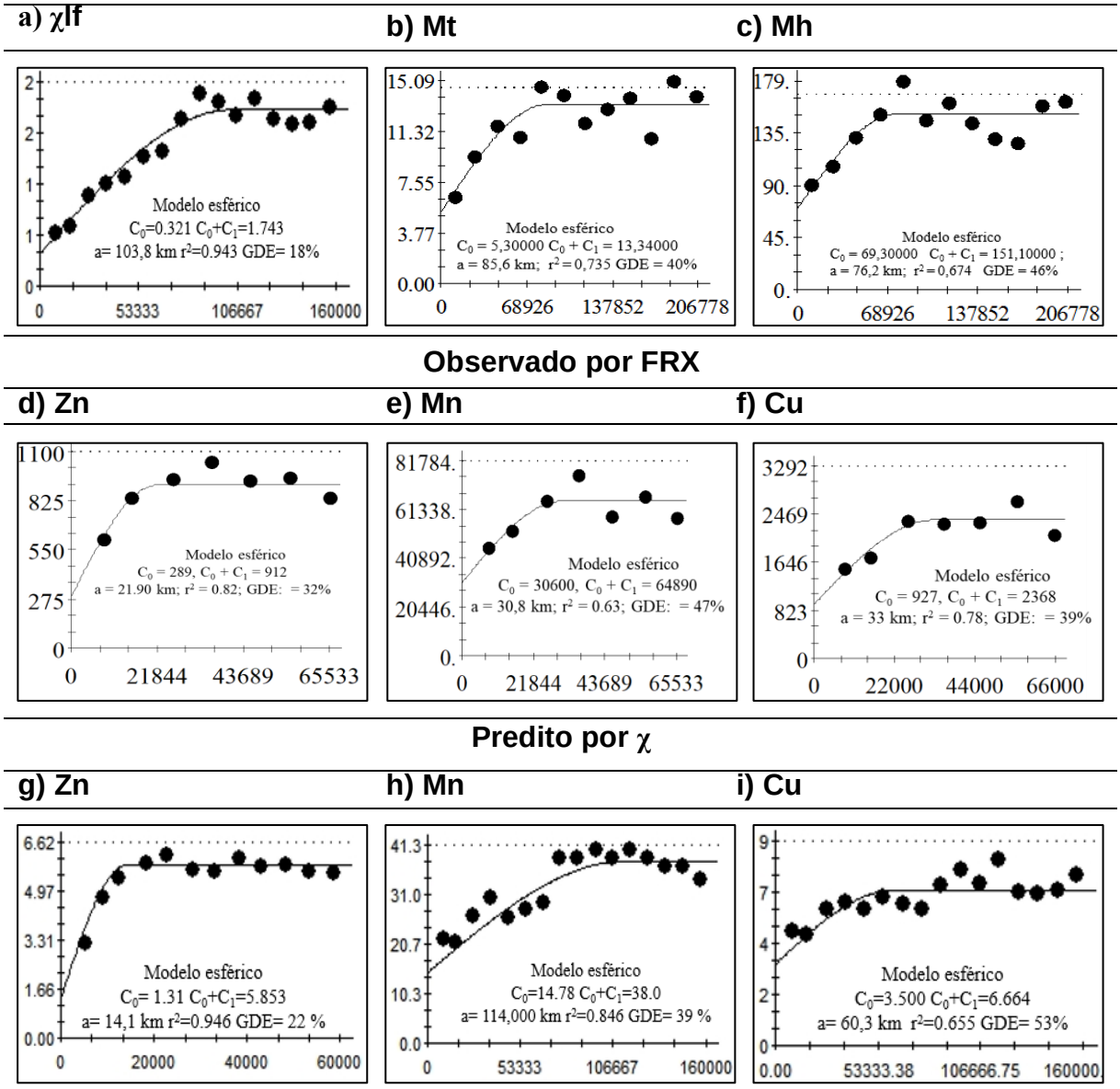


Figura 5. Modelos e parâmetros dos semivariogramas para: (a) suscetibilidade magnética, (b) magnetita, (c) maghemita. Conteúdo de (d) zinco, (e) manganês e (f) cobre de determinado por Fluorescência de Raio – X. Predição de (g) zinco, (h) manganês, (i) cobre por χ na análise *random forest*. C_0: efeito pepita; $C_1 + C_0$: patamar; *a:* alcance; GDE, grau de dependência espacial.

