UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



CURITIBA 2021

MATHEUS PEREIRA NOGUEIRA E SILVA

PREDIÇÃO DA PROVENIÊNCIA DE VESTÍGIOS DE SOLO EM AMBIENTE SUBTROPICAL: APLICAÇÃO DE MÉTODOS GEOESTATÍSTICOS EM BANCOS DE DADOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná

Orientação: Prof. Dr. Carlos Conforti Ferreira Guedes

CURITIBA 2021

Catalogação na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR Biblioteca de Ciência e Tecnologia S586p Silva, Matheus Pereira Nogueira e Predição da proveniência de vestígios de solo em ambiente

Predição da proveniência de vestígios de solo em ambiente subtropical: aplicação de métodos geoestatísticos em bancos de dados [recurso eletrônico] / Matheus Pereira Nogueira e Silva – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientação: Prof. Dr. Carlos Conforti Ferreira Guedes

1. Geoestatística. 2. Prática forense. I. Universidade Federal do Paraná. II. Guedes, Carlos Conforti Ferreira. III. Título.

CDD: 551.072

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE CIENCIAS DA TERRA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO GEOLOGIA -40001016028P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação GEOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de MATHEUS PEREIRA NOGUEIRA E SILVA intitulada: PREDIÇÃO DA PROVENIÊNCIA DE VESTÍGIOS DE SOLO EM AMBIENTE SUBTROPICAL: APLICAÇÃO DE MÉTODOS GEOESTATÍSTICOS EM BANCOS DE DADOS, sob orientação do Prof. Dr. CARLOS CONFORTI FERREIRA GUEDES, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica 16/12/2021 10:10:57.0 CARLOS CONFORTI FERREIRA GUEDES Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 21/12/2021 14:17:32.0 VANDER DE FREITAS MELO Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 16/12/2021 10:16:01.0 ANELIZE MANUELA BAHNIUK RUMBELSPERGER Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA-CENTRO POLITÉCNICO-UFPR - CURITIBA - Paraná - Brasil CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3365 - E-mail: posgeol@ufpr.br Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal <u>Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015</u>. Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 136168 **Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp** e insira o codigo 136168

Dedico este trabalho a todos(as) os(as) cientistas e peritos(as) criminais brasileiros(as) que resistem diariamente aos desmontes, repressões e negacionismos, colocando a verdade acima de suas convicções pessoais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, amigos e colegas de profissão pelo apoio e compreensão durante esta jornada. Em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Conforti Ferreira Guedes, pela confiança e amizade, não hesitando em guiar meus caminhos sempre que necessário; e ao Dr. Fábio Augusto da Silva Salvador, por ser um *outlier* da perícia criminal brasileira e sempre acreditar e investir nas futuras gerações.

À Universidade Federal do Paraná, minha segunda casa a qual frequento há quase metade da minha vida, onde cresci como pessoa e profissional, tendo o privilégio de contar com mestres inspiradores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade e suporte, sem a qual esta pesquisa não seria possível.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela promoção da pesquisa por meio do financiamento de bolsa estudantil (CAPES/DS).

Ao Laboratório de Estudos Sedimentológicos e Petrologia Sedimentar (LabESed), ao Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada (LPGA) e ao Instituto Lamir (iLamir) pelo acolhimento e disponibilização de toda a infraestrutura necessária para realização desta pesquisa.

Ao Setor Técnico-Científico da Superintendência Regional de Polícia Federal no Paraná (SETEC/SR/PF/PR) e seu quadro de peritos de referência nacional, pelo apoio intelectual, técnico e motivacional.

À Polícia Científica do Paraná (PCP) e sua atual Direção, por enxergarem nas Geociências Forenses uma oportunidade para aprimorar a qualidade da perícia criminal paranaense e servir aos seus cidadãos.

RESUMO

A demanda por banco de dados de solos para fins forenses é comum durante casos criminais onde não há amostras para confronto direto com o vestígio questionado. Para isso, diversos autores já detalharam métodos para inferir a origem de amostras de solo, como a aplicação de intervalos de confiança, similaridade estatística ou aprendizagem de máquina. Entretanto, ainda não foi testada a eficiência destes métodos para predizer a origem de solos gerados em clima subtropical úmido, sob moderada pedogênese. A fim de contribuir com esta lacuna, avaliou-se a preditibilidade de um banco de dados pedológico construído em uma área de 100 km² ao norte da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), onde foram coletadas 232 amostras de solo superficial (< 5 cm), 14 amostras para validação e 38 amostras de subsuperfície (horizonte B). Para determinar suas assinaturas físicas, químicas e colorimétricas, as amostras foram submetidas a análise de susceptibilidade magnética, gamaespectrometria, colorimetria, pXRF e ATR-FTIR. Foram escolhidos três métodos de predição: (1) intervalos de confiança (ICs); (2) distâncias Euclidianas n-dimensionais (EDs); e (3) aprendizagem supervisionada (AS). Essa última envolveu a aplicação dos algoritmos de (a) redes neurais, (b) máquinas de vetores de suporte, (c) árvores de decisão, (d) regressão logística, (e) k-vizinhos mais próximos, (f) gradient boosting e (g) floresta aleatória. Após as análises estatísticas descritiva, frequentista e multivariada, foram gerados modelos geoestatísticos das 28 variáveis a partir da técnica da krigagem Bayesiana empírica (EBK) com regressão preditiva, utilizando-se como matrizes explicativas bases cartográficas geológicas e aerogeofísicas, cujos produtos foram utilizados no método preditivo dos ICs. Já para a técnica das EDs, os valores de dissimilaridade foram interpolados segundo o método do inverso do quadrado da distância (IQD). Observou-se que as variáveis que melhor se destacaram na discriminação das unidades geológicas e com alta correlação em subsuperfície foram a susceptibilidade magnética, brilho e os teores de Fe, Mn, Cu, Ni e grupo dos elementos leves (LE). O método dos ICs predizeram corretamente a origem de 4 de 14 amostras, reduzindo até 97,5% da área original. Já o método das EDs estimou de forma acurada a proveniência de 8 de 14 amostras, excluindo até 63,4% da área. Em termos de algoritmos de AS, redes neurais obtiveram os melhores resultados, onde foram capazes de predizer a unidade geológica de 71% das amostras de validação. Apesar das limitações e erros inerentes às análises não-destrutivas, do forte intemperismo químico e do alto teor de matéria orgânica, foram obtidos resultados satisfatórios de predição de proveniência, o que demonstra que a variabilidade espacial do solo superficial em ambientes subtropicais úmidos é factível de ser compreendida e utilizada como ferramenta forense, desde que os métodos adequados sejam aplicados.

Palavras-chave: Análise forense. Vestígios de solo. Predição de proveniência. Modelagem geoestatística. Aprendizagem supervisionada.

ABSTRACT

When no samples are available for direct comparisons during a criminal investigation, forensic scientists must resort to georeferenced soil databases in order to find the source of a single questioned evidence. To this end, several authors addressed many methods to infer the origin of soil samples, such as establishing search range intervals, defining statistical similarity, or coding machine learning functions. However, little is currently known about the efficiency of these methods when it comes to highly weathered subtropical soils. Therefore, this study attempts to contribute to this subject by evaluating the predictability of a soil database built in a 100 km² area in the Curitiba Metropolitan Region, Brazil, where 232 topsoil (< 5 cm), 14 validation, and 38 subsoil samples (B horizon) were collected. To determine their physical, chemical, and colorimetric features, samples were subjected to magnetic susceptibility analysis, gamma-ray spectrometry, color analysis, pXRF, and ATR-FTIR. Three prediction methods were applied: (1) search range intervals (SR); (2) n-dimensional Euclidean distances (ED); and (3) supervised machine learning (ML), where 7 different algorithms were tested: (a) neural networks, (b) support vector machines, (c) decision trees, (d) logistic regression, (e) k-nearest neighbors, (f) gradient boosting, and (g) random forest. After the descriptive and multivariate statistical analyses, geostatistical models were generated for the 28 obtained variables using the empirical Bayesian kriging (EBK) with regression prediction method, where geological and airborne geophysical data were used as explanatory matrix. For the ED provenancing method, dissimilarity values were calculated and interpolated by applying the inverse distance weighting (IDW) approach. Findings, while preliminary, suggest that magnetic susceptibility, lightness, Fe, Mn, Cu, Ni, and the light elements group (LE) may be the most significant variables to discriminate parent rock and to correlate with subsurface data. The SR method managed to correctly predict the origin of 4 of 14 validation samples, reducing up to 97.5% of the original area. The ED method, on the other hand, accurately estimated the provenance of 8 out of 14 samples, excluding up to 63.4% of the area. In terms of ML algorithms, neural networks achieved the highest scores, where they matched the bedrock of 71% of the samples. Despite the limitations and errors inherent to non-destructive analyses, the intense chemical weathering, and the high organic matter content, overall soil provenancing results were suitable, demonstrating that spatial variability of topsoils developed under humid subtropical environments can be modeled and used in forensic contexts, as long as the right methods are applied.

Keywords: Forensic analysis. Soil evidence. Provenance prediction. Geostatistical modeling. Supervised learning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama esquemático ilustrando as relações entre amostras questionadas e controle em um caso fechado hipotético. Modificado de Fitzpatrick & Raven (2012). .. 12 Figura 2 - Diagrama esquemático ilustrando diferentes situações que podem ocorrer em Figura 3 - Mapa de calor dos casos de homicídio na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) no ano de 2018, com indicação da área de estudo (retângulo cinza) e os limites municipais (linhas pretas). Fonte: Centro de Análise, Planejamento e Estatística (CAPE) Figura 4 – Caracterização do embasamento e cobertura pedológica da área de estudo. A) Mapa geológico em escala 1:20.000 das Unidades de Terreno elaborado pelo Instituto Água e Terra (IAT) e a Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba (COMEC). 19 Figura 5 - Ferramentas utilizadas para a coleta das amostras-controle na área de estudo, em uma profundidade de até 5 cm......34 Figura 6 - Exemplos de locais onde foram realizadas as coletas de amostras controle (a) e de amostras de validação (questionadsa) em pneus (b), ferramentas (c) e sapatos (d). Figura 7 - Mapa dos triângulos de Voronoi classificados segundo as respectivas áreas de abrangência, com indicação dos pontos de coleta das amostras controle. O Figura 8 - Fluxograma analítico aplicado nas amostras coletadas em campo. Em azul, as técnicas analíticas adotadas; em branco, os procedimentos para tratamento das Figura 9 – Estrutura dos modelos de aprendizagem supervisionada, elaborados no

Figure 1 - Heatmap displaying the murder rate of the Curitiba Metropolitan	Region in
2018	49
Figure 2 - Geological (A) and pedological map (B) of the study area	51

Figure 3 - Hierarchical clustering based on Pearson correlation distance for the retrieved Figure 4 - Boxplot diagrams illustrating soil property variation in terms of parent rock. 63 Figure 5 - Soil colors chart for the fine (< 63 μ m) and the sand fractions (63 μ m - 2 mm), Figure 6 - ATR-FTIR spectra showing the retrieved peaks between the 400 and 1600 cm⁻ Figure 7 - Scatter plots with linear regression fits and the 95% prediction (light) and confidence (opaque) intervals, showing the relationship between the topsoil (< 5 cm) and the subsoil (B horizon) for the geophysical (MS and gamma-ray spectrometry), Figure 8 - EBK regression prediction models for the 28 variables in the dataset. Each raster is reclassified into 10 geometric intervals, ranging from the lowest (blue) to highest Figure 9 - Prediction results for the 2S (A), 7S (B), 8S (C), and the 14S (D) validation Figure 10 - Prediction results for the 12S (A), 3S (B), 14S (C), and the 8S (D) validation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Levantamento bibliográfico dos intervalos granulométricos e profundidades de amostragem em estudos de caso envolvendo a análise forense de vestígios de solo. 24 Tabela 2 - Levantamento bibliográfico dos trabalhos relacionados à predição de proveniência de vestígios de solo, com informações sobre o método de predição, técnicas analíticas, população amostral, área total, clima local e profundidade de amostragem. Em negrito, o estudo objeto desta dissertação, para fins de comparação.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO			
	1.1	Oł	ojetivos	14
1.2 Estrutura da dissertação			strutura da dissertação	15
1.3. Caracterização da			aracterização da área de estudo	15
1.3.1			Cenário local da Segurança Pública	15
1.3.		8.2	Contexto geológico regional	17
	1.3	3.3	Unidades pedológicas	19
2	FU	IND	AMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA	20
	2.1	0	solo como ferramenta forense	20
	2.1	.1	Histórico, princípios e aplicações	20
	2.1	.2	Técnicas de coleta e análise	22
	2.2	Pr	edição da proveniência de vestígios geológicos	27
	2.3	Ap	prendizagem de máquina supervisionado	31
3	MA	٩ΤΕ	RIAIS E MÉTODOS	34
	3.1	Ar	nostragem	34
	3.2	Ar	nálises não-destrutivas	37
	3.2	2.1	Fluxograma analítico e preparação das amostras	38
3.2.2		2.2	Análises radiométricas e de susceptibilidade magnética	38
	3.2	2.3	Separação granulométrica e colorimetria	38
	3.2	2.4	Espectroscopia de fluorescência de raios-X portátil (pXRF)	40
3.2.5		2.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	40
	3.3	Tr	atamentos estatísticos e geoestatísticos	41
	3.4	Mo	odelos de predição de proveniência	42

	3.4	4.1	Método dos intervalos de confiança	43
	3.4	1.2	Método das distâncias euclidianas	43
	3.4	1.3	Métodos de aprendizagem supervisionada	43
4	RE	SUL	TADOS E DISCUSSÕES	44
	4.1	Eva	luating geostatistical methods along with non-destructive analysis for foren	sic
	prove	enan	cing organic-rich soils in humid subtropical climate	45
	4.2	Res	sultados Complementares	81
5	СС	ONSI	DERAÇÕES FINAIS	85
6	RE	FER	RÊNCIAS	86
7	AF	PÊND	DICE 1	07

1. INTRODUÇÃO

Não é recente o interesse de agentes da Justiça acerca da presença de solo em um fato criminoso a ser investigado. Dos antigos relatos de soldados romanos localizando acampamentos inimigos por meio das pedras presas nos cascos de cavalos (Murray, 2004a; Ruffell & Donnelly, 2016) até a análise da ressonância magnética de núcleos atômicos em vestígios de solo encontrados aderidos em superfícies (Hsieh, 2020), o objetivo é o mesmo: estabelecer relações entre amostras – sejam seres vivos, objetos, meios de transporte ou locais (Barone & Di Maggio, 2017).

Quando um vestígio de solo é integrado a uma investigação policial, duas abordagens distintas podem ser seguidas, de acordo com a estrutura e dinâmica do conjunto de provas colhidas ao longo do processo (Ruffell & McKinley, 2008). A situação mais favorável ocorre nas ocasiões em que é possível definir tanto os agentes envolvidos quanto os espaços físicos relacionados com o evento em questão – esta disposição, denominada caso fechado (Figura 1), permite o confronto direto entre amostras questionadas e controles, onde é estabelecido o grau de compatibilidade entre as mesmas (R. W. Fitzpatrick, 2013).



Caso fechado

Figura 1 - Diagrama esquemático ilustrando as relações entre amostras questionadas e controle em um caso fechado hipotético. Modificado de Fitzpatrick & Raven (2012).

Os elementos que compõem um caso fechado podem ser as amostras coletadas em vítimas, suspeitos, local de crime, álibis e outros vestígios que estejam correlacionados com o episódio (Ruffell *et al.*, 2013). Todavia, nem sempre os investigadores dispõem destes itens para comparação. Em muitos casos, é comum que se tenha em mãos, isoladamente, apenas amostras coletadas em objetos, vestes ou veículos do suspeito ou da vítima (Aberle, 2017; Bowen & Caven, 2013). Estes são chamados de casos abertos (Figura 2) e suas circunstâncias podem ser resolvidas por meio da utilização de bancos de dados (Mckinley, 2013; Rendle, 2004). Em muitas subáreas das Ciências Forenses, estas bases já estão estabelecidas e fornecem excelentes resultados. A exemplo no Brasil, pode-se citar o Banco Nacional de Perfis Genéticos (BNPG), o Banco Nacional de Perfis Balísticos (BNPB) e o Banco Nacional de Perfis Auríferos (BANPA) (Bittencourt & Iwamura, 2019; da Silva Junior *et al.*, 2019).



Figura 2 - Diagrama esquemático ilustrando diferentes situações que podem ocorrer em um caso aberto, em que não há amostras conhecidas para confronto direto.

Em relação a banco de dados pedológico para fins forenses, diversos autores já detalharam métodos de atribuição de proveniência para vestígios de solo questionados, tanto utilizando-se bases cartográficas governamentais (Aberle, 2017; Bowen & Caven, 2013; de Caritat *et al.*, 2019; Lark & Rawlins, 2008; Mckinley, 2013; Nakai *et al.*, 2014; Pirrie *et al.*, 2017; Rawlins *et al.*, 2006; Rawlins & Cave, 2004; Stern *et al.*, 2019; Tighe *et al.*, 2018), quanto construindo o próprio banco, com amostras superficiais (0 – 5 cm) coletadas e analisadas com este propósito específico (de Caritat *et al.*, 2021; Menchaca

et al., 2018). Estes últimos, no entanto, foram elaborados em regiões de clima mediterrâneo de verão quente (Csa) e clima temperado oceânico de verão ameno (Cwb), respectivamente. Além disso, enquanto o primeiro tipo não abrangeu análises composicionais, o segundo aplicou técnicas destrutivas e de alto custo (análise detalhada na Seção II - Fundamentação Bibliográfica).

Portanto, até então, nenhum avanço foi estabelecido no sentido de compreender o potencial preditivo de bancos de dados de solos formados em ambientes subtropicais úmidos (Cfb), sob moderado intemperismo, e com o emprego de técnicas de análise composicional não-destrutivas. No contexto criminalístico, é de suma importância a preservação de amostras mesmo após a conclusão do exame pericial, uma vez que o Poder Judiciário pode solicitar a realização de novas análises ou repetição do exame, com acompanhamento das partes. Logo, deve-se priorizar métodos não-destrutivos ou aqueles que consomem uma alíquota muito pequena de material. Neste trabalho, pretende-se contribuir com este tópico por meio da construção de um banco pedológico forense e avaliação quanto a sua capacidade de fornecer informações a respeito da origem de materiais questionados inseridos para confronto.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial preditivo de um banco de dados de solo subtropical construído a partir de técnicas analíticas não-destrutivas, a fim de auxiliar forças da Segurança Pública em casos abertos nos quais não seja possível realizar um confronto direto entre vestígios de solo.

Por sua vez, os objetivos secundários envolvem:

(a) Construir um banco de dados de solo contendo informações sobre propriedades radiométricas, magnéticas, geoquímicas e colorimétricas;

(b) Avaliar métodos de predição de proveniência por (I) intervalos de confiança;(II) distância euclidiana; e (III) algoritmos de aprendizagem supervisionada, com base em amostras cegas de validação.

1.2 Estrutura da dissertação

A dissertação está estruturada em 5 capítulos. No Capítulo 1, referente à Introdução, são apresentados os contextos em que a pesquisa está inserida, assim como os objetivos a serem alcançados, a justificativa e a área de estudo escolhida. No Capítulo 2, são estabelecidos os fundamentos bibliográficos em que serão discutidos os avanços tanto na análise de solos para fins forenses quanto no estudo da proveniência geográfica desse tipo de vestígio. No Capítulo 3, por sua vez, denominado Materiais e Métodos, são descritos todos os procedimentos adotados durante a coleta, análise e tratamento dos dados. Já para o Capítulo 4, Resultados, é exibido na forma do artigo científico intitulado *"Evaluating geostatistical methods along with non-destructive analysis for forensic provenancing organic-rich soils in humid subtropical climate*". Além disso, apresenta-se também os resultados de predição obtidos por técnicas de aprendizagem supervisionada.

Os últimos capítulos, 5, 6 e 7, referem-se, respectivamente, às Considerações Finais, onde serão abordadas as contribuições deste trabalho e o que pode ser recomendado para pesquisas futuras; as Referências Bibliográficas; e Apêndice 1, com a disposição dos dados brutos coletados em laboratório.

1.3. Caracterização da área de estudo

A região selecionada para o projeto compreende uma área de 100 km² na Região Metropolitana de Curitiba, entre os municípios de Almirante Tamandaré (PR) e Colombo (PR). O critério para escolha deste perímetro teve como base as seguintes condições: (a) alta variabilidade de domínios geológicos e pedológicos; (b) pouca urbanização; e (c) altos índices de homicídio.

1.3.1. Cenário local da Segurança Pública

O município de Almirante Tamandaré (PR) esteve na 10^a colocação do *ranking* das cidades mais violentas no país com mais de 100 mil habitantes, segundo o Atlas da Violência publicado em 2018 (com dados de 2016) pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA, 2018), com uma taxa de 88,5 homicídios e mortes violentas com causa

indeterminada (MVCI). No mesmo relatório, a cidade vizinha, Colombo (PR), apresentou uma taxa de 54,5, posicionando-se na 81^a posição – apesar de já ter sido considerado o município mais violento da Região Metropolitana de Curitiba (RMC) em anos anteriores, segundo dados da Secretaria de Estado de Segurança Pública (Sesp) do Paraná.



Figura 3 - Mapa de calor dos casos de homicídio na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) no ano de 2018, com indicação da área de estudo (retângulo cinza) e os limites municipais (linhas pretas). Fonte: Centro de Análise, Planejamento e Estatística (CAPE) da Secretaria de Estado de Segurança Pública (SESP). Em verde, no canto inferior direito, a região de abrangência do clima subtropical úmido (Cfb).

Apesar da relativa redução de criminalidade indicada pela publicação mais recente do Atlas da Violência de Municípios em 2019 (com dados de 2017), em que Almirante Tamandaré (PR) e Colombo (PR) alcançaram taxas equivalentes a 41,6 e 41,1, respectivamente, a violência ainda faz parte do cotidiano da população local. Além disso, devido às extensas áreas rurais afastadas dos aglomerados urbanos, o interior destes municípios se tornam ambientes propícios para a ocultação de cadáveres, o que ocorre com relativa grande frequência (Figura 3).

