



RAFAELLA T. S. DE SÁ

**CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE
FERRO PÓS-ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO
UTILIZANDO SENSORES PROXIMAIS PARA PREDIÇÃO
DE ATRIBUTOS DE INTERESSE AGRÍCOLA E
AMBIENTAL**

LAVRAS – MG

2022

RAFAELLA T. S. DE SÁ

**CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO PÓS-
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO UTILIZANDO SENSORES
PROXIMAIS PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DE INTERESSE AGRÍCOLA E
AMBIENTAL**

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

PROF. DR. BRUNO TEIXEIRA RIBEIRO (ORIENTADOR)

LAVRAS - MG

2022

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

Sá, Rafaella Tatiane Silva de.

Caracterização de rejeitos de mineração de ferro pós-
rompimento da barragem de Fundão utilizando sensores proximais
para predição de atributos de interesse agrícola e ambiental /

Rafaella Tatiane Silva de Sá. - 2022.

63 p.

Orientador(a): Bruno Teixeira Ribeiro.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. pXRF. 2. susceptibilidade magnética. 3. sensor de cor. I.
Ribeiro, Bruno Teixeira. II. Título.

RAFAELLA T. S. DE SÁ

**CARACTERIZAÇÃO DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO PÓS-
ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE FUNDÃO UTILIZANDO SENSORES
PROXIMAIS PARA PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DE INTERESSE AGRÍCOLA E
AMBIENTAL**

**CHARACTERIZATION OF IRON ORE TAILINGS AFTER THE COLLAPSE OF
THE FUNDÃO DAM USING PROXIMAL SENSORS FOR THE PREDICTION OF
ATTRIBUTES OF AGRICULTURAL AND ENVIRONMENTAL INTEREST**

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

APROVADA em 21 de julho de 2022

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme - UFLA

Dr. Wenceslau Geraldes Teixeira - EMBRAPA

**PROF. DOUTOR BRUNO TEIXEIRA RIBEIRO
(ORIENTADOR)**

LAVRAS-MG

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos pelo apoio e incentivo. Ao meu mentor e orientador Bruno Ribeiro pela oportunidade. Agradecimento especial à Dra Aline Oliveira, Dr. Jessé Valentim, Dr. Éder Batista e professor Dr. Marco Aurélio pela realização da coleta das amostras. Aos membros do Departamento de Ciência do Solo Marcelo Prianti, Renata Andrade, Beatriz Medeiros, Marcelo Mancini, Fernanda Magno, Prof. Dr. Sérgio Henrique, Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães. Ao corpo técnico: Dra. Geila, Dra. Livia, Doroteo e Alexandre. E por fim aos estudantes de iniciação científica envolvidos: Lays, Jordana, Luíza, Guilherme e Gustavo.

Ao Departamento de Ciência do solo e à Universidade Federal de Lavras - UFLA pela possibilidade da realização deste trabalho, e também às agências de fomento CAPES, CNPq e Fapemig. De forma especial, nossos agradecimentos à CAPES pela concessão de bolsa de mestrado (Programa de excelência acadêmica – PROEX) e à Fapemig (Projeto APQ02613-18).

RESUMO

Após o rompimento da barragem de Fundão em 2015, aproximadamente 60 milhões de m³ de rejeitos ricos em ferro foram depositados nas várzeas e margens dos rios, impactando uma extensa área. A reabilitação da área impactada é obrigatória e, para isso, um dos fatores cruciais é a caracterização detalhada dos solos e sedimentos. As análises laboratoriais convencionais são demoradas, exigem grande quantidade de reagentes químicos e geram resíduos poluentes. Tais inconvenientes têm sido superados com a utilização de diferentes sensores para obtenção de algum sinal (e.g., fluorescência, reflectância) do material analisado que reflita a composição química. Dentre esses sensores, tem-se a fluorescência de raios X portátil (pXRF) que vem sendo amplamente utilizada para obtenção da composição elementar total de solos e para predição de atributos de interesse. Neste trabalho, teve-se como hipótese que os dados de pXRF podem ser importantes para predição de atributos de interesse agrícola e ambiental em um cenário representativo da área impactada pós-rompimento. Além disso, dois outros sensores que também refletem a composição química foram testados juntamente com o pXRF. São eles: um sensor portátil de cor no visível (Nix™ Pro color sensor) e um medidor de susceptibilidade magnética. Os objetivos deste estudo foram: i) caracterizar várias amostras de rejeitos ricos em ferro coletadas após o rompimento da barragem de Fundão, Mariana, Brasil, utilizando três sensores proximais (pXRF, Nix Pro e susceptibilímetro magnético); ii) avaliar a contribuição de cada sensor para diferenciar áreas impactadas e não impactadas; iii) prever a concentração semi-total de elementos potencialmente tóxicos e atributos de fertilidade do solo (pH, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, macronutrientes, micronutrientes e textura). Foram utilizadas 148 amostras superficiais de rejeito e, ou, solo coletadas ao longo de um trecho de 47 km no rio Gualaxo do Norte. As amostras refletem diferentes condições de vegetação, uso do solo e grau de impacto. No laboratório, procedeu-se à caracterização dos atributos indicadores de fertilidade do solo por métodos convencionais, determinação da composição elementar por pXRF, determinação da concentração semi-total de elementos regulamentados pela legislação ambiental seguindo o método USPEA 3051a, obtenção dos parâmetros de cor RGB e avaliação da susceptibilidade magnética. Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística descritiva (mínimo, máximo, média, mediana, desvio-padrão e coeficiente de variação), análise de componentes principais (PCA) e predição via *machine learning* (*random forest*). A análise de PCA utilizando dados dos sensores combinados ou não permitiu uma clara diferenciação das áreas impactadas e não impactadas. Importantes atributos indicadores de fertilidade do solo (e.g., pH, CTC, textura, macro e micronutrientes) foram acuradamente preditos. Do ponto de vista ambiental, concentrações semi-totais de elementos potencialmente tóxicos (Ba, Pb, Cr, V, Cu, Co, Ni, Li, Ti e Mn) foram também muito bem preditas. Conclui-se, assim, que o uso de sensores proximais (principalmente pXRF) e modelos de predição (*machine learning*) podem contribuir grandemente para caracterização ampla, rápida e *in situ* de uma vasta área impactada e, também, que a abordagem aqui testada pode ser extrapolada e utilizada em outras situações similares.

Palavras-chave: pXRF, susceptibilidade magnética, sensor de cor

ABSTRACT

After the Fundão dam collapsed in 2015, approximately 60 million m³ of iron-rich tailings were deposited in floodplains and river banks, impacting an extensive area. The rehabilitation of the impacted area is mandatory and, for this, one of the crucial factors is the detailed characterization of sediments and soils. Conventional laboratory-based methods are time consuming, require large amounts of chemical reagents and generate polluting residues. These drawbacks have been overcome by using different sensors to obtain some signal (e.g., fluorescence, reflectance) from the analyzed material that reflects the chemical composition. Among these sensors, portable X-ray fluorescence (pXRF) has been widely used to obtain the total elemental composition of soils and to predict attributes of interest. In this work, it was hypothesized that pXRF data may be important for predicting attributes of agricultural and environmental interest in a representative scenario of the impacted area. In addition, two other sensors that reflect the chemical composition were tested together with pXRF. They are: a portable visible color sensor (NixTM Pro color sensor) and a magnetic susceptibility meter. The objectives were: i) to characterize several samples of iron-rich tailings collected after the failure of the Mariana Fundão dam in Brazil using three proximal sensors (pXRF, Nix ProTM and magnetic susceptibilimeter); ii) assess the contribution of each sensor to differentiate impacted and non-impacted areas; iii) predict the semi-total concentration of potentially polluting elements and agronomic properties of the soil (pH, cation exchange capacity, organic carbon, macro- and micronutrients and texture). For that, 148 surface samples of tailings and/or soil collected along a 47-km section of the *Gualaxo do Norte* River were used. The samples reflect different vegetation conditions, land use and degree of impact. In the laboratory, characterization of soil fertility properties was carried out by conventional methods, determination of the elemental composition by pXRF, determination of the semi-total concentration of elements regulated by environmental legislation by the USPEA 3051a method, obtaining the RGB color parameters and magnetic susceptibility. The data obtained were submitted to descriptive statistical analysis (minimum, maximum, mean, median, standard deviation e coefficient of variation), principal components analysis (PCA) and prediction via machine learning (random forest). PCA analysis using sensor data in isolation or combined to Nix Pro and MS data did not allow a clear differentiation of impacted and non-impacted areas. Important soil fertility properties (e.g., pH, CEC, texture, macro- and micronutrients) were accurately predicted using random forest model. For environmental purposes, semi-total concentrations of potentially polluting elements were also well predicted using the sensors data. It is concluded, therefore, that the use of proximal sensors and prediction models can greatly contribute for *in situ* and rapid characterization of an extensive impacted area. Also, the approach tested here can be extrapolated and used in other similar situations.

Keywords: pXRF, magnetic susceptibility, color sensor.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	9
2.	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	Estudos ambientais pós rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG	11
2.2	Sensores proximais na caracterização de solos e rejeito	14
2.3	Predição de atributos do solo a partir de sensores proximais	16
3.	MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1	Descrição da área de estudo e amostragem	19
3.2	Preparação das amostras	21
3.3	Análise de fluorescência de raios X portátil (pXRF)	22
3.4	Determinação da concentração semi-total - método USEPA 3051a.....	22
3.5	Determinação da cor usando o sensor Nix TM Pro	23
3.6	Atributos indicadores de fertilidade do solo via análises convencionais de laboratório.....	23
3.7	Análise de susceptibilidade magnética (SM)	24
3.8	Análise estatística e modelagem.....	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Descrição geral dos dados e correlações	26
4.2	Diferenciação das áreas impactadas e não impactadas	34
4.3	Predição dos atributos indicadores de fertilidade do solo.....	36
4.4	Predição da concentração elementar semi-total (USEPA 3051a).....	45
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
	REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Infelizmente, vários rompimentos de barragens de rejeitos vêm ocorrendo em todo o mundo (LUMBROSO et al., 2019). No Brasil, dois rompimentos catastróficos de barragens de rejeitos ricos em ferro ocorreram nos últimos sete anos, causando impactos deletérios ao meio ambiente e mortes humanas (FURLAN et al., 2020; SEGURA et al., 2016). Em 2015, a barragem de Fundão localizada em Mariana, Minas Gerais, rompeu e aproximadamente 60 milhões de m³ de sedimentos ricos em ferro foram liberados impactando mais de 600 km a jusante, atingindo o Oceano Atlântico (SEGURA et al., 2016). Em 2019, a barragem Córrego do Feijão localizada em Brumadinho, Minas Gerais, também rompeu e 12 milhões de m³ de sedimentos impactaram 300 km a jusante do rio Parapoeba (FURLAN et al., 2020). Após essas duas tragédias históricas e seus consequentes impactos ambientais e sociais, uma extensa área impactada precisa ser devidamente estudada e reabilitada. Para isso, a caracterização adequada do material resultante (e.g., rejeitos e, ou, rejeitos misturados com solos nativos e sedimentos aluviais) depositados em toda a área impactada é fundamental para fins ambientais e agrícolas.

Os sensores proximais podem ser ferramentas úteis para caracterização rápida e ambientalmente correta, *in situ* ou *ex situ* de rejeitos ricos em ferro comparados aos métodos laboratoriais convencionais. Como exemplo, a composição elementar total pode ser facilmente obtida por meio de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) (RIBEIRO et al., 2017; SILVA et al., 2021c; WEINDORF et al., 2014). A tecnologia pXRF também já foi empregada com sucesso em áreas impactadas por atividades de mineração (JANG, 2010; KOCH et al., 2017). No Brasil, após o rompimento da barragem de Fundão, os sedimentos ricos em ferro depositados nas margens dos rios e planícies de inundação foram previamente caracterizados via pXRF permitindo uma clara diferenciação de áreas impactadas e não impactadas (FERREIRA et al., 2021). Além disso, com base em dados de pXRF, importantes atributos de fertilidade do rejeito/solo foram razoavelmente preditos (FERREIRA et al., 2021). Como exemplo, o pH de rejeitos ricos em ferro foi bem predito ($R^2 = 0,80$), sendo influenciado principalmente pelos óxidos de Mn, Fe e Al quantificados por pXRF (FERREIRA et al., 2021). Muitos atributos do solo têm sido satisfatoriamente preditos usando exclusivamente dados de pXRF ou combinados a outros sensores proximais, como: pH (SHARMA et al., 2014), textura (LIMA et al., 2019), capacidade de troca de cátions (ANDRADE et al., 2020c; SHARMA et al., 2015), macro e micronutrientes (ANDRADE et al., 2020a; BENEDET et al., 2021) e matéria orgânica do solo (FARIA et al., 2022a).

Em relação à regulamentação ambiental, a avaliação do nível de contaminação é baseada na concentração semi-total obtida após a digestão ácida de acordo com o método USEPA 3051a (USEPA, 2007). A legislação brasileira estabelece nível de referência de qualidade (concentração *background*), limites de prevenção e intervenção com base na concentração USEPA 3051a (Resolução Conama, 420/2009). Embora os resultados de pXRF reflitam a concentração total, eles podem ser importantes para prever a concentração semi-total de vários elementos potencialmente tóxicos que ocorrem em rejeitos ricos em ferro, conforme já obtido para solos (FARIA et al., 2022a; XU et al., 2020).

Neste trabalho, um cenário representativo após o rompimento da barragem de Fundão foi selecionado para caracterização de rejeitos ricos em ferro utilizando sensores proximais. Hipotetizou-se que o uso de três sensores proximais (pXRF + sensor de cores Nix™ Pro + susceptímetro magnético) pode produzir dados para diferenciar áreas impactadas e não impactadas com precisão e prever atributos de importância ambiental e agrícola. O sensor Nix™ Pro tem sido empregado com sucesso na Ciência do Solo para obter a cor de amostras de solo de maneira quantitativa (MANCINI et al., 2020b) e para estimativa de atributos do solo (e.g., teor de Fe, matéria orgânica do solo) com base em parâmetros de cor (e.g., valores RGB e CIELab) (JHA et al., 2021; FARIA et al., 2022a; SWETHA, CHAKRABORTY, 2021). A susceptibilidade magnética, por ser influenciada pela composição elementar e mineralógica do solo (DONG et al., 2014; PETROVSKÝ et al., 2000; POGGERE et al., 2018), pode melhorar a caracterização e predição de atributos de interesse.

Assim, os objetivos deste trabalho foram: i) caracterizar várias amostras de rejeitos ricos em ferro coletadas após o rompimento da barragem de Mariana Fundão no Brasil utilizando-se três sensores proximais (pXRF, sensor de cor Nix Pro e susceptímetro magnético); ii) avaliar a contribuição de cada sensor para diferenciar áreas impactadas e não impactadas; iii) prever a concentração semi-total de elementos potencialmente tóxicos controlados pela legislação brasileira (Resolução Conama 420/2009); iv) prever atributos de fertilidade do solo (pH, capacidade de troca catiônica, matéria orgânica, macro e micronutrientes e textura).

1. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estudos ambientais pós rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG

No dia 5 de novembro de 2015, ocorreu no Brasil um dos maiores desastres ambientais na história do país e do mundo. A barragem de Fundão localizada em Mariana, Minas Gerais rompeu liberando mais de 60 milhões de m³ de lama de rejeito de minério de ferro no ambiente. O colapso da barragem resultou na destruição de duas aldeias, morte de 18 pessoas e danos por mais de 600 km a jusante (principalmente rios Gualaxo do Norte e Carmo), até chegar ao Oceano Atlântico pelo litoral do Espírito Santo (AIRES et al., 2018; FERNANDES et al., 2016).

Dentre as áreas atingidas, 51% corresponde a ecossistemas naturais ricos em biodiversidade, sendo mais de 65% matas em estágio ecológico avançado. A presença do rejeito de mineração nesses ambientes, pode implicar em biodisponibilização, bioacumulação e distribuição de metais pesados, comprometendo a biodiversidade e resiliência ambiental em grande escala (QUEIROZ et al., 2018).

Após o colapso da barragem, ações emergenciais foram tomadas imediatamente para fins de estabilização do material e revegetação. Em boa parte das áreas ribeirinhas foram aplicados corretivos, fertilizantes e uma mistura de sementes de plantas de pequeno porte (principalmente gramíneas e leguminosas). Mais detalhes das ações emergenciais podem ser encontrados em (RENOVA, 2018).

Os estudos publicados desde o colapso se concentraram principalmente na investigação da qualidade da água (SEGURA et al., 2016), biota marinha e de água doce (MIRANDA, MARQUES, 2016), condições estuarinas (GOMES et al., 2017; QUEIROZ et al., 2018), solos aluviais (ALMEIDA et al., 2018; DAVILA et al., 2020; GUERRA et al., 2017) e vegetação (OMACHI et al., 2018).

Uma avaliação de risco ecológico foi realizada em 18 áreas afetadas pelo rompimento da barragem de fundão, em dois períodos de monitoramento (2015 e 2018). Os valores de triagem do solo indicaram que todas as áreas contaminadas apresentavam teores acima dos valores *background* para a qualidade do solo para pelo menos um metal (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn), excedendo igualmente os valores limite para potenciais riscos ecológicos e à saúde humana devido a remobilização de sedimentos. Os resultados também sugerem

alterações nas propriedades físico-químicas do solo devido à deposição de rejeitos, afetando os moradores da região (BUCH et al., 2021).

Segura et al., (2016) forneceu dados preliminares de amostras de lama, solo e água em Bento Rodrigues, MG. Os resultados das amostras de água potável e de superfície do rio apresentou concentração de elementos químicos de acordo com as legislações ambientais brasileiras, exceto para Ag (até 1087 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, a lama aluvial apresentou concentrações de Fe e Mn ~ 4 vezes superiores ao limite máximo para avaliação da qualidade dos corpos d'água, de acordo com a legislação brasileira. Em testes de lixiviação e extração, o Ba, Pb, As, Sr, Fe, Mn e Al apresentaram alto potencial de mobilização da lama para água.

Davila et al., (2022) determinaram que os teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos rejeitos foram menores do que nas amostras de solos não afetada, descartando a hipótese de contaminação pela lama de rejeitos. A maioria das amostras de solos não afetadas ultrapassou os valores de referência de qualidade (VRQ's) estabelecidos para o Estado de Minas Gerais, para As, Ba, Co e Ni, o que sugeriu a influência de atividades antrópicas anteriores (garimpo e atividades de mineração industrial). Além disso, o estudo investigou a avaliação de risco do As na saúde humana. Os resultados mostram que a maioria dos solos e sedimentos das áreas não afetadas apresentam risco carcinogênico superior ao valor aceitável, enquanto para os rejeitos depositados apenas uma pequena parcela das amostras apresentou valores superiores ao aceitável (DAVILA et al., 2020).

Com a chegada do rejeito de ferro à área costeira, os níveis de contaminação nos solos estuarinos foram medidos e realizado uma avaliação de risco ambiental. Os resultados mostram que o rejeito de Fe é constituído basicamente por óxidos de Fe e Al (principalmente goethita, hematita, caulinita e quartzo). Os teores de metais dos solos estuarinos, especialmente as camadas superficiais, indicam enriquecimento de metais traço causado pela deposição. No entanto, os teores desses elementos ficaram abaixo dos limites reportados na legislação ambiental brasileira (QUEIROZ et al., 2018).