O grau dependência espacial (GDE ≤ 25%) classificou como baixo o comportamento da χlf e Zn predito por χlf, e moderada (GDE ≈ 25–75%) para os demais atributos (Cambardella et al., 1994). Baixa variabilidade, de acordo como Isaaks & Srivastava (1989), é condicionada pelo material de origem e aspecto da mineralogia do solo. Variabilidade espacial moderada foi apontado nos estudos de Karim et al. (2014) para Cu e Zn, atribuída pelos autores a natureza não pontual de suas fontes, isto é origem litogênica e antrópica. Moderada variabilidade espacial

pode ter sido imposta pelas dissecações da paisagem, como observado por Silva et al. (2020) para minerais antiferromagnéticos na mesma área do estudo.

Os atributos apresentaram variabilidade espacial em diferentes escalas, como indicaram os valores de alcance (a), parâmetro indicativo da distância na qual os atributos estão correlacionados espacialmente entre si (Vieira et al., 2000) (Figuras 5a – i). Os valores de alcance para χlf (a = 103,8 km), magnetita (a = 85,6 km), maghemita (a =76,2 km) foram maiores em relação aos metais Zn (a = 21,9 km), Mn (a = 30,8 km) e Cu (a = 33,0 km) determinado por FRX indicando maior variabilidade para os metais potencialmente tóxicos. Exceto para Zn, as predições de Mn (a = 114,0 km) e Cu (a = 60,3 km) obtidos por χlf_RF tiveram a variabilidade espacial suavizada, isto é, variaram menos à curta distância em relação as determinadas por FRX. Possivelmente, porque a χlf_RF subestimou os valores Zn, Mn e Cu conforme indicou EM (Figura 4). Quanto menor foi o EM mais próximos foram os alcances dos atributos observados e estimados. Presumiu-se, que a variabilidade espacial para χlf, Mt e Mh se deu mais a nível litológico, enquanto os metais podem ter sofridos influência externa antrópica.

Os mapas de distribuição espacial (Figuras 6a–c) revelaram o padrão espacial da χ do solo como herança dos minerais ferrimagnéticos, que por sua vez mostraram-se coordenados pelo contraste litológico arenito-basalto, como mostra o mapa de geologia proposto por Fernandes et al. (2007) para região (Figura 1c). Resultado similar foi obtido por Cervi et al. (2014) em solos de contrastes litológicos basalto da formação serra geral e arenito formação caiuá do estado do Paraná. De fato, a natureza litológica da Mt foi observada na área de estudo, concentrando 2,4 – 9,6 g kg^{-1} no domínio dos solos basálticos, nas bordas do POP decrescendo em direção à região central, no domínio dos areníticos VRP, onde os teores variaram de 0 – 1,2 g kg^{-1}.

Padrões de comportamento espacial semelhantes aos da χ, Mt e Mh (Figuras 6a – c) foi constatado para Zn, Mn e Cu determinados por FRX (Figuras 6d – f) e predito por χ (Figuras 6g–1). A semelhança entre os mapas de FRX e χ convergente na identificação dos maiores teores de metais nos solos basálticos da serra geral. Correspondendo a 57% do POP, a região central dos mapas definiu a essencialidade dos solos areníticos VRP, sendo ambientes marcados por baixos

teores de óxidos de Fe (Silva et al., 2020) e de minerais reservas de metais potencialmente tóxicos, justificando, o conteúdo discreto de minerais ferrimagnéticos e metais potencialmente tóxicos, sendo, esse conteúdo similar aqueles registrados por Camargo et al. (2018) em solos de arenito em uma área menor, de 500 hectares na região do POP. No geral, rochas areníticas contêm concentrações baixas de metais potencialmente tóxicos em relação as rochas basálticas (Srinivasarao et al., 2014; Wang et al., 2005).