1.3.2. Contexto geológico regional

Em termos geológicos (Figura 4a), a área está inserida no contexto da porção meridional do Cinturão Ribeira (Almeida *et al.*, 1973) da Província Mantiqueira (de Almeida *et al.*, 1981), a qual compreende um conjunto de cavalgamentos, dobramentos e transcorrências na direção NNE-SSW de idades meso a neoproterozoicas, relacionadas aos Sistemas de Orógenos Brasilianos. É neste cenário que está inserido o Terreno Curitiba (Heilbron *et al.*, 2008), limitado ao norte pelo Terreno Apiaí, por meio da Zona de Cisalhamento da Lancinha (Fiori & Gaspar, 1993), e ao sul pelo Terreno Luís Alves, abrigando o Complexo Atuba (Salamuni *et al.*, 2003), seu embasamento, e o Supergrupo Açungui (Campanha & Sadowski, 1999), ambos predominantes na área de estudo.

O embasamento do Terreno Curitiba é formado pelo Complexo Atuba (Siga Junior *et al.*, 1995), onde afloram sequências gnaissicas-migmatíticas paleoproterozoicos, como biotita-hornblenda-gnaisses fácies anfibolito com leucossomas granodioríticos, além de metabasitos, xistos subordinados e corpos graníticos anatéticos.

Já o Supergrupo Açungui, do Proterozoico Superior, reúne unidades metassedimentares de direção NE-SW, subdividido em três formações: Setuva, Capiru e Votuverava, da base para o topo (Santos *et al.*, 2021). A Fm. Capiru, presente na região designada deste trabalho, compreende intercalações de mármores, quartzitos e filitos de grau metamórfico incipiente a baixo, formados em paleoambientes marinhos plataformais, leques deltaicos e intermaré (Guimaraes *et al.*, 2002), sendo agrupados estratigraficamente nos conjuntos Juruqui, Rio Branco e Morro Grande (Fiori & Gaspar, 1993).



Figura 4 – Caracterização do embasamento e cobertura pedológica da área de estudo. A) Mapa geológico em escala 1:20.000 das Unidades de Terreno elaborado pelo Instituto Água e Terra (IAT) e a Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba (COMEC). Qha: sedimentos recentes; QPg e QPg2: sedimentos da Bacia de Curitiba; JKd: Província Magmática do Paraná (PMP); Psacm, PSacd e PSacq: filitos, dolomitos e quartzitos do Supergrupo Açungui; Piagn: Complexo Gnáissico-Migmatítico Atuba. B) Mapa de solos do Paraná em escala 1:50.000 produzido pela EMBRAPA/EMATER. PVAd: argissolos vermelho-amarelos distróficos; CXbd: cambissolos háplicos Tb distróficos; CHa: cambissolos húmicos alumínicos; GM: gleissolos melânicos indiscriminados; LBd: latossolos brunos distróficos; NVdf: nitossolos vermelhos distroférricos; OY: organossolos mésicos.

A Província Magmática do Paraná-Etendeka (PMPE), por sua vez, é uma Província Continental Basáltica (PCB) de idade eocretácea (135 – 131 Ma) (Thiede & Vasconcelos, 2010) que se estende por 1,5 milhões de km² na Argentina, Uruguai, Paraguai e centro-sul do Brasil, relacionada com os eventos de abertura do oceano Atlântico sul (Milani & de Wit, 2008). De forma associada, estão os enxames de diques de diabásio de direção NW-SE, com alta penetratividade na área de estudo.

A Bacia de Curitiba, sobreposta ao embasamento pré-cambriano do Terreno Curitiba (Vieira & Fernandes, 2020), integra o conjunto de bacias sedimentares cenozoicas associadas aos Sistemas de Riftes Continentais do Sudeste do Brasil (RCSB), cujos grábens de direção NE-SW propiciaram suas deposições (Salamuni *et al.*, 2003). A Formação Guabirotuba, unidade paleógena que preenche a bacia, é descrita como intercalações de cascalhos, argilas, areias e calcretes, formados em leques aluvionares de clima semiárido (de Lima *et al.*, 2013).

1.3.3. Unidades pedológicas

Em termos de taxonomia pedológica (Embrapa, 2013), afloram na região (Figura 4b) Cambissolos Húmicos Alumínicos típicos de textura argilosa (CHa), ou seja, ricos em matéria orgânica, com teores elevados de alumínio trocável e baixa atividade da argila, inferior a 20 cmolc/kg, e também Cambissolos Háplicos Tb Distróficos (CXbd), com baixa atividade de argila e menores quantidades de matéria orgânica, próprios de relevos suave ondulados. Estes últimos também ocorrem associados, no extremo norte da área, com Neossolos Litólicos Distróficos típicos, os quais compreendem solos rasos em relevos montanhosos e de baixa fertilidade.

Os Latossolos Brunos Distróficos (LBd) estão presentes em 4 categorias: (a) típicos e (b) câmbicos de fase floresta, ambos com A proeminente, textura argilosa e de

relevo ondulado; (c) em associação com Cambissolo Háplico Tb Distrófico (CXbd); e (d) câmbico de fase campo.

São encontrados também Argissolos Vermelho-Amarelo Distrófico típico (PVAd), com teores médios a altos de matéria orgânica, textura argilosa (> 35% de argila no horizonte B) e situados em declives, de relevo forte ondulado.

Em menores quantidades, estão Nitossolos Vermelhos Distroférricos típicos (NVdf), com altos teores de ferro nos horizontes superficiais, comumente associados com rochas básicas e ultrabásicas, com pouca diferenciação entre horizontes, médios a altos teores de matéria orgânica e textura bastante argilosa.

Organossolos Mésicos Sápricos típicos (OY) e Gleissolos Melânicos indiscriminados (GM) estão presentes de forma incipiente. Os primeiros com altos teores de matéria orgânica, predominantes em várzeas de relevo plano; e os segundos com alta CTC, horizonte A escuro e espesso, rico em matéria orgânica.

2. FUNDAMENTAÇÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O solo como ferramenta forense

2.1.1 Histórico, princípios e aplicações

As primeiras aplicações modernas do estudo de materiais geológicos em casos criminais datam desde meados do século XIX e início do século XX, quando cientistas descreviam e comparavam, de forma empírica, amostras de solo ou sedimento coletadas por órgãos policiais (Anon, 1856; Gross, 1893; R. C. Murray, 2004b). No entanto, é a partir do início deste século que as Geociências Forenses começam a se estabelecer como uma ciência centralizada, unificada e com desenvolvimento sistemático, principalmente na linha de pesquisa de solos e outros microvestígios associados (L. Donnelly, 2011; R. W. Fitzpatrick & Donnelly, 2021), com grande colaboração internacional (di Maggio *et al.*, 2017).

A partir de princípios e ferramentas da Geologia Clássica, diversos autores já auxiliaram equipes de investigação em casos de homicídios (Brown *et al.*, 2002; Bull *et al.*, 2006; Cocking *et al.*, 2020; Concheri *et al.*, 2011; L. J. Donnelly *et al.*, 2019; R. Fitzpatrick *et al.*, 2017; R. W. Fitzpatrick & Raven, 2012; Melo *et al.*, 2019; K. R. Murray

et al., 2016; Petraco *et al.*, 2008; Reidy *et al.*, 2013; Smale & Trueman, 1969; Szelecz *et al.*, 2018; Testoni *et al.*, 2020), furtos (P. E. de Oliveira & Suguio, 2005; Salvador *et al.*, 2019; Testoni, Melo, Dawson, Salvador, *et al.*, 2019), acidentes de trânsito com omissão de socorro (Fitzpatrick *et al.*, 2009), exumação cadavérica (McPhee, 1996), estupro (Horrocks & Walsh, 1999; Kasu & Shires, 2015; Stella *et al.*, 2020), crimes contra a fauna (Coimbra & Coutinho, 1976) e outras situações.

Considerado um dos pilares da Ciência Forense, o Princípio da Transferência de Locard (Locard, 1920) estabelece que inexiste uma ação que não resulte em troca de vestígios, ou seja, toda interação entre indivíduos e ambientes promove a modificação de seus estados originais, em um sistema aberto - bastando, portanto, o emprego de técnicas sensíveis o suficiente para detectar essa transferência de matéria ou energia. Baseado neste princípio, Aardahl (2003) sugeriu que o vestígio ideal deve atender a estas 7 propriedades: (1) ser pouco visível, o suficiente para não ser identificado e removido pelo suspeito; (2) ter alta probabilidade de transferência e retenção, a fim de permanecer aderido em superfícies e objetos por longos períodos de tempo; (3) permitirse ser individualizado, a ponto de ser possível sua discriminação entre amostras de mesma classe; (4) ser facilmente coletado, separado e concentrado, seguindo protocolos padrões para comparação entre casos distintos; (5) ser facilmente caracterizados, com reprodutibilidade e repetibilidade; (6) ser consultável em bancos de dados computadorizados, de forma a promover a intercomunicação dos casos investigados; e (7) ser imutável diante de fatores ambientais ou temporais, uma vez que intervalos podem ocorrer entre a data do crime, a coleta do material e o processamento da amostra. Com exceção deste último item, dada a dinâmica da pedogênese ao longo do tempo geológico e as variações sazonais em sua composição biogeoquímica, além da possibilidade de degradação ou alteração dos componentes após armazenamento, o solo atende a todos os demais parâmetros de forma satisfatória e tem potencial para se tornar um dos vestígios mais relevantes para a perícia (Fitzpatrick et al., 2009).

Em termos de visibilidade, o primeiro critério mencionado por Aardahl (2003), sabe-se que mesmo quantidades de solo invisíveis a olho nu podem ser identificadas e processadas, tanto em escala micro (Fitzpatrick & Raven, 2019) quanto nanoscópica (Liu *et al.*, 2015), seja por técnicas ópticas (Palenik, 2007), eletrônicas (Cengiz *et al.*, 2004;

Kikkawa *et al.*, 2019; Pirrie, 2018; Pye & Croft, 2007) ou de tunelamento quântico (Konopinski *et al.*, 2012).

Já capacidade de transferência e retenção do solo é influenciada por diversos fatores, como o tipo de tecido das vestes (Procter *et al.*, 2019); a umidade, teor de argila, composição do solo, tamanho e modelo do sapato utilizado (Werner *et al.*, 2019). Além disso, (Morgan *et al.*, 2019) demonstraram que diferentes pontos do solado (como região do calcanhar ou ponta do dedos) também retém proporções diferentes de solo, de acordo com a distância percorrida pelo agente.

Em relação à variabilidade e individualização de amostras, heterogeneidades podem ser observadas nas propriedades biogeoquímicas do solo em diferentes escalas, desde intervalos micrométricos, como a presença de micronichos de bactérias em subdomínios de 1 a 100 µm³ (Pedersen *et al.*, 2015; Ranjard *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2020), até centimétricos a métricos, exemplificado pelas diferenças colorimétricas em solos espaçados com cerca de 10 metros entre si (Cheshire *et al.*, 2017; Corrêa *et al.*, 2018; McCulloch & Dawson, *et al.*, 2017; McCulloch *et al.*, 2018; McCulloch & Morgan, *et al.*, 2017), e até mesmo entre centenas e milhares de quilômetros (Guo *et al.*, 2019; Salvador *et al.*, 2019), com base em assinaturas isotópicas ou assembleias palinológicas distintas.

2.1.2 Técnicas de coleta e análise

Diversas instituições de pesquisa internacionais já elaboraram guias e procedimentos operacionais padrão (POP) para a amostragem e processamento de amostras de solo para fins forenses, como o James Hutton Institute (Dawson, 2019), Centre for Australian Forensic Soil Science (Fitzpatrick & Raven, 2016), European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI, 2019), American Society for Testing and Materials (ASTM E3272 - 21) e o Forensic Geoscience Group da Geological Society of London (Donnelly, 2020).

Cada norma técnica aborda as especificidades do local onde será aplicado, tendo como base a demanda, recursos humanos e financeiros e aspectos geográficos. No Brasil, o procedimento adotado para a coleta segue aquele estabelecido por Testoni *et al.* (2019), em que define como perímetro de amostragem um quadrante de lado 1,5 m,

podendo ter em sua coordenada central o vestígio questionado, como marcas de solado, pegadas ou rodagem de pneus, objetos ou cadáveres, cujo substrato também é coletado, somando-se 5 amostras por ponto, em um profundidade designada de 0 à 5 cm, corroborando com a estratégia de amostragem baseada em quadrantes estratificados de Pye (2007).

Uma vez que a capacidade de transferência e retenção do solo é função dos teores de silte e argila, busca-se separar este intervalo granulométrico de interesse antes de iniciar os procedimentos analíticos. No entanto, há diferentes formas de interpretação a respeito dos limites destas classes. Enquanto Krumbein (1934), Wentworth (1922) e a *International Organization for Standardization* (ISO) pela norma ISO 14688-1:2002 (British Standards Institution, 2002) estabelecem como limite areia-silte o diâmetro 62,5 μ m (usualmente arredondado para 63 μ m), a ASTM D2487-00 (2000) define o valor de 75 μ m e o *United States Department of Agriculture* (USDA, 1996) adota a faixa de 50 μ m.

Em termos de aplicação forense, não há um consenso sobre a faixa granulométrica ideal para separação (Tabela 1). Na literatura, é possível encontrar estudos de caso utilizando limites superiores desde 50 até 400 µm. A profundidade de amostragem, todavia, não costuma ultrapassar os primeiros 5 cm, correspondente à camada com maior interação antrópica, usualmente.

Além disso, é comum, durante uma investigação forense, que apenas uma amostra muito pequena seja recuperada para análise e confronto. Conforme os equipamentos analíticos modernizam, cada vez menos material é necessário para se obter um perfil químico ou biológico da amostra, de forma que já é possível encontrar estudos de caso envolvendo o processamento de 0,05 g (Jarvis *et al.*, 2004), 0,5 g (Melo *et al.* (2019), 1,7 g (Testoni *et al.*, 2019), 1,98 g (Concheri *et al.*, 2011) e < ~1,0 g (Stern *et al.*, 2019) de amostra de solo. Entretanto, cautela é sempre recomendada nesses casos para evitar o consumo integral dos vestígios, visto a imprescindibilidade da contraperícia (Decreto-Lei nº 3.689/1941, Art. 158-B, inciso IX). Em face disso, outra vertente da Criminalística avança no sentido do aprimoramento de técnicas não-destrutivas ou micro-destrutivas, para medição de atributos físicos, químicos ou biológicos.

Referência	Faixa granulométrica (μm)	Profundidade de amostragem (cm)
Testoni <i>et al.</i> (2019)	< 53	0 – 5
Melo <i>et al</i> . (2019)	< 53	0 – 3
Guo <i>et al.</i> (2019)	< 74	*
Fitzpatrick & Raven (2019)	< 50	*
Fitzpatrick (2013)	< 50	*
Fitzpatrick & Raven (2012)	< 400	0 – 2
Lee <i>et al.</i> (2012)	< 63	*
Guedes <i>et al</i> . (2011)	< 63	0 – 5
Fitzpatrick <i>et al</i> . (2009)	< 50	0 – 3
Jarvis <i>et al</i> . (2004)	< 150	0 – 5
Dudley & Smalldon (1978)	< 125	*

Tabela 1 - Levantamento bibliográfico dos intervalos granulométricos e profundidades de amostragem em estudos de caso envolvendo a análise forense de vestígios de solo.

* Não especificado no trabalho.

Atributos físicos

A principal propriedade geofísica medida em amostras de solo em estudos forenses é a susceptibilidade magnética (Guedes *et al.*, 2013; Manrong *et al.*, 2009; Pringle *et al.*, 2015), reflexo da magnetização espontânea (Kearey *et al.*, 2009) de minerais magnéticos tanto neoformados na pedogênese, como a maghemita, quanto herdados do protólito, a exemplo da magnetita, ilmenita e pirrotita.

A gamaespectrometria, por sua vez, tem sua aplicação voltada para a Ciência Forense Nuclear, com o propósito de avaliar a concentração de radionuclídeos como ²¹⁰Pb, ²³⁴Th, ²²⁶Ra, ²³⁵U e ¹³⁷Cs em matéria prima contrabandeada para manufatura de artefatos bélicos nucleares (Eppich, 2020; Kristo *et al.*, 2016; Lützenkirchen *et al.*, 2019; Reading *et al.*, 2015). Não há registro na literatura da aplicação desta técnica em vestígios de solo coletados em cenas de crime, para fins de confronto ou proveniência geográfica. No entanto, é um método amplamente e comumente utilizado na caracterização de materiais geológicos, principalmente para fins de exploração mineral de hidrocarbonetos ou de estudos ambientais.

Atributos químicos

Em termos físico-químicos, o método não-destrutivo mais amplamente utilizado para análise forense de materiais geológicos (Chauhan *et al.*, 2018, 2020; Cox *et al.*, 2000; Hassan *et al.*, 2019; Robertson *et al.*, 2015; Sangwan *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2020) é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a qual permite a obtenção de informações sobre a presença de grupos funcionais presentes na estrutura química da amostra, com base em valores de absorbância ou transmitância nas respectivas bandas associadas a um intervalo de comprimento ou número de onda. Os principais grupos funcionais observados em um espectro de solo orgânico são (Ma *et al.*, 2021): estiramento O-H em argilominerais hidratados (3.610 cm⁻¹), N-H (3600-3000 cm⁻¹), estiramento C=C em amidas e aromáticos (1660-1600 cm⁻¹), estiramento de H₂O ligada à argilas (1630 cm⁻¹), estiramento CO₃⁻² em carbonatos (1434 cm⁻¹), estiramento C-H em radicais metila (1445-1350 cm⁻¹), estiramento Si-O em minerais silicáticos (995 cm⁻¹), deformações angulares de Al-O em caulinitas e esmectitas (915 cm⁻¹), estiramento C-O de carbonatos (872 cm⁻¹) e deformações fora do plano da NH₂ em aminas (posicionadas a 771 cm⁻¹).

A espectroscopia de fluorescência de raios-X portátil (pXRF) é uma técnica analítica bastante promissora para a casuística forense pois permite obter, de forma rápida e não-destrutiva, o teor de uma série de elementos químicos presentes na amostra, podendo atingir penetrações na ordem de micrômetros até poucos milímetros, a depender do tipo e estrutura da matriz (Thompson, 2009). Diversos trabalhos já demonstraram a utilização desta técnica em casos envolvendo microvestígios (Bergslien, 2013; Hou *et al.*, 2004; Shimamoto *et al.*, 2013).

Apesar da facilidade e conveniência no uso, Bergslien (2019) levantou alguns pontos significativos a serem considerados, com base nas limitações inerentes ao próprio equipamento: (a) a superfície exposta da amostra deve ser larga, homogênea e espessa o suficiente para interagir de forma uniforme com todos os feixes incidentes, que dependem das especificações do equipamento e energia aplicada; (b) a amostra deve estar completamente seca pois água atenua drasticamente o sinal refletido; (c) a superfície da amostra deve ser regular e plana para garantir a geometria correta do feixe; (d) o tipo e espessura do plástico que compõe a embalagem de acondicionamento da amostra influencia de forma substancial nos resultados, atenuando a concentração de elementos de baixo número atômico – a título de exemplo, sacos de polietileno (PE) de 0,004" podem atenuar até 100% do teor de alumínio e cerca de 97% para silício e 93% para fósforo; (e) alguns elementos apresentam picos de energia muito próximos, induzindo o *software* de interpretação automática do aparelho a confundir sua identificação – para ilustrar, os picos K β do potássio, L α do antimônio, K α do cálcio e L α to telúrio apresentam valores entre 3,58 e 3,80 keV, havendo possibilidade de erro caso o operador não avalie cada espectro separadamente. Outras precauções indicadas pela autora estão relacionadas com (f) a atenuação de sinal devido a presença de matéria orgânica; (g) espalhamento elástico (ou de Rayleigh), inelástico (ou de Compton) e picos de difração (ou de Bragg), em que concentrações obtidas variam de acordo com o ângulo de rotação da amostra.

Atributos colorimétricos

Por fim, uma das principais propriedades de um solo investigado é a cor. Apenas com este atributo, foi possível discriminar cerca de 97% das amostras (Dawson & Hillier, 2010), quando combinados os componentes de cor na amostra sob condição seca, úmida, inorgânica e após remoção de óxidos de ferro, entre solos de origem vulcânica, aluvial e residual. O sistema de cores mais utilizado na ciência do solo é a carta de Munsell (1975), o qual decompõe a cor nos parâmetros de matiz, saturação e luminosidade. No entanto, por conta de suas limitações, principalmente por depender da percepção e acurácia visual do operador (Marqués-Mateu et al., 2018), outros espaços de cor estão sendo frequentemente utilizados na literatura (Viscarra Rossel et al., 2006), como os sistemas RGB (vermelho, verde e azul), CIE L*a*b (luminosidade, coordenada vermelho/verde e amarelo/azul), HSL (matiz, saturação e brilho) e HSV (matiz, saturação e valor), os quais permitem a medição direta na amostra por meio de colorímetros digitais. Atualmente, a colorimetria é uma técnica indispensável em qualquer estudo de solo para fins criminalísticos (Aitkenhead et al., 2013; Antoci & Petraco, 1993; Croft & Pye, 2004; Dong et al., 2020; Dudley, 1975; Guedes et al., 2009; Pye et al., 2006; Sugita & Marumo, 1996; Zeng *et al.*, 2020).

2.2 Predição da proveniência de vestígios geológicos

Murray (2004), em sua obra *"Evidence from Earth: Forensic Geology and Criminal Investigation"*, considerada a primeira bibliografia geoforense do mundo, cita dezenas de casos históricos de aplicações empíricas de estudos de proveniência de materiais geológicos em casos criminais, em que investigadores puderam definir limites geográficos para orientar buscas por locais de ocultação de cadáveres, cemitérios clandestinos, esconderijos de bens roubados e outros objetos ou veículos de interesse forense. Com a ausência de bancos de dados, utilizavam-se mapas geológicos, mapas de solos, bases topográficas e de cobertura vegetal para comparação indireta, ou até mesmo era levada em consideração a experiência do próprio geocientista em levantamentos de campo anteriores.

Os primeiros esforços em prol do desenvolvimento de um método matemático e estatisticamente embasado para este propósito surgem no início deste século por Rawlins & Cave (2004). O primeiro estudo envolveu a utilização de dados de um levantamento geoquímico regional de solo superficial (0 – 15 cm) no leste da Inglaterra, realizado pelo Serviço Geológico Britânico (BGS) em uma área de 13.000 km², onde teores de 23 elementos maiores e traços obtidos por XRFS em 50 g de 6.500 amostras foram avaliados quanto a variabilidade espacial, grau de incerteza analítica, capacidade de discriminação da unidade litoestratigráfica de origem e distância Mahalanobis para os pares de amostras de cada unidade. A partir disso, foi possível discriminar mais de 99,8% das amostras e obter assinaturas geoquímicos para cada classe litológica. Contudo, os autores já alertavam sobre a necessidade de se equiparar os métodos de amostragem e análise do levantamento geoquímico regional com aqueles utilizados na rotina forense, uma vez que, como já exemplificado aqui (Jarvis *et al.*, 2004; Melo *et al.*, 2019; Testoni *et al.*, 2019; Concheri *et al.*, 2011; Stern *et al.*, 2019), é comum a recuperação de pequenas quantidades de amostra questionada.