Silva et al., (2016) caracterizaram o material proveniente do rompimento, depositado no terraço fluvial do Rio Carmo, na área urbana de Barra Longa, Minas Gerais. Resultados desse estudo mostraram que o rejeito possui altos teores de areia e silte e baixo teor de argila. As densidades de solo e partículas são altas e a porosidade é baixa. O pH é alcalino, os níveis de matéria orgânica, nutrientes de plantas e CTC são muito baixos. Os metais trocáveis Zn, Cd, Cu, Pb e Ni são muito baixos, e os teores de Mn trocáveis dos rejeitos são altos. Os óxidos totais predominantes dos rejeitos são óxidos de Fe e Si. Dessa forma, observou-se que os

atributos físicos, químicos e mineralógicos dos rejeitos de minas restringem a recuperação da vegetação nativa ou o uso agrícola dos terraços fluviais impactados (SILVA et al., 2016).

Foram encontrados níveis anômalos de As (até 164 mg kg^{-1}) e Mn (até 2410 mg kg^{-1}) em amostras de solo ribeirinhas na região do Rio Carmo, no entanto dentro das faixas de *background* normalmente observadas em solos da região do Quadrilátero Ferrífero. Testes de lixiviação característica de toxicidade não mostraram evidência de perigo em relação ao As, mas um alto nível de *background* de Mn foi encontrado na fração móvel. Essa avaliação ambiental preliminar destaca a importância da avaliação dos efeitos de longo prazo sobre o solo diretamente impactado (GUERRA et al., 2017).

Em relação aos componentes bióticos dos solos afetados, Couto et al. (2021) avaliaram a atividade biológica dos solos contaminados pela lama de rejeitos após o desastre. Os resultados indicaram que após um ano do rompimento da barragem a atividade microbiana foi perturbada, pois os nutrientes e a concentração de carbono dos locais foram diminuídas devido à presença de lama de rejeitos de minério de ferro em comparação com o solo não afetado da mesma área. No entanto, uma comunidade de microrganismos fototróficos tem sido observada com predominância de cianobactérias, o que pode ser importante a longo prazo, para potencializar o desenvolvimento da reabilitação do ambiente (COUTO et al., 2021).

Batista et al., (2022) também evidenciaram que as mudanças na disponibilidade de substrato e a atividade enzimática levaram a compensações na alocação de recursos no nível da comunidade microbiana como uma estratégia de tolerância a condições ambientais estressantes. Isso provocou consequências na dinâmica de carbono controlada por micróbios em áreas perturbadas, uma vez que o aumento nas perdas de C microbiano reduz a síntese de biomassa (ou seja, o crescimento) e, portanto, diminui o potencial de acumulação e estabilização de C em rejeitos de minas através do caminho microbiano (BATISTA et al., 2022).

Estudos recentes encontraram níveis elevados de Mn nas águas do estuário impactado pela lama de rejeito, a qual excede drasticamente as concentrações necessárias para função biológica da flora e fauna, levando a exposição crônica de Mn nessas áreas. Além disso, concentrações altíssimas de Mn foram detectadas nos órgãos (fígado e tecidos musculares) de peixes que são consumidos regularmente pela população local (QUEIROZ et al., 2021).

2.2 Sensores proximais na caracterização de solos e rejeito

Sensores proximais de solo são caracterizados quanto aos seus princípios de funcionamento (ópticos/radiométricos, elétricos/eletromagnéticos, eletroquímicos ou mecânicos). Esses sensores, são capazes de mensurar a capacidade que o solo tem de absorver, refletir e ou emitir energia eletromagnética, acumular ou conduzir carga elétrica e liberar íons (ADAMCHUK et al., 2004). Nesse contexto, alguns estudos vêm explorando novas possibilidades de utilizar esses sensores proximais, com o objetivo de reduzir os custos com análises tradicionais de laboratório e buscando novas alternativas mais limpas como a junção dos sensores proximais com inteligência artificial, no aprimoramento de diagnósticos do solo.

A utilização de fluorescência de raios X portátil (pXRF) é uma técnica rápida, capaz de fornecer análise multielementar (de Mg a U), com correlações positivas às técnicas tradicionais de laboratório. É importante ressaltar que o pXRF possui algumas limitações que devem ser consideradas na análise do solo (umidade, matéria orgânica, calibração de fábrica, interferência espectral e amostragem) (RIBEIRO et al., 2017; SILVA et al., 2021b; WEINDORF & CHAKRABORTY, 2016).

De forma resumida, a fluorescência de raios X consiste em uma técnica não destrutiva que permite a identificação da composição e concentração de elementos presentes em uma amostra. Esta técnica incide raios X para excitar os níveis eletrônicos de átomos de uma amostra desconhecida. Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X, os átomos na amostra geram raios X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento químico. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento. Após a incidência de raios X, elétrons de um determinado nível eletrônico de um átomo, tiverem uma energia de ligação menor que a energia do fóton, ocorre o processo de efeito fotoelétrico, gerando uma vacância na camada eletrônica. Esta vacância é preenchida por um elétron de um nível de maior energia e este processo gera liberação de energia na forma de um fóton de raios X, denominada fluorescência (SINGH et al., 2022).

A combinação de pXRF com indicadores não paramétricos para mapeamento rápido de *hotspots* de poluição do solo é uma abordagem já utilizada no leste Europeu por

Chakraborty et al. (2017). Também Koch et al. (2017) investigaram quatro minas na África do sul utilizando pXRF, espectroscopia de refletância difusa no infravermelho próximo do visível (VisNIR) e espectroscopia de raios X de energia dispersiva acoplada à microscopia eletrônica de varredura para confirmação da mineralogia de rejeitos.

Outro estudo na Europa, avaliou o potencial de contaminação do solo na área de mineração abandonada de Rodalquilar (SE, Espanha) utilizando pXRF. Os elementos que excederam os valores de background dos solos da área estudada foram As, Pb, Zn e Cu. Os níveis de intervenção tanto para uso agrícola quanto natural na área foram excedidos pelas concentrações apenas de As (PEINADO et al., 2010).

De forma geral, medições de pXRF foram aplicados com sucesso em diversos estudos relacionados ao solo (MANCINI et al., 2019; RIBEIRO et al., 2018; SHARMA et al., 2014; SILVA et al., 2016, 2018a, 2018b; STOCKMANN et al., 2016; TERRA et al., 2014; TEIXEIRA et al., 2022, WANG et al., 2013; WEINDORF et al., 2012; WU et al., 2016).

Além disso, partir da técnica de pXRF, já foi possível caracterizar com sucesso, diferentes tipos de amostras de água de mina (águas de córrego, tanques de água de drenagem e águas de lagos de mineração) coletados nos distritos de mineração de Tinoca (Portugal) e Cartagena-La Unión (Espanha) (PESSANHA et al., 2020).

Outro parâmetro importante deste estudo é a partir da medição de cores das amostras de solo e rejeito utilizando um sensor desenvolvido recentemente, o Nix™. A cor do solo é um parâmetro comum na diferenciação dos horizontes do solo nos diferentes sistemas de classificação, pois está diretamente relacionada ao material de origem e mineralogia. Da mesma forma, pode ser indicador dos teores de óxidos, matéria orgânica, nitrogênio total entre outros atributos (MIKHAILOVA et al., 2017; RAEESI et al., 2019; FARIA et al., 2022a; JHA et al., 2021; MANCINI et al., 2020; SWETHA & CHAKRABORTY, 2021).

A medição de cores a partir dos sistemas de cores CIE (International Commission on Illumination) $L^* a^* b^*$ (L - luminosidade perceptual, a - verde a vermelho, b - azul a amarelo), RGB (vermelho, verde e azul) e CMYK (ciano, magenta, amarelo, cinza ou preto) permitiram aos cientistas do solo desenvolver modelos de predição para correlacionar a cor do solo com diversas propriedades como pH do solo, matéria orgânica e metais potencialmente tóxicos (BARMAN et al., 2018; FARIA et al., 2022a; SWETHA & CHAKRABORTY, 2021).

A susceptibilidade magnética foi utilizada como parâmetro de sucesso no campo da identificação e avaliação da poluição ambiental (DONG et al., 2014; JORDANOVA et al.,

2014, 2010; PETROVSKÝ et al., 2000). A suscetibilidade magnética está relacionada com a concentração de minerais magnéticos presentes no solo, uma vez que ambientes impactados podem apresentar valores anômalos, geralmente elevados (TORRENT et al. 2010; POGGERE et al., 2018a).

2.3 Predição de atributos do solo a partir de sensores proximais

A avaliação da fertilidade do solo é realizada para identificar propriedades químicas que podem influenciar a produtividade das culturas e para investigar a capacidade de uso do solo no fornecimento de nutrientes às plantas (RAIJ et al., 2001). No entanto, diante da dimensão da área impactada, e o número necessário de amostras de solo coletadas para análises de fertilidade para caracterizar adequadamente as condições do solo pode tornar o processo demorado e de alto custo.

Dessa forma, a caracterização do solo vem se tornando cada vez mais dependente de sensores proximais, por meio dos quais podem ser caracterizados um grande número de amostras com relativo baixo custo. Estudos recentes mostram que sensores combinados com algoritmos de predição podem prever com eficiência atributos de fertilidade do solo (ANDRADE et al., 2020c; 2021; RAEESI et al., 2019; SWEETHA & CHAKRABORTY, 2021).

A Random Forest (RF), algoritmo de predição utilizado neste estudo, foi desenvolvido por Breiman (2001). Neste algoritmo, os dados de treinamento originais são amostrados aleatoriamente com substituição, gerando pequenos subconjuntos de dados. Esses subconjuntos também são conhecidos como amostras de *bootstrap*. As divisões de cada árvore são decididas com base em um subconjunto de variáveis preditoras escolhidas aleatoriamente de todos os preditores disponíveis (BREIMAN, 2001). Os resultados de previsão de todas as árvores são então calculados para obter a predição final. Além disso, RF também pode estimar a importância relativa de uma variável a partir do erro *out-of-bag* (OOB), das previsões (LIAW & WIENER, 2002; MYLES et al., 2004).

Como exemplo, dados de cor NixPro™ e fluorescência de raios X portátil (pXRF) foram utilizados para caracterizar sete ordens de solos diferentes em solos tropicais brasileiros, explorando a capacidade de três algoritmos de Machine learning [Support Vector Machine with Linear Kernel (SVMLK), Artificial Neural Network (ANN) e Random Forest(RF)] para prever com sucesso diferentes ordens e subordens de solo (ANDRADE et al., 2020).

Outro estudo recente utilizou dados de pXRF para prever conteúdos de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ e P disponíveis ou trocáveis, testando diferentes algoritmos (Generalized Linear Model - GLM e RF). Além disso, os modelos de melhor desempenho foram aplicados a dados obtidos de uma fazenda nas regiões estudadas com histórico de cultivo conhecido para criar mapas de fertilidade do solo. O estudo mostrou que dados de pXRF e algoritmos de Machine Learning (GLM e RF) exibiu grande potencial para prever o conteúdo de propriedades relevantes de fertilidade do solo (BENEDET et al., 2021).

Também já foi avaliado a eficiência da predição do conteúdo de matéria orgânica do solo (MOS) usando o sensor de cores Nix Pro™ e pXRF, separadamente ou combinados. Modelos de predição foram construídos utilizando 70% dos dados via regressão linear múltipla *stepwise* (SMLR), SVM e RF. O conteúdo de MOS foi predito com boa precisão ($R^2 = 0,73$, RMSE = 1,09% e RPD = 2,00) usando o algoritmo de RF treinado com dados combinados dos sensores Nix Pro™ e pXRF. Horizontes do solo e teor de Ca foram as duas variáveis preditoras mais importantes (FARIA et al., 2022a).

Os modelos de Regressão linear múltipla (MLR), SVM, RF e cubista foram empregados para prever o coeficiente de bioacumulação (BAC) de EPTs em sistemas solo-arroz e determinar os potenciais dominadores para transferência de EPT do solo para grãos de arroz. Dos quatro algoritmos empregados para estimar a bioacumulação de Cr, Cu, Zn e Ni nos sistemas solo-arroz, a RF apresentou o melhor desempenho, com coeficiente de determinação (R^2) variando de 0,58 a 0,79 e erro quadrático médio (RMSE) variando de 0,03 a 0,04 mg kg^{-1} (XIE et al., 2021).

Outros modelos preditivos também exibiram desempenhos eficientes na ciência do solo. Como exemplo, Mukhopadhyay e Chakraborty (2020) utilizaram dados de cor Nix Pro com espectroscopia de refletância difusa (DRS) para prever o teor de carbono orgânico do solo (OC) em solos altamente perturbados de aterros da Índia *ex situ* a partir de Modelo aditivo generalizado (GAM) e PLSR. Os resultados mostraram que o modelo combinado superou qualquer sensor independente, onde o conjunto de teste externo de 30% alcançou uma validação R^2 de 0,95, RPD de 4,54 em relação aos dados de OC medidos em laboratório. Em contrapartida, o modelo GAM usando apenas dados do Nix Pro e o modelo PLSR usando apenas dados DRS exibiram valores R^2 de validação de 0,58 e 0,81, respectivamente. De forma resumida, a adição do sensor Nix Pro melhorou substancialmente a predição de carbono orgânico do solo em relação ao uso de DRS isoladamente (MUKHOPADHYAY & CHAKRABORTY, 2020).

Para eliminar a influência da preparação da amostra nas medições de pXRF, foi avaliado o desempenho das medições de pXRF na predição do teor de oito metais potencialmente tóxicos (EPTs) por meio de modelos de regressão linear (RL) de Machine Learning e modelos de spline de regressão adaptativa multivariada (MARS). Os resultados mostraram que para Cu e Cr, os modelos MARS foram melhores que os modelos RL na predição (os valores MARS-R² foram 0,88 e 0,78; os valores MARS-RPD foram 2,89 e 2,11). Para o conjunto de dados de baixo valor de pXRF, os modelos multivariados MARS melhoraram a precisão da medição de pXRF, com os valores de R² melhorados de 0,032 para 0,39 e os valores de RPD aumentados de 0,02 para 0,37. Para o conjunto de dados de alto valor pXRF, os modelos MARS univariados predizeram o conteúdo de Cu e Cr com menos cálculo (XIA et al., 2022).

Além disso, já foi possível prever a composição elementar de águas de minas da África do Sul. Os resultados indicaram que o conteúdo elementar das amostras de água foi satisfatoriamente predito pelos elementos obtidos por pXRF. Como esperado, para muitos elementos, o ICP teve o menor limite de detecção, no entanto o pXRF forneceu ampla faixa de quantificação (10 a 1000 mg kg⁻¹) sem necessidade de diluições ou preparo de amostras (PEARSON et al., 2018).

Resultados satisfatórios foram alcançados na predição de dados obtidos apenas por pXRF: soma de bases (SB), saturação por bases (BSP) e saturação por Al com R²= 0,86, 0,81 e 0,76, respectivamente. Além disso, predição moderada foi obtida para o pH, com R²= 0,63. Além disso, o óxido de cálcio (CaO) apareceu como a variável mais influente nos modelos de predição de propriedades de fertilidade do solo no estudo (TEIXERA et al., 2020).

2. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da área de estudo e amostragem

Neste trabalho, uma região impactada após o rompimento da barragem de Fundão em Mariana, Minas Gerais, Brasil, foi selecionada como um cenário representativo pós-catástrofe. Para isso, foram utilizadas 148 amostras superficiais de rejeitos ricos em ferro e solo coletados ao longo de um trecho de 47 km do rio Gualaxo do Norte, Mariana, MG, Brasil (Figura 1).

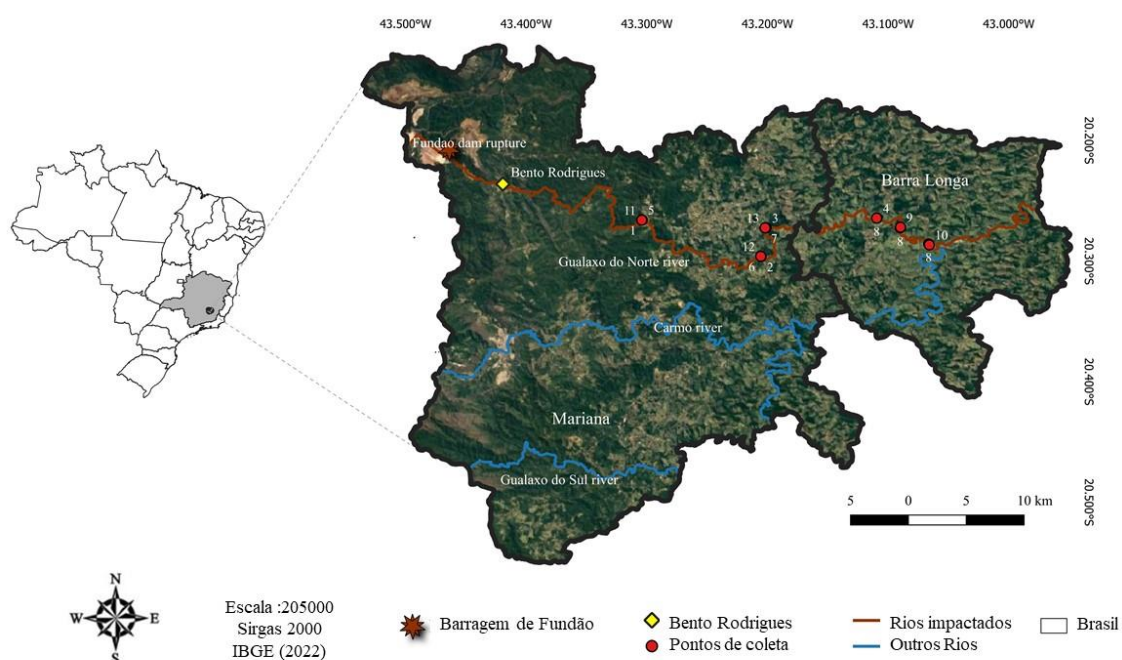


Figura 1. Mapa da área de estudo e locais de amostragem, Mariana e Barra longa – MG.

As amostras foram coletadas previamente e os locais de amostragem foram cuidadosamente descritos por Batista et al. (2020, 2022) e Silva et al. (2021a). Sumariamente, foram selecionados doze locais sob diferentes tipos de vegetação e uso do solo: vegetação nativa (Mata Atlântica), pastagem (*Brachiaria decumbens*, *Cynodon* spp.), plantio de eucalipto e cana-de-açúcar. Esses locais foram impactados de forma diferente pela deposição de rejeitos ricos em ferro em termos de espessura (variando de 0,4 m a 1,0 m) (BATISTA ET AL., 2020). Neste trabalho, quanto mais próximo a 1,0 m de espessura a área foi considerada impactada (I); espessura próxima ou inferior a 0,4 m como parcialmente impactada (PI). Três locais adjacentes em área de Mata Atlântica e cultivada com eucalipto, não impactados pela deposição de rejeitos ricos em ferro, foram selecionados e referenciados como área não impactada. Em cada local, foi estabelecido um transecto perpendicular à linha de drenagem.

Em cada transecto, amostras compostas (aproximadamente 10 m de distância um da outra) foram coletadas. Cada amostra composta foi formada por quatro amostras simples (aproximadamente 1,0 m de distância) seguindo as direções cardinais (Norte, Sul, Leste, Oeste). Vale ressaltar que desde o rompimento da barragem de Fundão as áreas impactadas têm sido influenciadas por ações emergenciais para promover a revegetação, como: aplicação de esterco e fertilizantes NPK, e semeadura com *mix* de sementes (*Cynodon dactylon* (L.) Pers; *Cajanus cajan* (L.) Huth.; *Neonotonia wightii* (Wight & Arn.) J.A. Lackey; e *Mimosa* sp. L.) (RENOVA, 2018; SILVA et al. 2021). Os locais selecionados estão localizados na região do Quadrilátero Ferrífero que é influenciada por itabirito e hematita (SELMÍ et al., 2019). As áreas impactadas são (ou eram) dominadas por Cambissolos e Neossolos Flúvicos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SANTOS et al., 2018); *Inceptisols* de acordo com a *Soil Taxonomy* (SOIL SURVEY STAFF, 2014); e Cambissolos e Fluvisols pela FAO (IUSS WORKING GROUP WRB, 2015; SCHAEFER et al., 2016). Os solos impactados pela deposição de rejeitos ricos em ferro foram classificados como Tecnossolos (IUSS WORKING GROUP WRB, 2015; SCHAEFER et al., 2016).