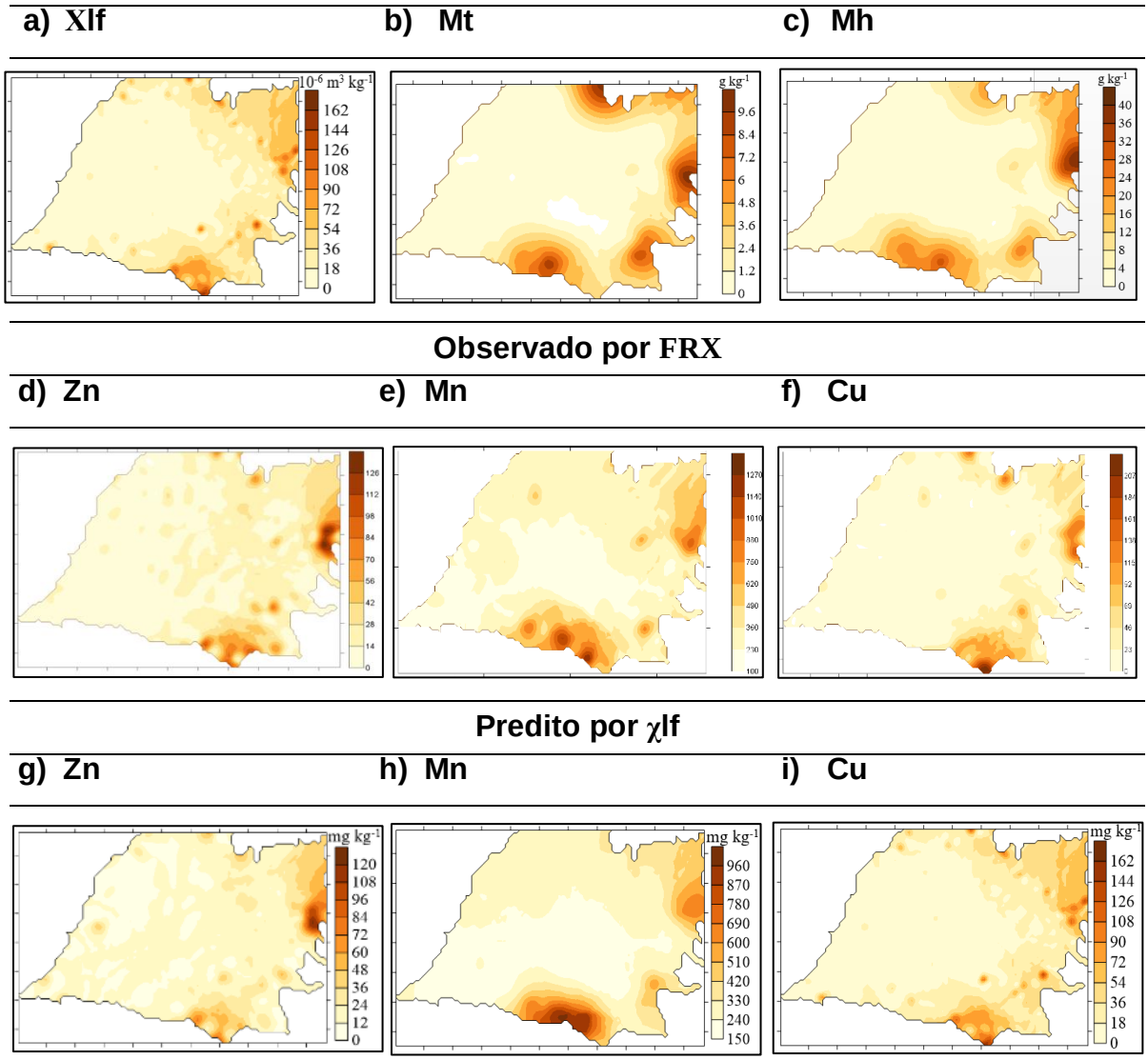


Figura 5. Padrão espacial dos atributos: (a) χlf, suscetibilidade magnética, (b) Mt, magnetita, (c) Mh, maghemita. Conteúdo de (d) zinco, (e) manganês e (f) cobre de determinado por Fluorescência de Raio – X. Predição de (g) zinco, (h) manganês, (i) cobre predito por χlf na análise *random forest*.