Rawlins *et al.* (2006) realizaram um experimento em que forneceram a 4 especialistas dados obtidos por DRX, MEV, assembleia palinológica e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) de matéria orgânica do solo provenientes de 3 locais distintos do Reino Unido e, a partir de bases cartográficas, os mesmos deveriam indicar possíveis regiões de origem destes materiais. Quando os

resultados analíticos foram observados de forma independente, as interpretações foram, em parte, errôneas, e os profissionais foram induzidos ao erro devido a atributos pouco distintivos. No entanto, quando múltiplas propriedades foram combinadas, a exatidão das conclusões diagnósticas mostraram-se superiores, indicando, assim, a importância de se trabalhar sempre com diferentes abordagens no conjunto analítico.

Diversos são os trabalhos que buscaram aproveitar as bases cartográficas governamentais existentes para aplicar no contexto forense (Tabela 2). Lark & Rawlins (2008) aplicaram funções de verossimilhança espacial e PCA nos mesmos dados de XRFS utilizados por Rawlins & Cave (2004) e puderam validar um modelo de predição de proveniência a partir de amostras do próprio banco, de forma que a magnitude da área de busca foi inversamente proporcional a quantidade de componentes principais utilizados nas funções.

Stern *et al.* (2019), ao investigarem um caso de sequestro seguido de homicídio e ocultação de cadáveres nos EUA ocorrido em 2004, compararam vestígios de solo aderidos a pás do suspeito com diversos mapas digitais, incluindo: mapa geológico, mapa de teores de argilominerais de 10-Å no horizonte A, cobertura vegetal e distribuição palinológica, integrando as bases por meio de algoritmos Bayesianos em ambiente SIG e atribuindo valores entre 0 e 1 para verossimilhança relativa entre as amostras questionadas e as classes mapeadas no banco. A partir disso, os autores puderam delimitar áreas de busca preferenciais tanto em escala continental, quanto no entorno das covas, excluindo-se mais de 97% do território total e com acurácia superior a 90%.

Hoogewerff *et al.* (2019) utilizaram modelos de distribuição espacial da razão isotópica (também denominado *isoscape*, a partir da junção dos termos *isotope* e *landscape*) de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr biodisponíveis no solo superficial de toda a Europa, construídos durante o projeto GEMAS (*Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing land Soil*) da EuroGeoSurveys (*European Geoscience for* Society) a fim de validar um método de predição baseado unicamente nesta técnica, além de ser aplicável para qualquer tipo de material inorgânico ou biológico, incluindo alimentos, tecidos humanos, artefatos arqueológicos ou vestígios de solo. A partir da avaliação da razão de verossimilhança entre 1200 amostras controle e questionadas geradas aleatoriamente, foi possível estimar extensas regiões para exclusão ou busca prioritária.

Tabela 2 - Levantamento bibliográfico dos trabalhos relacionados à predição de proveniência de vestígios de solo, com informações sobre o método de predição, técnicas analíticas, população amostral, área total, clima local e profundidade de amostragem. Em negrito, o estudo objeto desta dissertação, para fins de comparação.

Referência	Localização	Clima †	Área (km²)	n	Método de predição	Prof. (cm)	Métodos analíticos
Este trabalho	Região Metrop. de Curitiba, Brasil	Cfa	100	232	Intervalos de confiança, distância euclidiana e ML [‡]	5	SM, gamaespec., colorimetria, pXRF e FTIR
De Caritat <i>et</i> <i>al</i> . (2021)	North Canberra, Austrália	Cwb	260	268	Intervalos de confiança	5	MS, FTIR, FRX, ICP-MS
Ma <i>et al</i> . (2021)	Hunter Valley, Austrália	Cwb	328	488	PCA e redes neurais	10	pXRF
De Caritat <i>et</i> <i>al</i> . (2019)	New South Wales, Australia	Cwb	800.642	*	Intervalos de confiança	5	P e N totais, pH (CaCl₂), granulometria
Stern <i>et al</i> . (2019)	EUA	**	9.834.000	*	Verossimilhança relativa	Horiz A	DRX, assembleia palinológica
Hoogewerff <i>et al</i> . (2019)	Europa	**	10.180.000	1200	Razão de verossimilhança Bayesiana	10	Razão isotópica de ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
Menchaca <i>et</i> <i>al</i> . (2018)	Califórnia, EUA	Csa	93	255	Análise discriminante tipo stepwise	5	SM, granulometria, colorimetria
Tighe <i>et al.</i> (2018)	New South Wales, Australia	Cwb	7,5	160	PLS, PCR e EARTH	5	vis-NIR, pXRF
Aitkenhead <i>et al.</i> (2014)	Escócia	Cfb	77.910	721	Redes neurais	10	Colorimetria, granulometria, pH, CTC, LOI, ICP-AES.
Lark & Rawlins (2008)	Humber- Trent, Inglaterra	Cfb	10.000	5411	Razão de verossimilhança e PCA	15	XRFS
Saye & Pye (2004)	Inglaterra e País de Gales	Cfb	200	>1500	Índice de similaridade	5	Granulometria e ICP-AES

† Segundo a classificação climática; ‡ ML = *Machine learning*; * Dados matriciais; ** Estudo aplicado em todo o território do país, com múltiplas variações climática; Prof. = Profundidade.

De Caritat *et al.* (2019) foram precursores no desenvolvimento de uma ferramenta de predição com base em estimativas de intervalos de confiança. Utilizando-se matrizes de interpolação de dados de fósforo e nitrogênio totais, pH (CaCl₂) e granulometria do solo superficial (0 – 5 cm) construídas pela CSIRO (*Commonwealth Scientific and Industrial Research* Organisation) na região de New South Wales (Austrália), os autores aplicaram equações para delimitar estatisticamente intervalos de confiança considerando os valores da amostra para cada variável e uma margem de tolerância superior e inferior, atribuindo valores booleanos para cada pixel que satisfazer ou não a equação. O produto final, por sua vez, foi a soma algébrica dos *rasters* reclassificados, onde as células com maiores valores representaram as zonas de origem da amostra questionada. O método, mesmo sendo destinado apenas a amostras maiores que 1,0 g, teve como vantagens poder ser aplicado em escalas continentais; ter alta resolução espacial; e ter transparência, reprodutibilidade e objetividade. Para as 3 amostras de validação, o modelo conseguiu indicar com exatidão as áreas de provável origem, podendo reduzir o perímetro de busca para até 8,4% da área original.

Apesar dos resultados relativamente satisfatórios dos estudos utilizando bases cartográficas previamente desenvolvidas por órgãos governamentais, é comum existir conflito metodológico entre as rotinas laboratoriais aplicadas no levantamento regional e na casuística forense, principalmente em termos de protocolo analítico e de amostragem. Essas discrepâncias, além de poderem inviabilizar o uso do banco de dados para aplicação na Criminalística, podem induzir o operador ao erro fornecendo um resultado enviesado, caso não haja conhecimento prévio dessas limitações (Rawlins *et al.*, 2006).

Com base nisso, alguns autores têm dado especial atenção à iniciativa de construção de um banco destinado exclusivamente para o estudo de métodos de predição de proveniência para vestígios geológicos. Sendo assim, Menchaca *et al.* (2018) amostraram 255 amostras de solo (0 – 5 cm) em uma área de 93 km² ao sul da Califórnia (EUA), com precauções acerca da densidade amostral em cada unidade litoestratigráfica e pedológica presentes no perímetro de estudo. Cerca de 18 variáveis foram obtidas por meio de colorimetria, determinação da susceptibilidade magnética e granulometria. A partir de análise discriminante do tipo *stepwise* em um estudo cego para validação do modelo, foi possível estimar com acurácia a unidade geológica de origem

de 22% das amostras-teste na primeira opção de saída do algoritmo, 22% na segunda e 16% na terceira, chegando a excluir até 95% da área de proveniência.

Em seu trabalho mais recente, De Caritat *et al.* (2021) coletaram amostras de solo superficial (0 – 5 cm) em 268 pontos na região de *North Canberra* (Austrália), em uma área de cerca de 260 km², submetendo as amostras para análise de ICP-MS, FRX, FTIR e susceptibilidade magnética. A partir da análise de componentes principais (PCA) e utilizando-se o mesmo método de predição com intervalos de confiança descrito em De Caritat *et al.* (2019), obteve-se uma precisão máxima de 80,7% quando combinados os dados de susceptibilidade magnética, FTIR e PCA.

Até então, não há na literatura um método de predição de proveniência forense universal perfeitamente acurado e que atenda e abranja as heterogeneidades dos vestígios de solos encontrados em cenas de crime. Os estudos já publicados admitem generalizações para as condições físicas e químicas sob as quais as amostras questionadas são recuperadas – entretanto, sabe-se que a dinâmica e interações entre o vestígio e os componentes relacionados ao crime são imprevisíveis e seguem um sistema aberto, causando diferenciação na composição, estrutura e tamanho da amostra.

Além disso, cada trabalho considera as particularidades do ambiente e aspectos físicos nos quais será inserido, o que contribui diretamente para diferentes valores de variabilidade e preditibilidade das propriedades do solo. A título de exemplo, dados de susceptibilidade magnética podem não ser tão relevantes estatisticamente em áreas geologicamente homogêneas (ex: extensos derrames vulcânicos) quando comparado com regiões que afloram unidades de diferentes classes e domínios (ex: greenstone belts).

2.3 Aprendizagem de máquina supervisionado

Aprendizagem de máquina, do inglês *machine learning*, refere-se a um campo de estudo da Ciência da Computação voltado à exploração de algoritmos de análise e predição de dados de forma automatizada, a partir do reconhecimento de padrões e da aplicação de ferramentas estatísticas avançadas. Com base em um conjunto de observações específicas de entrada, o código é induzido a estabelecer uma regra geral

e fornecer resultados de saída que atendam a determinadas condições: em um exemplo simples, se no passado o sol nasceu todo dia pela manhã, supõe-se que amanhã ele seguirá o mesmo padrão e aparecerá no mesmo período. Quando o *output* é limitado a uma série finita de valores discretos (tempo ensolarado/nublado/chuvoso), o problema de aprendizagem envolve classificação de dados – por outro lado, quando se trabalha com valores numéricos, tem-se a aplicação da regressão (horário exato do nascer do sol) (Russell & Norvig, 2021).

Há pelo menos três formas de abordagem no processamento dos dados por *machine learning*: (a) aprendizagem supervisionada, quando envolve observações prévias de pares de entrada-saída para geração de um modelo que satisfaça estas relações para aplicação posterior; (b) aprendizagem não-supervisionada, quando o algoritmo, sem treinamento prévio, observa e identifica padrões estruturais nos dados de entrada, agrupando-os com base em seus atributos (*clustering*); e (c) aprendizagem por reforço, onde o algoritmo é treinado a partir de premiações ou punições após determinadas ações serem tomadas, semelhante ao adestramento de cães. Há também o método de aprendizagem semi-supervisionada, em que os dados de treinamento estão incompletos e possuem saídas ausentes (Russell & Norvig, 2021).

Em relação à aprendizagem supervisionada, dado um conjunto de pares de dados de treinamento gerados pela função desconhecida, o objetivo do algoritmo será construir e avaliar a hipótese ou modelo que satisfaça a verdadeira relação entre os pares. Este modelo, por sua vez, pode adotar as mais variadas funções matemáticas, seja ela linear, polinomial ou exponencial, sem limitação (Russell & Norvig, 2021).

Existem dezenas de algoritmos de aprendizagem supervisionada, cada um com sua aplicação específica. Os mais utilizados na literatura são: (a) redes neurais artificiais (RNA), (b) árvores de decisão, (c) floresta aleatória, (d) regressão linear, (e) regressão logística, (f) máquinas de vetores de suporte (SVM), (g) k-vizinhos mais próximos (kNN) e (h) *gradient boosting*.

As redes neurais artificiais (RNA ou ANN) são modelos de predição inspirados no sistema nervoso central, em que os neurônios correspondem a nós interconectados dispostos em camadas de entrada, de saída e intermediárias/ocultas. Cada nó é composto por um conjunto de funções e cada conexão possui um peso específico, que

é atribuído aos valores de entrada e em cada transferência entre camadas (Schmidhuber, 2015). As RNAs podem ser classificadas em redes paraconsistentes ou *perceptron* - este último no formato simples ou multicamadas (MLP) (Ruppert, 2004). O método MLP, aplicado nesta pesquisa, consiste em um conjunto de camadas com retropropagação de erro (*backpropagation*), em que há processamento reverso para correção de erros através do reajuste de pesos (Rumelhart *et al.*, 1986). Cada nó do algoritmo perceptron, então, busca separar linearmente os dados de entrada em dois grupos distintos. Após a etapa de aprendizagem e validação, o modelo pode ser aplicado na predição de dados desconhecidos.

Aitkenhead *et al.* (2014) foram os primeiros a aplicar algoritmos de redes neurais artificiais (RNA) em modelos de predição de proveniência de vestígios de solo. A partir de dados de levantamentos geoquímicos regionais do Inventário Nacional de Solos da Escócia (NSIS), com informações sobre colorimetria, granulometria, pH, CTC, LOI e ICP-AES da camada superficial do solo (0 – 10 cm). Foi possível, deste modo, reduzir a área de busca para até 1,23 km² (ou 0,002% do território da Escócia).

De forma semelhante, Ma *et al.* (2021) realizaram o mesmo procedimento em uma área de 328 km² na região de *Lower Hunter Valley*, na Austrália, onde foram amostras 488 amostras controle de solo superficial (0 – 10 cm) e analisadas por espectrometria de raios-X portátil (pXRF). Com auxílio da análise de componentes principais (PCA), o perímetro de busca pôde ser reduzido entre 5 e 28% da área total.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem

A base de dados utilizada é composta por 286 amostras coletadas nos 100 km² da área de estudo (Tabela 3). As amostragens foram divididas em três categorias: (a) 232 amostras controle (Figura 5), coletadas a uma profundidade máxima de 5 cm e seguindo o Procedimento Operacional Padrão para coleta de amostras para fins forenses no Brasil (Testoni *et al.*, 2019); (b) 40 amostras do horizonte pedológico B; e (c) 14 amostras questionadas, produzidas em simulações controladas de transferência primária de vestígios, utilizando-se superfícies de ferramentas, vestes e pneus (Figura 6). Exceto para estas últimas, nos demais pontos foram coletados cerca de 1,0 kg de amostra. Ao todo, foram necessários 8 dias de campo para cobrir toda a área de estudo.



Figura 5 - Ferramentas utilizadas para a coleta das amostras-controle na área de estudo, em uma profundidade de até 5 cm.

Os pontos de amostragem foram selecionados tendo como critério a baixa interferência urbana, como regiões de floresta e terrenos desocupados, e demarcados a
partir de observações em imagens de satélite pretéritas. Em cada ponto, a cobertura vegetal foi removida para facilitar a coleta. Ferramentas e embalagens estéreis foram utilizadas e higienizadas entre cada amostragem para evitar contaminação cruzada.



Figura 6 - Exemplos de locais onde foram realizadas as coletas de amostras controle (a) e de amostras de validação (questionadsa) em pneus (b), ferramentas (c) e sapatos (d).

Em termos de densidade amostral do grupo de controle, houve uma variação de 1,1 a 6,8 amostras/km², para as unidades QPg e JKd, respectivamente. Em média, obteve-se uma densidade de 2,3 amostras/km² em toda a área de estudo.

Unidade	Descrição simplificadaª	Área (km²)	Amostras Amostras controle horiz. B		Amostras de validação	Densidade amostral ^b (amostra/km²)
Qha	Sedimentos aluvionares recentes.	4,7	10	2	1	2,1
QPg	Argilas, areias e cascalhos inconsolidados.	3,8	4	1	0	1,1
QPg2	Argilas, siltes, areias e cascalhos depositados em depressões kársticas.	14,4	45	6	1	3,1
JKd	Diques de diabásio.	5,5	37	10	0	6,8
PSacm	Metasedimentos síltico- argilosos.	35,7	67	12	5	1,9
PSacd	Mármores dolomíticos e metadolomitos.	2,2	5	0	0	2,3
PSacq	Quartzitos, metarenitos e metarcóseos.	0,5	2	0	0	4,1
Plagn	Migmatitos com biotita- hornblenda gnaisse.	33,3	62	9	7	1,9
	Total	100,0	232	40	14	2,3

Tabela 3 - Densidade amostral segundo as unidades litoestratigráficas presentes na área de estudo

^a Segundo o Mapeamento Geológico-Geotécnico do Instituto Água e Terra (IAT, 2021);

^b Densidade amostral referente às amostras controle do horizonte superficial (< 5 cm).

As áreas dos Polígonos de Thiessen/Voronoi (Figura 7) indicam uma distribuição gaussiana levemente assimétrica positiva (equivalente a 0,91), podendo-se concluir que algumas regiões foram amostradas de forma preferencial, espacialmente enviesadas, indicado pelos polígonos de cor clara e seus respectivos pontos agrupados. Do mesmo modo, as áreas de influência também sugerem que regiões específicas apresentaram menor resolução amostral (em km²/amostra), representados pelos polígonos de cor azul escuro.



Figura 7 - Mapa dos triângulos de Voronoi classificados segundo as respectivas resoluções amostrais (áreas de abrangência de cada amostra), com indicação dos pontos de coleta das amostras controle. O histograma exibe a distribuição das áreas dos polígonos.

Os principais motivos que levaram à irregularidade na malha de amostragem foram a dificuldade de acesso a certas áreas, topografia acidentada e a presença de centros urbanos (conforme ilustrados na Figura 7). Entretanto, pela assimetria não ser muito pronunciada, optou-se por não aplicar o método de desagrupamento poligonal proposto por Pyrcz & Deutsch (2007), cuja correção envolve a atribuição de pesos às variáveis de forma diretamente proporcional ao tamanho da área de influência de cada ponto.

3.2 Análises não-destrutivas

No âmbito forense, é de suma importância que haja preservação e acondicionamento de contraprova durante todo o processo judicial. Vestígios de solo coletados em cenas de crime usualmente estão presentes em baixíssimas quantidades, na escala de micro a miligramas (Fitzpatrick & Raven, 2019; Guo *et al.*, 2019; Melo *et al.*, 2019). Quando mantidos sob protocolos de cadeia de custódia (Lei nº 13.964/2019),

recomenda-se que as amostras não sejam integralmente consumidas durante os exames, uma vez que há a possibilidade de novas perícias serem requisitadas durante o andamento do processo na Justiça.

3.2.1 Fluxograma analítico e preparação das amostras

Por conseguinte, neste trabalho, 5 métodos de análise não-destrutiva foram selecionados para caracterizar as amostras de solo (Figura 8): análise de susceptibilidade magnética, gamaespectroscopia portátil, colorimetria, espectroscopia de fluorescência de raios-X portátil (pXRF) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR).

Após a coleta, todas as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos de preparação e análise. Inicialmente, as amostras foram levadas à estufa para secagem à 30°C, sendo posteriormente homogeneizadas e desfragmentadas. Uma alíquota padrão de 50 cm³ foi reamostrada e utilizada ao longo de todas as etapas analíticas.

3.2.2 Análises radiométricas e de susceptibilidade magnética

O primeiro passo envolveu a análise de susceptibilidade magnética, em medidor Terraplus KT-10 no modo *scanner*, e de gamaespectroscopia portátil, utilizando-se um RS-230 BGO Super-SPEC de 1024 canais, configurado no modo *assay* e com tempo de integração de leituras de 120 s, em isolamento por placa de chumbo, para medições das concentrações dos radionuclídeos ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K, no intervalo de 30 à 3.000 keV.

3.2.3 Separação granulométrica e colorimetria

Após as análises geofísicas, as alíquotas seguiram para dispersão química em Na₄P₂O₇ com agitador rotativo e peneiramento por via úmida, a fim de separar três faixas granulométricas: (I) fração maior ou igual a grânulo (> 2 mm), (II) fração arenosa (63 µm à 2 mm) e (III) fração siltíco-argilosa (< 63 µm). Após a separação, as três subamostras foram secas em estufa a 70°C.



Figura 8 - Fluxograma analítico aplicado nas amostras coletadas em campo. Em azul, as técnicas analíticas adotadas; em branco, os procedimentos para tratamento das subamostras.

A fração I foi utilizada majoritariamente para identificar fragmentos líticos e minerais a partir da observação em lupa de 10 aumentos. A fração II, por sua vez, foi encaminhada para colorimetria utilizando um analisador ACR-1023, para determinação dos índices de cor dos sistemas HSL (matiz, saturação e brilho, de 0 a 1.000) e RGB (vermelho, verde e azul, de 0 a 1.023), na escala de 400 à 700 nm, com precisão de 5%.

3.2.4 Espectroscopia de fluorescência de raios-X portátil (pXRF)

A fração III, de maior interesse forense, foi submetida à moagem em cilindro de aço inoxidável e à remoção da matéria orgânica por ignição em mufla a 650°C por 3 horas. Além da colorimetria, o produto pulverizado e inorgânico resultante foi examinado quimicamente por pXRF, modelo Olympus Innov-X DS-2000 Delta, com tubo de ródio de 40 kV e 200 µA e detector por deriva de silício (SDD), para determinação dos teores de Fe, Ti, Zr, Mn, Nb, V, Ni, Pb, Zn, Cu, Bi e do grupo dos elementos leves (LE), composto por Si, Mg e Al. As leituras foram realizadas diretamente sobre as amostras, em intervalos de 30 s, de acordo com as considerações levantadas por Bergslien (2019).

3.2.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Na sequência, a mesma fração foi analisada em um FTIR modelo Thermo Nicolet 380 com ATR Smart Orbit de cristal de diamante, no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ e com 32 *scans* Valores de absorbância de seis bandas espectrais principais foram extraídas para integrar o banco de dados: 1060 cm⁻¹ (estiramento assimétrico Si-O-Si), 1435 cm⁻¹ (estiramento da carbonila C=O), 780 cm⁻¹ (torção vibracional Si-O-Fe), 688 cm⁻¹ (deformação angular Si-O), 520 cm⁻¹ (torção vibracional Si-O-AI) e 450 cm⁻¹ (deformação angular assimétrica Si-O-Si).