A temperatura média anual é de 21,5° C e precipitação anual histórica de 1200 mm. O clima é Cwa segundo a classificação de Köppen (ALVARES et al., 2013). A Tabela 1 resume as informações e a localização de cada local selecionado para este trabalho.

Tabela 1. Descrição e localização de cada local selecionado para amostragem de rejeitos ricos em ferro e, ou, solo no trecho de 47 km do rio Gualaxo do Norte, Mariana, MG, Brasil.

Sítio	Coordenadas	Descrição
1	20°15'57,62"S 43°18'14,43"W	Plantação de eucalipto totalmente destruída pelo fluxo de sedimentos. Impactado.
2	20°17'47,86"S 43°12'19,88"W	Vegetação nativa (mata Atlântica) parcialmente destruída pelo fluxo de sedimentos. Impactado.
3	20°16'21,97"S 43°12'4,32"W	Vegetação nativa (mata Atlântica) destruída pelo fluxo de sedimentos e revegetada espalhando mix de sementes (Renova, 2018). Impactado.
4	20°15'52,62"S 43° 6'33,86"W	Pastagem (Brachiaria sp.). Impactado.
5	20°15'57,87"S 43°18'14,71"W	Plantação de eucalipto impactada pelo fluxo de sedimentos, mas sem destruição e morte de árvores. Parcialmente impactado.
6	20°17'46,52"S 43°12'20,69"W	Vegetação nativa (mata Atlântica) impactada pelo fluxo de sedimentos com várias árvores mortas. Parcialmente impactado.
7	20°16'21,47"S/43°12'7,08"W	Vegetação nativa (Mata Atlântica) impactada por fluxo de sedimentos com acúmulo de serapilheira. Parcialmente impactado.
8	20°15'52,08"S 43° 6'34,31"W 20°17'9,59"S 43° 3'59,12"W 20°16'21,49"S 43° 5'24,96"W	O Sítio 8 representa três áreas sob pastagem (Brachiaria sp.). Parcialmente impactado.
9	20°16'19,96"S 43° 5'23,38"W	Cana de açúcar. Parcialmente impactado.
10	20°17'12,28"S/43° 3'57,06"W	Pastagem (Cynodon spp.). Parcialmente impactado.
11	20°15'58,15"S/43°18'15,20"W	Plantação de eucalipto não impactada pela deposição de sedimentos. Não impactado.
12	20°17'46,35"S/43°12'20,79"W	Vegetação nativa (mata atlântica) não impactada pela deposição de sedimentos e com alta diversidade de plantas. Não impactado.
13	20°16'21,30"S/43°12'7,32"W	Vegetação nativa (Mata Atlântica) não impactada pela deposição de sedimentos e influenciada pelo espalhamento de mix de sementes (Renova, 2018). Não impactado.

Fonte: Extraído e adaptado de Batista et al. (2020), Batista et al. (2022) e Silva et al. (2021a).

3.2 Preparação das amostras

Após o trabalho de campo, amostras de rejeitos ricos em ferro (provenientes das áreas impactadas) e solo (áreas não impactadas) foram secas ao ar, moídas, totalmente passadas em peneira de 2 mm e armazenadas para análises posteriores conforme descrito na sequência.

3.3 Análise de fluorescência de raios X portátil (pXRF)

A análise de pXRF foi realizada seguindo o método USEPA 6200 (USEPA, 2007) e Weindorf e Chakraborty (2016), com pequenas adaptações. Uma subamostra homogênea foi totalmente macerada em almofariz de ágata e passada em tela de nylon de 150 µm de abertura. As amostras foram acondicionadas em porta-amostra próprio para análise via pXRF com uso de filme Prolene® (6 µm) garantindo pelo menos 1 cm de espessura de amostra. As medições com pXRF (cinco repetições por amostra) foram realizadas usando um pXRF Bruker® modelo S1 Titan 800 (Bruker, Billerica, MA, EUA). Este equipamento possui um tubo de Rh (4 W, 15–50 keV e 5–100 µA), colimador de 8 mm, detector do tipo SDD (*silicon drift detector*) com janela de grafeno e resolução < 145 eV. As amostras foram interrogadas durante 90 s usando o modo *Geoexploration*. Amostra-padrão do fabricante Bruker® e três materiais de referência certificados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) foram usados para determinar a recuperação dos elementos [(concentração pXRF / concentração certificada) x 100]. As seguintes recuperações (%) foram obtidas para NIST 2709a, NIST 2710a e NIST 2711a, respectivamente: Si (89/97/93), Fe (95/93/90), Al (98/105/98), Mg (136/75/114), Ti (100/91/87), K (79/93/85), Mn (100/101/91), Ca (104/90/94), P (78/65/75), Ba (72/93/59), Zr (76/100/---), Ni (114/78/108), Cr (60/---/62), Sr (87/81/81), Zn (97/100/92), Pb (64/97/101), Cu (105/102/89), Rb (87/88/88), As (99/101/102), Co (112/---/99) e V (87/126/82).

3.4 Determinação da concentração semi-total - método USEPA 3051a

O mesmo material (< 150 µm) usado para análise de pXRF foi submetido à digestão ácida. Para isso, 0,5 g foram transferidos para tubos de Teflon® com capacidade para 50 mL, aos quais foram adicionados 5 mL de HNO₃ (Sigma-Aldrich®). As amostras foram digeridas com uso de micro-ondas seguindo o método USEPA 3051a (USEPA, 2007). Após o procedimento de digestão, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo, enxaguadas com água ultrapura e transferidas para tubos Falcon® de 50 mL. O volume final foi preenchido até a marca de 50 mL. Para controle preciso do volume final, os tubos Falcon® foram pesados (vazios e preenchidos com a amostra). Assim, para cada amostra, o fator de diluição foi calculado de forma precisa. As concentrações de onze elementos (As, Ba, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Zn e V) regulamentadas pela Legislação Ambiental Brasileira (Resolução Conama 420/2009) foram obtidas via espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (Analisador Spectroblue ICP-OES). As concentrações de Fe, Ti e Li

também foram obtidas. O padrão multielementar ICP (Specsol®) foi usado para calibração. A quantificação foi realizada nas seguintes condições operacionais: i) gás Ar; ii) potência de 1400 W; iii) vazões do plasma, gás auxiliar e nebulizador de 12 L min⁻¹, 0,8 L min⁻¹ e 0,85 L min⁻¹, respectivamente. Três materiais de referência certificados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) foram usados para determinar a recuperação elementar [(concentração ICP-OES / concentração certificada) x 100]. As seguintes recuperações (%) foram obtidas para NIST 2709a, NIST 2710a e NIST 2711a, respectivamente: Fe (84/127/81), Mn (109/136/109), Ba (---/69/87), Pb (---/118/92), V (---/100/66), Cr(---/144/91), Zn (123/124/89), Cu (136/144/118), Co (97/143/91), Ni (111/136/89), Cd (---/176/102). Vale ressaltar que os resultados obtidos após digestão ácida + ICP-OES representam a concentração semi-total, enquanto os valores de referência certificados pelo NIST representam a concentração total.

3.5 Determinação da cor usando o sensor Nix™ Pro

Uma porção homogênea do material < 150 µm de cada amostra foi acondicionada em pequenas tampas de plástico garantindo pelo menos 1 cm de espessura e superfície suficiente para obtenção de três leituras (~ 1 cm de distância). Os parâmetros de cor R (vermelho), G (verde) e B (azul) do sistema de cores RGB foram obtidos usando o sensor de cores Nix™ Pro. O sensor contém uma fonte de luz LED interna e as medições foram realizadas nas seguintes condições operacionais: iluminante D50 e ângulo de referência de 2°. O sensor é totalmente operado via conexão Bluetooth (aplicativo de sensor de cores Nix™) disponível para sistemas operacionais de smartphones Android e iOS. Os valores de R, G e B variam de 0 a 255 (adimensional). Esses parâmetros de cores foram armazenados no aplicativo e posteriormente exportados em uma planilha Excel.

3.6 Atributos indicadores de fertilidade do solo via análises convencionais de laboratório

A partir das amostras passadas em peneira de 2 mm, foram avaliados os atributos indicadores de fertilidade do solo e a distribuição granulométrica seguindo o Método Brasileiro de Análise de Solos (EMBRAPA, 2017). O pH do solo foi medido usando um medidor de pH de bancada (SevenEasy pH meter S20-K, Mettler Toledo, Barueri, SP, Brasil) em uma suspensão solo:água de 1:2,5 (v/v) após 15 minutos de agitação e 1 hora de equilíbrio antes da leitura. Para extração dos cátions trocáveis (Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺), 10 g de amostra foram reagidos com 100 mL de solução KCl 1,0 mol L⁻¹. As amostras foram agitadas durante a noite

(16 h) e deixadas em repouso por 1 h antes da quantificação de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica (AAS) usando um AA Analyst 400 (Perkin Elmer, Waltham, MA, EUA). O Al^{3+} foi quantificado via titulação com solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (WRIGHT & STUCZYNSKI, 1996). Potássio e P disponível e micronutrientes (Fe, Zn, Cu e Mn) foram extraídos em solução Mehlich-1, sendo o K determinado via fotômetro de chama, o P, pelo método colorimétrico, e os micronutrientes, via AAS (WRIGHT & STUCZYNSKI, 1996). O carbono orgânico do solo (COS) foi determinado pelo método colorimétrico após oxidação úmida com solução de dicromato de potássio (YEOMANS & BREMNER, 1988). A capacidade efetiva de troca catiônica (CTCe) foi calculada como a soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+} . Capacidade de troca de cátions potencial a pH 7,0 (CTCp) como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H+Al. A acidez potencial (H+Al) foi determinada por titulação com solução de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ após reação com solução tampão de acetato de cálcio (pH 7,0). A porcentagem de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ na CTCp foi calculada e aqui referenciada como V(%). Porcentagem de Al^{3+} trocável na CTCe como m(%). A capacidade de adsorção de P foi medida como sendo a concentração de equilíbrio de P [P remanescente: P-rem) após reação com solução de 60 mg L^{-1} P (ALVAREZ et al., 1999). A distribuição granulométrica (teor de argila, silte e areia) foi determinada pelo método do hidrômetro após dispersão química com solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e agitação mecânica (16 h) em agitador Wagner.

3.7 Análise de susceptibilidade magnética (SM)

A suscetibilidade magnética (SM) foi medida no mesmo material usado para análise de pXRF utilizando um magnetômetro Bartington MS2B (Bartington Instruments Ltd., Inglaterra) em baixa frequência (0,47 kHz) e alta frequência (4,7 kHz) conforme descrito por Dearing et al. (1994). A SM foi calculada como $10\chi/m$, onde χ representa a suscetibilidade magnética volumétrica (adimensional) e m a massa da amostra (DEARING et al., 1994; POGGERE et al., 2018). A unidade da SM é $10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

3.8 Análise estatística e modelagem

Primeiramente, foi realizada estatística descritiva (mínimo, máximo, mediana, média, desvio padrão e coeficiente de variação) de todos os dados. Antes da modelagem, foi realizada uma análise exploratória por meio de *boxplot* e análise de componentes principais (PCA) para identificar *outliers* e ruídos em todo o conjunto de dados. PCA é uma transformação matemática ortogonal que cria novas variáveis não correlacionadas que maximizam sucessivamente a variância. Foi utilizado o software R versão 4.2.1 (R DEVELOPMENT

CORE TEAM, 2018). As correlações de Pearson (correlograma de cores) também foram obtidas usando o pacote *corrplot* no software R.

Para predição tanto da concentração semi-total (dados USEPA 3051a) quanto os atributos indicadores de fertilidade do solo, as amostras foram separadas aleatoriamente em dois conjuntos de dados: modelagem (70%) e validação (30%). As predições foram realizadas nas seguintes condições (modelos): 1) usando apenas dados de pXRF; 2) usando dados de pXRF e SM; 3) pXRF e Nix Pro (sistema RGB); e 4) pXRF + SM + Nix Pro. Na Tabela 2 são apresentados os quatro modelos de previsão com as combinações de dados dos sensores proximais e o número de variáveis usadas por cada modelo. A capacidade dos modelos gerados para prever adequadamente a concentração semi-total (dados USEPA 3051a) e os atributos indicadores de fertilidade do solo foi testada pelo conjunto de dados de validação independente (30%).

Tabela 2. Resumo das variáveis exploratórias utilizadas para construir modelos de predição da concentração semi-total (USEPA 3051a) e dos atributos indicadores de fertilidade do solo por meio do algoritmo *random forest*.

Modelos	Variáveis explanatórias	Nº de variáveis na predição
1	pXRF	19
2	pXRF + SM	20
3	pXRF + NixPro	22
4	pXRF + SM + NixPro	23

Todos os modelos foram ajustados com o algoritmo *random forest* (RF) (número de árvores do modelo (*ntrees*) = 500, *nodesize* foi definido como padrão e *mtry* = 1/3 do número de variáveis predictoras, conforme sugerido por Liaw e Wiener (2002) no software R (Versão 4.2.1) (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2018) por meio do pacote '*caret*' (KUHN, 2008). A validação cruzada foi realizada no conjunto de dados de modelagem usando o método K-fold (número de dobras, K = 10). RF não fornece uma equação final, mas a importância da variável para o modelo pode ser avaliada (BREIMAN, 2001; LIAW & WIENER, 2002).

Uma das saídas do algoritmo RF é o percentual de incremento de pureza (*IncNodePurity*). *IncNodePurity* é uma medida da importância relativa de cada variável independente (GRÖMPING, 2009; ISHWARAN, 2007). Quanto maior o valor *IncNodePurity*, maior a importância da variável para o modelo de predição (GONZÁLEZ et al., 2015). A acurácia da concentração semi-total predita (USEPA 3051a) e dos atributos indicadores de fertilidade do solo pelo algoritmo RF foi avaliada comparando os valores

previstos com os observados através do coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro quadrático (RMSE) (Eq. 1), erro absoluto médio (MAE) (Eq. 2) e desvio de previsão residual (RPD) (Eq. 3). As equações são dadas como:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - m_i)^2} \quad (1)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - m_i| \quad (2)$$

$$\text{RPD} = \text{SD}/\text{RMSE} \quad (3)$$

Onde, n: número de observações, y_i : valor estimado pelo modelo, m_i : valor medido pela análise química, SD: desvio padrão dos valores observados. RPD foi caracterizado em três classes: $\text{RPD} > 2$, modelos de predição que fornecem resultados precisos, $1,4 \leq \text{RPD} \leq 2$, modelos de predição que fornecem resultados moderadamente precisos e $\text{RPD} < 1,4$, modelos de predição não confiáveis (CHANG et al., 2001). Os modelos com maior R^2 e menor RMSE foram considerados ótimos para predição de análises laboratoriais e utilizados para plotagem de gráficos de dispersão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Descrição geral dos dados e correlações

A composição elementar total das amostras estudadas obtidas via pXRF é apresentada na Tabela 3. Dezenove elementos foram quantificados em todas as amostras via pXRF. Marcadamente, Si e Fe foram os principais elementos presentes nas amostras, seguidos pelo Al. Isso pode ser atribuído ao fato de os resíduos da mineração de ferro serem provenientes da exploração de itabirito que é composto principalmente por hematita (Fe_2O_3) e quartzo (SiO_2) (SILVA et al., 2016). A maior ocorrência de Si, Fe e Al corrobora a mineralogia de rejeitos ricos em ferro após o rompimento da barragem de Fundão, dominados por quartzo, hematita, goethita, gibbsita, ilita, caulinita, muscovita e maghemita (ALMEIDA et al., 2018; DUARTE et al., 2021; SILVA et al., 2016). Mg (média $2,6 \text{ g kg}^{-1}$) e K (média $1,7 \text{ g kg}^{-1}$) também encontrados em concentrações acima de 1 g kg^{-1} podem ser explicados pela ocorrência de micas (e.g., ilita e muscovita) (ALMEIDA et al., 2018) e, também, devido às ações emergenciais na área impactada com aplicação de condicionadores de solo e fertilizantes

(RENOVA, 2018). K pXRF teve uma correlação muito forte com Rb pXRF ($r = 0,95$) (Figura 2). Isso pode ser explicado pelas semelhanças entre K e Rb, como o estado de valência (1+) e raio iônico. O K pode ser facilmente substituído por Rb nas estruturas dos minerais, como em micas e feldspatos (WAMPLER et al. 2012; ZAUNBRECHER et al. 2015; SWETHA & CHAKRABORTY, 2021). Em razão disso, o Rb obtido via pXRF tem sido importante na predição de atributos de solos, como o teor de argila (BENEDET et al., 2020; ZHU et al., 2011; CROFFIE et al., 2021).

Em menores concentrações (100 a 1.000 mg kg⁻¹), cinco elementos (Mn, Ca, P, Ba e Zr) foram quantificados por pXRF (Tabela 3). Em concentrações traço (< 100 mg kg⁻¹), foram quantificados onze elementos (Ni, Cr, Sr, Zn, Pb, Cu, Rb, Y, Cd, As e Se). Contudo, Cr, Cd e As foram encontrados em apenas 44%, 35% e 34% das amostras, respectivamente. Faixas de concentrações semelhantes para Mn, Ca, P, Cu, Zn e Ni foram encontradas em outros trechos da área impactada, como em terraços fluviais do Rio do Carmo (SILVA et al., 2016). A ocorrência de Mn na área impactada é significativa, como também observado por Ferreira et al. (2021). A concentração média de Mn (706,3 mg kg⁻¹) foi maior que a média de solos mundiais (558 mg kg⁻¹) (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Isso pode ser atribuído a ocorrência de Mn em concentrações elevadas em solos da região do Quadrilátero Ferrífero (CARVALHO FILHO et al., 2011) e em materiais de origem (MONTEIRO, 2005). É válido destacar que a concentração total de Mn via pXRF teve fortíssima correlação com a concentração semi-total ($r = 0,97$) (Figura 2), porém fraca ($r = 0,26$) com o Mn disponível extraído em solução Mehlich-1. Outra correlação importante encontrada foi entre Ca pXRF, Ca trocável ($r = 0,87$) e Mg trocável ($r = 0,75$), sugerindo a influência das ações de recuperação da área impactada (RENOVA, 2018).