O padrão de variabilidade espacial confirmou a qualidade das predições de Zn, Mn e Cu a partir do próprio sinal magnético do solo, consistente com as métricas de qualidade dos modelos apresentados na Figura 4(a – c). O EM negativo

indicativo dos valores subestimados de Zn, Mn e Cu por χ revelados nas correlações entre FRX e Random forest (RF) também foi evidenciado na espacialização. Todavia, as subestimativas não foram um fator limitante para representar a real variabilidade espacial dos metais, haja vista que a similaridade com os mapas obtidos na FRX atesta tal interpretação. Assim, a espacialização dos atributos estudados expressou o caráter geoquímico no controle da variabilidade espacial do sinal e presença de minerais ferrimagnéticos e dos metais potencialmente tóxicos do solo, na escala de uso no estudo em questão.

O conhecimento do contexto litológico mostrou-se necessário para uma interpretação significativa da concentração de metais pesado no solo. O contraste nítido do padrão do espacial de Zn, Mn, Cu assegura que o material de origem influencia o teor de metais potencialmente tóxicos dos solos em uma extensão variável, com modestas concentrações nos arenitos e expressivos nos solos basaltos. Entre os metais, o Mn teve seu padrão espacial bem mais definidos nas limitações basalto – arenito, e semelhante a variabilidade espacial da χ e dos minerais ferrimagnéticos (Figura 6[a,b,c]) independente do método de determinação. Intepretação como as aqui observadas, foi obtidas por Palumbo et al. (2000) ao avaliar a influência da herança litogênica e pedogênese na distribuição de metais potencialmente tóxicos em solos da Sicília, Itália.

4. Conclusão

I. O conhecimento do contexto litológico é necessário para interpretação significativa da concentração de metais pesado no solo.

II. A χ do solo é influenciada pelo caráter litológico. A variabilidade espacial da χ e dos minerais ferrimagnéticos indica que o material de origem determina o conteúdo e o padrão espacial de Zn, Mn, Cu no solo.

III. O padrão espacial semelhante para χ e metais potencialmente tóxicos confirma a aplicabilidade da χ como um método aproximado para avaliação de Zn, Mn, Cu do solo em grandes áreas e sobre transição litológica.

IV. As métricas da qualidade preditiva Zn (R^2 = 0,70; RMSE = 20,31; ME = - 0,19) Mn (R^2 = 0,88; RMSE = 136,44; ME = - 3,43) e Cu (R^2 = 0,63; RMSE = 42,02; ME = -0,89), entre as medidas de FRX e preditas por χ indicam o sinal magnético

do solo um pedomarcador útil na predição espacial de Cu, Mn e Zn em solo sob complexos litológicos e dissecação da paisagem em escala regional.

5. Referências

Barbosa RS, Marques Jr J, Barrón V, Martins Filho MV, Siqueira DS, Peluco RG, Camargo LA, Silva LS (2019) Prediction and mapping of erodibility factors (USLE and 460 WEPP) by magnetic susceptibility in basalt–derived soils in northeastern São Paulo state, Brazil**. Environmental Earth Sciences** 78:12.

Bartington (2013) Operation Manual for MS2 Magnetic Susceptibility System. Disponível<http://www.bartington.com/Literaturepdf/Operation%20Manuals/om0408%20MS2.pdf>. Acesso em: 03 de jan. 2020.

Chaparro, MAE (2006) **Estudios de parámetros magnéticos de distintos ambientes relativamente contaminados en Arentina y Antártica**. 107 f. Monografías del Instituto de Geofísica, UNAM.

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(5):1501-1511.

Camêlo DL, Ker JC, Fontes MPF, Costa ACS da, Corrêa MM, Leopold M (2018) Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. **Scientia Agricola** 75(5): 410–419.

Camargo LA, Marques Jr J, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira, DDB, de Souza Bahia ASR (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena** 165:503-515.

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

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

Cornell RM, Schwertmann U, (2003) The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH, Weinheim.

Cortez, LA, Marques Júnior, J, Peluco, RG (2020) Subsoiling of an oxisol at fixed and varying depth in areas under sugarcane. **Precision Agriculture** 1-15.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays Clay Miner** 4:466-473.

Daniels RB; Gamble EF, Cady JG (1971) The relation between geomorphology and soil morphology and genesis. **Advances in Agronomy, Maryland Heights** 23:51-87.