3.3 Tratamentos estatísticos e geoestatísticos

Ao todo, foram obtidas 28 variáveis numéricas contínuas e regionalizadas, com distribuição não-gaussiana e em diferentes unidades de medida. A primeira etapa de processamento envolveu a normalização dos dados através da transformação log-normal, tanto para readequá-los em uma mesma ordem de grandeza, quanto para transformar as distribuições assimétricas enviesadas em normais simétricas, aproximando a média da mediana.

Em seguida, os dados foram inseridos em ambiente SIG (*ArcGIS Pro 2.8*) para realização de estimativas geoestatísticas em toda a área utilizando a krigagem bayesiana empírica (EBK) com regressão preditiva, estabelecidas por Gribov & Krivoruchko (2020). A partir da inserção de matrizes explicativas, ou seja, correlatas à variável a ser interpolada, as mesmas são convertidas para seus Componentes Principais (PC) e, na sequência, são aplicadas equações de Mínimos Quadrados Ordinários (OLS) para cálculo dos resíduos da regressão - estes, por sua vez, são modelados a partir de semivariogramas, construídos através de uma abordagem de máxima verossimilhança restrita (REML). O diferencial deste método, no entanto, é que permite tratar a variância local separadamente, por meio da segmentação da área em diferentes blocos sobrepostos entre si para execução da krigagem (Krivoruchko & Gribov, 2019).

As incertezas na modelagem espacial foram avaliadas a partir de parâmetros obtidos em validações cruzadas entre os pontos observados e seus correspondentes gerados na interpolação. O principal atributo é a raiz do erro quadrático médio normalizado ou relativo (RRMSE), o qual é definido pela razão entre a raiz do erro quadrático médio (RMSE), ou também chamada de desvio padrão dos resíduos da validação cruzada, e a média dos valores medidos em laboratório. O produto desta divisão, portanto, indica a acurácia do modelo em prever as propriedades do solo em regiões que não foram amostradas, sendo melhor conforme se aproxima de zero. Outra métrica para avaliar o desempenho do algoritmo de modelagem é a raiz do erro quadrático médio padronizado (RMSSE), o qual indica a variabilidade do erro ao comparar o erro de predição com o erro de predição padrão – caso seja superior a 1, a variabilidade do erro de predição está subestimada e, se inferior a 1, superestimada.

Adicionalmente, foram observadas as médias das pontuações contínuas de probabilidade classificada (CRPS), o qual mede os desvios na função de distribuição acumulada das predições para cada ponto. Logo, espera-se, para fins de controle de qualidade, que a CRPS seja o menor possível. Já a média do desvio padrão do erro (ASE), ou média do erro padrão, indica a variação do erro distribuído ao longo da área de estudo, devendo ser próximo de zero – aqui, a ASE foi normalizada por log-normal. Avaliou-se, também, as porcentagens dos valores gerados na validação cruzada contidos no intervalo de confiança do percentil 95%, as quais devem aproximar-se deste número.

Para interpolação das variáveis geofísicas (susceptibilidade magnética e teores de ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K) foram utilizados, como matrizes explicativas, dados do levantamento aerogeofísico do Projeto Paraná - Santa Catarina (CPRM, 2011), com linhas de voo espaçadas em 500 m na direção N-S e altura de voo em 100 m, com intervalos entre medições de 0,1 s (magnetômetro) e 1,0 s (espectrômetro). No caso dos dados aeromagnetométricos, foram aplicados, no campo magnético anômalo (CMA), filtros de redução ao polo (RTP) e continuação descendente de 30 m (*downward continuation*) para realce de fontes rasas, com interpolação bidirecional. Já para os dados aerogamaespectrométricos, fez-se uso do método da mínima curvatura (Briggs, 1974). Utilizou-se o *software* Geosoft Oasis montaj.

No caso das demais variáveis, os modelos geoestatísticos tiveram como base o Mapa Geológico-Geotécnico da Região Metropolitana de Curitiba (RMC) em escala 1:20.000 elaborado pelo Instituto Água e Terra (IAT, 2021), com apoio da Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba (Comec).

3.4 Modelos de predição de proveniência

Três métodos de predição de proveniência foram escolhidos para aplicar neste trabalho: (a) definição dos intervalos de busca (ou confiança) utilizados por de Caritat *et al*. (2019, 2021); (b) cálculo da distância euclidiana entre as amostras cegas com o banco de dados de amostras controle; e (c) aprendizagem de máquina supervisionada.

3.4.1 Método dos intervalos de confiança

No primeiro método, atribui-se o valor 1 para cada pixel que estiver contido dentro do intervalo $x \pm IC$, onde x refere-se ao valor da amostra cega e IC ao intervalo de confiança, definido pelo desvio padrão da matriz do banco de dados; e 0 para o pixel que estiver fora deste intervalo. Sendo assim, o modelo final de predição é composto pela soma algébrica das 28 matrizes binárias, de forma que as áreas de alta probabilidade de proveniência são indicadas pelos pixels de valores mais elevados. O *raster* final é reclassificado em quatro subgrupos por meio de intervalos geométricos, os quais são definidos por limites baseados em séries de progressões geométricas, indicado para visualização de dados com distribuição assimétrica.

3.4.2 Método das distâncias euclidianas

Já o segundo método é definido pela distância euclidiana n-dimensional (d) entre as amostras cegas (x) e as amostras controle (c), podendo ser representada da seguinte forma:

$$d(x,c) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - c_i)^2}$$

Os resultados finais das distâncias *d*, por sua vez, são interpolados utilizando-se a técnica do Inverso do Quadrado da Distância (IQD). Esta matriz é então reclassificada em três subgrupos a partir de intervalos por quebras naturais. Logo, as áreas de menor distância *d* indicam as áreas onde há maior chance de acerto na proveniência.

3.4.3 Métodos de aprendizagem supervisionada

De forma complementar, foram testados (no *software* Orange 3.3) 7 algoritmos de aprendizagem de máquina supervisionada para inferir a proveniência por unidade litoestratigráfica ou classe pedológica, onde os modelos foram construídos utilizando as

próprias amostras controle como dados de treinamento rotulados para produzir as funções, e as amostras cegas foram inseridas como alvos. Foram avaliados:

 (1) redes neurais artificiais (RNAs) do tipo perceptron multicamadas (MLP) com retro-propagação, onde foram compiladas 100 camadas ocultas com otimização do tipo Adam;

(2) máquinas de vetores de suporte (SVM), com função *kernel* RFB (*radial basis function*) e parâmetro custo (C) de 1,0;

(3) árvore de decisão, com indução de árvore binária e, no mínimo, duas instâncias por folha;

(4) regressão logística, em regularização do tipo Lasso (L) e força (C) equivalente a 3,0.

(5) k-vizinhos mais próximos, com 5 vizinhos, métricas euclidianas e pesos uniformes;

(6) *gradient boosting*, pelo método *scikit-learn*, onde foram construídas 100 árvores a uma taxa de aprendizagem de 0,1 e profundidade máxima de árvores individuais igual a 3.

(7) floresta aleatória, com 10 árvores, sem dividir subgrupos menores que 5.

4 **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados, discussões e conclusões desta dissertação serão apresentados na sequência no formato de artigo científico, a ser submetido em periódico internacional.

Evaluating geostatistical methods along with non-destructive analysis for forensic provenancing organic-rich soils in humid subtropical climate

Matheus P. N. e Silva^{a,b,*}, Carlos C. F. Guedes^b

^a Paraná State Scientific Police, Environmental Crimes Unit, 150 Paulo Turkiewicz St., Curitiba, 82821-030, Brazil

^b Department of Geology, Federal University of Paraná, 100 Cel. Francisco H. dos Santos Ave., Curitiba, 81530-000,

Brazil

Abstract

When no samples are available for direct comparisons during a criminal investigation, forensic scientists must resort to georeferenced soil databases in order to find the source of a single questioned evidence. To this end, several authors addressed many methods to infer the origin of soil samples, such as establishing search range intervals or defining statistical similarities. However, little is currently known about the efficiency of these methods when it comes to highly weathered subtropical soils. Therefore, this study attempts to contribute to this subject by evaluating the predictability of a soil database built in a 100 km² area in the Curitiba Metropolitan Region, Brazil, where 232 topsoil (< 5 cm), 14 validation, and 38 subsoil samples (B horizon) were collected. To determine their physical, chemical, and colorimetric features, samples were subjected to magnetic susceptibility analysis, gamma-ray spectrometry, color analysis, pXRF, and ATR-FTIR. Two prediction methods were s: search range intervals (SR) and ndimensional Euclidean distances (ED). After the descriptive and multivariate statistical analyses, geostatistical models were generated for the 28 obtained variables using the empirical Bayesian kriging (EBK) with regression prediction method, where geological and airborne geophysical data were used as explanatory matrix. For the ED provenancing method, dissimilarity values were calculated and interpolated by applying the inverse distance weighting (IDW) approach. Findings, while preliminary, suggest that magnetic susceptibility, lightness, Fe, Mn, Cu, Ni, and the light elements group (LE) may be the most significant variables to discriminate parent rock and to correlate with subsurface data. The SR method managed to correctly predict the origin of 4 of 14 validation samples, reducing up to 97.5% of the original area. The ED method, on the other hand, accurately estimated the provenance of 8 out of 14 samples, excluding up to 63.4% of the area. Despite the limitations and errors inherent to non-destructive analyses, the intense chemical weathering, and the high organic matter content, overall soil provenancing results were suitable, demonstrating that spatial variability of topsoils developed under humid subtropical environments can be modeled and used in forensic contexts, as long as the right methods are applied.

Keywords: Forensic soil analysis. Provenance prediction. Geostatistical modeling. Supervised learning.

1. INTRODUCTION

Much has been written on the use of soil as physical evidence in forensic investigations (Dawson & Hillier, 2010; Dudley & Smalldon, 1978; Fitzpatrick & Raven, 2005; Guedes et al., 2011; Pirrie et al., 2013; Prandel et al., 2020). Many authors have fully addressed different methods of sampling (Donnelly, 2020; Fitzpatrick & Raven, 2016; Pye, 2007; Testoni et al., 2019), analysis (Cengiz et al., 2004; Chauhan et al., 2020; Guedes et al., 2009; Kammrath et al., 2018; Konopinski et al., 2012; McCulloch, Morgan, et al., 2017; Morgan & Bull, 2007; Pye & Croft, 2007; Ruffell & Wiltshire, 2004; Xu et al., 2020), and interpretation (Isphording, 2004; Morgan et al., 2009; Morgan & Bull, 2006; Reidy et al., 2013) of geological materials found in crime scenes, suspects, vehicles, or alibi sites. Forensic geoscientists worldwide provided critical information in cases related to murder (Brown et al., 2002; L. J. Donnelly et al., 2019; R. Fitzpatrick et al., 2017; Petraco et al., 2008; Smale & Trueman, 1969; Testoni et al., 2020), theft (Salvador et al., 2019; Testoni et al., 2019), body exhumation (McPhee, 1996), rape (Horrocks & Walsh, 1999; Kasu & Shires, 2015; Stella et al., 2020), wildlife crime (Coimbra & Coutinho, 1976; de Bruin & Schmitz, 2021), and many other situations, based entirely on forensic soil or sediment analysis. In most circumstances, investigators follow a direct comparison approach, where they must define degrees of similarity or likelihood ratios between one or more pairs of questioned and control samples. However, in some situations, a unique soil sample may be the only resource available and the expert must provide intelligence regarding its geographical source.

Despite the many empirical applications of forensic soil provenancing in the twentieth century (Murray, 2004a), one of the first attempts (Rawlins & Cave, 2004) to evaluate spatial variability, measurement uncertainty, and bedrock discrimination using data from regional soil surveys has shown that these databases can be useful in establishing the origin of unknown soil evidence, even when dealing with small amount of sample. However, the authors already warned about the risks of performing those links based on signatures datasets built under contrasting protocols of collection and analysis. In the following years, several studies managed to 'recycle' soil surveys published by government agencies, by testing geostatistical prediction algorithms such as likelihood functions (Hoogewerff *et al.*, 2019; Lark & Rawlins, 2008; Stern *et al.*, 2019), neural

networks (Aitkenhead *et al.*, 2014), and multivariate regressions (Tighe *et al.*, 2018), in different types of data (XRD, XRF, vis-NIR, ICP-AES, grain size, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratio, pH, and pollen assemblage), and sampling depths ranging from 5 to 15 cm.

Even though these initiatives achieved satisfactory results and had perfect predictions, they may face major usage restrictions due to methodology mismatches when inserted into crime labs routines. Most soil traces found in crime scenes adhered to surfaces rarely exceed more than 2,0 g (Concheri *et al.*, 2011; Jarvis *et al.*, 2004; Melo *et al.*, 2019; Testoni *et al.*, 2019), limiting the analytical approach upon which the sample will be submitted to. In most modern justice systems, both the defense and prosecution have the right to inspect and retest forensic evidence stored under chain of custody protocols – that means that laboratory analysts must preserve and safeguard a sample aliquot large enough to allow the double-checking later in Court, at risk of contributing to overturning a conviction in case of misconduct (NCFS, 2014). Therefore, depending on the size of the questioned sample, non-destructive techniques should be prioritized over destructive ones (Keaney *et al.*, 2009). For example, quantitative XRF, although it allows sample recovery, it requires at least 1,0 g of material for preparing the fusion beads and measuring the loss on ignition (LOI) weight.

Several authors aimed to develop and evaluate topsoil databases set up exclusively for forensic purposes (de Caritat *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2021; Menchaca *et al.*, 2018; Saye & Pye, 2004). These previous approaches managed to (a) predict the bedrock of blind samples at a 22% success rate under stepwise discriminant analysis for Mediterranean soils in southern California, U.S. (Menchaca *et al.*, 2018); (b) geolocate sand grains found in a glove associated with a burial site in a nearby beach, after comparison to forensic coastal dune sediment database, in Lincolnshire coast, U.K. (Saye & Pye, 2004); (c) narrow the search area to 5% of the original extent after similarity, principal component and artificial neural network analysis in Lower Hunter Valley, Australia, using a pXRF-built soil database (Ma *et al.*, 2021); and (d) achieve an 80.7% precision rate in provenancing blind samples along with compositional data acquired on a forensic soil survey in North Canberra, Australia (de Caritat *et al.*, 2021), while applying the Search Range (SR) method (de Caritat *et al.*, 2019).

Notwithstanding the recent progress in sourcing pedological evidence, no efforts have been made to understand the challenges when dealing with organic-rich soils developed under humid subtropical climates, typically found in the southeastern regions of South America, Mainland China, Africa, Australia, and the U.S. In this research, we intend to contribute to this subject by setting up a forensic topsoil database in Southern Brazil based on non-destructive analysis and testing the Search Range (SR) and Euclidean distance provenancing methods.

The region of interest (Figure 1) consists of a 100 km² area in Curitiba Metropolitan Region, Paraná State, southern Brazil, and comprises both urbanized and countryside communities. Due to a recent growth in Brazilian organized crime, mainly associated with drug trafficking, the place became a murder and body disposal hotspot, especially in areas with Atlantic Forest. Therefore, while this study explores concepts of soil provenancing, it could provide local authorities an operational tool to support ongoing and upcoming investigations.



Figure 1 - Heatmap displaying the murder rate of the Curitiba Metropolitan Region in 2018. Gray rectangle indicates the region of interest (ROI) and the black lines represents the cities boundaries. Bottom right map shows the climatic classification according to Köppen-Geiger.

1.1 Geological and pedological background

The designated area (Figure 2a) is located within the southern segment of the Ribeira Folded Belt (RFB), a Meso-Neoproterozoic NNE-SSW mobile belt related to the Pan-African/Brasiliano orogenic cycle (Campos Neto, 2000; de Brito Neves *et al.*, 1999) that comprises the Curitiba Terrane (Fiori, 1992; Santos *et al.*, 2021), which shelters the Açungui Supergroup and its low-grade metadolomites (PSacd), phyllites (PSacm), and quartzites (PSacq), and the basement rocks of the Atuba Complex (Plagn), that comprehends one-third of the study area and consists of Paleoproterozoic banded biotite-hornblende gneisses, amphibolites, and several granitoids (Siga Junior *et al.*, 1995).

Sectioning the entire perimeter in the NW-SE direction, the diabase dyke swarm (JKd) from the Lower Cretaceous Paraná-Etendeka Magmatic Province (PEMP) (Thiede & Vasconcelos, 2010) represents as little as 5,5% in surface area but can be seen crosscutting enclosing rocks both in regional and outcrop scale. Found mainly in the southern portion, the Curitiba Basin (Vieira & Fernandes, 2020) integrates a set of Cenozoic sedimentary basins related to NE-SW grabens from the Southern Brazil Continental Rifts (RCSB) system (Salamuni *et al.*, 2003) and is filled solely by the Guabirotuba Formation, a Paleogene lithostratigraphic unit (QPg and QPg2) that hosts intercalated gravels, clays, and calcretes, deposited in alluvial fans and karst landforms under semi-arid climate (Lima *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2011). Meandering rivers flowing in the area are responsible for producing many Quaternary channels, overbank, and points bar deposits (Qha).

In terms of pedological taxonomy (Figure 2b), seven different classes of soil occur in the region (Embrapa, 2013), including clayey aluminous Humic Cambisols (CHa); Haplic Cambisols (CXbd), with lower aluminum toxicity and organic matter (SOM), usually correlated to gently undulating landforms; dystrophic Red Latosols (LBd), which can be found either in its typical, cambic and clayey conditions; dystrophic Red-Yellow Argisols (PVAd), ranging from medium to high SOM rate; iron-rich dystrophic Red Nitosols (NVdf), commonly associated to basic or ultrabasic rocks; Mesic Organosols (OY) with higher SOM, mostly found in low-relief floodplains; and Melanic Gleysols (GM), with higher cation exchange capacity (CEC) and SOM, and dark and thick A horizon.



Figure 2 - Geological (A) and pedological map (B) of the study area. Qha: recent sediments; QPg and QPg2: sediments from the Curitiba basin; JKd: basaltic dykes from the Paraná-Etendeka Magmatic Province (PEMP); PSacm, PSacd, and PScq: phyllites, dolomites, and quartzites from the Açungui Supergroup; Plagn: migmatitic gneisses of the Atuba Complex. PVad: red-yellow Argisols; CXbd: haplic Cambisols; CHa: humic Cambisols; GM: melanic Gleysols; LBd: red Latosols; NVdf: red Nitosols; and OY: mesic Organosols. White pins and crosses represent the validation and control samples, respectively.

1.2 Climate and geomorphological features

Curitiba Metropolitan Region (RMC) has a humid subtropical climate (Cfb, also known as warm temperate with no dry season) (Alvares *et al.*, 2013), reaching an average annual precipitation rate of up to 1575 mm and an average temperature of 17.4 °C. Two major morphosculptural units design the local landscape, the Curitiba and Tunas do Paraná Plateaus. The first one presents medium dissection, a predominant convex slope of 6%, and landforms composed of elongated and flattened hilltops and "V" valleys, modeled and controlled by the Atuba Complex rocks. The latter corresponds to a high dissected terrain, presenting a flat to gently undulating straight slope (< 6%), "V" valleys, and elongated and ridged hilltops, where the general morphological direction varies between NW-SE, when dyke-controlled, and NE-SW when restrained by the Açungui Supergroup. Due to intense weathering, soil profiles may reach a depth of up to 40 m, as seen in groundwater wells data drilled throughout the place.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Soil sampling

Taken altogether, 286 were collected in the region of interest, which can be divided into three categories: (a) reference, (b) validation, and (c) subsurface samples. The topsoil dataset was assembled after sampling 232 reference samples from the 0 - 5 cm interval, using sterile plastic spades and polyethylene plastic bags for storing ~1,0 kg of material, making sure to properly clean the tools between collections to avoid cross-contamination. In addition, 40 samples from the B horizon were also obtained in road cuttings to evaluate vertical variability. In order to test the prediction algorithms, 14 soil samples were retrieved from simulated evidence, such as vehicle tires, spades, and footwear. Sampling sites were selected preferably in woodland fields, keeping away from landfills, urban centers, and crops.

Regarding sampling density, there was a range from 1.1 to 6.8 samples/km², corresponding to the QPg and JKd units, respectively. On average, 2.3 samples were collected across every square kilometer inside the study area. Thiessen (or Voronoi)

polygons indicate a slightly right-skewed distribution, suggesting a small spatial sampling bias, primarily due to inaccessibility and urbanization. However, we opted to not apply declustering and debiasing (Pyrcz & Deutsch, 2007).

2.2 Sample preparation

After collection, every sample was submitted to the same pre-analytical treatments. Initially, samples were oven-dried at 30 °C for 24 hours and later disaggregated and homogenized. A standard aliquot of 50 cm³ was resampled and submitted to chemical dispersion using 0.2M tetrasodium pyrophosphate in a motor-driven stirrer for 30 minutes. The solution proceeded to wet-sieving in stainless steel sieves, aiming to get separated into three particle-size classes: coarser fraction I (> 2 mm), sandy fraction II (2 – 0.063 mm), and the fine fraction III (< 0.063 mm), following Udder-Wentworth grain-size scale (Wentworth, 1922). Afterwards, each sub-sample was dried at 70 °C. The silt-clay group, in particular, was grounded using a stainless steel pin and submitted to organic matter removal by pyrolysis at 650 °C for 3 hours in a muffle furnace (Cox *et al.*, 2000). Every sample was stored in an 80 μ m thick polyethylene (PE) resealable bag.

2.3 Non-destructive analysis

Prior to granulometric segregation, bulk analysis was performed in the specimens aiming to obtain their radiometric and magnetic properties. An RS-230 BGO Super-SPEC handheld gamma-ray spectrometer was used to quantify ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K radionuclei concentrations, with 1024 channels and energy range between 30 to 3000 keV, set in assay mode for 120 seconds readings. In addition, magnetic susceptibility (MS) data in 10⁻⁶ SI units were obtained after using a handheld Terraplus KT-10 on scanner mode.

The gravel-size components in fraction I were identified and described using a 10x magnifying glass. Both subsamples II and III were sent to quantitative colour analysis in an Instrutherm® ACR-1023 handheld analyzer to acquire the HSL (hue, saturation, and lightness), from 0 to 1.000, and RGB (red, green, blue), ranging from 0 to 1023, color coordinates, in the 400 to 700 nm spectral interval, at \pm 5% precision.