Tabela 3. Estatística descritiva (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação) para os dados de pXRF, parâmetros de cor (RGB) e susceptibilidade magnética (SM) das amostras estudadas (n = 143).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D.P.	cv (%)
Dados pXRF						
<i>Elementos majoritários (> 1,000 mg kg⁻¹)</i>						
Si (g kg ⁻¹)	189,1	192,2	121,0	266,3	28,3	14,9
Fe (g kg ⁻¹)	129,3	156,0	8,3	218,6	67,0	51,8
Al (g kg ⁻¹)	54,5	21,3	6,2	140,0	45,9	84,2
Mg (g kg ⁻¹)	2,6	2,7	< LOD	4,4	0,9	33,7
Ti (g kg ⁻¹)	2300,4	778,2	391,4	11306,8	2548,9	110,8
K (g kg ⁻¹)	1727,1	936,1	407,9	9768,4	2075,4	120,2
<i>Elementos minoritários (100 – 1,000 mg kg⁻¹)</i>						
Mn (mg kg ⁻¹)	706,3	715,4	46,6	4521,6	580,2	82,1
Ca (mg kg ⁻¹)	663,0	402,8	96,8	6126,2	850,0	128,2
P (mg kg ⁻¹)	283,4	318,4	< LOD	630,0	135,2	47,7
Ba (mg kg ⁻¹)	185,1	142,0	< LOD	708,0	123,3	66,6
Zr (mg kg ⁻¹)	123,4	17,4	6,0	876,6	164,6	133,4
<i>Elementos-traço (< 100 mg kg⁻¹)</i>						
Ni (mg kg ⁻¹)	84,1	9,8	< LOD	150,8	43,5	51,7
Sr (mg kg ⁻¹)	21,5	11,4	3,3	107,2	24,2	112,5
Zn (mg kg ⁻¹)	20,2	11,0	5,0	107,2	20,3	100,7
Pb (mg kg ⁻¹)	18,5	19,2	< LOD	36,6	5,2	27,9
Cu (mg kg ⁻¹)	16,8	14,8	< LOD	82,8	12,2	72,7
Rb (mg kg ⁻¹)	15,8	12,6	4,0	62,6	11,4	72,1
Y (mg kg ⁻¹)	11,5	5,4	3,0	89,8	13,8	119,9
Se (mg kg ⁻¹)	2,8	2,8	< LOD	5,0	0,8	28,2
Cr** (mg kg ⁻¹)	28,7	60,0	<LOD	151,0	38,8	135,1
Cd* (mg kg ⁻¹)	8,1	8,0	6,0	13,0	1,4	17,3
As* (mg kg ⁻¹)	7,3	5,5	3,0	37,8	6,5	89,0
Parâmetros de cor (Nix Pro)						
R	122,5	117,0	82,0	191,7	19,9	16,2
G	87,3	82,7	52,7	148,0	18,1	20,7
B	63,2	58,0	37,7	123,0	15,7	24,8
Dados de Suceptibilidade Magnética						
SM (10 ⁻⁷ m ³ kg ⁻¹)	20,3	23,7	0,2	152,3	20,3	100,5

D.P.: desvio padrão da média; cv: coeficiente de variação (n = 143); <LOD: abaixo do limite de detecção; * e ** detectado em apenas 44% e 35% das amostras analisadas, respectivamente.

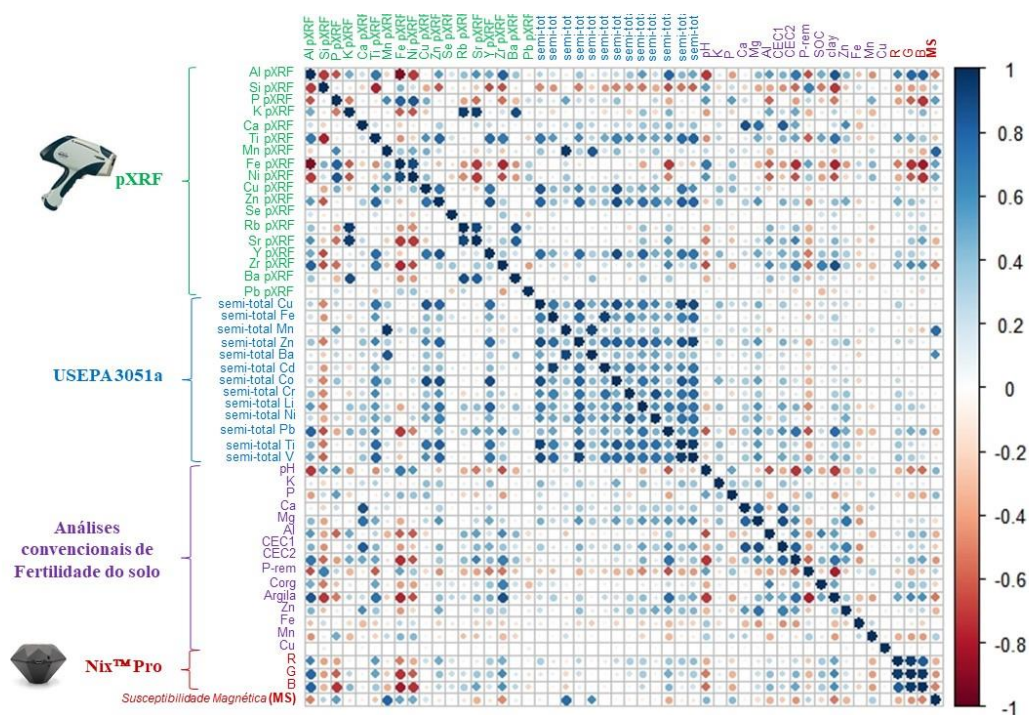


Figura 2. Correlação entre a composição elementar total obtida via pXRF, concentrações semi-totais, atributos indicadores de fertilidade do solo, parâmetros de cor (RGB) e susceptibilidade magnética.

As concentrações totais de Se variaram de 2,0 a 5,0 mg kg⁻¹ (média e mediana: 2,8 mg kg⁻¹). Apesar destes valores estarem próximos ao limite de detecção para Se (3,0 mg kg⁻¹) via pXRF, este elemento foi detectado em 97% das amostras estudadas e, também, nos padrões de referência NIST 2709a e 2711a, os quais possuem 1,5 e 2,0 mg kg⁻¹ de Se, respectivamente. O Se está listado como um dos elementos passíveis de serem determinados via pXRF de acordo com o método USEPA 6200 (USEPA, 2007). O resultado encontrado sugere que o pXRF pode ser útil para a investigação preliminar de solos ricos em selênio. No Estado de Minas Gerais, foi encontrada concentração total de Se de até 5,97 mg kg⁻¹ (MATOS et al., 2017). Para solos mundiais, a concentração de Se varia de 0,05 a 1,27 mg kg⁻¹ (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 2001). Em solos amazônicos, a concentração total de Se variou de 0,05 a 2,5 mg kg⁻¹ (média = 0,8 mg kg⁻¹) (SILVA JUNIOR et al., 2022).

De maneira geral, as concentrações totais obtidas via pXRF apresentaram correlações positivas com as concentrações semi-totais, principalmente para Al, Ti, Mn, Cu, Zn e Y (Figura 2). Fortes correlações entre Ti pXRF e as concentrações semi-totais de Cu ($r = 0,73$), Ti ($r = 0,77$) e V ($r = 0,81$) foram encontradas. Cu pXRF teve forte correlação com a sua forma semi-total ($r = 0,81$) e com Co ($r = 0,88$). Zn pXRF foi o elemento que apresentou maior número de correlações fortes e positivas com as concentrações semi-totais: Cu (0,79), Zn (0,79), Co (0,88), Li (0,75), Ni (0,68), Ti (0,82) e V (0,79). Y pXRF também teve forte

correlação positiva com Cu, Zn e, principalmente, com Co ($r = 0,89$). Si pXRF correlacionou negativamente com as concentrações semi-totais de todos os elementos. Fe pXRF não se correlacionou com a concentração semi-total de nenhum elemento, exceto com Pb, onde houve uma forte correlação negativa. Outra correlação negativa importante do Fe pXRF foi com a CTC2 ($r = -0,75$).

Os parâmetros de cor obtidos com o sensor Nix Pro e a suscetibilidade magnética (SM) variaram, refletindo a heterogeneidade das amostras coletadas (Tabela 3). Os valores de R apresentaram a maior variação (de 82 a 192), seguidos de G (53 a 148) e B (38 a 123). Os parâmetros de cor, principalmente G e B, apresentaram correlações negativas com Si, Fe e Ni, e positivas com Al, Ti, Zr e Zn (Figura 2). O sensor Nix Pro tem se mostrado sensível para detectar diferenças na cor do solo, fornecendo ainda variáveis quantitativas. Assim, esse sensor combinado ou não a outros sensores proximais, tem sido utilizado com sucesso na predição de alguns atributos do solo, como: carbono orgânico e nitrogênio total (MIKHAILOVA et al., 2017; MUKHOPADHYAY et al., 2020; RAEESI et al., 2019; STIGLITZ et al., 2017a, 2017b), teor total de Fe (JHA et al., 2021), e também, na predição de ordens e subordens de solo (ANDRADE et al., 2020). Isso se deve ao fato de existir algumas relações consistentes entre cor e atributos do solo, como: matéria orgânica (escurecimento) (STIGLITZ et al., 2017a, 2017b; SWETHA et al., 2022); presença de Fe na forma de hematita (avermelhamento) (KÄMPF & CURI, 2000; TORRENT et al., 1983); presença de Fe na forma de goethita (amarelecimento) (SCHWERTMANN, 1990; VODYANITSKII, 2019); ausência de Fe (gleização e ocorrência de mosqueados) devido a processos hidromórficos (KÄMPF & CURI, 2000; SCHWERTMANN, 1990). É importante destacar que algumas dessas relações precisam ser cuidadosamente interpretadas em condições tropicais. Como exemplo, a relação entre cor vermelha e teor total de Fe, como encontrado por Jha et al. (2021), não pode ser regra geral em razão da ocorrência de solos amarelos devido ao fato do Fe estar na forma de goethita (KÄMPF & CURI, 2000). Outra situação é o efeito da hematita em concentração capaz de mascarar o efeito de escurecimento da matéria orgânica (HENDERSON et al., 1992; PEARLSHTIEN e BEN-DOR, 2020). Neste trabalho, o parâmetro R (red) foi negativamente correlacionado com o teor de Fe obtido via pXRF (Figura 2).

Os valores de SM também variaram muito (0,2 a 152,3), apresentando alto coeficiente de variação (100%) (Tabela 3). Como esperado, os valores de SM para rejeitos ricos em ferro foram maiores do que para amostras não impactadas (solos nativos). A SM média para amostras impactadas foi de $29,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ comparada a $4,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para amostras não

impactadas. SM foi positivamente correlacionada com Mn ($r = 0,79$), Fe ($r = 0,53$) e Ni ($r = 0,49$) obtidos via pXRF, e negativamente correlacionada com Al ($r = -0,51$). Os valores de SM são influenciados principalmente por minerais ferrimagnéticos (e.g., maghemita, magnetita e titanomagnetita), suas formas, tamanho e concentração (MAGIERA et al., 2006; MULLINS, 1977). No entanto, toda a composição do solo (argilominerais e óxidos) pode influenciar significativamente os valores de SM (POGGERE et al., 2018). Correlações positivas e fortes entre SM, Mn (0,90), Fe (0,87) e Ni (0,90) também foram observadas para solos de diferentes materiais de origem (AYOUBI et al., 2019).

As concentrações semi-totais dos elementos presentes nas amostras obtidas após o método de digestão ácida (USEPA 3051a) seguida da determinação via ICP-OES são apresentadas na Tabela 4. Para comparação, são apresentados os valores orientadores estabelecidos pela legislação ambiental brasileira (Resolução Conama 420/2009). Com exceção ao Cd, todos os elementos apresentaram concentração média abaixo do valor de prevenção (VP). Apenas 9% das amostras apresentaram concentração de Cd abaixo do VP; 47% entre o VP e VI; e 44% maior que o VI. Concentrações semi-totais semelhantes (USEPA 3051a) para Cd (superando os valores de prevenção) também foram observadas em rejeitos ricos em ferro após o rompimento da barragem de Fundão (DUARTE et al., 2021). As concentrações médias de Ba, V, Cr, Zn, Cu, Co e Ni foram ainda inferiores à concentração *background* para o Estado de Minas Gerais, Brasil (Resolução Conama 420/2009).

Tabela 4. Estatística descritiva (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação) para concentração semi-total (USEPA 3051a) das amostras estudadas (n = 143).

Elemento	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D.P.	cv (%)	VRQ	VP	VI
ICP-OES (USEPA 3051a) data									
<i>Elemento majoritário (> 1.000 mg kg⁻¹)</i>									
Fe (g kg ⁻¹)	22,8	18,6	< LOD	103,9	17,2	75,4	-	-	-
<i>Elementos minoritários (100 – 1.000 mg kg⁻¹)</i>									
Mn (mg kg ⁻¹)	475,5	430,6	12,8	3721,2	466,7	98,2	-	-	-
Ti (mg kg ⁻¹)	197,8	34,1	3,0	2514,6	387,5	195,9	-	-	-
<i>Elementos-traço (< 100 mg kg⁻¹)</i>									
Ba (mg kg ⁻¹)	31,2	22,5	4,7	241,9	31,2	99,8	93,0	150,0	300,0
Pb (mg kg ⁻¹)	25,1	15,3	< LOD	76,5	23,1	91,8	19,5	72,0	180,0
Cr (mg kg ⁻¹)	17,7	13,2	3,4	77,0	15,0	84,7	75,0	75,0	150,0
V (mg kg ⁻¹)	24,8	6,2	0,9	219,9	40,9	164,8	129,0	-	-
Zn (mg kg ⁻¹)	16,2	11,8	2,3	80,1	13,4	82,6	46,5	300,0	450,0
Cu (mg kg ⁻¹)	7,8	4,6	0,5	59,6	9,0	115,1	49,0	60,0	200,0
Co (mg kg ⁻¹)	4,4	1,7	< LOD	56,8	9,1	205,3	6,0	25,0	35,0
Ni (mg kg ⁻¹)	4,1	2,7	0,5	23,1	4,3	105,9	21,5	30,0	70,0
Cd (mg kg ⁻¹)	3,3	2,8	0,8	9,6	1,8	54,1	<0,4	1,3	3,0
Li (mg kg ⁻¹)	3,1	2,3	2,0	9,2	1,6	51,0	-	-	-
As* (mg kg ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	8,0	15,0	35,0

* não detectado após digestão ácida (método USEPA 3051a) seguida da determinação por ICP-OES.

Na Tabela 5, é apresentada a estatística descritiva dos atributos indicadores de fertilidade do solo. Os valores de pH médio e mediano foram 6,0 e 6,1, respectivamente, entretanto, apresentaram uma ampla variação, desde ácido (3,7) até básico (8,9). As amostras provenientes das áreas não impactadas (solos nativos) apresentaram pH variando de 3,7 a 6,4. Amostras com pH maiores que 6,5 estão associadas às áreas impactadas. De acordo com Schaefer et al. (2016), os altos valores de pH do rejeito podem ser devido ao uso de NaOH no processo de mineração do ferro. O uso de NaOH eleva o pH e o ponto de carga zero dos óxidos de ferro é atingido facilitando a precipitação e sua concentração. Os valores de pH tanto para áreas impactadas quanto para as áreas não impactadas foram semelhantes aos encontrados em outros locais impactados pelo rompimento da barragem de Fundão (FERREIRA et al., 2021; SILVA et al., 2016a; SCHAEFER et al., 2016).

Tendo como referência as classes de interpretação da fertilidade do solo para o Estado de Minas Gerais (CFSEMG, 1999), os teores médios de Al³⁺ trocável e acidez potencial (H+Al) foram muito baixos. Apenas 17% das amostras analisadas excederam 0,5 cmol_c dm⁻³ de Al³⁺; 31% não apresentaram Al³⁺ e estão associadas às áreas impactadas. Os valores de CTCe e CTCp também foram muito baixos, atribuído ao baixo teor de argila, carbono orgânico do solo e ao caráter oxidico do material (SCHAEFER et al., 2016). Os solos da região do Quadrilátero Ferrífero também apresentam baixa CTC (SCHAEFER et al., 2015). A saturação

por bases (V) média (49,7%) está no limite do caráter eutrófico/distrófico. A maior parte das amostras (57%) tiveram caráter eutrófico (V variando de 50 a 84%) sem, contudo, haver uma estreita relação com áreas impactadas ou não impactadas. Já as amostras com baixa saturação por bases (< 20%) e com maior saturação por alumínio (> 20%) foram associadas às áreas não impactadas. Esses resultados corroboram a ocorrência de solos pobres na região impactada, o que também foi encontrado em outros estudos (SILVA et al., 2016a; COUTO et al., 2021). O teor médio de carbono orgânico foi muito baixo (4,4 g kg⁻¹). Os menores valores (< 1,0 g kg⁻¹) estão associados às áreas impactadas, como resultado da ausência natural de matéria orgânica no rejeito antes do rompimento. Teores médios de carbono orgânico (12 a 29 g kg⁻¹) foram encontrados apenas nas áreas não impactadas.

Tabela 5. Estatística descritiva (mínimo, máximo, média, mediana, desvio padrão e coeficiente de variação) dos atributos indicadores de fertilidade do solo das amostras estudadas (n = 143).

Atributo	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	D.P.	cv (%)
pH (1:2,5 H ₂ O)	6,0	6,1	3,7	8,9	1,1	18,6
Al (cmol _c dm ⁻³)	0,3	0,1	0,0	2,9	0,6	186,6
H+Al (cmol _c dm ⁻³)	2,4	1,2	0,5	10,9	2,4	100,0
CTC1 (cmol _c dm ⁻³)	2,3	1,7	0,3	9,2	1,7	74,0
CTC2 (cmol _c dm ⁻³)	4,4	3,0	1,0	11,9	3,0	69,5
V %	49,7	52,3	3,3	83,9	19,9	40,0
m %	13,4	5,1	0,0	88,5	22,7	168,5
COS (g kg ⁻¹)	4,4	1,8	0,0	29,1	6,7	151,4
Argila (g kg ⁻¹)	163,0	90,0	30,0	480,0	113,2	69,5
Silte (g kg ⁻¹)	333,7	390,0	80,0	570,0	125,6	37,6
Areia (g kg ⁻¹)	503,3	490,0	290,0	770,0	84,9	16,9
K (mg kg ⁻¹)	51,6	31,1	0,0	441,2	65,3	126,6
P (mg kg ⁻¹)	5,4	3,6	0,0	27,9	5,5	101,2
Ca (cmol _c dm ⁻³)	1,4	1,1	0,1	6,9	1,1	81,5
Mg (cmol _c dm ⁻³)	0,4	0,2	0,0	2,5	0,5	121,3
P-rem (mg dm ⁻³)	39,9	41,5	17,5	59,4	10,3	25,9
Fe (mg kg ⁻¹)	131,0	114,9	28,1	470,8	69,5	53,1
Mn (mg kg ⁻¹)	99,1	92,0	1,1	366,1	60,7	61,3
Cu (mg kg ⁻¹)	1,7	0,8	0,1	25,8	3,6	214,7
Zn (mg kg ⁻¹)	1,1	0,7	0,1	5,9	1,1	103,4

D.P.: desvio padrão da média; cv: coeficiente de variação (n = 143)

Com relação à distribuição granulométrica, as amostras da área impactada apresentam maior proporção de silte e areia. Teores de argila superiores a 150 g kg⁻¹ foram encontrados apenas nas áreas não impactadas. Aproximadamente 35% do total de amostras tiveram teores de argila entre 150 e 350 g kg⁻¹ e apenas 4% com teor de argila superior a 350 g kg⁻¹. A maior

proporção de areia e silte na área impactada corrobora estudos prévios (DAVILA et al., 2020; FERREIRA et al., 2021).

Os teores de K disponível foram considerados satisfatórios. Aproximadamente 43% das amostras tiveram teores de K disponível maiores que 40 mg dm^{-3} atingindo valores de até 441 mg dm^{-3} . Já os teores de P disponível foram muito baixos – 85% das amostras com teores menores que 10 mg dm^{-3} . Os teores médios de Ca^{2+} e Mg^{2+} também foram baixos. Os valores de P-rem variaram de 17,5 a $59,4 \text{ mg L}^{-1}$, sendo os maiores valores ($> 40 \text{ mg L}^{-1}$) associados às áreas não impactadas, o que pode ser explicado pela textura mais arenosa desfavorecendo a adsorção de P. Isso pode ser sustentado pela correlação positiva do P-rem com Si pXRF ($r = 0,67$), considerando a ocorrência desse elemento na fração areia na forma de quartzo. A variação nos atributos indicadores de fertilidade do solo na área impactada pode ser atribuída ao processo descontrolado de mistura da lama de rejeitos com sedimentos aluviais de diferentes origens, solos utilizados para agricultura atingidos pelo fluxo da lama, fossas, esgoto e com a própria mortandade de peixes e acúmulo de material orgânico (COUTO et al., 2021).