Dearing, JA (1994) Environmental magnetic susceptibility: using the Bartington MS2 system. 2nd ed. Kenilworth: Chi Publishing, 54 p.

Ferreira MM, Fernandes B, Curi N (1999) Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23(3), 515-524.

Fernandes lA, Castro AB, Basilici G (2007) Seismites in continental sand sea deposits of the late cretaceous caiuá Desert, bauru Basin, Brazil. **Sedimentary Geology, Amsterdam,** v. 199, n. 1–2, p. 51–64.

Fontes MPF, Oliveira TS, Costa LM, Campos AAG (2000) Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma** 96:81–99.

Gharaibeh MA, Marschner B, Heinze S, Moos N (2020) Spatial distribution of metals in soils under agriculture in the Jordan Valley. **Geoderma Regional** 20:e00245.

Grison H, Petrovsky E., Stejskalova S, Kapicka A (2015). Magnetic and geochemical characterization of A ndosols developed on basalts in the M assif C entral, F rance. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems** *16*(5), 1348-1363.

Hanesch M, Rantitsch G, Hemetsberger S, Scholger R (2007) Lithological and pedological influences on the magnetic susceptibility of soil: Their consideration in magnetic pollution mapping. **Science of the Total Environment** 382(2-3): 351-363.

Heller F, Strzyszcz Z, Magiera T (1998) Registro magnético da poluição industrial em solos da Alta Silésia. **Journal of Geophysical Research** 103 (B8): 17767–17774

.

Hugen C, Miquellut, DJ, Campos ML, Almeida JA, Ferreira ÉR, Pozzan M (2013). Teores de Cu e Zn em perfis de solos de diferentes litologias em Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agricola e Ambiental**, *17*(6).

Hu P, Heslop D, Viscarra Rossel RA, Roberts AP, Zhao X (2020) Continental-scale magnetic properties of surficial Australian soils. **Earth-Science Reviews** 203:103-028.

Isaaks EH, Srivastava MR (1989) Applied geostatistics. Oxford University Press, N.Y.,561p.

Jordanova NV, Jordanova DV, Veneva L, Yorova K, Petrovsky E (2003) Magnetic response of soils and vegetation to heavy metal pollution– a case study. **Environmental Science & Technology** 37:4417–4424.

Jiang Y, Chao S, Liu J, Yang Y, Chen Y, Zhang A, Cao H (2017) Source apportionment and health risk assessment of heavy metals in soil for a township in Jiangsu Province, China. **Chemosphere** 168, 1658-1668.

Karim Z, Qureshi BA, Mumtaz M, Qureshi S (2014) Heavy metal content in urban soils as an indicator of anthropogenic and natural influences on landscape of Karachi—A multivariate spatio-temporal analysis. **Ecological Indicators** 42: 20–31.

Kampf N, Schwertmann U (1982) The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and clay Minerals**, *30*(6), 401-408.

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 D, Ma J, Sun Y, Li Y (2016) Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China. **Catena** 139: 53-60.

Marques Jr 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.

Mehra OP, Jackson ML Iron (1960) oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings of the Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals** London 5:317-327.

Mello D, Demattê JAM, Silvero NEQ, Di Raimo LADL, Poppiel RR, Mello FAO, Souza AB, Safanelli JL, Resende MEB, Rizzo R (2020) Soil magnetic susceptibility and its relationship with naturally occurring processes and soil attributes in pedosphere, in a tropical environment. **Geoderma** 372:114364.

Morton-Bermea O, Hernandez E, Martinez-Pichardo E, Soler-Arechalde AM, Santa-Cruz RL, Gonzalez-Hernandez G, Urrutia-Fucugauchi J (2009) Mexico City topsoils: Heavy metals vs. magnetic susceptibility. **Geoderma** 151(3-4):121–125.

Naimi S, Ayoubi S (2013) Vertical and horizontal distribution of magnetic susceptibility and metal contents in an industrial district of central Iran. **Journal of Applied Geophysics** 96: 55-66.

Orosun MM, Oniku SA, Peter A, Orosun RO, Salawu NB, Hitler L (2020) Magnetic susceptibility measurement and heavy metal pollution at an automobile station in Ilorin, nort central Nigeria. **Environmental Research Communications** 2(1):015001.