The fine soil fraction III, which commonly detain a stronger capacity for transfer and retention on objects (Fitzpatrick *et al.*, 2009), received a deeper examination regarding its chemical and physical attributes. Heavy elements were estimated by semiquantitative pXRF analysis using an Olympus Innov-X DS-2000 DELTA Professional with a 4W Rh X-ray tube operating at 40 kV/200 µA and silicon drift detector (SDD) in single beam mode, detecting Fe, Ti, Zr, Mn, Nb, V, Ni, Pb, Zn, Cu and Bi, grouping Si, Al, and Mg in the light elements (LE) label. Surveys were carried out in 30 seconds scans in close proximity to the samples, without plastic bag cover, except for the 6 µm prolene film window.

Functional groups were also investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) alongside the attenuated total reflection (ATR) sampling mode, in a Thermo Nicolet[™] 380 with a Smart Orbit diamond crystal, covering the mid-infrared region (4000 to 400 cm⁻¹) in 32 successive scans. Six spectral bands were identified and quantified: (a) 1060 cm⁻¹ (Si-O-Si asymmetric stretching), 1435 cm⁻¹ (C=O asymmetric stretching), 780 cm⁻¹ (Si-O-Fe vibrational twisting), 688 cm⁻¹ (Si-O bending vibration), 520 cm⁻¹ (Si-O-Al vibrational twisting), and 450 cm⁻¹ (O-Si-O bending vibration).

2.4 Geostatistical models

Twenty-eight numeric variables were assembled during the analytical procedures in order to support the forensic soil database. Due to non-Gaussian distributions and distinct magnitudes of measurement, a log-normal transformation was applied for data normalization. Statistical hypothesis testing was performed following two methods: (a) Shapiro-Wilks normality test (Shapiro & Wilk, 1965), to evaluate data distribution; and (b) Wilk's Lambda multivariate analysis of variance (one-way MANOVA) test, in order to check any difference between the means of the geological and pedological units for each soil property. Principal component analysis (PCA) on the variance-covariance matrix was applied as well.

For every single variable, a geostatistical model was generated by applying empirical Bayesian kriging (EBK) regression prediction (Gribov & Krivoruchko, 2020), a method that estimates an ordinary least squares (OLS) regression model based on explanatory variables and calculates a series of semivariograms for the error term, using a restricted maximum likelihood (REML) approach and dividing the dataset into overlapping subsets, dealing with local variance independently (Krivoruchko & Gribov, 2019). Uncertainty was evaluated according to the relative root-mean-square error (RRMSE), which is defined by the ratio between the root-mean-square error (RMSE, equivalent to the standard deviation of the residuals) and the average value of measured data - indicating the model accuracy in forecasting values at unsampled locations, which should be closer to zero. The root-mean-square standardized error (RMSSE), also calculated, measures the assessment of the prediction variability by performing cross-validation between the prediction error and the prediction standard error. If RMSSSE is greater than one, the variability of the prediction is underestimated - if less than one, it is overestimated.

Additionally, the average Continuous Ranked Probability Score (CRPS) was evaluated as well, which indicates how much the predictive cumulative distribution function deviates at each measured point and should be as little as possible. The average standard error (ASE), also calculated, represents the mean value of the prediction standard errors, and the 95th percentile shows the percentage of points distributed within the 95% cross-validation confidence interval.

For the interpolation of the geophysical parameters, data from the airborne geophysical survey run by the Geological Survey of Brazil in 2011 were used as an explanatory matrix. The systematic collection was conducted with a flight altitude and line spacing of 100 and 500 m, respectively, in the N-S direction. For the magnetic data, which were sampled every 0.1 s, reduction to the pole (RTP) filter and downward continuation of 30 m were applied in the anomalous magnetic field, aiming to highlight shallow sources. Moreover, gamma-ray spectrometry data (uranium, thorium, and potassium channels) were gathered with a 1.0 s gap between measurements, which was gridded after the minimum curvature method (Briggs, 1974).

2.5 **Provenancing tools**

Two provenancing methods were selected to evaluate the soil database predictive potential: the search ranges algorithm (de Caritat *et al.*, 2019, 2021) and the Euclidean distance between pairs of questioned and reference samples. The first one is based on

boolean value assignments to pixels that satisfy (or not) a search range condition, which is defined as a confidence interval around a target value (corresponding to a questioned sample). For example, considering a target sample with 15% Fe and its upper and lower limits set to $\pm 3\%$, a cell with 17.3% Fe would be assigned the value of 1. Therefore, the end prediction model is composed of the sum of a maximum of 28 logical matrices. Furthermore, the final raster was reclassified into four geometric classes, where the highest one indicates the most probable area of origin.

The second method comprises the *n*-dimensional Euclidean distance between the blind sample and each cell grid, where *n* is defined as the number of variables involved in the computation. The product is then interpolated by inverse distance weighting (IDW) and reclassified into three natural breaks subsets.

3. RESULTS

3.1 Descriptive statistics

A statistical summary is presented in Table 1. The lowest relative standard deviation (RSD) calculated on normalized data is found in the light elements (LE) group (1.1%), followed by ²³⁸Th (3.8%), saturation index (4,7%), Bi (5.0%), redness (5.3%), and Nb (6.0%) variables. In contrast, Ti (859,7%), MS (46,0%), Fe (30,3%), and Mn (27,0%) presented the most spread-out values. The average RSD for all properties is 13.6%.

Shapiro-Wilk test shows that the majority of variables reject the null hypothesis (p < 0.05) and therefore are not normally distributed, except for ²³⁵U, ²³⁸Th, R (redness), C=O, 688, and Si-O-Si. For this reason, the whole dataset was log-transformed to stabilize variance and optimize regression modeling, as previously stated. Regarding Wilks' Lambda one-way MANOVA test, MS (p < 0.001) and Cu (p < 0.001) stands out as the most discriminant variables to distinguish lithostratigraphic units, along with ²³⁸U, LE, Fe, Ti, Zr, Mn, hue, lightness, and the RGB indices, considering p < 0.05. Compared to soil units, a statistically significant difference was found between soil classes only when evaluating Cu values (p < 0.001), followed by MS (p = 0.09). PCA analysis indicates that the first principal component (PC1) is strongly correlated to MS and moderately correlated to Fe, Ti, and Mn data, explaining 39.2% of the total variance, while PC2 is mostly

influenced by ATR-FTIR data, accounting for 18.0% of maximum variability, as the first ten PC sums up 93.3% of the total variance. A notable relation was found between Wilk's Lambda and PC1 values.

Table 1 - Summary statistics of the datasets, including the quantitative analysis of distribution, variance, error, and range. Results of Shapiro-Wilk and Wilks' Lambda statistical tests are described below, as well as the first two principal components.

	MS (S.I.)	40K (%)	235U (ppm)	238Th (ppm)	LE (%)	Fe (%)	Ti (%)	Zr (%)	Mn (%)	Nb (%)
Descriptiv	e statistic	S								
Average	0,167	2,081	2,232	10,183	92,049	6,675	1,103	0,037	0,068	0,003
Median	0,049	2,100	2,200	10,200	93,215	5,560	0,935	0,033	0,045	0,002
Variance	0,088	0,011	0,122	0,787	18,899	14,586	0,412	0,001	0,005	0,000
Std. Dev.	0,297	0,104	0,350	0,887	4,347	3,819	0,642	0,027	0,070	0,002
Std. Error	0,298	0,104	0,351	0,889	4,357	3,827	0,644	0,027	0,070	0,002
Minimum	0,004	1,600	1,300	7,900	75,300	0,997	0,090	0,008	0,007	0,001
Maximum	2,010	2,300	3,100	12,900	98,860	21,830	4,100	0,381	0,438	0,020
Range	2,006	0,700	1,800	5,000	23,560	20,833	4,010	0,373	0,431	0,019
Skewnes s	3,002	-0,373	0,111	0,117	-1,407	1,486	1,434	8,776	2,546	8,176
Kurtosis	10,191	1,272	-0,323	-0,287	2,009	2,191	3,366	108,381	7,650	90,319
Shapiro-W	'ilk Norma	lity Test								
W value	0,550	0,908	0,987	0,995	0,883	0,868	0,900	0,483	0,706	0,470
p-value	< 0.001	< 0.001	0,032	0,598	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0,000
Wilks' Lan	nbda MAN	IOVA test								
Geological	units									
F value	8,449	0,616	3,798	1,341	3,232	2,941	2,798	2,846	2,646	1,217
p-value	< 0.001	0,654	0,011	0,273	0,023	0,033	0,040	0,037	0,049	0,320
Soil taxono	my									
F value	2,579	0,197	1,978	0,148	0,920	1,548	0,412	2,371	1,088	0,451
p-value	0,089	0,822	0,152	0,863	0,407	0,225	0,665	0,107	0,347	0,640
Principal c	omponen	nt analysis	;							
PC1	-0,116	-0,141	-0,085	0,099	0,568	-0,525	-0,562	-0,480	-0,076	-0,344
PC2	0,485	0,123	-0,375	0,186	-0,696	0,701	0,447	0,029	0,161	-0,093

	V (%)	Ni (%)	Pb (%)	Bi (%)	Zn (%)	Cu (%)	Н	S	L
Descriptive	statistics	5							
Average	0,045	0,005	0,006	0,004	0,007	0,009	10,939	496,2	219,1
Median	0,040	0,004	0,006	0,004	0,006	0,006	11,000	509	212
Variance	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,732	9404,7	4948,0
Std. Dev.	0,020	0,004	0,003	0,002	0,004	0,009	2,175	97,0	70,3
Std. Error	0,020	0,004	0,003	0,002	0,004	0,009	2,180	97,2	70,5
Minimum	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	7,000	115	62
Maximum	0,130	0,050	0,017	0,014	0,030	0,078	21,000	673	522
Range	0,128	0,048	0,015	0,011	0,028	0,075	14,000	558	460
Skewness	1,475	8,305	1,173	2,978	2,766	4,363	0,779	-0,874	0,740
Kurtosis	2,557	90,277	2,433	14,040	11,388	29,237	1,395	1,230	1,099
Shapiro-Wi	lk Normal	ity Test							
W value	0,877	0,425	0,931	0,744	0,762	0,616	0,948	0,954	0,968
p-value	< 0.001	0,000	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001
Wilks' Lam	bda MANG	OVA test							
Geological u	units								
F value	2,584	2,002	0,569	0,681	1,837	8,649	3,561	2,360	3,930
p-value	0,053	0,114	0,687	0,610	0,142	< 0.001	0,015	0,071	0,009
Soil taxonor	ny								
F value	0,574	0,481	0,575	0,698	0,047	10,234	0,406	0,371	0,933
p-value	0,568	0,622	0,567	0,503	0,954	< 0.001	0,669	0,692	0,402
Principal component analysis									
PC1	-0,270	-0,040	-0,264	0,119	0,349	-0,010	0,705	-0,641	0,780
PC2	0,730	0,120	-0,047	-0,091	0,013	0,616	-0,204	0,437	-0,034

Table 1 Continued - Summary statistics of the datasets, including the quantitative analysis of distribution, variance, error, and range. Results of Shapiro-Wilk and Wilks' Lambda statistical tests are described below, as well as the first two principal components.

	R	G	В	Si-O-Si (a.u.)	C=O (a.u.)	Si-O-Fe (a.u.)	Si-O (a.u.)	Si-O-Al (a.u.)	Si-O-Si (a.u.)
Descriptive	statistics								
Average	332,6	181,3	116,9	0,132	0,004	0,068	0,074	0,111	0,237
Median	328	170	104	0,122	0,003	0,069	0,074	0,106	0,237
Variance	8893,0	5207,1	3174,9	0,003	0,000	0,001	0,001	0,002	0,005
Std. Dev.	94,3	72,2	56,3	0,054	0,005	0,024	0,023	0,043	0,074
Std. Error	94,5	72,3	56,5	0,054	0,005	0,024	0,023	0,044	0,074
Minimum	90	54	27	0,010	0,000	0,008	0,007	0,011	0,027
Maximum	675	508	394	0,340	0,047	0,142	0,133	0,262	0,474
Range	585	454	367	0,330	0,047	0,134	0,125	0,250	0,447
Skewness	0,314	1,083	1,629	0,846	4,112	0,122	-0,030	0,596	0,219
Kurtosis	0,132	1,809	4,097	0,954	22,451	-0,288	-0,141	0,415	0,265
Shapiro-Wi	lk Normal	ity Test	_						
W value	0,990	0,937	0,878	0,957	0,581	0,996	0,996	0,978	0,993
p-value	0,117	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0,738	0,773	0,001	0,390
Wilks' Lam	bda MANC	OVA test							
Geological ι	inits								
F value	3,179	4,868	4,655	0,473	0,549	1,597	0,708	0,463	0,821
p-value	0,024	0,003	0,004	0,755	0,701	0,196	0,592	0,762	0,520
Soil taxonor	ny								
F value	1,200	0,529	0,338	0,449	0,797	2,011	1,330	0,601	0,900
p-value	0,312	0,594	0,715	0,642	0,458	0,147	0,276	0,553	0,415
Principal co	omponent	analysis	_						
PC1	0,687	0,850	0,874	0,750	-0,085	0,659	0,509	0,575	0,719
PC2	0,036	-0,111	-0,175	0,386	-0,324	0,661	0,713	0,683	0,553

Table 1 Continued - Summary statistics of the datasets, including the quantitative analysis of distribution, variance, error, and range. Results of Shapiro-Wilk and Wilks' Lambda statistical tests are described below, as well as the first two principal components.

As observed on the coefficient matrix (Figure 3) using Pearson's dissimilarity distance between sets of data, four major cluster groups were verified, with a consistent internal correlation: (a) a colorimetric cluster, which encompasses the red-green-blue indices, hue, and saturation, along with light elements (LE) and carbonyl band; (b) an ATR-FTIR group, mostly composed of the silicon (Si-O-) bands, also associated to the radiometric ⁴⁰K and ²³²Th variables; (c) a predominantly geochemical category, which includes the Fe, Zn, Ti, V, Mn, Cu, and Ni parameters, in addition to MS and saturation index; and (d) a heavy metal group, which comprises the Zr, Nb, Pb, Bi, and ²³⁸U.



Figure 3 - Hierarchical clustering based on Pearson's dissimilarity distance for the retrieved variables. Heatmap ranges from zero (dark blue, highest correlation) to 0.966 (bright yellow, lowest correlation).

For pXRF data, a strong negative correlation (or high dissimilarity) was found between LE and Fe, and a moderate positive correlation between the latter and Cu, V, Mn, Ti, and color saturation. A weak (< 30%) linear dependency was verified between the radiometric and magnetic variables. Light elements and iron content also exhibit a positive and negative correlation with soil brightness, respectively.

3.2 Lithological signatures

Due to distinct lithostratigraphic classes, considerable compositional heterogeneity (Figure 4) was observed among the samples. Regarding geophysical parameters, a positive magnetic anomaly was found associated with the basaltic dykes (JKd). Not only MS, but this unit also represents the highest Fe-Mn-Ti-Cu-V values, corresponding to a geochemical association (for correlation > 0.60), and the lowest LE, typical attributes of soils derived from basic igneous rocks. In terms of color, its finer fraction samples are predominantly reddish (Figure 5), ranging from brown to dark red and reddish-yellow, reflecting in low RGB, lightness, and hue, and slightly higher saturation values. The sandy fraction, however, presented a dark to pale brown and grey colors, mostly influenced by the mafic assemblage, visually verified. Metamarbles (PSacd) presents the second highest MS average and is also highlighted by the distinctive Pb content. A trending color was not perceived, but a transition from dark- to yellowish-brown.





Figure 4 - Boxplot diagrams illustrating soil property variation in terms of parent rock. Interquartile range (IQR) is defined by the 25th and 75th percentiles and whiskers indicate the outliers beyond the 1.5 coefficient.

Neoproterozoic quartzites (PSacq), usually shaping resistant ridges and hilltops, have low MS signatures, which are mainly explained by the expressive amount of diamagnetic quartz (evidenced by LE > 98.5%), very few iron oxides (Fe < 1.3%), and low-grade metamorphism. A greyish color was observed for fractions II and III, confirmed by the superior lightness (L) and hue (H), and minor saturation (S) indices. Further interpretations are limited due to the small sample size (n = 2).

PSacq	PSacd	QPg	Qha
JKd			< 63 um
			63 µm - 2 mm
QPg2			
Plagn			
PSacm			

Figure 5 - Soil colors chart for the fine (< 63 μm) and the sand fractions (63 μm - 2 mm), grouped by the geological units.

Soils developed above gneissic rocks presented slightly higher absorbance on the Si-O-Fe band (Figure 6) and bismuth (Bi) concentration above average. The < 63 μ m fraction comprises, in the majority of samples, goethitic specimens (yellowish colors) and, minorly, hematitic (reddish-brown). Fraction II (sandy) shows some dark grayish-brown individuals but is mostly characterized by light gray and pale brown members. Along with the metapelites (PSacm), these metamorphic units behave very similarly concerning heavy metals and geophysical properties.

In general, the sand, silt, and clay from the river banks deposits (Qha, QPg, QPg2) exhibit a modest increase above the overall Zr level. QPg2 unit also displays relatively high traces of Nb. Colors are partially reddish-brownish, as well as with shades of yellow.



Figure 6 - ATR-FTIR spectra showing the retrieved peaks between the 400 and 1600 cm⁻¹ interval, stacked by the corresponding geological class. Heatmap illustrates the relative intensity of the absorbance (u.a.) for each sample individually.

3.3 Soil profile variability

Magnetic susceptibility (90%), Ni (80%), Cu (78%), Mn (76%), Fe (71%), LE (74%), and lightness index (69%) displayed the highest Pearson's correlation (Figure 7) between the top (< 5 cm) and the subsoil (B horizon). For instance, magnetic data revealed a significant trend in soils formed on igneous and metamorphic rocks. Profiles developed above the gneissic-migmatitic complex (Plagn) presented an upward enhancement, increasing the MS between 6% to 7 times the lower section. On the other hand, 6 out of 9 samples originating from tholeiitic basalt (JKd) showed a downward magnetization, intensifying 7 to 57%. Despite this, no clear tendency was observed in phyllite-controlled soils (PSacm). For the majority (70%) of soils that arose over unconsolidated sediments (Qha, QPg, and QPg2 units), surface samples have also shown an MS increase behavior when compared to the subsurface ones.



Figure 7 - Scatter plots with linear regression fits and the 95% prediction (light) and confidence (opaque) intervals, showing the relationship between the topsoil (< 5 cm) and the subsoil (B horizon) for the geophysical (MS and gamma-ray spectrometry), geochemical (pXRF) and colorimetric (HSL) parameters. Dashed gray lines indicate the y = x function (45°).

In terms of activity concentration of natural radionuclides (²³⁸U, ⁴⁰K, and ²³²Th), distributions were random and lithological clustering was not observed. However, ²³⁸U presented the highest vertical migration, with an average variance of 25%, in contrast with 11% of ²³²Th, and 5% of ⁴⁰K, the ones with the lowest mobility.

Light elements (LE) content indicates no overall trend of concentration (2%) in any of the soil layers, since it is more pronounced in the topsoil interval of the Plang (1 to 11%) and JKd (up to 12%) units and more homogeneous (roughly equivalent, on average) in the Quaternary sediments group (Qha, QPg, and QPg2) and PSacm (no more than 5%). Iron, nonetheless, brings up an exactly opposite behavior, inversely proportional to LE, having the highest downward enhancement in the gneissic-formed soils. Titanium and zircon were found to be more concentrated at deeper horizons on igneous and metamorphic rocks – in contrast with the alluvial sediments, where the majority of sampling sites (90%) shows a concentration of those elements in the topsoil. Retrieved data failed to address any remarkable trend regarding the remaining metals (Mn, Nb, V, Ni, Pb, Bi, Zn, and Cu).

Regarding colorimetric attributes, samples from the metapelitic unit became brighter in the B horizon, reflecting on higher values of L, R, G, and B. Concerning the other lithological classes, these colorimetric indices acted in a non-uniform way, just as saturation and hue.

3.4 Modeling uncertainty

The most accurate prediction model (Figure 8) was produced for the light elements (LE) variable, with a relative root-mean-square error (RRMSE) of 1.0% (Table 2) and a root-mean-square standardized error (RMSSE) of 0.99, followed by ²³²Th (RRMSE = 3.8%; RMSSE = 0.98), ⁴⁰K (RRMSE = 6.8%; RMSSE = 0.94), and Pb (RRMSE = 8.1%; RMSSE = 0.94). Along with R, G, and the HSL indices, those models achieved an excellent accuracy (RRSME < 10%) (Li *et al.*, 2013). For the Zr, B, ²³⁸U, Si-O, Si-O-Fe, Si-O-AI, C=O, and Si-O-Si variables, therefore, a good accuracy was obtained (10% < RRMSE < 20%), and a fair one (20% < RRMSE < 30%) for Fe, Zn, and O-Si-O. The EBK algorithm failed to successfully model (RRMSE ≥ 30%) the MS, Ti, Mn, Nb, Ni, Bi, and Cu variables.





Figure 8 - EBK regression prediction models for the 28 variables in the dataset. Each raster is reclassified into 10 geometric intervals, ranging from the lowest (blue) to the highest values (red).

Table 2 – Cross-validation results and measurement errors for the EBK geostatistical models according to each variable. CRPS: average Continuous Ranked Probability Score; 95th: percentage of points that are in the 95% cross-validation confidence interval; RRMSE: relative root-mean-square error; RMSSE: root-mean-square standardized error; ASE: average standard error.