Com relação aos micronutrientes, os teores médios obtidos para Fe e Mn foram muito altos, o que pode ser reflexo da ocorrência expressiva desses elementos (total e semi-total) (Tabelas 3 e 4). Os teores mais altos de Mn disponível foram associados às áreas impactadas. Isso pode ser razoavelmente explicado pela condição anaeróbica (maior encharcamento) a que as áreas impactadas estão sujeitas. Nessa condição, há uma maior deficiência de O_2 , favorecendo a redução do Mn^{4+} a Mn^{2+} , sendo esse último mais solúvel e prontamente disponível (SPARROW & UREN, 2014). Queiroz et al. (2021) encontraram níveis elevados de Mn nas águas do estuário impactado pelo rejeito, a qual excede drasticamente as concentrações necessárias para função biológica da flora e fauna, levando a exposição crônica de Mn. Além disso, também detectaram concentrações altíssimas de Mn no fígado e tecidos musculares de várias espécies de peixes que são regularmente consumidos pela população local (QUEIROZ et al., 2021). Os teores médios de Zn e Cu disponíveis foram considerados baixo e médio, respectivamente, sendo que os maiores valores foram correlacionados com as áreas não impactadas, corroborando com Couto et al. (2021) e Segura et al. (2016).

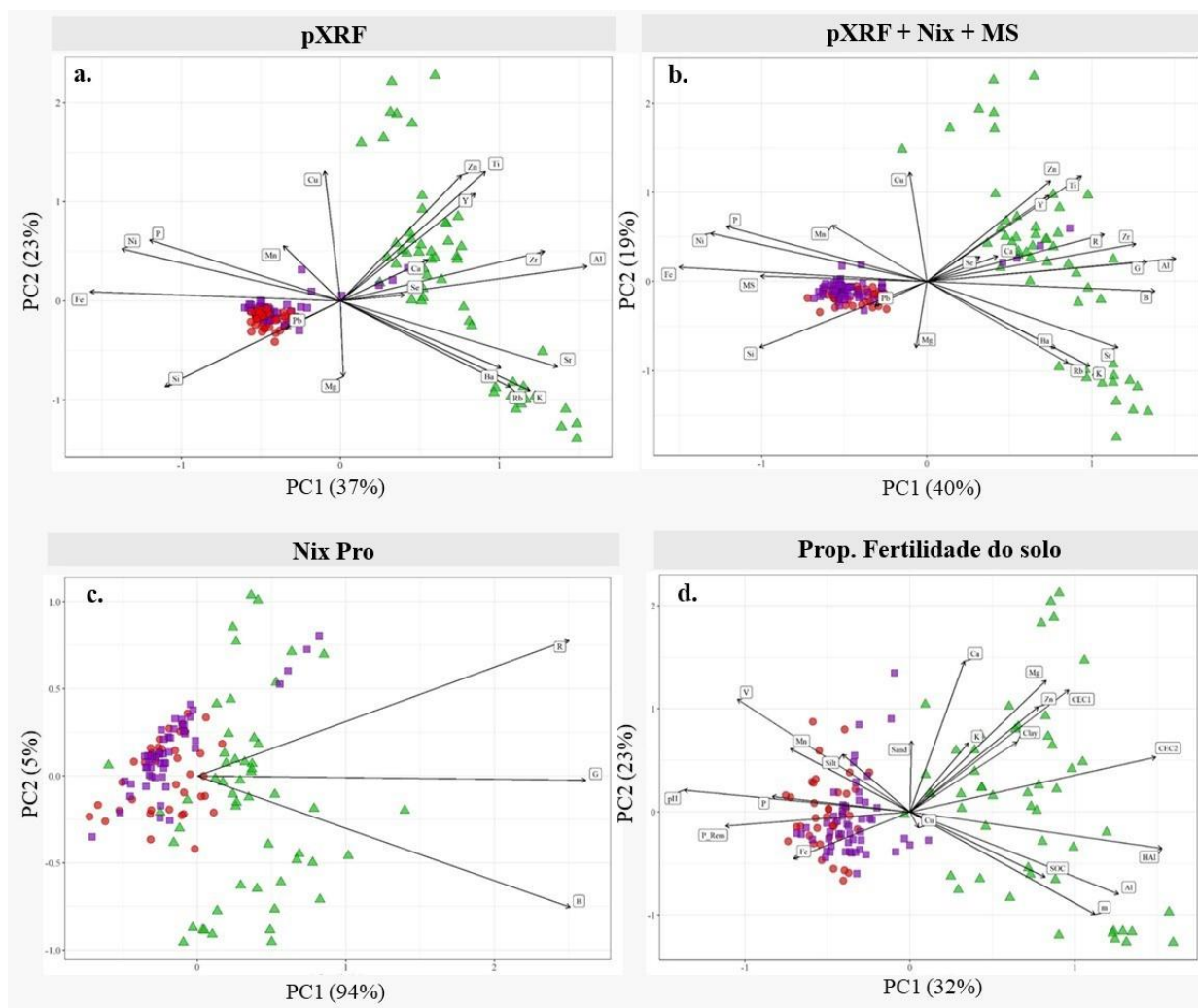
4.2 Diferenciação das áreas impactadas e não impactadas

A análise de PCA realizada usando pXRF, Nix Pro, SM e dados de atributos indicadores de fertilidade do solo permitiram uma separação clara das áreas impactadas e não impactadas (Figura 3). As áreas parcialmente e totalmente impactadas não se diferenciaram

em nenhuma das condições, ou seja, os dados de pXRF combinados ou não ao Nix Pro e SM tiveram o mesmo efeito (Figura 3). Isso também foi observado quando se utilizaram apenas os atributos indicadores de fertilidade do solo. O nível de perturbação do solo foi meramente relacionado à espessura dos sedimentos nas áreas impactadas. Assim, é razoável assumir que a composição elementar seja semelhante.

PCA + pXRF (Figura 3a) explicaram 60% da variabilidade (PC1 + PC2); PCA + pXRF + Nix Pro + SM (Figura 3b) explicaram 59% dos resultados (PC1 + PC2). As áreas impactadas foram claramente influenciadas por Fe obtido via pXRF e SM, seguido por Si, Ni, P e Mn (Figura 3b). À medida em que os parâmetros de cor R, G e B aumentaram, observou-se maior associação às áreas não impactadas. As áreas não impactadas foram associadas a Rb, K, Ba, Sr, Al, Zr, Ca, Se, Y, Ti e Zn. Resultados semelhantes foram encontrados por Ferreira et al. (2021) diferenciando áreas impactadas e não impactadas ao longo de três seções de rios (Gualaxo do Norte, Carmo e Rio Doce).

Consistentemente, os atributos indicadores de fertilidade do solo mais importantes (CTC, COS, argila, macro e micronutrientes) foram associados às áreas não impactadas, uma vez que refletem a amostragem em solos nativos do entorno. Resultados semelhantes também foram observados por Ferreira et al. (2021). Os maiores valores de pH foram associados às áreas impactadas e podem ser atribuídos ao uso de NaOH para facilitar a concentração de óxidos de ferro durante o processo de mineração (ALMEIDA et al., 2018), como mencionado anteriormente. Para confirmar isso, as maiores concentrações de Na⁺ disponível foram correlacionadas às áreas impactadas por rejeitos ricos em ferro (FERREIRA et al., 2021).



Nível de perturbação do solo ▲ Não impactado ■ Parcialmente impactado ● Diretamente impactado

Figura 3. Análise de componentes principais (PCA) utilizando dados de: a) pXRF; b) pXRF + Nix Pro e MS (suscetibilidade magnética); c) apenas dados de cor do sensor Nix Pro; e d) atributos indicadores de fertilidade do solo.

4.3 Predição dos atributos indicadores de fertilidade do solo

Na Tabela 6 são apresentados os coeficientes R^2 , RMSE, MAE e RPD após a validação dos modelos preditivos via *random forest*. Para cada atributo, o modelo que apresentou menores valores de R^2 , RMSE, MAE e maiores de RPD foram destacados para melhor visualização e discussão. Exceto para os micronutrientes, excelentes modelos de predição foram obtidos. Os valores de R^2 variaram de 0,61 a 0,93 e a maioria dos valores de RPD foram superiores a 1,4.

A combinação dos dados de pXRF com os parâmetros de cor e, ou, suscetibilidade magnética levou a um aumento muito discreto na acurácia dos modelos. O pH foi melhor

predito pela combinação pXRF + SM com valores de R^2 e RMSE de 0,72 e 0,56, respectivamente (Tabela 6 e Figura 4). Ferreira et al. (2021) utilizando somente dados de pXRF também encontraram uma boa predição do pH de amostras de rejeitos ricos em ferro na área impactada ($R^2 = 0,80$). Al^{3+} trocável (Figura 4) e saturação por bases (Figura 5) foram preditos com altos valores de R^2 (0,92 e 0,82, respectivamente). A capacidade de troca de cátions (efetiva e potencial) (Figura 4), saturação por alumínio e carbono orgânico do solo (Figura 5) foram ligeiramente melhores preditos pela combinação pXRF + Nix Pro + SM, com valores de R^2 variando de 0,79 a 0,83. Dada a influência da matéria orgânica na cor do solo, o sensor Nix Pro tem se mostrado eficiente e sensível para detectar diferenças e permitir a sua predição (STIGLITZ et al., 2017; RAEESI et al., 2019; SWETHA et al., 2022).

Com relação às frações granulométricas, o teor de argila foi muito bem predito com apenas dados de pXRF, com valor de R^2 igual a 0,93 e baixo valor de RMSE ($3,27 \text{ g kg}^{-1}$). A variável que mais contribuiu na predição da fração argila foi o Al obtido por pXRF (Figura 6), o que corrobora com a mineralogia encontrada na fração argila de solos brasileiros, como caulinita e gibbsita (BRINATTI et al., 2010; KÄMPF et al., 2012; SCHAEFER et al., 2008). Outros trabalhos conseguiram prever com alta precisão os teores de argila, silte e areia, como exemplo, Silva et al. (2020) utilizaram dados de pXRF, para prever com acurácia os teores de argila, silte e areia em amostras de solos superficiais e subsuperficiais. O algoritmo *random forest* foi capaz de prever o teor de areia com valor de R^2 igual a 0,73, enquanto o algoritmo *support vector machine* permitiu melhores predições para silte e argila com valores de R^2 de 0,72 e 0,84, respectivamente. Utilizando outra técnica de modelagem de dados (PLSR – *partial least square regression*), os teores da fração argila foram preditos com valores de R^2 e RMSE iguais a 0,87 e 5,8% (CURCIO et al., 2013). O teor de areia foi predito com valores de R^2 e RMSE iguais a 0,80 e 7,7%, respectivamente. Além disso, predição moderada foi obtida para silte, com $R^2 = 0,60$ e $RMSE = 7,2\%$ (CURCIO et al., 2013). Fazendo uso de apenas análise de regressão múltipla, o teor de argila de solos agrícolas da região do Cerrado foi predito com valores de R^2 e RMSE iguais a 0,85 e 7,3%, respectivamente, sendo influenciado principalmente por Si, Fe e Al (LIMA et al., 2019).

Os teores de K e P disponível foram também razoavelmente preditos com dados de pXRF, com valores de R^2 iguais a 0,70 e 0,69, respectivamente (Figura 7). A variável que mais influenciou o desempenho na previsão de K foi o Cu, enquanto que para o P foi Zr, P e Fe. Andrade et al. (2020) conseguiram prever moderadamente o conteúdo de K disponível com $R^2 = 0,67$ e $RMSE = 27,46 \text{ mg kg}^{-1}$, entretanto, os algoritmos não conseguiram gerar modelos confiáveis para predição de P disponível ($R^2 = 0,14$ e $RMSE = 19,9 \text{ mg kg}^{-1}$). A

afinidade por P das amostras analisadas, avaliada pelo P-rem, também foi bem predita pela combinação pXRF + Nix Pro + SM com valor de R^2 igual a 0,78 (Figura 7).

A baixa acurácia da predição dos micronutrientes por todos os modelos (Tabela 4 e Figura 8) pode ser atribuída ao fato de nenhum deles ter a real capacidade de fornecer dados que tenham fiel correlação com os mecanismos que controlam a extração de formas disponíveis em solução Mehlich-1 em uma área impactada com descontrolada mistura de materiais. Contudo, a concentração de micronutrientes em solos tem sido bem razoavelmente predita com dados de pXRF (ANDRADE et al., 2020; 2021; BENEDET et al., 2021; DASGUPTA et al., 2022). Nesse caso, a predição pode ser favorecida por uma melhor relação causa-efeito entre os atributos do solo e a disponibilidade de micronutrientes. Apenas Zn foi satisfatoriamente predito neste estudo, com $R^2 = 0,81$ e $RMSE = 0,49$. Já no caso de Ferreira et al. (2021), a predição de Zn não foi bem-sucedida ($R^2 = 0,39$). Esses autores também não conseguiram bom desempenho nas predições de Fe ($R^2 = 0,24$) e Cu ($R^2 = 0,40$).

Tabela 6. Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro médio (RMSE), erro médio absoluto (MAE) e desvio residual da predição (RPD) referentes à validação dos modelos *random forest* para predição dos atributos indicadores de fertilidade das amostras estudadas.

Atributo	1 (pXRF)				2 (pXRF + SM)				3 (pXRF + NIX)				4 (pXRF + SM + NIX)			
	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD
pH (1:2,5 H ₂ O)	0,70	0,58	0,44	1,81	0,72	0,56	0,42	1,88	0,70	0,58	0,43	1,81	0,72	0,56	0,42	1,87
Al (cmolc dm ⁻³)	0,88	0,20	0,11	2,61	0,92	0,17	0,10	3,01	0,90	0,19	0,10	2,72	0,84	0,23	0,11	2,26
H+Al (cmolc dm ⁻³)	0,93	0,64	0,45	3,56	0,92	0,66	0,45	3,48	0,88	0,81	0,53	2,81	0,89	0,76	0,50	3,02
CTC1 (cmolc dm ⁻³)	0,82	0,81	0,53	2,31	0,82	0,81	0,53	2,31	0,81	0,81	0,53	2,31	0,83	0,80	0,52	2,33
CTC2 (cmolc dm ⁻³)	0,82	1,39	0,92	2,24	0,79	1,49	0,99	2,08	0,82	1,38	0,92	2,25	0,83	1,33	0,89	2,33
V %	0,81	9,30	7,20	2,10	0,82	9,10	7,11	2,15	0,81	9,35	7,20	2,09	0,83	9,18	7,15	2,14
m %	0,78	9,15	6,49	1,94	0,78	9,12	6,54	1,94	0,76	9,36	6,51	1,89	0,80	8,68	6,24	2,04
COS (g kg ⁻¹)	0,75	3,45	2,24	1,99	0,78	3,46	2,19	1,95	0,78	3,35	2,13	2,05	0,79	3,25	2,09	2,11
Argila (g kg ⁻¹)	0,93	3,27	2,52	3,58	0,92	3,46	2,76	3,38	0,92	3,45	2,66	3,39	0,91	3,77	2,88	3,10
Silte (g kg ⁻¹)	0,72	5,98	4,54	1,90	0,72	5,92	4,50	1,92	0,76	5,56	4,09	2,05	0,73	5,94	4,46	1,92
Areia (g kg ⁻¹)	0,61	5,63	4,29	1,45	0,63	5,72	4,34	1,42	0,61	5,91	4,49	1,38	0,64	5,79	4,35	1,40
K (mg kg ⁻¹)	0,70	33,49	27,02	1,63	0,58	37,82	28,39	1,45	0,67	34,59	27,61	1,58	0,67	34,81	27,83	1,57
P (mg kg ⁻¹)	0,69	2,79	1,80	1,76	0,69	2,85	1,79	1,72	0,69	2,84	1,91	1,73	0,68	2,84	1,89	1,73
Ca (cmolc dm ⁻³)	0,84	0,59	0,38	2,24	0,84	0,56	0,38	2,39	0,85	0,55	0,37	2,42	0,82	0,70	0,45	1,90
Mg (cmolc dm ⁻³)	0,88	0,23	0,16	2,43	0,85	0,27	0,17	2,14	0,89	0,24	0,17	2,39	0,89	0,23	0,16	2,47
P-rem (mg dm ⁻³)	0,76	5,16	3,95	2,01	0,75	5,23	4,09	1,98	0,76	5,39	4,27	1,92	0,78	5,06	3,95	2,05
Fe (mg kg ⁻¹)	0,44	41,30	33,42	1,31	0,46	39,94	32,34	1,35	0,38	42,70	34,45	1,26	0,35	44,14	35,94	1,22
Mn (mg kg ⁻¹)	0,40	40,63	32,03	1,30	0,41	40,72	32,29	1,30	0,44	39,56	31,29	1,34	0,40	41,13	31,26	1,29
Cu (mg kg ⁻¹)	0,22	1,52	1,17	0,77	0,18	1,62	1,23	0,72	0,26	1,76	1,20	0,66	0,31	1,72	1,21	0,68
Zn (mg kg ⁻¹)	0,78	0,53	0,37	2,10	0,80	0,54	0,37	2,07	0,79	0,52	0,38	2,12	0,81	0,49	0,36	2,26

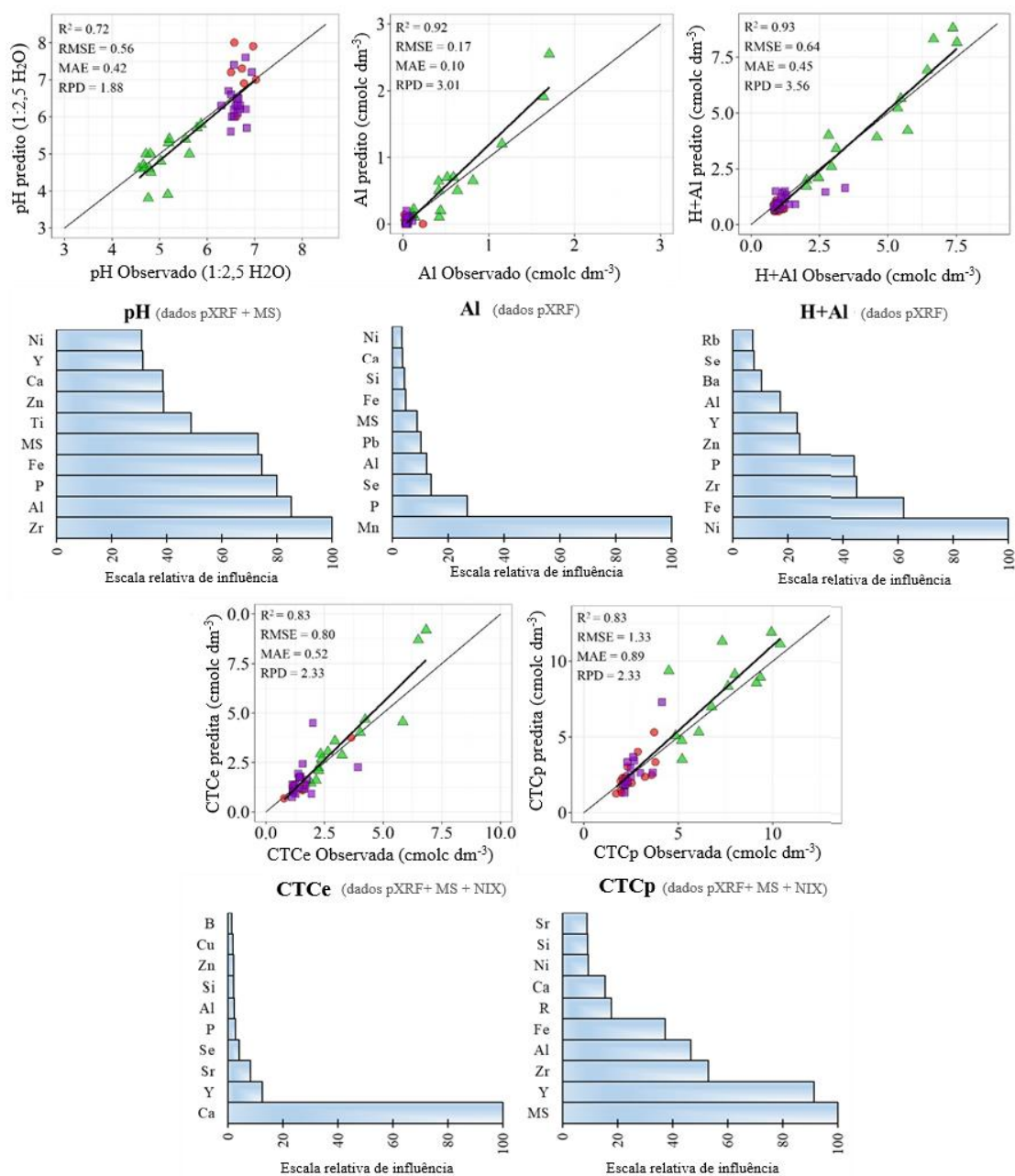


Figura 4. Predição de pH, Al, H+Al, CTCe e CTCp via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