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

Pascucci S, Belviso C, Cavalli RM, Palombo A, Pignatti S, Santini F (2012) Using imaging spectroscopy to map red mud dust waste: The Podgorica Aluminum Complex case study. **Remote Sensing of Environment** 123: 139–154.

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(3-4):247–266.

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

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(3):259–266.

Ramos PV, Dalmolin RSD, Marques Júnior J, Siqueira DS, Almeida JAD, Moura-Bueno JM (2017) Magnetic susceptibility of soil to differentiate soil environments in southern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** *41*.

Riffel SB, Vasconcelos PM, Carmo, IO, Farley, KA, (2016). Goethite (U–Th)/He geochronology and precipitation mechanisms during weathering of basalts, **Chemical Geology** 595:104–258.

ROBERTSON, GP. GS^+ geostatistics for the environmental sciences: GS^+ user' guide. **Plainwell, Gamma Design Software,** 1998. 152p.

Santos HG, Jacomine PKT, Dos Anjos LHC, De Oliveira VA, Lumbreras JF, Coelho MR, Cunha TJF (2018) **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa. 356p.

Silva SL, Marques Jr J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DBT, Siqueira DS, (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena** 595:104–258.

Siqueira DS, Marques Jr J, Pereira GT, Teixeira DB, 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** 265:166–176.

Silvero NEQ, Siqueira DS, Coelho RM, Costa FD, Marques Jr J (2019) Protocol for the use of legacy data and magnetic signature on soil mapping of Sao Paulo Central West, Brazil. **Science of the Total Environment** 693:133–463.

Shi T, Chen Y, Liu Y, Wu G (2014) Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, 265:166–176.

Soriano-Disla JM, Janik L, McLaughlin MJ, Forrester S, Kirby JK, Reimann C (2013) Prediction of the concentration of chemical elements extracted by aqua regia in agricultural and grazing European soils using diffuse reflectance mid-infrared spectroscopy. **Applied geochemistry** 39:33-42.

Srinivasarao C, Rama GS, Venkateswarlu B, Jakkula VS, Wani SP, Kundu S, Sahrawat KL, Rajasekhara Rao BK, Marimuthu S, Gopala Krishna G (2013) Heavy metals concentration in soils under rainfed agro-ecosystems and their relationship with soil properties and management practices**. International Journal of Environmental Science and Technology** 11(7):1959–1972.

Tan K, Wang H, Chen L, Du Q, Du P, Pan C (2019) Estimation the spatial distribution of heavy metal in agricultural soils using airborne hyperspectral imaging and random forest. **Journal of Hazardous Materials** 120:987.

Tamfuh PA., Nono DGK., Wotchoko P, Mbezele BT, Djoukam JFT, Kabeyene VBK, Bitom D (2020) Geochemistry of a lateritic mantle developed on basalt in the Cameroon Western Highlands (Cameroon Volcanic Line). **Geoderma,** *376*, 114569.

Teixeira PC, Donagemma GK, Fontana A, Teixeira WG, (2017). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, Embrapa. 573p.

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

Teixeira DDB, Marques Jr J, Siqueira DS, Vasconcelos V, Carvalho Jr, OA, Martins ES, Pereira GT (2017) Sample planning for quantifying and mapping magnetic susceptibility, clay content, and base saturation using auxiliary information. **Geoderma** 305, 208–218.

Torrent J, Barron V, Liu QS (2010) Magnetic susceptibility changes in relation to pedogenesis in a Xeralf chronosequence in northwestern Spain. **Europian Journal Soil Science** 61:161-73.

Thompson R, Bloemenda J, Dearing JA, Oldfield F, Rummery TA, Stober JC, Turner GM (1986) Environmental applications of magnetism measurements. **Science** 207:481–486.

Vasconcelos V, Carvalho Júnior O, Martins E, Couto Junior A, Guimarães R, Gomes R (2012) Sistema de classificação geomorfométrica aplicado em uma arquitetura sequencial em duas etapas: árvores de decisão e classificador espectral, no Parque Nacional da Serra da Canastra. **Revista Brasileira Geomorfologia** 13:171-186.

Vieira, SR (2000) Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F et al (Eds). **Tópicos Em Ciência Do Solo, Sociedade Brasileira De Ciência Do Solo**. 53p.

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.