Variable	CRPS	95th (%)	RRMSE (%)	RMSSE	ASE (log)	Variable	CRPS	95th (%)	RRMSE (%)	RMSSE	ASE (log)
MS	0,28	93,3	42,7	0,97	0,52	Zn	0,29	95,1	26,1	0,90	0,63
⁴⁰ K	0,01	96,4	6,8	0,94	0,02	Cu	0,61	100,0	48,3	0,98	1,06
²³⁸ U	0,04	95,1	19,3	0,98	0,07	Н	0,05	96,9	9,9	1,01	0,10
²³² Th	0,02	96,9	3,8	0,98	0,04	S	0,08	96,4	8,2	0,98	0,20
LE	0,01	93,8	1,0	0,99	0,02	L	0,09	96,0	8,7	1,03	0,19
Fe	0,12	95,1	27,5	0,97	0,22	R	0,09	96,9	8,2	1,02	0,19
Ti	0,13	95,1	779,0	0,99	0,24	G	0,10	96,0	9,6	1,02	0,21
Zr	0,10	96,0	12,2	0,98	0,19	В	0,11	96,0	10,9	1,03	0,21
Mn	0,22	95,1	30,7	0,94	0,42	Si-O-Si	0,10	95,5	19,3	0,94	0,19
Nb	0,61	94,6	41,6	0,96	1,13	C=O	0,25	94,6	18,6	1,00	0,48
V	0,33	99,1	42,3	0,94	0,62	Si-O-Fe	0,08	96,0	13,0	0,94	0,16
Ni	0,51	90,2	38,6	0,96	0,95	Si-O	0,08	95,1	12,5	0,93	0,16
Pb	0,10	96,0	8,1	0,94	0,19	Si-O-Al	0,09	96,4	17,1	0,95	0,18
Bi	0,68	100,0	48,3	0,97	1,19	Si-O-Si	0,08	96,0	21,9	0,94	0,15

3.5 **Provenancing scores**

3.5.1 The Search Range method

Considering four geometric interval classes for the cumulative boolean rasters, the Search Range (SR) method (Figure 9) was able to perfectly 'match' (contained within the superior class) 4 out of 14 validation samples (Table 3), excluding 67.7 to 97.5% of the original area (100 km²). Less accurately, 5 samples match only at the second class, excluding 29.9 to 60.2% of the total area. Moreover, 3 out of 14 were held in the third most probable prediction class, allowing to eliminate 3.2 to 33.7% of the search perimeter. At last, the SR method failed to address a minimum range of provenance for 2 of the validation samples.

Taking into account each variable individually, the most successful prediction satisfied 20 out of 21 attributes (95.2%). In some circumstances, the target samples stayed beyond the upper and lower boundaries of the database, returning null outputs for the SR equation. That specific situation happened constantly for the Nb, V, Bi, and Cu variables, which may be related to its flawed geostatistical models, as previously
mentioned. On the other hand, Pb, Zr, Si-O-Si, and C=O stood out as the most assigned variables ($\geq 10/14$ samples).

Table 3 - Overall provenancing scores for the Search Range (SR) and the Euclidean distance (ED) prediction methods, indicating the excluded area rate (in %) for each validation sample, including the number of variables satisfied during the SR function and the ED to the nearest sampled neighbor.

Validation Samples		Search Ran (SR)	ge	Euclidean Distance (ED)			
	Class	Excluded area (%)	Variables satisfied	Class	Excluded area (%)	ED to closest point (%)	
1\$	2nd	60,2	6 out of 9	1st	61,7	65.0	
25	1st	97,5	7 out of 8	3rd	0	34.4	
35	3rd	33,7	6 out of 9	1st	57,2	68.9	
4S	2nd	29,9	7 out of 12	1st	63,4	77.9	
5 S	3rd	3,2	3 out of 7	2nd	39,7	53.0	
6S	2nd	57,9	12 out of 17	1st	62,8	81.8	
75	1st	67,7	20 out of 21	1st	55,0	73.7	
85	1st	83,9	18 out of 20	1st	60,9	82.4	
95	4th	0	11 out of 21	2nd	45,1	79.6	
10S	2nd	57,4	9 out of 20	3rd	0	21.5	
115	2nd	37,2	8 out of 16	2nd	29,6	60.3	
125	3rd	11,1	14 out of 19	1st	56,5	76.9	
135	4th	0	14 out of 21	2nd	35,1	78.4	
14S	1st	78,1	11 out of 15	1st	59,3	88.6	

The second most accurate prediction achieved a score of 18 out of 20 variables (90.0%), followed by 7 out of 8 (87.5%). In the opposite way, three validation samples satisfied less or equal than half of the valid parameters, summing up 3 out of 7 (42.9%), 9 out of 20 (45.0%), and 8 out of 16 (50.0%).

The magnitude of exclusion for each variable can be adjusted by leveling the confidence interval on the SR equation. By selecting a higher amplitude, the resulting search area gets wider and the inquiry becomes impractical – however, it minimizes the chances of null outputs, and vice-versa. In this study, the 0.5, 1, 1.5, and 2.0 values of standard deviation were tested, but the \pm 1.0 STD gap was hand-picked as the most suitable threshold.



Figure 9 - Prediction results for the 2S (A), 7S (B), 8S (C), and the 14S (D) validation samples, when applied the Search Range (SR) method. Prediction classes vary from the least (blue) to the most probable (red) sites of origin.

3.5.2 The Euclidean distance method

With respect to the performance scores of the Euclidean distance (ED) method (Figure 10), the source of 8 out of 14 samples was correctly estimated, which corresponded to the top one-third of the natural break classes, and stood in a short gap between 63.4 and 55.0%. The secondary outcomes (4 out of 14), lastly, managed to eliminate from 45.1 to 29.6%. The most striking results for pairs of samples were observed in the validation aliquots 14S and 6S, leading to an 88.6 and 81.8% of similarity with the nearest sampling point of the database, respectively, indicating a great discriminatory power in close-proximity sites. Two samples resulted in null outputs and failed to point out a provenance region, which resulted in similarities of 21.5 and 34.4% with its corresponding neighbors.



Sampling site

Figure 9 - Prediction results for the 12S (A), 3S (B), 14S (C), and the 8S (D) validation samples, when applied the Euclidean distance (ED) method. Prediction classes vary from the least (blue) to the most probable (red) sites of origin.

4. DISCUSSIONS

4.1 Lithological control on soil composition

Even though climate, biota, topography, and time have a big effect on pedogenesis, data (Figure 4) has shown that parent rock strongly influences some of the measured topsoil properties. The most distinguishable feature of the volcanic unit (JKd), the magnetic susceptibility, also takes part in the discriminant power of its surrounding rocks, probably on account of percolating magmatic fluids (Sparks *et al.*, 2019) and the presence of Fe- and Mg-rich minerals. By considering the iron abundance (Table 1) and reddish color (Figure 5) of these soils, one may assume the presence of ferric oxides and

hydroxides, such as hematite, ferrihydrite, and maghemite. However, X-ray diffraction data is needed to confirm such a hypothesis.

Metamarbles (PSacd) relatively high magnetization, in its turn, may be accounted to differential weathering, such as leaching of soluble calcium carbonate and authigenic formation of ultrafine-grained ferrimagnetic minerals, both single-domain (SD) and superparamagnetic (SP), giving rise to *in situ* remagnetizations (Jackson & Swanson-Hysell, 2012; Maher & Taylor, 1988), even when iron oxides concentrations are low – however, deeper studies are required to clarify those statements. Regarding its above-average lead content (Figure 4), it may be assigned to fixation processes at high pH in calcareous soils (García-Delgado *et al.*, 1996).

Under specific thermodynamic (T-P) and oxidation/reduction conditions, hematitebearing sediments can trigger the production of magnetite and, therefore, increase hosts MS (Clark, 1997; Pilchin, 2011), which was not observed in the low-grade quartzites (PSacq).

4.2 Depth dependence of soil properties

The vertical variability of the measured soil attributes in soil (chemical, colorimetric and geophysical) is mainly guided by the solubility and stability of cations at specific oxidation and pH conditions of the soil. Ions of extreme ionic potential tend to dissolve into soil aqueous solution and are leached and carried away by groundwater, such as molybdate (Mo^{+6}), chromate ($CrO4^{-2}$), and phosphate ($PO4^{-3}$) (Railsback, 2003). Some elements such as Fe(III), Mn, Cu, and Ni of intermediate ionic potential, on the other hand, present low solubility in acid soils and are commonly found composing oxides and hydroxides in residual topsoil, with relatively less mobility - which was verified by the higher Pearson's correlation in the soil profiles (Figure 7). Due to their considerable vertical stability, these metals may be preferred for topsoil (< 5 cm) property predictions. In the current soil database, these metals, along with MS, LE, and lightness index, also presented a high correlation to the first principal component (PC1), suggesting a greater provenancing potential.

Magnetic susceptibility (MS) presented either a top- or a subsoil enrichment, depending on the parent material. The first situation, related both to the gneissic (Plagn)

and sedimentary (Qha, QPg, and QPg2) units, may be explained by the pedo- and biogenic formation of secondary iron-bearing magnetic oxides, such as microcrystalline maghemite (γ -Fe₂O₃) or magnetite (FeO.Fe₂O₃) via oxidation-reduction cycles, especially in the finest grain sizes (< 0.04 µm) (Shenggao, 2000; Szuszkiewicz *et al.*, 2021). The second condition, in turn, which embraces the volcanic-derived soils (JKd), can be associated with the weathering of primary magnetic minerals in the uppermost layer, leaving the inherited ferrimagnetic matter in the deeper and less evolved horizons (Lu *et al.*, 2008). These phenomena corroborate the premise that both climate and bedrock play a big role in managing the vertical distribution of many soil properties (Rawlins *et al.*, 2003; Taghdis *et al.*, 2021).

Under acid soils, such as the ones present in the study area (pH 4.3 - 5.3, according to IBGE, 2016), uranium is significantly more soluble and has greater mobility than thorium, which is corroborated by the higher migration behavior of ²³⁸U in the soil profile, as observed in the database samples and endorsed by published literature (Rodríguez *et al.*, 2012).

Throughout the whole sampling area, light elements (LE) were most abundant in the shallower soil levels, which can be attributed to hydrolysis of the unstable primary assemblage, such as pyroxenes, amphiboles, and mica, and enrichment on secondary minerals, commonly quartz and aluminosilicates, following Goldich's weathering series. In the silicon-rich alluvial sediments, zirconium and titanium concentration in the uppermost horizon may indicate the presence of residual weathering-resistant ultrastable heavy minerals, such as zircon, ilmenite, and rutile (McBride, 1994).

Soil surveys in Brazil, mostly conducted by government agencies, currently count with more than 100,000 soil samples collected from the B horizon and spread all over its territory, gathering geochemical data produced by XRF, AAS, ICP-MS, ICP-AES, colorimetry, and many other techniques. Originally conceived for mineral exploration purposes, those datasets might be useful for forensic provenancing, as long as it supports the prediction of topsoil (< 5 cm) composition.

4.3 Spatial modeling

Since Empirical Bayesian Kriging (EBK) regression predictions are based on explanatory variables, the model performance depends greatly on the quality of the selected datasets and their relationship with the dependent variable. In the case of nonlinear correlation between each pair, biasing can substantially influence the forecast function.

Even though the EBK regression prediction method did not achieve, generally, perfect results in the cross-validation test (Table 2), the models took into account the geological settings and managed to interpolate different subsets inside each lithostratigraphic feature. Units with narrow geographic coverage, usually arranged as thin sheet-like bodies, such as the basaltic dykes (JKd) and metapsammites lenses (PSacq), are commonly disregarded during interpolation processes. Once the contacts are abrupt, i.e. boundaries between carbonates (PSacd) and alluvial sediments (Qha), barriers may be suitable to correctly delineate these changes (Figure 8). During a forensic soil provenancing investigation, such misrepresentations can hide the true source of a questioned sample, if it belongs to a unit not covered by the soil survey.

4.4 Overall provenancing evaluation

Although the ED method provided more samples in the first class (8 *versus* 4), the average area exclusion rate was significantly lower than that of SR (81.8 against 59.6%), including the three samples that matched in both sourcing algorithms (Table 3). Nevertheless, for validation samples that fell in lower provenance probability classes for SR, ED performed slightly better (37.4 *vs.* 33.3%, on average).

The Search Range (SR) protocol (Figure 9) had the advantage to take into consideration the lithological aspects of the terrain since it was based on the EBK regression prediction, using geological and geophysical maps as explanatory rasters – unlike the Euclidean distance (ED) method (Figure 10), which was entirely based on a deterministic interpolation approach, less influenced by the physical and chemical signatures of the parent rocks and its boundaries. For this very reason, SR also inherited

a much significant error associated with the geostatistical model, evidenced by the RRMSE and RMSSE values.

Notwithstanding, both methods face the limitations and inaccuracy of the nondestructive analyses and the sample treatment itself applied to build the database. Portable X-ray fluorescence (pXRF), despite being reliable and low-cost, usually presents many issues regarding its functionality and results may be heavily biased depending on the sampling, analysis, and material conditions (Bergslien, 2019). Since soil color analysis was performed after ignition (at 650 °C) for OM removal, it suffered major structural changes in oxides and clay minerals. Hence, reddening was observed in some yellowish inorganic samples after heating, indicating the dehydration of goethitic compounds to hematite at ~270°C (Ruan *et al.*, 2002). The transformation sequence includes maghemite or single-domain magnetite production at heating above 450 °C (Minyuk *et al.*, 2011). Given that every sample was submitted to the same treatment protocol, despite visual OM content, this particular issue was minimized – but variability reduction could not be avoided.

The hand-held gamma-ray spectrometer used in this survey has an extremely sensitive detector for environmental interferences, whose accuracy is subject to many technical aspects, including the statistical nature of radioactivity, the influence of background radiation from atmospheric radon, soil moisture, which deeply attenuates measured signals (Khater & Ebaid, 2021), and, especially, the sample size, which controls the signal-noise ratio. Regardless of the background collection between each assay, samples' air drying, and lead foil shielding, unmanageable errors may have contributed to the absence of clustering or trending in radiometric data, primarily on the questioned/validation samples, mainly due to small sample sizes and low gamma-ray signal.

Even though sampling was carried out in the most undisturbed sites, many unknown factors could have affected the representativeness of single samples, such as former earthworks and debris disposal in illegal landfills, increasing uncertainty. As addressed in previous studies (Lark & Rawlins, 2008), the database and forensic specimens are commonly collected under distinct supports, where the latter may go through differentiation and mixing processes during walking or driving by a suspect. This problem, therefore, can seriously influence provenancing, at risk of jeopardizing the operation. Although, the forensic analyst must be aware to individually collect soils with different colors or textures and retrieve a representative amount of samples - not just in terms of sample weight, but also spatially. In this study, the undersampling of the PSacq (n = 2), QPg (n = 4), PSacd (n = 5), and Qha (n = 10) considerably compromised the goal to define its signatures and, therefore, resulted in biased regression models.

Enhanced weathering may have been one of the major responsible for the reported mispredictions. The harsh conditions of the humid subtropical environment in which the ROI developed speed up the leaching and acid hydrolysis rate of silicate minerals, leaving mostly 1:1 clay minerals (i.e. kaolinite, as suggested by the climate features), quartz, Fe-AI oxides/hydroxides, and heavy metals in topsoil, evidenced by the limited mobility and strong depth correlation of the MS, LE, Fe, Ni, Cu, Mn, and lightness variables. Therefore, pedogenesis removes distinguishing features of the bedrock and its signature. Semi-quantitative non-destructive analysis, thus, may lack the power to discriminate these similar samples, even when from different geological units.

Overall, the analytical methods that performed as best predictors were magnetic susceptibility analysis and, to a lesser extent, pXRF and colorimetry, corroborating similar studies (de Caritat *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2021; Menchaca *et al.*, 2018; Tighe *et al.*, 2018). Gamma-ray spectrometry and ATR-FTIR, however, failed to provide relevant information that could be used as a tool for soil provenancing. This issue, although, may be related to the nearly uniform IR spectrum of the silicate functional groups and the higher mobility of ²³²Th and ⁴⁰K in the database samples, which may also be climate-correlated, since the FTIR method had higher accuracy when applied to sourcing temperate soils (de Caritat *et al.*, 2021).

Besides, pyrolysis at 650°C may have modified physico-chemical properties as well. When dealing with organic matter-rich soils, one may face the short-blanket dilemma: as it is known that the presence of OM can affect pXRF (Bergslien, 2019) and color analysis results (Wills *et al.*, 2007), its removal using aqueous reactants are often unefficient and can modify and dissolve minerals, especially phyllosilicates (Mikutta *et al.*, 2005). On the other hand, as pyrolysis can properly eliminate organic content, it also induces phase transformation, dehydroxylation and structural changes in many silicates

and oxides (Török & Hajpál, 2005) present in soil, interfering in XRD and FTIR spectra. Therefore, the operator must be aware of these pitfalls prior to establishing the pre-treatment protocols.

Even though, non-destructive methods have many advantages, such as costeffectiveness, reliability, rapid analysis, minimum sample preparation, and can easily be transported either to the crime scene, court, or between laboratories. The operator, however, must be cautious about its limitations and, if possible, establish quality control protocols. Destructive analysis, on the other hand, provides much more precise data and had been successfully used in many forensic provenancing studies (Aitkenhead *et al.*, 2014; Hoogewerff *et al.*, 2019; Saye & Pye, 2004), allowing to deeply characterize the soil samples, such as trace element composition and stable isotope ratios, which may be useful even with extremely weathered soils. For that matter, sequential extractions and analyses of low crystallinity oxides and aluminosilicates might also be appropriate, keeping in mind the impossibility of sample recovery (Testoni *et al.*, 2020; Testoni *et al.*, 2019).

5. CONCLUSIONS

The present study was designed to investigate the limitations and possibilities regarding forensic provenancing of subtropical soils in southern Brazil. Results from 232 reference (< 5 cm) and 14 validation samples provided compelling evidence that even moderately weathered and organic-rich materials can be traced using non-destructive analysis (magnetic susceptibility, gamma-ray spectrometry, colorimetry, pXRF, and ATR-FTIR), narrowing down as much as 97.5% of the original region of interest after applying the Search Range (SR) method, and 63.4% with the Euclidean distance (ED) algorithm. Findings also suggest that parent rock can influence some geophysical and geochemical attributes of the upper layer in warm and humid climates. Moreover, a significant depth correlation (> ~70%) was observed associated with MS, light elements group (LE), Fe, Cu, Mn, Ni, and lightness index, raising questions about the potential efficacy of former soil surveys for forensic applications.

One of the major limitations lies in the inherent inaccuracy of the employed analytical instruments and the uncertainty of the produced geostatistical surfaces, which were based on empirical Bayesian kriging (EBK) regression prediction. It is an open question, however, to what degree more sophisticated non-destructive analysis can aid in spatial modeling and enhance predictability. Continued efforts are needed to deeply understand how far we can go into forensic sourcing with less and less soil sample size, especially in extreme environmental conditions.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by the Brazilian Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES). We thank the Geology Graduate Program of the Federal University of Paraná for providing round-the-clock support; the Lamir Institute (iLamir), the Laboratory for Sedimentological Studies and Sedimentary Petrology (LabESed), and the Laboratory for Research in Applied Geophysics (LPGA) for supplying the infrastructure and technical guidance; the Brazilian Federal Police (BFP), for forensic counseling and access to instruments; and, in particular, Dr. Fábio A. S. Salvador, Dr. Vander de F. Melo and Dr. Samara A. Testoni for unwavering support and partnership.

4.2 Resultados Complementares

Além do artigo principal contendo os dados referentes aos métodos de predição com intervalos de confiança e distância Euclidiana, foram avaliados também o potencial de diversos algoritmos de aprendizagem de máquina supervisionada.



Figura 10 – Estrutura dos modelos de aprendizagem supervisionada, elaborados no *software* Orange 3.3.

A Figura 9 ilustra a estrutura e arranjo dos algoritmos aplicados no *software* Orange 3.3. A partir das amostras controle, as 7 funções de aprendizagem supervisionada foram aplicadas concomitantemente. Com base nas amostras de validação, modelos de predição foram gerados e avaliados na matriz de confusão. Além disso, para cada algoritmo, observou-se quais variáveis são mais impactantes na definição das assinaturas de cada unidade litoestratigráfica e pedológica (Tabela 4), ou seja, quais parâmetros melhor explicam o modelo preditivo das classes.

Algoritmo	Plagn	PSacm	PSacd	PSacq	QPg	QPg2	Qha	JKd
k-NN [†]	SM ^β	Mn	SI	Ti	SM	C=O	C=O	SM
Árvore de decisões	Si-O	Zn	Pb	Si-O-Si	Mn	Ti	Zn	Fe
Redes neurais	Si-O-Si	Si-O-Si	Red.	Sat.	К	Nb	C=O	Cu
Floresta aleatória	Si-O	LE	LE	Fe	Ti	Ti	LE	LE
Regressão logística	Si-O-Si	Si-O-Si	SM	Ti	SM	Ti	C=O	SM
Gradient Boosting	Si-O-Si	LE	Pb	LE	Si-O-Si	Ti	Zn	Cu
SVM [‡]	²³⁸ U	Zr	Red.	Sat.	Zn	²³⁸ U	C=O	SM

Tabela 4 - Variáveis que mais explicam os modelos preditivos, para cada unidade geológica e pedológica.

Algoritmo	Argisolo	Cambissolo	Latossolo	Nitossolo	Organossolo
k-NN	SM	SM	SM	Mn	C=O
Árvore de decisões	Zn	Zr	Zn	Ti	Zr
Redes neurais	²³² Th	Si-O-Al	Si-O-Al	K	Zr
Floresta aleatória	Si-O	Si-O-Si	Zr	Si-O-Fe	Si-O-Fe
Regressão logística	В	Si-O-Al	Si-O-Al	Ti	C=O
Gradient Boosting	Zn	Si-O-Si	Si-O-Si	Ti	Ni
SVM	Th	Zr	Zr	К	Zr

† K-vizinhos mais próximos; ‡ máquina de vetores de suporte; β susceptibilidade magnética.

Para a unidade vulcânica JKd, as variáveis que melhor se destacaram foram a susceptibilidade magnética e outras propriedades correlatas, como o teor de Fe, Cu e

elementos leves (LE). Já para os sedimentos aluvionares recentes (Qha), houve um predomínio do grupo funcional carbonila (C=O). Para a unidade Quaternária depositada em cavidades kárticas (QPg2), o teor de Ti se sobressaiu em 4 dos 7 algoritmos de ML. Os modelos da unidade gnáissica-migmatítica (Piagn) foram melhor explicados pelos grupos funcionais silicáticos (Si-O e Si-O-Si), além da susceptibilidade magnética (SM) e radioatividade de ²³⁸U. Para as demais unidades, não foram observados padrões claros de variáveis significativas. Para as unidades pedológicas, também não foi constatada uma tendência contínua de variáveis para a mesma classe de solo.