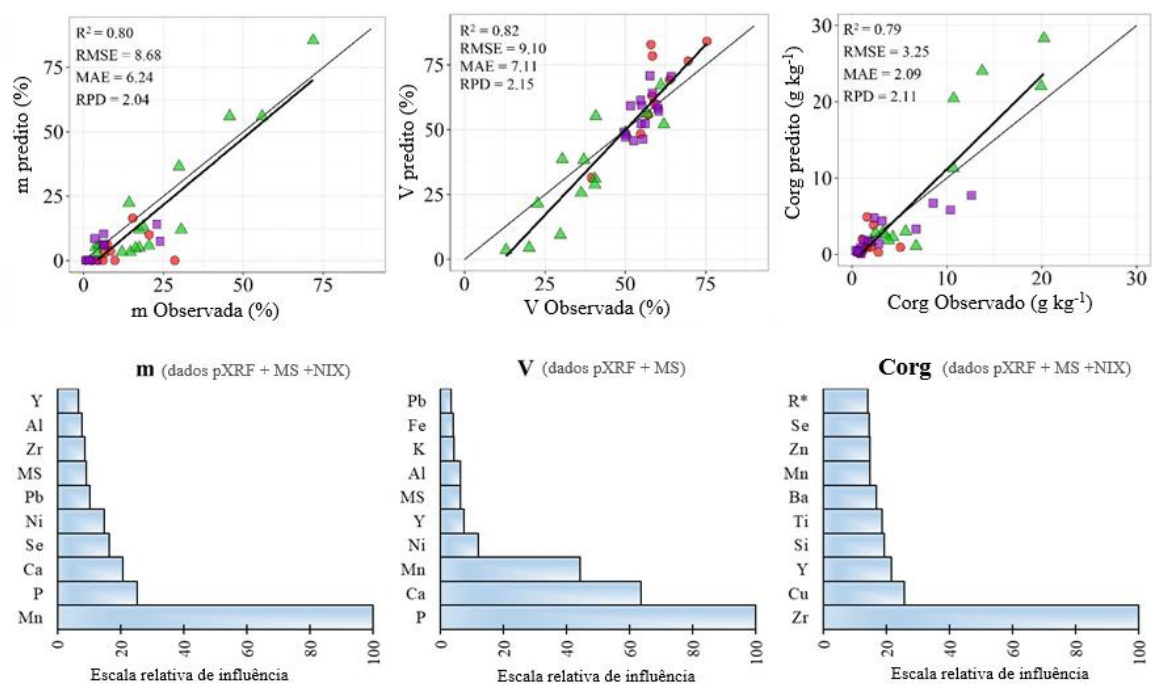


Figura5 . Predição de m, V e Corg via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

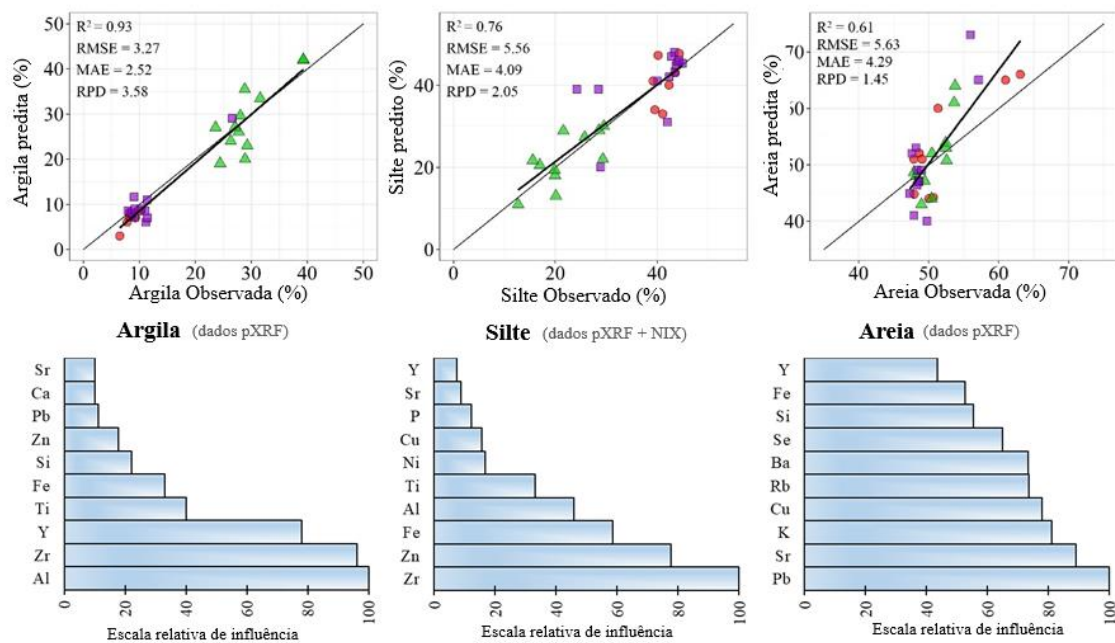


Figura 6. Predição dos teores de argila, silte e areia via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

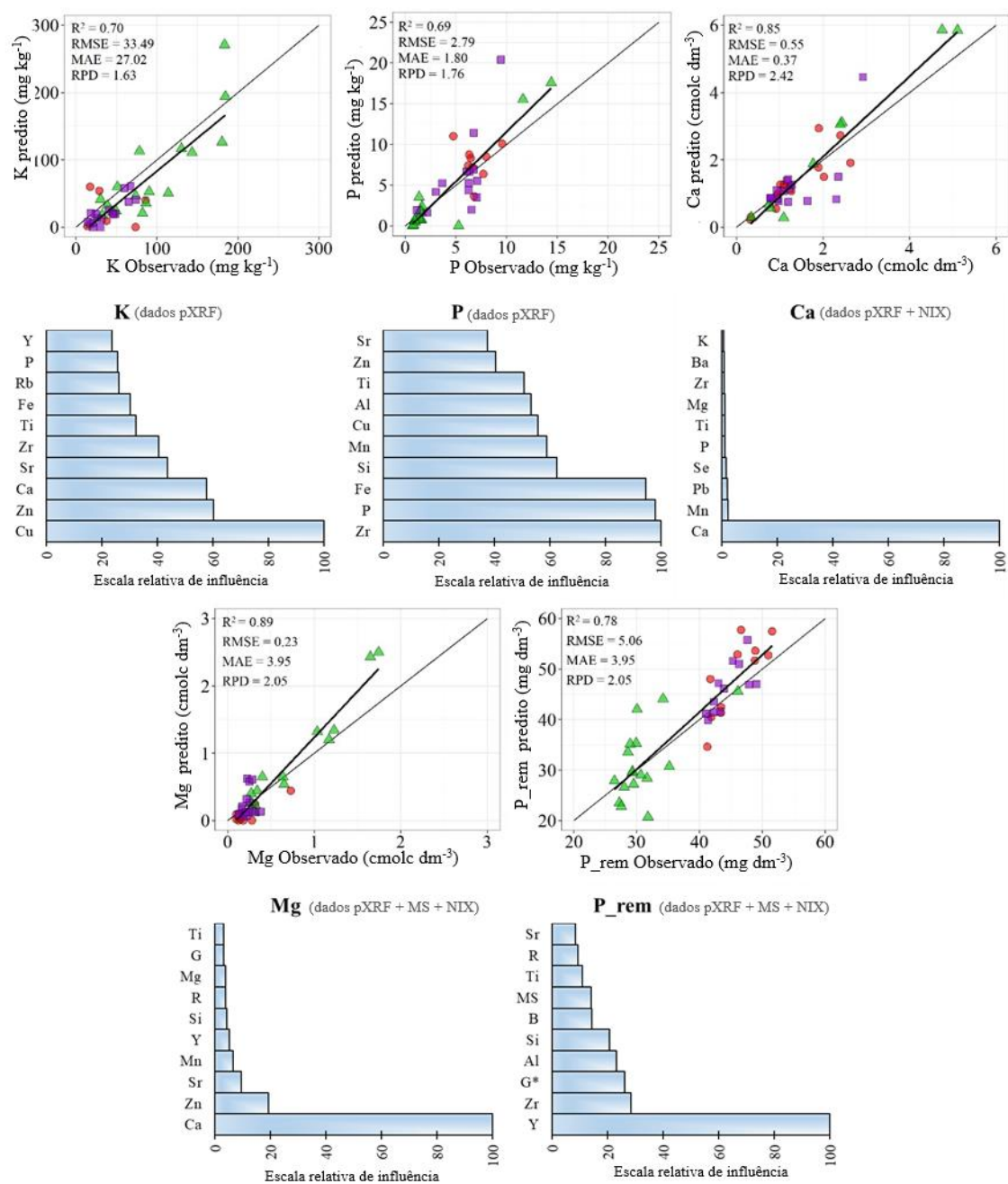


Figura 7. Predição de macronutrientes (K, P, Ca e Mg) e P-rem via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

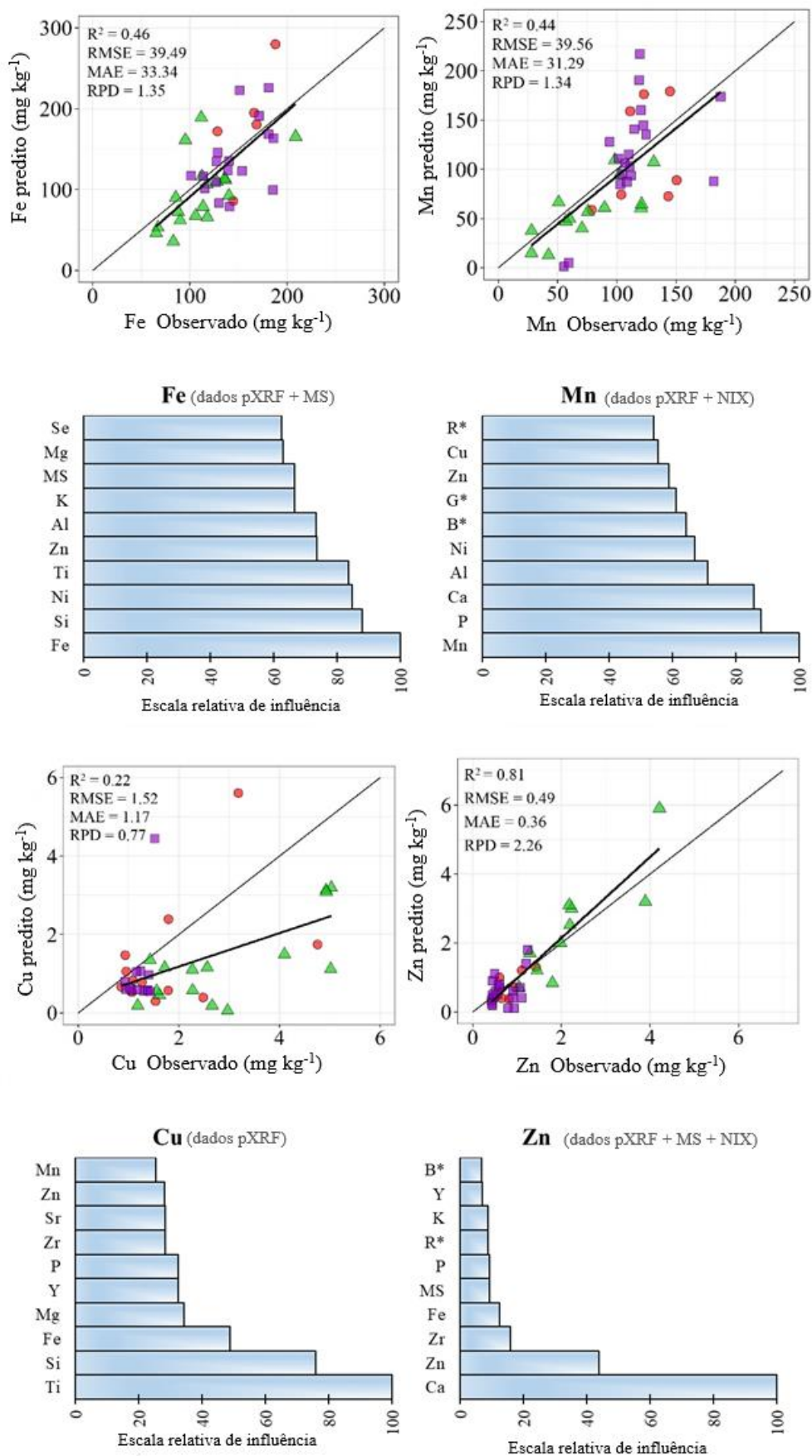


Figura 8. Predição de micronutrientes (Fe, Mn, Zn e Cu) via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

4.4 Predição da concentração elementar semi-total (USEPA 3051a)

A combinação dos três sensores proximais (pXRF + Nix Pro + SM) não melhorou significativamente a predição de nenhum elemento analisado quando comparado ao modelo que utilizou apenas dados de pXRF (Tabela 7). A pior predição foi obtida para Fe e Cd em qualquer um dos modelos testados. Para o Fe, o maior valor de R^2 alcançado foi de apenas 0,40 combinando pXRF + SM ou pXRF + Nix Pro. Para Cd, o maior R^2 (0,62) foi obtido com a combinação pXRF + SM. Os demais elementos (Mn, Ti, Ba, Pb, Cr, V, Zn, Cu, Co, Ni e Li) foram satisfatoriamente preditos com dados de pXRF isolados ou combinados, com valores de R^2 variando de 0,65 (Zn: pXRF + Nix Pro) a 0,94 (Ba: pXRF + Nix Pro). Seis elementos (Mn, Ti, Ba, Pb, Co e Ni) foram fortemente preditos com valores de R^2 superiores a 0,80; Cr, V, Zn, Cu, Cd e Li foram moderadamente preditos com valores de R^2 entre 0,6 e 0,8. Nas Figuras 8, 9 e 10 são apresentados os gráficos de dispersão de pontos (dados medidos *versus* dados preditos) para cada um dos elementos e as respectivas variáveis de maior importância.

As variáveis que mais influenciaram os modelos nas predições das concentrações semi-totais foram principalmente as concentrações totais de Zn, Ti e Mn (Figuras 9 e 10). Notavelmente, as concentrações de Ba e Mn semi-totais preditos tiveram alta correlação com Mn total obtido pelo pXRF (Figura 9).

Trabalhos envolvendo a predição de concentração elementar semi-total a partir de dados de pXRF ainda não foram realizados em áreas impactadas por rejeitos de mineração. Para solos, Faria et al. (2022b) conseguiram prever com acurácia os teores semi-totais de Ca, Cu, Fe, Mn, Cr e Ni com valores de R^2 superiores a 0,80, exceto para o Ni ($R^2 = 0,74$). Além disso, os valores de RPD variaram de 2,08 a 4,14, indicando bastante robustez dos modelos (Faria et al., 2022b). Um amplo trabalho foi realizado em solos agrícolas da Suécia ($n = 1520$) utilizando somente pXRF para caracterização das amostras. Os teores semi-totais de Cu, Zn e Cd foram satisfatoriamente preditos com valores de R^2 chegando a 0,84, 0,94 e 0,74, respectivamente (ADLER et al., 2020).

Tabela 7. Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro médio (RMSE), erro médio absoluto (MAE) e desvio residual da predição (RPD) referentes à validação dos modelos *random forest* para predição dos atributos indicadores de fertilidade das amostras estudadas.

Elemento	1-pXRF				2-pXRF + SM				3-pXRF + NIX				4- pXRF + SM + NIX			
	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD	R^2	RMSE	MAE	RPD
Fe (g kg ⁻¹)	0,39	13,74	9,53	1,29	0,40	13,62	9,41	1,30	0,39	13,76	9,51	1,29	0,40	13,85	9,69	1,28
Mn (mg kg ⁻¹)	0,80	160,26	102,64	2,11	0,81	158,61	101,37	2,13	0,81	153,54	97,26	2,20	0,81	155,70	99,32	2,17
Ti (mg kg ⁻¹)	0,87	111,33	64,31	2,81	0,88	107,52	64,49	2,91	0,89	103,18	63,00	3,03	0,87	109,65	65,56	2,85
Ba (mg kg ⁻¹)	0,93	13,93	7,83	2,45	0,93	15,37	8,18	2,22	0,88	20,10	9,27	1,70	0,94	16,76	8,66	2,04
Pb (mg kg ⁻¹)	0,85	9,45	7,66	2,41	0,86	8,95	7,29	2,55	0,87	8,99	7,18	2,54	0,87	9,03	7,35	2,53
Cr (mg kg ⁻¹)	0,71	9,23	5,71	1,80	0,70	9,43	5,74	1,76	0,74	8,94	5,62	1,86	0,73	9,26	5,63	1,79
V (mg kg ⁻¹)	0,71	19,27	9,93	1,86	0,68	20,28	10,23	1,77	0,75	17,83	9,32	2,02	0,73	18,50	9,62	1,94
Zn (mg kg ⁻¹)	0,68	7,79	5,50	1,75	0,67	8,00	5,63	1,70	0,65	8,03	5,70	1,70	0,66	8,06	5,63	1,69
Cu (mg kg ⁻¹)	0,81	3,31	2,18	2,19	0,77	3,72	2,29	1,95	0,78	3,59	2,31	2,02	0,75	3,81	2,25	1,90
Co (mg kg ⁻¹)	0,79	1,56	0,94	2,15	0,85	1,51	0,91	2,22	0,83	1,55	0,92	2,16	0,79	1,55	0,93	2,17
Ni (mg kg ⁻¹)	0,83	2,22	1,40	1,83	0,84	2,18	1,46	1,86	0,84	2,05	1,40	1,99	0,83	2,03	1,37	2,01
Cd (mg kg ⁻¹)	0,59	1,26	0,95	1,47	0,62	1,30	0,98	1,43	0,61	1,27	0,97	1,46	0,57	1,40	1,04	1,32
Li (mg kg ⁻¹)	0,80	0,84	0,52	2,09	0,73	0,92	0,59	1,92	0,76	0,89	0,55	1,98	0,80	0,84	0,53	2,09

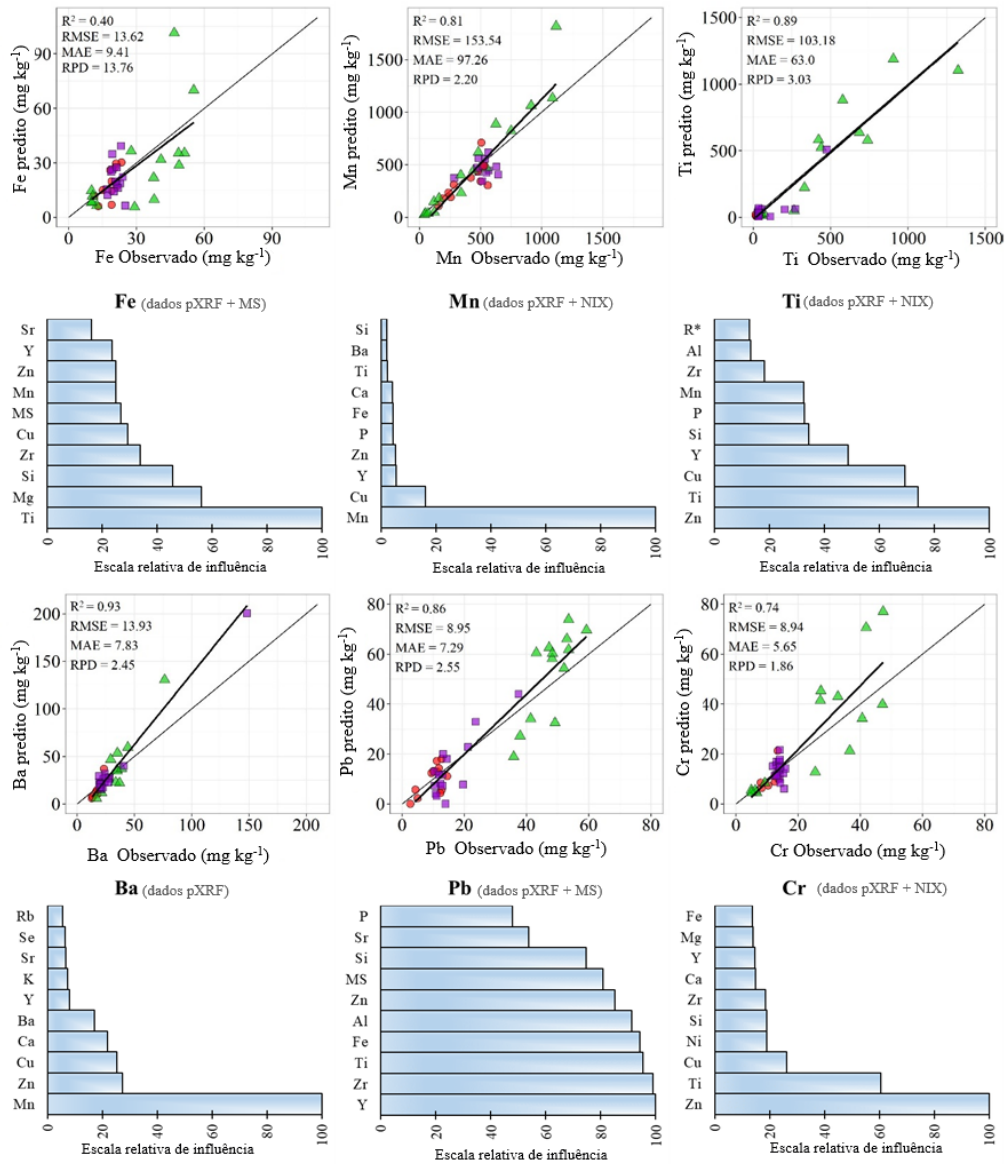


Figura 9. Predição das concentrações semi-totais de Fe, Mn, Ti, Ba, Pb e Cr via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

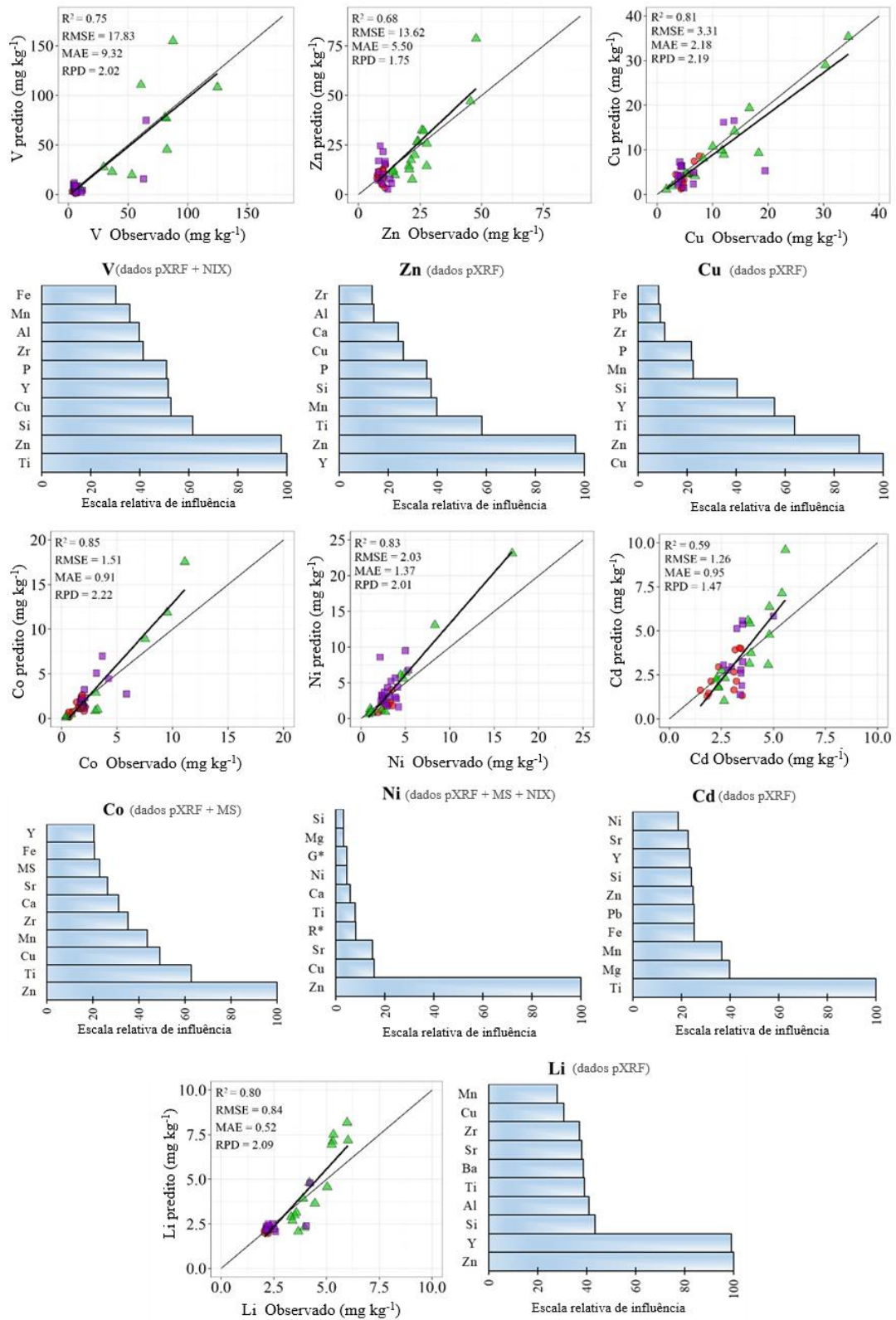


Figura 10. Predição das concentrações semi-totais de V, Zn Cu, Co, Ni, Cd e Li via *random forest*, utilizando dados de sensores proximais da caracterização de área impactadas e não impactadas pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, uma ampla caracterização utilizando sensores proximais e métodos convencionais de análise de uma área impactada pós-rompimento da barragem de Fundão, Mariana, MG, foi realizada. A fluorescência de raios X portátil (pXRF) mostrou ser uma técnica eficiente para caracterização rápida e ambientalmente correta das áreas impactadas. A fusão do pXRF com dados de outros sensores, como Nix Pro e medidor de susceptibilidade magnética, permitiu um discreto aumento na capacidade de diferenciação das áreas impactadas e não impactadas e, também, na predição de atributos de interesse agrícola e ambiental. Áreas impactadas e não impactadas foram claramente diferenciadas utilizando-se análise de componentes principais com dados de pXRF isolados ou combinados aos demais sensores. De forma marcante, as áreas impactadas estão associadas aos maiores teores de Fe, Si, Mn e susceptibilidade magnética.

Utilizando principalmente dados de pXRF e *machine learning (random forest)* importantes atributos indicadores de fertilidade do solo foram preditos com bastante acurácia, exceto os micronutrientes. Os teores de argila e H+Al foram preditos com valores de R^2 iguais a 0,93; coeficientes de determinação elevados também foram encontrados para outros atributos, a saber: Al^{3+} trocável ($R^2 = 0,92$); Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis (R^2 de 0,89 e 0,85, respectivamente); capacidade de troca de cátions ($R^2 = 0,83$); saturação por bases ($R^2 = 0,82$); saturação por alumínio ($R^2 = 0,80$); carbono orgânico ($R^2 = 0,79$); pH ($R^2 = 0,72$); K^+ disponível ($R^2 = 0,70$); e P disponível ($R^2 = 0,69$).

As concentrações semi-totais de elementos potencialmente tóxicos e regulamentados pela legislação foram também fortemente preditas, principalmente Ba, Pb, Cr, V, Cu, Co e Ni, com valores de R^2 variando de 0,75 (V) até 0,93 (Ba). Apesar de não haver valores orientadores para Mn, Ti e Li, esses elementos foram bem preditos com valores de R^2 iguais a 0,81, 0,89 e 0,80, respectivamente.

Diante dos resultados obtidos, prospecta-se que a extensa área impactada pode ser amplamente caracterizada *in situ* para obtenção da composição elementar total via pXRF, podendo ainda ser complementada com a fusão de outros sensores. Os dados obtidos podem ser muito relevantes para identificação de *hot spots*, mapeamento digital e para predição de diversos atributos de interesse por diferentes algoritmos *machine learning*.

REFERÊNCIAS

- ADAMCHUK, V.I., HUMMEL, J.W., MORGAN, M.T.. On-the-go soil sensors for precision agriculture. *Comput. Electron. Agric.* 2004, 44, 71-91.
- ADLER, K., PIIKKI, K., SÖDERSTRÖM, M., ERIKSSON, J., ALSHIHABI, O.. Predictions of Cu, Zn, and Cd concentrations in soil using portable X-ray fluorescence measurements. *Sensors*. 2020, 20, 474.
- ANDRADE, R., SILVA, S.H.G., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., FARIA, W.M., GUILHERME, L.R.G., CURI, N.. Tropical soil order and suborder prediction combining optical and X-ray approaches. *Geoderma Reg.* 2020a , 23, e00331.
- ANDRADE, R., SILVA, S.H.G., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., FARIA, W.M., MESQUITA, L.F., GUILHERME, L.R.G., CURI, N.. Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. *Geoderma*. 2020b , 357, 113957.
- ANDRADE, R., FARIA, W.M., SILVA, S.H.G., CHAKRABORTY, S., WEINDORF, D.C., MESQUITA, L.F., GUILHERME, L.R.G., CURI, N.. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. *Geoderma*. 2020c, 357, 113960.
- ANDRADE, R., SILVA, S.H.G., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., FARIA, W.M., GUILHERME, L.R.G., CURI, N.. Micronutrients prediction via pXRF spectrometry in Brazil: Influence of weathering degree. *Geoderma Reg.* 2021, 27, e00431.
- ALMEIDA, C.A., OLIVEIRA, A.F., PACHECO, A.A., LOPES, R.P., NEVES, A.A., QUEIROZ, M.E.L.R.. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. *Chemosphere*. 2018, 209, 411–420.
- AYOUBI, S., ADMAN, V., YOUSEFIFARD, M.. Use of magnetic susceptibility to assess metals concentration in soils developed on a range of parent materials. *Ecotox. environ. Safe*. 2019, 168, 138–145.

BARMAN, U., CHOUDHURY, R.D., TALUKDAR, N., DEKA, P., KALITA, I., RAHMAN, N., Predication of soil pH using HSI colour image processing and regression over Guwahati, Assam, India. **J. Appl. Nat. Sci.** 2018, 10, 805–809.

BATISTA, É.R., CARNEIRO, J.J., PINTO, F.A., SANTOS, J.V., CARNEIRO, M.A.C., Environmental drivers of shifts on microbial traits in sites disturbed by a large-scale tailing dam collapse. **Sci. Total Environ.** 2020, 738, 139453.

BATISTA, É.R., FRANCO, A.J., SILVA, A.P.V., SILVA, J.A.G.F., TAVARES D.S., SOUZA, J.K., SILVA, A.O., BARBOSA, M.V., SANTOS, J.V., CARNEIRO, M.A.C., Organic substrate availability and enzyme activity affect microbial-controlled carbon dynamics in areas disturbed by a mining dam failure. **Appl. Soil Ecol.** 2022, 169, 104169.

BAUMGARDNER, M.F., KRISTOF, S., JOHANNSEN, C.J., ZACHARY, A., Effects of organic matter on the multispectral properties of soils. **Agric. Exp. Stn. J.** 1969, 79, 413–422.

BENEDET, L., ACUÑA-GUZMAN, S.F., FARIA, W.M., SILVA, S.H.G., MANCINI, M., TEIXEIRA, A.F.S., PIERANGELI, L.M.P., JÚNIOR, F.W.A., GOMIDE, L.R., JÚNIOR, A.L.P., SOUZA, I.A., MENEZES, M.D., MARQUES, J.J., GUILHERME, L.R.G., CURI, N., Rapid soil fertility prediction using X-ray fluorescence data and machine learning algorithms. **Catena.** 2021, 197, 105003.

BREIMAN, L., Random Forests. **Machine Learning.** 2001, 45, 5–32.

BRINATTI, A.M., MASCARENHAS, Y.P., PEREIRA, V.P., PARTITI, C.S.M., MACEDO, A., Mineralogical characterization of a highly-weathered soil by the Rietveld Method. **Sci. Agr.** 2010, 67, 454–464.

BUCH, A.C., NIEMEYER, J.C., MARQUES, E.D., SILVA-FILHO, E.V., Ecological risk assessment of trace metals in soils affected by mine tailings. **J. Hazard. Mater.** 2021, 403, 123852.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (CFSEMG), **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais.** 5. ed. Lavras 1999 .

CHAKRABORTY, S., MAN, T., PAULETTE, L., DEB, S., LI, B., WEINDORF, D.C., FRAZIER, M.,. Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging. **Geoderma**. 2017, 306, 108–119.

CHANG, C.W., LAIRD, D.A., MAUSBACH, M.J., HURBURGH, C.R.,. Near-infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 2001, 65, 480-490.

COUTO, F.R., FERREIRA, A.M., PONTES, P.P., MARQUES, A.R.,. Physical, chemical and microbiological characterization of the soils contaminated by iron ore tailing mud after Fundão Dam disaster in Brazil. **Appl. Soil Ecol.** 2021, 158, 103811.

CROFFIE, M.E.T., WILLIAMS, P.N., FENTON, O., FENELON, A., DALY, K.,. Rubidium measured by XRF as a predictor of soil particle size in limestone and siliceous parent materials. **J. Soils Sediments**. 2022, 22, 818–830.

CURCIO, D., CIRAULO, G., D’ASARO, F., MINACAPILLI, M.,. Prediction of Soil Texture Distributions Using VNIR-SWIR Reflectance Spectroscopy. **Procedia Environ. Sci.** 2013, 19, 494–503.

DASGUPTA, S., CHAKRABORTY, S., WEINDORF, D.C., LI, B., SILVA, S.H.G., BHATTACHARYYA, K.,. Influence of auxiliary soil variables to improve PXRF-based soil fertility evaluation in India. **Geoderma Reg.** 2022, 30, e00557.

DAVILA, R.B., FONTES M.P.F., PACHECO, A.A., FERREIRA, M.S.,. Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. **Sci. Total Environ.** 2020, 709, 136-151.

DONG, C., ZHANG, W., MA, H., FENG, H., LU, H., DONG, Y., YU, L.,. A magnetic record of heavy metal pollution in the Yangtze River subaqueous delta. **Sci. Total Environ.** 2014, 476, 368–377.

DUARTE, E.B., NEVES, M.A., OLIVEIRA, F.B., MARTINS, M.E., OLIVEIRA, C.H.R., BURAK, D.L., ORLANDO, M.T.D., RANGEL, C.V.G.T. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, South- eastern Brazil. **Chemosphere**. 2021, 262, 127879.

EMBRAPA, TEIXEIRA, P. C., DONAGEMMA, G. K., FONTANA, A., & TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**, 3rd ed. rev e ampl. Brasília, DF, 2017. <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1085209>

EMBRAPA, SANTOS, H.G. DOS, JACOMINE, P.K.T, ANJOS, L.H.C , OLIVEIRA, V.Á., LUMBRERAS, J.F., COELHO, M.R., ALMEIDA, J.A. DE, ARAUJO FILHO, J. C. DE, OLIVEIRA, J. B. DE, CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos** 5a ed., rev. e ampl. - Brasília, D F, 2018. <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1094001>

FARIA, A.J.G., SILVA, S.H.G., ANDRADE, R., MANCINI, M., MELO, L.C.A., WEINDORF, D.C., GUILHERME, L.R.G., CURI, N. Prediction of soil organic matter content by combining data from Nix Pro TM color sensor and portable X-ray fluorescence spectrometry in tropical soils. **Geoderma Reg.** 2022a, 28, e00461.

FARIA, A.J.G., SILVA, S.H.G.; MELO, L.C.A.; BOTELHO, L.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Relationship between elemental content determined via portable X-ray fluorescence spectrometry and traditional acid-digestion-based methods in tropical soils. **Soil Res.** 2022b ,60, 661-667.

FERREIRA, G.W.D., RIBEIRO, B.T., WEINDORF, D.C., TEIXEIRA, B.I., CHAKRABORTY, S., GUILHERME, L.R.G., SCOLFORO, J.R. Assessment of iron - rich tailings via portable X - ray fluorescence spectrometry: the Mariana dam disaster, southeast Brazil. **Environ. Monit. Assess.** 2021, 193, 193–203.

FILHO, A.C., CURI, N., MARQUES, J.J.G.S.M., SHINZATO, E., FREITAS, D.A.F., JESUS, E.A., MASSAHUD, R.T.L.R.,. Óxidos de manganês em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** 2011, 35, 793-804.

FINK, J.R., INDA, A.V., TIECHER, T., BARRÓN, V. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. **Ciência e Agrotecnologia.** 2016, 40, 369–379.

FONTES, M.P.F., CARVALHO JR, I.A.,. Color attributes and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 2005, 69, 1162– 1172.

FURLAN, J.P.R., SANTOS, L.D.R., MORETTO, J.A.S., RAMOS, M.S., GALLO, I.F.L., ALVES, G.A.D., PAULELLI, A.N., ROCHA, C.C.S., CESILA, C.A., GALLIMBERTI, M.,

STEHLING, C.A. Occurrence and abundance of clinically relevant antimicrobial resistance genes in environmental samples after the Brumadinho dam disaster, Brazil. **Sci. Total Environ.** 2020, 726, 138100.