Tabela 5 - Performance dos algoritmos de aprendizagem supervisionada, em termos de acurácia e precisão

	Unidades	geológicas	Unidades pedológicas		
Algoritmo	Acurácia (%)	Precisão (%)	Acurácia (%)	Precisão (%)	
Redes neurais	71,4	61,3	57,1	51,9	
Máquina de vetores de suporte	64,3	59,5	71,4	51,0	
Árvore de decisão	57,1	55,9	71,4	65,6	
Regressão logística	57,1	55,9	57,1	47,6	
K-vizinhos mais próximos	57,1	53,6	71,4	54,9	
Gradient Boosting	50,0	51,2	71,4	54,9	
Floresta aleatória	42,9	49,2	71,4	65,6	

Em relação à performance (Tabela 5), o algoritmo que obteve melhores resultados para identificar a unidade geológica de origem foi redes neurais artificiais, com acurácia e precisão de 71,4 e 61,3%, respectivamente. Nas mesmas condições, floresta aleatória apresentou as piores pontuações, com 42,9 e 49,2%. Em termos de predição de classe pedológica, tanto o algoritmo árvore de decisão quanto floresta aleatória apresentaram resultados relevantes, equivalente a 71,4 e 65,6% de acurácia e precisão, nesta ordem.

São diversos os parâmetros ajustáveis para cada função de aprendizagem supervisionada, como a quantidade de vizinhos no kNN, o número de instâncias e limites

de subdivisões em árvore de decisão, quantidade de neurônios e valor máximo de iterações em redes neurais artificais (RNA), número máximo de árvores em floresta aleatória, entre outros. Para este estudo, foram adotadas as configurações padrões contidas no *software*. Logo, não é possível afirmar que as avaliações aqui apontadas são estáticas e invariáveis, uma vez que cada ajuste na função pode modificar consideravelmente a performance final de cada algoritmo. Além disso, certas classes geológicas ou pedológicas apresentaram baixa população amostral, o que pode contribuir para a influência de viés de frequência nos resultados, como no caso das unidades PSacq e PSacd, com poucas amostras de treinamento dos modelos.

Raros são os esforços na literatura que buscam desenvolver e aplicar ferramentas de aprendizagem de máquina, supervisionada ou não, em estudos de proveniência de solo para fins forenses. Para situações que envolvam extensas bases de dados (*big data*), como levantamentos geoquímicos regionais em escala de detalhe, *machine learning* tem a capacidade de aplicar cálculos matemáticos complexos e indicar nuances estatísticas relevantes não percebidas pelos métodos tradicionais de análise de dados. Recomenda-se assim, que, quando aplicável, cientistas forenses ou peritos criminais não confiem cegamente em resultados produzidos por algoritmos de inteligência artificial, mas que sejam consultados, avaliados e confirmados caso a caso.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da construção e avaliação de um banco de dados georreferenciado de propriedades químicas e físicas de solo superficial (< 5 cm), em uma área de 100 km² entre os municípios de Almirante Tamandaré (PR) e Colombo (PR), foi possível estimar a origem geográfica de amostras-cegas de validação, com base em análises nãodestrutivas de susceptibilidade magnética (SM), radiometria, cor, espectrometria de raios-X portátil (pXRF) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR). Utilizando-se o método de predição dos intervalos de confiança (IC), pôde-se reduzir a área de busca entre 67,7 e 97,5%, em 4 das 14 amostras de validação, a partir da definição das zonas com alta probabilidade de proveniência. Já com base no método da distância euclidiana (ED), a origem de 8 amostras foi corretamente estimada na classe mais preditiva, eliminando-se de 55 a 63,4% da área original. Em questão de desempenho dos métodos de aprendizagem de máquina, redes neurais foi o algoritmo que melhor se destacou, predizendo acuradamente a unidade litoestratigráfica de origem de 71% das amostras de validação.

Além disso, com base em amostras coletadas em horizonte B, observou-se uma correlação significante (> ~70%) com os níveis superficiais (< 5 cm), para os dados de susceptibilidade magnética (SM), grupo dos elementos leves (LE), brilho e os teores de Fe, Cu, Mn e Ni. Isso levanta a hipótese, portanto, sobre a possibilidade de utilização de dados de levantamentos geoquímicos regionais de solos para estimativa da distribuição espacial de certos atributos dos níveis pedológicos rasos de maior interesse forense.

Apesar das limitações inerentes aos métodos não-destrutivos, os quais contribuem para o aumento dos erros de predição nos modelo geoestatístico, este trabalho demonstrou que mesmo vestígios de solo ricos em matéria orgânica, pertencentes a ambientes subtropicais úmidos de intenso intemperismo químico, são passíveis de terem sua origem geográfica determinada. Todavia, estudos mais detalhados são necessários para definir novos horizontes neste tipo de abordagem.

6 **REFERÊNCIAS**

- Aardahl, K. (2003). *Evidential Value of Glitter Particle Trace Evidence*. National University, San Diego. https://books.google.com.br/books?id=cSAFtwAACAAJ
- Aberle, M. G. (2017). The Potential of Soil Evidence in Provenance Determination for Forensic Intelligence Applications.
- Aitkenhead, M. J., Coull, M. C., & Dawson, L. A. (2014). Predicting Sample Source Location from Soil Analysis Using Neural Networks. *Environmental Forensics*, 15(3). https://doi.org/10.1080/15275922.2014.930764
- Aitkenhead, M. J., Coull, M., Towers, W., Hudson, G., & Black, H. I. J. (2013). Prediction of soil characteristics and colour using data from the National Soils Inventory of Scotland. *Geoderma*, 200–201, 99–107. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.02.013
- Alvares, C. A., Stape, J. L., Sentelhas, P. C., de Moraes Gonçalves, J. L., & Sparovek,
 G. (2013). Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, 22(6), 711–728. https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507
- Anon. (1856). Curious Use of the Microscope. *Scientific American*, *11*(30), 240. http://www.jstor.org/stable/24950846
- Antoci, P. R., & Petraco, N. (1993). A Technique for Comparing Soil Colors in the Forensic Laboratory. *Journal of Forensic Sciences*, *38*(2). https://doi.org/10.1520/jfs13425j
- ASTM D2487-00. (2000). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System) D2487-00. *Anual Book of ASTM. Committee D18.07 on Identification and Classification of Soils*, 04(June 2006).
- ASTM E3272 21 Standard Guide for Collection of Soils and Other Geological Evidence for Criminal Forensic Applications. (n.d.). Retrieved August 22, 2021, from https://www.astm.org/Standards/E3272.htm
- Barone, P. M., & di Maggio, R. M. (2017). *Introduction to Forensic Geoscience*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58048-7_1

- Bergslien, E. (2019). Portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry of earth materials: considerations for forensic analysis. *Geological Society, London, Special Publications*, SP492-2017–2346. https://doi.org/10.1144/sp492-2017-346
- Bergslien, E. T. (2013). X-ray diffraction and field portable X-ray fluorescence analysis and screening of soils: Project design. *Geological Society Special Publication*, *384*(1). https://doi.org/10.1144/SP384.14
- Bittencourt, E. A., & Iwamura, E. S. M. (2019). Brazilian DNA database—Establishment, legislation and accreditation. *Forensic Science International: Genetics Supplement Series*, 7(1). https://doi.org/10.1016/j.fsigss.2019.10.036
- Bowen, A. M., & Caven, E. A. (2013). Forensic provenance investigations of soil and sediment samples. *Geological Society Special Publication*, 384(1), 9–25. https://doi.org/10.1144/SP384.4
- Briggs, I. C. (1974). Machine contouring using minimum curvature. *GEOPHYSICS*, 39(1), 39–48. https://doi.org/https://doi.org/10.1190/1.1440410
- British Standards Institution. (2002). BS EN ISO 14688-1:2002 Geotechnical Investigation and Testing - Identification and Classification of Soil - Part 1: Identification and Description. In *BSI Standards Publication*.
- Brown, A., Smith, A., & Elmhurst, O. (2002). The Combined Use of Pollen and Soil Analyses in a Search and Subsequent Murder Investigation. *Journal of Forensic Sciences*, 47(3). https://doi.org/10.1520/jfs15302j
- Bull, P. A., Parker, A., & Morgan, R. M. (2006). The forensic analysis of soils and sediment taken from the cast of a footprint. *Forensic Science International*, *162*(1–3), 6–12. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.06.075
- Campos Neto, M. da C. (2000). Orogenic systems from Southwestern Gondwana : an approach to Brasiliano- Pan African cycle and orogenic collage in southeastern Brazil. In *Tectonic evolution of South America* (Issue June).
- Cengiz, S., Karaca, A. C., Çakir, I., Üner, H. B., & Sevindik, A. (2004). SEM-EDS analysis and discrimination of forensic soil. *Forensic Science International*, *141*(1). https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2003.12.006

- Chauhan, R., Kumar, R., Diwan, P. K., & Sharma, V. (2020). Thermogravimetric analysis and chemometric based methods for soil examination: Application to soil forensics. *Forensic Chemistry*, 17. https://doi.org/10.1016/j.forc.2019.100191
- Chauhan, R., Kumar, R., & Sharma, V. (2018). Soil forensics: A spectroscopic examination of trace evidence. *Microchemical Journal*, 139. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.02.020
- Cheshire, K., Morgan, R. M., & Holmes, J. (2017). The potential for geochemical discrimination of single- and mixed-source soil samples from close proximity urban parkland locations. *Australian Journal of Forensic Sciences*, 49(2), 161–174. https://doi.org/10.1080/00450618.2016.1144789
- Clark, D. A. (1997). Magnetic petrophysics and magnetic petrology: aids to geological interpretation of magnetic surveys. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, *17*(2).
- Cocking, J. H., Turley, R., Fofanov, V. Y., Samuels-Crow, K., Hungate, B., Mau, R. L., Keim, P. S., Caporaso, J. G., & Hepp, C. (2020). Forensic analysis of soil microbiomes: Linking evidence to a geographic location. *BioRxiv*. https://doi.org/10.1101/2020.07.10.198044
- Coimbra, A. M., & Coutinho, J. M. v. (1976). Curioso exemplo de aplicação de análise sedimentológica. *XIX Congresso Brasileiro de Geologia*, 53.
- Concheri, G., Bertoldi, D., Polone, E., Otto, S., Larcher, R., & Squartini, A. (2011).
 Chemical elemental distribution and soil DNA fingerprints provide the critical evidence in murder case investigation. *PLoS ONE*, 6(6). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0020222
- Corrêa, R. S., Melo, V. F., Abreu, G. G. F., Sousa, M. H., Chaker, J. A., & Gomes, J. A. (2018). Soil forensics: How far can soil clay analysis distinguish between soil vestiges? *Science and Justice*, *58*(2). https://doi.org/10.1016/j.scijus.2017.09.003
- Cox, R. J., Peterson Bs, H. L., Bs, J. Y., Cusik Bs, C., & Espinoza, E. O. (2000). The forensic analysis of soil organic by FTIR. In *Forensic Science International* (Vol. 108). www.elsevier.com/locate/forsciint

- Croft, D. J., & Pye, K. (2004). Colour theory and evaluation of an instrumental method of measurement using geological samples for forensic applications. *Geological Society Special Publication*, 232. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.07
- Da, G. A., & Sadowski, G. R. (1999). Tectonics of the southern portion of the Ribeira Belt (Apiai Domain). *Precambrian Research*, *98*(1–2). https://doi.org/10.1016/S0301-9268(99)00027-3
- da Silva Junior, R. C., Minervino, A. C., Martinez, L. L., Russo, D., & Miranda, D. A. (2019). Geolocation of the Brazilian National DNA Database matches as a tool for improving public safety and the promotion of justice. *Forensic Science International: Genetics Supplement Series*, 7(1). https://doi.org/10.1016/j.fsigss.2019.10.086
- Dawson, L. A., & Hillier, S. (2010). Measurement of soil characteristics for forensic applications. Surface and Interface Analysis, 42(5), 363–377. https://doi.org/10.1002/sia.3315
- de Almeida, F. F. M., Amaral, G., Cordani, U. G., & Kawashita, K. (1973). The Precambrian Evolution of the South American Cratonic Margin South of the Amazon River. In *The South Atlantic*. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3030-1 11
- de Almeida, F. F. M., Hasui, Y., de Brito Neves, B. B., & Fuck, R. A. (1981). Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth Science Reviews*, 17(1–2). https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9
- de Brito Neves, B. B., Campos Neto, M. D. C., & Fuck, R. A. (1999). From Rodinia to Western Gondwana: An approach to the Brasiliano-Pan African cycle and orogenic collage. In *Episodes* (Vol. 22, Issue 3). https://doi.org/10.18814/epiiugs/1999/v22i3/002
- de Bruin, M., & Schmitz, P. M. U. (2021). The application of forensic geomorphology in rhinoceros poaching investigations in Africa. South African Geographical Journal, 103(1). https://doi.org/10.1080/03736245.2020.1835700
- de Caritat, P., Simpson, T., & Woods, B. (2019). Predictive Soil Provenancing (PSP): An Innovative Forensic Soil Provenance Analysis Tool. *Journal of Forensic Sciences*, 64(5), 1359–1369. https://doi.org/10.1111/1556-4029.14060

- de Caritat, P., Woods, B., Simpson, T., Nichols, C., Hoogenboom, L., Ilheo, A., Aberle, M. G., & Hoogewerff, J. (2021). Forensic soil provenancing in an urban/suburban setting: A sequential multivariate approach. *Journal of Forensic Sciences*. https://doi.org/10.1111/1556-4029.14727
- de Lima, F. M., Fernandes, L. A., de Melo, M. S., Góes, A. M., & Machado, D. A. M. (2013). Faciologia e contexto deposicional da Formação Guabirotuba, Bacia de Curitiba (PR). *Brazilian Journal of Geology*, *43*(1). https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000100014
- de Oliveira, J. C., de Paula Souza, L. C., de Freitas Melo, V., & da Rocha, H. O. (2011).
 Spatial variability of mineralogical properties in soil of the guabirotuba formation of Curitiba (PR). *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, 35(5). https://doi.org/10.1590/s0100-06832011000500002
- de Oliveira, P. E., & Suguio, K. (2005). Estudos quaternários e sua aplicação forense: caso estudo de containers furtados no estado de São Paulo. *XI Congresso Da Associação Brasileira de Estudos Quaternários*, 1–5.
- di Maggio, R. M., Donnelly, L. J., al Naimi, K. S., Barone, P. M., da Silva Salvador, F. A., Dawson, L., Dixon, R., Fitzpatrick, R., Gradusova, O., Nesterina, E., Peleneva, M., Ushacova, O., Gallego, C. M. M., Pirrie, D., Ruffell, A., McKinley, J., Sagripanti, G., Villalba, D., Schneck, B., ... Forbes, S. (2017). Global developments in forensic geology. In *Episodes* (Vol. 40, Issue 2). https://doi.org/10.18814/epiiugs/2017/v40i2/017014
- Dong, C. E., Webb, J. B., Bottrell, M. C., Saginor, I., Lee, B. D., & Stern, L. A. (2020). Strengths, Limitations, and Recommendations for Instrumental Color Measurement in Forensic Soil Characterization. *Journal of Forensic Sciences*, 65(2). https://doi.org/10.1111/1556-4029.14193
- Donnelly, L. (2011). The Renaissance in Forensic Geology. *Teaching Earth Sciences*, *36*(1).
- Donnelly, L. (2020). A standard operating procedure (SOP), for soil sampling, for the detection of volatile organic compounds and leachate associated with human

decomposition from a shallow, unmarked, homicide grave. *Geological Society, London, Special Publications*. https://doi.org/10.1144/sp492-2020-58

- Donnelly, L. J., Cassella, J., Pirrie, D., Dawson, L., Blom, G., Davidson, A., Arnold, P., Harrison, M., & Hope, C. (2019). Analysis of soil following a police-led open area search and the recovery of a cold-case homicide grave. *Geological Society, London, Special Publications*, SP492-2017–2337. https://doi.org/10.1144/sp492-2017-337
- Dudley, R. J. (1975). The Use of Colour in the Discrimination Between Soils. Journal of the Forensic Science Society, 15(3), 209–218. https://doi.org/10.1016/S0015-7368(75)70986-6
- Dudley, R. J., & Smalldon, K. W. (1978). The evaluation of methods for soil analysis under simulated scenes of crime conditions. *Forensic Science International*, 12(1). https://doi.org/10.1016/0379-0738(78)90033-6
- Embrapa. (2013). Sistema brasileiro de classificação de solos. In Embrapa Solos.
- ENFSI, E. N. of F. S. I. (2019). Best Practice Manual for the Forensic Comparison of Soil Traces. 1(ENFSI-BPM-APS-02), 1–24. www.enfsi.eu
- Eppich, G. R. (2020). Nuclear forensics: How science helps stop the trafficking of nuclear materials. *Bulletin of the Atomic Scientists*, 76(5). https://doi.org/10.1080/00963402.2020.1806587
- Fiori, A. P. (1992). Tectonica e estratigrafia do Grupo Acungui PR. Boletim IG -Universidade de Sao Paulo, Instituto de Geociencias, 23. https://doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v23i0p55-74
- Fiori, A. P., & Gaspar, L. A. (1993). Consideracoes sobre a estratigrafia do Grupo Acungui (Proterozoico Superior), Parana, sul do Brasil. *Boletim IG - Universidade de Sao Paulo, Instituto de Geociencias: Serie Cientifica, 24.* https://doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v24i0p1-19
- Fitzpatrick, R., Raven, M., & Self, P. (2017). The role of pedology and mineralogy in providing evidence for 5 crime investigations involving a wide range of earth materials. *Episodes*, *40*(2). https://doi.org/10.18814/epiiugs/2017/v40i2/017017

- Fitzpatrick, R. W. (2013). Soil: Forensic Analysis. In *Wiley Encyclopedia of Forensic Science* (pp. 1–14). American Cancer Society. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9780470061589.fsa096.pub2
- Fitzpatrick, R. W., & Donnelly, L. J. (2021). An introduction to forensic soil science and forensic geology: a synthesis. *Geological Society, London, Special Publications*. https://doi.org/10.1144/sp492-2021-81
- Fitzpatrick, R. W., & Raven, M. (2005). Soil mineralogy and other properties in forensic investigations. Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, 61(a1), c14–c14. https://doi.org/10.1107/s0108767305099381
- Fitzpatrick, R. W., & Raven, M. D. (2012). How Pedology and Mineralogy Helped Solve a Double Murder Case: Using Forensics to Inspire Future Generations of Soil Scientists. *Soil Horizons*, 53(5), 14. https://doi.org/10.2136/sh12-05-0016
- Fitzpatrick, R. W., & Raven, M. D. (2016). Centre for Australian Forensic Soil Science Guidelines for Conducting Criminal and Environmental Soil Forensic Investigations: Version 10.1. https://doi.org/10.1
- Fitzpatrick, R. W., & Raven, M. D. (2019). *The forensic comparison of trace amounts of soil on a pyjama top with hypersulphidic subaqueous soil from a river as evidence in a homicide cold case*. https://doi.org/10.6084/m9.fig
- Fitzpatrick, R. W., Raven, M. D., & Forrester, S. T. (2009). A Systematic Approach to Soil Forensics: Criminal Case Studies Involving Transference from Crime Scene to Forensic Evidence. In K. Ritz, L. Dawson, & D. Miller (Eds.), *Criminal and Environmental Soil Forensics* (pp. 105–127). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9204-6_8
- García-Delgado, R. A., García-Herruzo, F., Rodríguez-Maroto, J. M., & Vereda, C. (1996). Influence of soil carbonates in lead fixation. *Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 31(9). https://doi.org/10.1080/10934529609376479
- Gribov, A., & Krivoruchko, K. (2020). Empirical Bayesian kriging implementation and usage. Science of the Total Environment, 722. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137290

- Gross, H. (1893). *Handbuch für Untersuchungsrichter, Polizeibeamte, Gendarmen u.s.w.* Leuschner & Lubensky.
- Guedes, A., Murray, R. C., Ribeiro, H., Sant'Ovaia, H., Valentim, B., Rodrigues, A., Leal,
 S., & Noronha, F. (2013). The potential application of magnetic susceptibility as a technique for soil forensic examinations. *Geological Society Special Publication*, *384*(1). https://doi.org/10.1144/SP384.7
- Guedes, A., Ribeiro, H., Valentim, B., & Noronha, F. (2009). Quantitative colour analysis of beach and dune sediments for forensic applications: A Portuguese example. *Forensic Science International*, 190(1–3), 42–51. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.05.010
- Guedes, A., Ribeiro, H., Valentim, B., Rodrigues, A., Sant'Ovaia, H., Abreu, I., & Noronha,
 F. (2011). Characterization of soils from the Algarve region (Portugal): A multidisciplinary approach for forensic applications. *Science and Justice*, *51*(2). https://doi.org/10.1016/j.scijus.2010.10.006
- Guimaraes, S. B., dos Reis Neto, J. M., & Siqueira, R. B. L. (2002). Caracterização dos estromatólitos da formação Capiru (Proterozóico) nas Regiões de Morro Azul e Morro grande leste do Paraná. *Boletim Paranaense de Geosciencias*, *51*. https://doi.org/10.5380/geo.v51i0.4172
- Guo, H., Wang, P., Hu, C., Zhu, J., Yang, X., Quan, Y., Mei, H., & Li, J. (2019). A case study in forensic soil examination from China. *Geological Society, London, Special Publications*, SP492-2017–2307. https://doi.org/10.1144/sp492-2017-307
- Hassan, N. F. N., Sandran, D. D., Mohamad, M., Zakaria, Y., & Muslim, N. Z. M. (2019). Estimation of the age of bloodstains on soil matrices by ATR-FTIR spectroscopy and chemometrics. *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*, 9(1). https://doi.org/10.35940/ijitee.A4454.119119
- Heilbron, M., Valeriano, C. M., Tassinari, C. C. G., Almeida, J., Tupinambá, M., Siga, J., & Trouw, R. (2008). Correlation of neoproterozoic terranes between the Ribeira Belt, SE Brazil and its African counterpart: Comparative tectonic evolution and open questions. *Geological Society Special Publication*, 294. https://doi.org/10.1144/SP294.12