GOMES, L.E.O., CORREA, L.B., SÁ, F., NETO, R.R., BERNARDINO, A.F. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Mar. Pollut. Bull.** 2017, 120, 28–36.

GONZÁLEZ, S., HERRERA, F., GARCÍA, S., Monotonic Random Forest with an Ensemble Pruning Mechanism based on the Degree of Monotonicity. **New Generat. Comput.** 2015, 33, 367–388.

GOZUKARA, G. Rapid land use prediction via portable X-ray fluorescence (pXRF) data on the dried lakebed of Avlan Lake in Turkey. **Geoderma Reg.** 2022, 28, e00464.

GRÖMPING, U. Variable Importance Assessment in Regression: Linear Regression versus Random Forest. **The Am. Statistician.** 2009, 63, 308–319.

GUERRA, M.B.B., TEANEY, B.T., MOUNT, B.J., ASUNSKIS, D.J., JORDAN, B.T., BARKER, R.J., SANTOS, E.E., SCHAEFER, C.E.G.R. Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. **Water Air Soil Poll.** 2017, 228, 252.

HENDERSON, T.L.; BAUMGARDNER, M.F.; FRANZMEIER, D.P.; STOTT, D.E.; COSTER, D.C. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 1992, 56, 865–872.

IUSS WORKING GROUP WRB 2015. World reference base for soil resources, update 2015. Prepared by Schad P, van Huyssteen C, Micheli E. 2014, 192 pp. **World Soil Resources Reports** N°. 106, FAO, Rome. <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-classification/world-reference-base/en/>

ISHWARAN, H., Variable importance in binary regression trees and forests. **Electronic Journal of Statistics.** 2007, 1, 519–537.

JANG, M., Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites. **Environ. Geochem. Hlth.** 2010, 32, 207–216.

JHA, G., SIHI, D., DARI, B., KAUR, H., NOCCO, M.A., ULERY, A., LOMBARD, K., Rapid and inexpensive assessment of soil total iron using Nix Pro color sensor. **Agr. Environ. Lett.** 2021, 6, e20050.

JORDANOVA, D., JORDANOVA, N., PETROV, P. Magnetic susceptibility of road deposited sediments at a national scale - Relation to population size and urban pollution. **Environ. Pollut.** 2014, 189, 239-251.

JORDANOVA, D., PETROV, P., HOFFMANN, V., GOCHT, T., PANAIOTU, C., TSACHEVA, T., JORDANOVA, N. Magnetic Signature of Different Vegetation Species in Polluted Environment. **Stud. Geophys. Geod.** 2010, 54, 417-42.

JUNIOR, E.C.S., WADT, L.H.O., SILVA, K.E., LIMA, R.M.B., BATISTA, K.D., GUEDES, M.C., JUNIOR, R.C.O., REIS, A.R., LOPES, G., BROADLEY, M.R., YOUNG, S.D., GUILHERME, L.R.G. Geochemistry of selenium, barium, and iodine in representative soils of the Brazilian Amazon rainforest. **Sci. Total Environ.** 2022, 828, 154426.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H., Trace Elements in Soils and Plants. 3rd Edition, CRC Press, **Boca Raton**, 2001, 403 p.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brasil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma.** 1983, 29, 27-39.

KÄMPF, N. CURI, N., Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: Novais, R.F.; Alvarez V., V.H., Schaefer, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.** 2000, 1, 107-138.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J., Intemperismo e ocorrência de minerais no ambiente do solo. In: Alleoni, L. R. F.; Melo, V. F., eds. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.** 2009, 2, 334-371.

KÄMPF, N., MARQUES, J.J., CURI, N. Mineralogia de Solos Brasileiros. In: Ker, J.C., Curi, N., Schaefer, C.E.G.R., Torrado-Vidal, P., eds. Pedologia Fundamentos. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, 2012, p. 343.

KOCH, J., CHAKRABORTY, S., LI, B., MOORE, J., DEVENTER, P.V., DANIELL, A., FAUL, C., MAN, T., PEARSON, D., DUDA, B., WEINDORF, C.A., WEINDORF, D.C.,.

Proximal sensor analysis of mine tailings in South Africa: An exploratory study. **J. Geochem. Explor.** 2017, 181, 45–57.

LEI, M., ZHANG, Y., KHAN, S., QIN, P., LIAO, B. Pollution, fractionation, and mobility of Pb, Cd, Cu, and Zn in garden and paddy soils from a Pb/Zn mining area. **Environ. Monit. Assess.** 2010, 168, 215–22.

LIAW, A., WIENER, M.,. Classification and Regression by random Forest. **R. News.** 2/3: 2002, 18–22.

LIMA, T.M., WEINDORF, D.C., CURI, N., GUILHERME, L.R.G., LANA, R.M.Q., RIBEIRO, B.T.,. Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: Inferences for soil fertility assessment. **Geoderma.** 2019, 353, 264–272.

LUMBROSO, D., MCELROY, C., GOFF, C., COLLELL, M.R., PETKOVSEK, G., WETTON, M.,. The potential to reduce the risks posed by tailings dams using satellite-based information. *Int. J. Disaster Risk Reduct.* 2019, 38, 101209.

Kuhn, M.,. Building predictive models in R using the caret package. **J. statistical software**, 28, 2008, 1-26.

MATOS, R.P., LIMA, V.M.P., WINDMÖLLER, C.C., NASCENTES, C.C.,. Correlation between the natural levels of selenium and soil physicochemical characteristics from the Jequitinhonha Valley (MG), Brazil. **J. Geochem. Explor.** 2017, 172, 195-202.

MANCINI, M., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., SILVA, S.H.G., TEIXEIRA, A.F.S., GUILHERME, L.R.G., CURI, N., Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. **Geoderma.** 2019., 337, 718–728.

MANCINI, M., WEINDORF, D.C., MONTEIRO, M.A., FARIA, A.J.G., TEIXEIRA, A.F.S., LIMA, W., LIMA, F.R.D., DIJAIR, T.S.B., MARQUES, F.D., RIBEIRO, D., SILVA, S.H.G., CHAKRABORTY, S., CURI, N.,. From sensor data to Munsell color system: Machine learning algorithm applied to tropical soil color classification via Nix TM Pro sensor. **Geoderma.** 2020, 375, 114471.

- MAGIERA, T., STRZYSZCZ, Z., KAPICKA, A., PETROVSKY, E.,. Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. **Geoderma**. 2006, 130, 299–311.
- MIKHAILOVA, E.A., STIGLITZ, R.Y., POST, C.J., SCHLAUTMAN, M.A., SHARP, J.L., GERARD, P.D. Predicting soil organic carbon and total nitrogen in the Russian Chernozem from depth and wireless color sensor measurements. **Eurasian Soil Sci**. 2017, 50, 1414–1419.
- MIRANDA, L.S., MARQUES, A.C. Hidden impacts of the Samarco mining waste dam collapse to Brazilian marine fauna – an example from the staurozoans (Cnidaria). **Biota Neotropica**. 2016, 16, 1–4.
- MUKHOPADHYAY, S., CHAKRABORTY, S.,. Use of diffuse reflectance spectroscopy and Nix pro color sensor in combination for rapid prediction of soil organic carbon. **Comput. Electron. Agr**. 2020, 176, 105630.
- MULLINS, E.C.,. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science - a review. **Eur. J. Soil Sci**. 1977, 28 ,223–246.
- MYLES, A.J., FEUDALE, R.N., LIU, Y., WOODY, N.A., BROWN, S.D.,. An introduction to decision tree modeling. **J. Chemometrics**. 2004, 18, 275–285.
- OMACHI, C.Y., SIANI, S.M.O., CHAGAS, F.M., MASCAGNI, M.L., CORDEIRO, M., GARCIA, G.D., THOMPSON, C.C., SIEGLE, E., THOMPSON, F.L.,. Atlantic Forest loss caused by the world’s largest tailing dam collapse (Fundão Dam, Mariana, Brazil). **Remote Sens. Appl.: Soc. Environ**. 2018,12, 30–34.
- PASSOS, L.S., GNOCCHI, K.G., PEREIRA, T.M., COPPO, G.C., CABRAL, D.S., GOMES, L.C.,. Is the Doce River elutriate or its water toxic to *Astyanax lacustris* (Teleostei: Characidae) three years after the Samarco mining dam collapse? **Sci. Total Environ**. 2020, 736, 139644.
- PEARSON, D., WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., LI, B., KOCH, J., DEVENTER, P.V., WET, J., KUSI, N.Y.,. Analysis of metal-laden water via portable X-ray fluorescence spectrometry. **J. Hydrol**. 2018, 561, 267–276.
- PEINADO, F.M., RUANO, S.M., GONZÁLEZ, M.G.B., MOLINA, C.E.,. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (pXRF). **Geoderma**. 2010, 159, 76–82.

PESSANHA, S., MARGUÍ, E., CARVALHO, M.L., QUERALT, I.,. A simple and sustainable portable triaxial energy dispersive X-ray fluorescence method for in situ multielemental analysis of mining water samples. **Spectrochim Acta Part B**. 2020, 164, 105762.

PETROVSKÝ, E., KAPIČKA, A., JORDANOVA, N., KNAB, M., HOFFMANN, V.,. Low-field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. **Environ. Geol.** 2000, 39, 312–318.

POGGERE, G.C., INDA, A.V., BARRÓN, V., KÄMPF, N., BRITO, A.D.B., BARBOSA, J.Z., CURI, N., Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Appl. Clay Sci.** 2018., 161, 385–394.

PONNAMPERUMA, F. N.,. The chemistry of submerged soils. **Advances in Agronomy**. 1972, 24, 29-96.

QUEIROZ, H.M., NÓBREGA, G.N., FERREIRA, T.O., ALMEIDA, L.S., ROMERO, T.B., SANTAELLA, S.T., BERNARDINO, A.F., Otero, X.L.,. The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? **Sci. Total Environ.** 2018, 637-638, 498-506.

QUEIROZ, H.M., YING, S.C., ABERNATHY, M., BARCELLOS, D., GABRIEL, F.A., OTERO, X.L., NÓBREGA, G.N., BERNARDINO, A.F., FERREIRA, T.O.,. Manganese: The overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse. **Environ. Int.** 2021, 146, 106284.

RAEESI, M., ZOLFAGHARI, A.A., YAZDANI, M.R., GORJI, M., SABETIZADE, M.,. Prediction of soil organic matter using an inexpensive colour sensor in arid and semiarid areas of Iran. **Soil Res.** 2019, 57, 276–286

RENOVA, F.,. Monitoramento das intervenções prioritárias: Relatório de resultado do primeiro ano de monitoramento. Belo Horizonte, MG, 2018. <https://www.fundacaorenova.org>

RESENDE, M., CURI, N., KER, J.C., REZENDE, S.B.,. Mineralogy of Brazilian Soils: Interpretation and Applications. Editora UFLA: Lavras. 2011, 201p.

R DEVELOPMENT CORE TEAM,. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2018.

RIBEIRO, B.T., SILVA, S.H.G., SILVA, E.A., GUILHERME, L.R.G.,. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**. 2017, 41, 245–254.

RIBEIRO, B.T., WEINDORF, D.C., SILVA, B.M., TASSINARI, D., AMARANTE, L.C., CURI, N., GUIMARÃES GUILHERME, L.R.,. The influence of soil moisture on oxide determination in tropical soils via portable X-ray fluorescence. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 2018, 82, 632–644.

SCHAEFER, C.E.G.R., FABRIS, J.D., KER, J.C.,. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**. 2008, 43, 137–154.

SCHWERTMANN, U.,. Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsite at 25°C. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 1988, 52, 288–291.

SEGURA, F.R., NUNES, E.A., PANIZ, F.P., PAULELLI, A.C.C., RODRIGUES, G.B., BRAGA, G.Ú.L., FILHO, W.R.P., BARBOSA JR, F., CERCHIARO, G., SILVA, F.F., BATISTA, B.L.,. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environ. Pollut.** 2016, 218, 813–825.

SHARMA, A., WEINDORF, D.C., MAN, T., ABDALSATAR, A., ALDABAA, A., CHAKRABORTY, S.,. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). **Geoderma**. 2014, 232-234, 141–147.

SPARROW, L. A., & UREN, N. C.,. Manganese oxidation and reduction in soils: Effects of temperature, water potential, pH and their interactions. **Soil Res**. 2014, 52, 5, 483–494.

SHARMA, A., WEINDORF, D.C., WANG, D., CHAKRABORTY, S.,. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**. 2015, 239-240, 130-134.

SILVA, A. O., GUIMARÃES, A. A., LOPEZ, B. D. O., ZANCHI, C. S., VEGA, C. F. P., BATISTA, É. R., ... & CARNEIRO, M. A. C.,. Chemical, physical, and biological attributes in soils affected by deposition of iron ore tailings from the Fundão Dam failure. **Environ. Monit. Assess.**, 2021, 193, 462.

SILVA, A.C., CAVALCANTE, L.C.D., FABRIS, J.D., JÚNIOR, R.F., BARRAL, U.M., FARNEZI, M.M.M., VIANA, A.J.S., ARDISSON, J.D., FERNANDEZ-OUTON, L.C., Silva

,... & da Silva, L. C., Chemical, mineralogical and physical characteristics of a material accumulated on the river margin from mud flowing from the collapse of the iron ore tailings dam in Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil. **Revista Espinhaço**. 2016, 5, 44–53.

SILVA, S.H.G., WEINDORF, D.C., PINTO, L.C., FARIA, W.M., JUNIOR, F.W.A., GOMIDE, L.R., MELLO, J.M., JUNIOR, A.L.P., SOUZA, I.A., TEIXEIRA, A.F.S., GUILHERME, L.R.G., Soil texture prediction in tropical soils: a portable X-ray fluorescence spectrometry approach. **Geoderma**. 2020, 362, 114136.

SILVA, S.H.G., RIBEIRO, B.T., GUERRA, M.B.B., CARVALHO, H.W.P., LOPES, G., CARVALHO, G.S., GUILHERME, L.R.G., RESENDE, M., MANCINI, M., CURI, N., RAFAEL, R.B.A., CARDELLI, V., COCCO, S., CORTI, G., CHAKRABORTY, S., LI, B., WEINDORF, D.C., pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. **Advances in Agronomy**. 2021, 167, 1–62.

SINGH, P., DATTA, M., RAMANA, G.V., GUPTA, S.K., MALIK, T., Qualitative comparison of elemental concentration in soils and other geomaterials using FP-XRF. **Plos One**. 2022, 17, e0268268.

SOIL SURVEY STAFF., Keys to Soil Taxonomy, 12th ed. USDA-Natural Resources Conservation Service, Washington, DC, 2014.

STIGLITZ, R., MIKHAILOVA, E., POST, C., SCHLAUTMAN, M., SHARP, J., Evaluation of an inexpensive sensor to measure soil color. **Comput. Electron. Agric**. 2016, 121, 141-148.

STIGLITZ, R., MIKHAILOVA, E., POST, C., SCHLAUTMAN, M., SHARP, J., PARGAS, R., GLOVER, B., MOONEY, J., Soil color sensor data collection using a GPS-enabled smartphone application. **Geoderma**. 2017a , 296, 108–114.

STIGLITZ, R., MIKHAILOVA, E., POST, C., SCHLAUTMAN, M., SHARP, J., Using an inexpensive color sensor for rapid assessment of soil organic carbon. **Geoderma**. 2017b , 286, 98–103.

STOCKMANN, U., CATTLE, S.R., MINASNY, B., MCBRATNEY, A.B., Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**. 2016, 139, 220–231.

SWETHA, R.K., CHAKRABORTY, S.,. Combination of soil texture with Nix color sensor can improve soil organic carbon prediction. **Geoderma**. 2021, 382, 114775.

TEIXEIRA, A.F.S., ANDRADE, R., MANCINI, M., SILVA, S.H.G., WEINDORF, D.C., CHAKRABORT, S., GUILHERME, L.R.G., CURI, N.,. Proximal sensor data fusion for tropical soil property prediction: Soil fertility properties. **J. S. Am. Earth Sci.** 2022, 116, 103873.

TERRA, J., SANCHES, R. O., BUENO, M. I. M. S., MELQUIADES, F. L.. Multielement analysis of soils: a proposal involving a portable X-ray fluorescence equipment. **Exact Technol. Sci.** 2014, 35, 207-214.

TORRENT, J., SCHWERTMANN, U., FECHTER, H., ALFEREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Sci.** 1983, 136, 6, 354-358.

TORRENT, J., LIU, Q.S., BARRÓN, V.,. Magnetic minerals in Calcic Luvisols (chromic) developed in a warm Mediterranean region of Spain: origin and paleoenvironmental significance. **Geoderma**. 2010, 154, 465–472.

USEPA, Method 3051a (SW-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. US EPA, 2007a. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. (Accessed 9 Nov. 2021).

USEPA,. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. US EPA 2007b. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6200.pdf>. (Accessed 9 Nov. 2021).

VODYANITSKII, Y.N.,. Determination of the ratio hematite/goethite by soil color. **Annals of Agrarian Science**. 2019, 17, 180-187.

WANG, S., LI, W., LI, J., LIU, X. Prediction of soil texture using FT-NIR spectroscopy and PXRF spectrometry with data fusion. **Soil Science**. 2013, 178, 626–638.

WAMPLER, J.M., KROGSTAD, E.J., ELLIOT, W.C., KAHN, B., KAPLAN, D.I. Long-term selective retention of natural Cs and Rb by highly weathered coastal plain soils. **Environ. Sci. Technol.** 2012, 46, 3837–3843.

WEINDORF, D.C., ZHU, Y., MCDANIEL, P., VALERIO, M., LYNN, L., MICHAELSON, G., CLARK, M., PING, C.L. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2 Spodic and Albic horizons. **Geoderma**. 2012, 189–190, 268–277.

WEINDORF, D.C., BAKR, N., ZHU, Y. Chapter One - Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Adv. Agron.** 2014, 128, 0065-2113.

WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry analysis of Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 2016, 84,1384-1392.

WRIGHT, R. J., & STUCZYNSKI, T. Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry. In D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, & R. H. Loeppert (Eds.), **Methods of Soil Analysis Part 3 – Chemical Methods** 1996, 5, 65–90.

WU, Z., LIN, C., SU, Z., ZHOU, S., ZHOU, H. Multiple landscape “source–sink” structures for the monitoring and management of non-point source organic carbon loss in a peri-urban watershed. **Catena**. 2016, 145, 15–29.

XIA, F., FAN, T., CHEN, Y., DING, D., WEI, J., JIANG, D., DENG, S. Prediction of heavy metal concentrations in contaminated sites from Portable X-ray Fluorescence Spectrometer data using machine learning. **Processes**. 2022, 10, 536.

XIE, M., LI, H., ZHU, Y., XUE, J., YOU, Q., JIN, B., SHI, Z. Predicting Bioaccumulation of Potentially Toxic Element in Soil–Rice Systems Using Multi-Source Data and Machine Learning Methods: A Case Study of an Industrial City in Southeast China. **Land**. 2021, 10, 558

XU, D., CHEN, S., XU, H., WANG, N., ZHOU, Y., SHI, Z., Data fusion for the measurement of potentially toxic elements in soil using portable spectrometers. **Environ. Pollut.** 2020, 263, 114649.

YEOMANS, J.C., BREMNER, J.M.. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil1. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1988, 19, 1467–1476.

ZAUNBRECHER, L.K., CYGAN, R.T., ELLIOTT, W.C.,. Molecular models of Cesium and Rubidium adsorption on weathered micaceous minerals. **J. Phys. Chem. A.** 2015, 119, 5691–5700.

ZHU, Y., WEINDORF, D.C., ZHANG, W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. **Geoderma**. 2011, 167–168, 167–177.