- Hoogewerff, J. A., Reimann, C., Ueckermann, H., Frei, R., Frei, K. M., van Aswegen, T., Stirling, C., Reid, M., Clayton, A., & Ladenberger, A. (2019). Bioavailable 87Sr/86Sr in European soils: A baseline for provenancing studies. *Science of The Total Environment*, 672, 1033–1044. https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.03.387
- Horrocks, M., & Walsh, K. A. J. (1999). Fine Resolution of Pollen Patterns in Limited Space: Differentiating a Crime Scene and Alibi Scene Seven Meters Apart. *Journal* of Forensic Sciences, 44(2). https://doi.org/10.1520/jfs14477j
- Hou, X., He, Y., & Jones, B. T. (2004). Recent advances in portable x-ray fluorescence spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews*, 39(1). https://doi.org/10.1081/ASR-120028867
- IBGE. (2016). Mapa de Solos do Brasil. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- IPEA. (2018). Atlas da Violência 2018. In *IPEA Instituto de pesquisa econômica aplicada* (Issue 1).
- Isphording, W. C. (n.d.). The right way and the wrong way of presenting statistical and geological evidence in a court of law (a little knowledge is a dangerous thing!). http://sp.lyellcollection.org/
- Jackson, M., & Swanson-Hysell, N. L. (2012). Rock magnetism of remagnetized carbonate rocks: Another look. *Geological Society Special Publication*, 371(1). https://doi.org/10.1144/SP371.3
- Jarvis, K. E., Wilson, H. E., & James, S. L. (2004). Assessing element variability in small soil samples taken during forensic investigation. *Geological Society Special Publication*, 232. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.16
- Kammrath, B. W., Koutrakos, A., Castillo, J., Langley, C., & Huck-Jones, D. (2018). Morphologically-directed Raman spectroscopy for forensic soil analysis. *Forensic Science International*, 285, e25–e33. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.12.034
- Kasu, M., & Shires, K. (2015). The validation of forensic DNA extraction systems to utilize soil contaminated biological evidence. *Legal Medicine*, 17(4). https://doi.org/10.1016/j.legalmed.2015.01.004

- Keaney, A., Ruffell, A., & McKinley, J. (2009). Geological trace evidence: Forensic and legal perspectives. In *Criminal and Environmental Soil Forensics*. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9204-6 14
- Kearey, P., Brooks, M., & Hill, I. (2009). Geofísica de exploração. In Oficina de Texto.
- Khater, A. E. M., & Ebaid, Y. Y. (2021). Feasibility of Handheld BGO Gamma-Ray Spectrometer to Evaluate U and Th in Phosphate Ore Mining Area: A Case Study. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*, 6(1). https://doi.org/10.18576/jrna/060103
- Kikkawa, H. S., Naganuma, K., Kumisaka, K., & Sugita, R. (2019). Semi-automated scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectrometry forensic analysis of soil samples. *Forensic Science International*, 305. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.109947
- Konopinski, D. I., Hudziak, S., Morgan, R. M., Bull, P. A., & Kenyon, A. J. (2012). Investigation of quartz grain surface textures by atomic force microscopy for forensic analysis. *Forensic Science International*, 223(1–3). https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2012.09.011
- Kristo, M. J., Gaffney, A. M., Marks, N., Knight, K., Cassata, W. S., & Hutcheon, I. D. (2016). Nuclear Forensic Science: Analysis of Nuclear Material out of Regulatory Control. In *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* (Vol. 44). https://doi.org/10.1146/annurev-earth-060115-012309
- Krivoruchko, K., & Gribov, A. (2019). Evaluation of empirical Bayesian kriging. *Spatial Statistics*, *32*, 100368. https://doi.org/10.1016/J.SPASTA.2019.100368
- Krumbein, W. C. (1934). Size Frequency Distributions of Sediments. SEPM Journal of Sedimentary Research, Vol. 4. https://doi.org/10.1306/d4268eb9-2b26-11d7-8648000102c1865d
- Lark, R. M., & Rawlins, B. G. (2008). Can we predict the provenance of a soil sample for forensic purposes by reference to a spatial database? *European Journal of Soil Science*, 59(5), 1000–1006. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01064.x
- Lee, C. S., Sung, T. M., Kim, H. S., & Jeon, C. H. (2012). Classification of forensic soil evidences by application of THM-PyGC/MS and multivariate analysis. *Journal of*

AnalyticalandAppliedPyrolysis,96,33–42.https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.017

- Li, M. F., Tang, X. P., Wu, W., & Liu, H. bin. (2013). General models for estimating daily global solar radiation for different solar radiation zones in mainland China. *Energy Conversion and Management*, 70. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.004
- Liu, Y., Li, Y., Li, Q., Bao, J., Hao, D., Zhao, Z., Song, D., Wang, J., & Hu, Z. (2015). Micro- to Nanoscale Morphologies and Chemical Components of Soils Investigated by SEM-EDS for Forensic Science. *Journal of Chemistry*, 2015. https://doi.org/10.1155/2015/734560
- Locard, E. (1920). Traces et taches. In Ernest Flammarion (Ed.), *L'enquête criminelle et les méthodes scientifiques: Vol. IV* (pp. 139–170). Flammarion.
- Lorna Dawson, P. (2019). *Guidelines for Forensic Sampling of Scenes, Footwear and Vehicles for Soil and Vegetation.*
- Lu, S. G., Xue, Q. F., Zhu, L., & Yu, J. Y. (2008). Mineral magnetic properties of a weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73(1). https://doi.org/10.1016/j.catena.2007.08.004
- Lützenkirchen, K., Wallenius, M., Varga, Z., Wiss, T., Knott, A., Nicholl, A., & Mayer, K. (2019). Nuclear forensics on uranium fuel pellets. *Radiochimica Acta*, *107*(7). https://doi.org/10.1515/ract-2018-3068
- Ma, F., Du, C., Zhang, Y., Xu, X., & Zhou, J. (2021). LIBS and FTIR–ATR spectroscopy studies of mineral–organic associations in saline soil. *Land Degradation and Development*, 32(4). https://doi.org/10.1002/ldr.3829
- Ma, Y., Minasny, B., & McBratney, A. (2021). Identifying soil provenance based on portable X-ray fluorescence measurements using similarity and inverse-mapping approaches – A case in the Lower Hunter Valley, Australia. *Geoderma Regional*, 25. https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00368
- Maher, B. A., & Taylor, R. M. (1988). Formation of ultrafine-grained magnetite in soils. *Nature*, 336(6197). https://doi.org/10.1038/336368a0
- Manrong, C., Lizhong, Y., Xiangfeng, N., & Bin, C. (2009). Application of environmental magnetism on crime detection in a highway traffic accident from Yangzhou to

Guazhou, Jiangsu Province, China. *Forensic Science International*, *187*(1–3). https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.02.012

- Marqués-Mateu, Á., Moreno-Ramón, H., Balasch, S., & Ibáñez-Asensio, S. (2018).
 Quantifying the uncertainty of soil colour measurements with Munsell charts using
 a modified attribute agreement analysis. *Catena*, 171, 44–53.
 https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.06.027
- McBride, M. B. (1994). Environmental chemistry of soils. *Environmental Chemistry of Soils*. https://doi.org/10.2134/jeq1995.00472425002400010029x
- McCulloch, G., Dawson, L. A., Brewer, M. J., & Morgan, R. M. (2017). The identification of markers for Geoforensic HPLC profiling at close proximity sites. *Forensic Science International*, 272. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.01.009
- McCulloch, G., Dawson, L. A., Ross, J. M., & Morgan, R. M. (2018). The discrimination of geoforensic trace material from close proximity locations by organic profiling using HPLC and plant wax marker analysis by GC. *Forensic Science International*, 288. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.02.009
- McCulloch, G., Morgan, R. M., & Bull, P. A. (2017). High Performance Liquid Chromatography as a valuable tool for geoforensic soil analysis. *Australian Journal of Forensic Sciences*, *49*(4). https://doi.org/10.1080/00450618.2016.1194474
- Mckinley, J. (2013). How useful are databases in environmental and criminal forensics? *Geological Society Special Publication*, 384(1), 109–119. https://doi.org/10.1144/SP384.9
- McPhee, J. (1996, January 29). Death of an Agent. *The Gravel Page: The New Yorker,* 71(46), 60–69.
- Melo, V. F., Testoni, S. A., Dawson, L., de Lara, A. G., & da Silva Salvador, F. A. (2019).
 Can analysis of a small clod of soil help to solve a murder case? *Science and Justice*, *59*(6), 667–677. https://doi.org/10.1016/j.scijus.2019.06.008
- Menchaca, P. R., Graham, R. C., & Younglove, T. (2018). Developing and Testing a Soil Property Database for Forensic Applications in Southern California. *Journal of Forensic Sciences*, 63(4), 1043–1052. https://doi.org/10.1111/1556-4029.13723

- Mikutta, R., Kleber, M., Kaiser, K., & Jahn, R. (2005). Review: Organic matter removal from soils using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Science Society of America Journal*, 69(1). https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0120
- Milani, E. J., & de Wit, M. J. (2008). Correlations between the classic Paraná and Cape-Karoo sequences of South America and southern Africa and their basin infills flanking the Gondwanides: Du Toit revisited. *Geological Society Special Publication*, 294. https://doi.org/10.1144/SP294.17
- Minyuk, P. S., Subbotnikova, T. v., & Plyashkevich, A. A. (2011). Measurements of thermal magnetic susceptibility of hematite and goethite. *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*, 47(9). https://doi.org/10.1134/S1069351311080052
- Morgan, R. M., & Bull, P. A. (2006). Data interpretation in forensic sediment and soil geochemistry. *Environmental Forensics*, 7(4), 325–334. https://doi.org/10.1080/15275920600996248
- Morgan, R. M., & Bull, P. A. (2007). The use of grain size distribution analysis of sediments and soils in forensic enquiry. *Science and Justice*, 47(3). https://doi.org/10.1016/j.scijus.2007.02.001
- Morgan, R. M., Cohen, J., McGookin, I., Murly-Gotto, J., O'Connor, R., Muress, S., Freudiger-Bonzon, J., & Bull, P. A. (2009). The relevance of the evolution of experimental studies for the interpretation and evaluation of some trace physical evidence. Science and Justice, 49(4), 277–285. https://doi.org/10.1016/j.scijus.2009.02.004
- Morgan, R. M., Scott, K. R., Ainley, J., & Bull, P. A. (2019). Journey history reconstruction from the soils and sediments on footwear: An empirical approach. *Science and Justice*, *59*(3). https://doi.org/10.1016/j.scijus.2018.11.002
- Munsell Colour Company, & Munsell Colour Company. (1975). Munsell Soil Colour Charts. In *Geoderma* (Vol. 48, Issue 199, p. 199).
- Murray, K. R., Fitzpatrick, R. W., Bottrill, R. S., Berry, R., & Kobus, H. (2016). Soil transference patterns on bras: Image processing and laboratory dragging

experiments. *Forensic Science International*, 258. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2015.10.009

- Murray, R. C. (2004a). *Evidence from the earth: forensic geology and criminal investigation*. Mountain Press Publishing Company.
- Murray, R. C. (2004b). Forensic geology: Yesterday, today and tomorrow. *Geological Society Special Publication*, 232. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.02
- Nakai, I., Furuya, S., Bong, W., Abe, Y., Osaka, K., Matsumoto, T., Itou, M., Ohta, A., & Ninomiya, T. (2014). Quantitative analysis of heavy elements and semi-quantitative evaluation of heavy mineral compositions of sediments in Japan for construction of a forensic soil database using synchrotron radiation X-ray analyses. *X-Ray Spectrometry*, *43*(1), 38–48. https://doi.org/10.1002/xrs.2496

NCFS, N. C. on F. S. (2014). Pretrial discovery in Forensic Evidence cases.

- Palenik, S. (2007). Heavy Minerals in Use. In *Developments in Sedimentology* (Vol. 58, Issue null).
- Pedersen, L. L., Smets, B. F., & Dechesne, A. (2015). Measuring biogeochemical heterogeneity at the micro scale in soils and sediments. In *Soil Biology and Biochemistry* (Vol. 90). https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.08.003
- Petraco, N., Kubic, T. A., & Petraco, N. D. K. (2008). Case studies in forensic soil examinations. *Forensic Science International*, 178(2–3). https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2008.03.008
- Pilchin, A. (2011). Magnetite: The story of the mineral's formation and stability. In *Magnetite: Structure, Properties and Applications*.
- Pirrie, D. (2018). Testing the efficiency of soil recovery from clothing for analysis by SEM-EDS.ForensicScienceInternational,289,83–91.https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2018.05.026
- Pirrie, D., Dawson, L., & Graham, G. (2017). Predictive geolocation: Forensic soil analysis
 for provenance determination. *Episodes*, 40(2), 141–147.
 https://doi.org/10.18814/epiiugs/2017/v40i2/017016

- Pirrie, D., Ruffell, A., & Dawson, L. A. (2013). Environmental and criminal geoforensics:
 An introduction. *Geological Society Special Publication*, 384(1), 1–7.
 https://doi.org/10.1144/SP384.20
- Prandel, L. V., Melo, V. F., Testoni, S. A., Brinatti, A. M., Saab, S. D. C., & Dawson, L. A. (2020). Spectroscopic techniques applied to discriminate soils for forensic purposes. *Soil Research*, 58(2). https://doi.org/10.1071/SR19066
- Pringle, J. K., Giubertoni, M., Cassidy, N. J., Wisniewski, K. D., Hansen, J. D., Linford, N. T., & Daniels, R. M. (2015). The use of magnetic susceptibility as a forensic search tool. *Forensic Science International*, 246. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.10.046
- Procter, F. A., Swindles, G. T., & Barlow, N. L. M. (2019). Examining the transfer of soils to clothing materials: Implications for forensic investigations. *Forensic Science International*, 305. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2019.110030
- Pye, K. (2007). Geological and Soil Evidence: Forensic Applications (1st ed.). CRC Press.
- Pye, K., Blott, S. J., & Wray, D. S. (2006). Elemental analysis of soil samples for forensic purposes by inductively coupled plasma spectrometry precision considerations.
 Forensic Science International, 160(2–3), 178–192.
 https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2005.09.012
- Pye, K., & Croft, D. (2007). Forensic analysis of soil and sediment traces by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray analysis: An experimental investigation. *Forensic Science International*, 165(1). https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2006.03.001
- Pyrcz, M. J., & Deutsch, C. (2007). *Declustering and debiasing*. https://www.researchgate.net/publication/228427948
- Ranjard, L., Nazaret, S., Gourbière, F., Thioulouse, J., Linet, P., & Richaume, A. (2000).
 A soil microscale study to reveal the heterogeneity of Hg(II) impact on indigenous bacteria by quantification of adapted phenotypes and analysis of community DNA fingerprints. *FEMS Microbiology Ecology*, *31*(2). https://doi.org/10.1016/S0168-6496(99)00089-6

- Rawlins, B. G., & Cave, M. (2004). Investigating multi-element soil geochemical signatures and their potential for use in forensic studies. *Geological Society Special Publication*, 232. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.18
- Rawlins, B. G., Kemp, S. J., Hodgkinson, E. H., Riding, J. B., Vane, C. H., Poulton, C., & Freeborough, K. (2006). Potential and pitfalls in establishing the provenance of earth-related samples in forensic investigations. In *Journal of Forensic Sciences* (Vol. 51, Issue 4). https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2006.00152.x
- Rawlins, B. G., Webster, R., & Lister, T. R. (2003). The influence of parent material on topsoil geochemistry in eastern England. *Earth Surface Processes and Landforms*, 28(13). https://doi.org/10.1002/esp.507
- Reading, D. G., Croudace, I. W., Warwick, P. E., & Britton, R. (2015). A rapid dissolution procedure to aid initial nuclear forensics investigations of chemically refractory compounds and particles prior to gamma spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 900. https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.047
- Reidy, L., Bu, K., Godfrey, M., & Cizdziel, J. v. (2013). Elemental fingerprinting of soils using ICP-MS and multivariate statistics: A study for and by forensic chemistry majors. *Forensic Science International*, 233(1–3), 37–44. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2013.08.019
- Rendle, D. F. (2004). Database use in forensic analysis. *Crystallography Reviews*, *10*(1), 23–28. https://doi.org/10.1080/08893110410001664927
- Robertson, A. H. J., Main, A. M., Robinson, L. J., & Dawson, L. A. (2015). In situ FTIR analysis of soils for forensic applications. *Spectroscopy (Santa Monica)*, *30*(8).
- Rodríguez, P. B., Tomé, F. V., & Lozano, J. C. (2012). Vertical distribution of natural radionuclides in soils. *EPJ Web of Conferences*, *24*. https://doi.org/10.1051/epjconf/20122405001
- Ruan, H. D., Frost, R. L., Kloprogge, J. T., & Duong, L. (2002). Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *58*(5). https://doi.org/10.1016/S1386-1425(01)00574-1

- Ruffell, A., & Donnelly, L. (2016). Forensic Geoscience Group the first decade. In *Geoscientist* (Vol. 26, pp. 10–15).
- Ruffell, A., Pirrie, D., & Power, M. R. (2013). Issues and opportunities in urban forensic geology. *Geological Society Special Publication*, 384(1), 148–161. https://doi.org/10.1144/SP384.19
- Ruffell, A., & Wiltshire, P. (2004). Conjunctive use of quantitative and qualitative X-ray diffraction analysis of soils and rocks for forensic analysis. *Forensic Science International*, *145*(1), 13–23. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2004.03.017
- Rumelhart, D. E., Hinton, G. E., & Williams, R. J. (1986). Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, *323*(6088). https://doi.org/10.1038/323533a0
- Ruppert, D. (2004). The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction. *Journal of the American Statistical Association*, 99(466). https://doi.org/10.1198/jasa.2004.s339
- Russell, S., & Norvig, P. (2021). Artificial Intelligence: A Modern Approach, Global Edition 4th. In *Foundations* (Vol. 19).
- Salamuni, E., Ebert, H. D., da Silva Borges, M., Hasui, Y., Costa, J. B. S., & Salamuni, R. (2003). Tectonics and sedimentation in the Curitiba Basin, south of Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, *15*(8). https://doi.org/10.1016/S0895-9811(03)00013-0
- Salvador, F. A. da S., Nogueira e Silva, M. P., de Oliveira Mascarenhas, R., & Rumbelsperger, A. M. B. (2019). The application of forensic geology to investigate the substitution of zinc ingots between China and Brazil. *Geological Society, London, Special Publications*, SP492-2018–2083. https://doi.org/10.1144/sp492-2018-83
- Sangwan, P., Nain, T., Singal, K., Hooda, N., & Sharma, N. (2020). Soil as a tool of revelation in forensic science: A review. In *Analytical Methods* (Vol. 12, Issue 43). https://doi.org/10.1039/d0ay01634a
- Santos, L. da R., Leandro, R., Fedalto, G., Spisila, A., Bahniuk, A. M., Siga Jr, O., & Cury,L. F. (2021). The Capiru Group: From passive margin to syn-orogenic units, implications for the evolution of the northern margin of the Curitiba microplate,

Western Gondwana. *Journal of South American Earth Sciences*, *112*, 103555. https://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2021.103555

- Saye, S. E., & Pye, K. (2004). Development of a coastal dune sediment database for England and Wales: Forensic applications. *Geological Society Special Publication*, 232. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.232.01.09
- Schmidhuber, J. (2015). Deep Learning in neural networks: An overview. In *Neural Networks* (Vol. 61). https://doi.org/10.1016/j.neunet.2014.09.003
- SHAPIRO, S. S., & WILK, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, 52(3–4). https://doi.org/10.1093/biomet/52.3-4.591
- Shenggao, L. (2000). Lithological factors affecting magnetic susceptibility of subtropical soils, Zhejiang Province, China. *Catena*, 40(4). https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00092-8
- Shimamoto, G. G., Terra, J., & Bueno, M. I. M. S. (2013). Use of portable x-ray fluorescence to discriminate brands of nail polishes: A potential forensic tool. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(5). https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130093
- Siga Junior, O., Basei, M. A. S., Reis Neto, J. M., Machiavelli, A., & Harara, O. M. (1995).
 O Complexo Atuba: um cinturao paleoproterozoico intensamente retrabalhado no Neoproterozoico. *Boletim IG - Universidade de Sao Paulo, Instituto de Goeciencias*, 26. https://doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v26i0p69-98
- Smale, D., & Trueman, N. A. (1969). Heavy Mineral Studies as Evidence in a Murder Case in Outback Australia. *Journal of the Forensic Science Society*, 9(3–4). https://doi.org/10.1016/S0015-7368(69)70521-7
- Sparks, R. S. J., Annen, C., Blundy, J. D., Cashman, K. v., Rust, A. C., & Jackson, M. D. (2019). Formation and dynamics of magma reservoirs. In *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 377, Issue 2139). https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0019
- Stella, T. W. L., Swarup, S., See Suet Ning, M., Lim, N. Q. B. I., Phua Mun Lin, S., Tan Boon Jay, T., & Ghosh, S. (2020). Forensic Pedology: From Soil Trace Evidence to

Courtroom. In *Soil Analysis: Recent Trends and Applications*. https://doi.org/10.1007/978-981-15-2039-6 16

- Stern, L. A., Webb, J. B., Willard, D. A., Bernhardt, C. E., Korejwo, D. A., Bottrell, M. C., McMahon, G. B., McMillan, N. J., Schuetter, J. M., & Hietpas, J. (2019). Geographic Attribution of Soils Using Probabilistic Modeling of GIS Data for Forensic Search Efforts. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 20*(2), 913–932. https://doi.org/10.1029/2018GC007872
- Sugita, R., & Marumo, Y. (1996). Validity of color examination for forensic soil identification. *Forensic Science International*, 83(3). https://doi.org/10.1016/S0379-0738(96)02038-5
- Szelecz, I., Lösch, S., Seppey, C. V. W., Lara, E., Singer, D., Sorge, F., Tschui, J., Perotti,
 M. A., & Mitchell, E. A. D. (2018). Comparative analysis of bones, mites, soil chemistry, nematodes and soil micro-eukaryotes from a suspected homicide to estimate the post-mortem interval. *Scientific Reports*, 8(1). https://doi.org/10.1038/s41598-017-18179-z
- Szuszkiewicz, M., Grison, H., Petrovský, E., Szuszkiewicz, M. M., Gołuchowska, B., & Łukasik, A. (2021). Quantification of pedogenic particles masked by geogenic magnetic fraction. *Scientific Reports*, *11*(1). https://doi.org/10.1038/s41598-021-94039-1
- Taghdis, S., Farpoor, M. H., Fekri, M., & Mahmoodabadi, M. (2021). Vertical distribution of magnetic susceptibility as affected by pedoenvironmental factors along an arid and semi-arid transect, Fars Province, Iran. *Studia Geophysica et Geodaetica*, 65(1). https://doi.org/10.1007/s11200-020-1259-7
- Testoni, S. A., Melo, V. F., Anne Dawson, L., Malakoski, J., Cunico, E., & Junqueira Neto, J. A. (2020). The Use of a Sequential Extraction Technique to Characterize Soil Trace Evidence Recovered from a Spade in a Murder Case in Brazil*. *Journal of Forensic Sciences*, 65(6). https://doi.org/10.1111/1556-4029.14491
- Testoni, S. A., Melo, V. F., Dawson, L. A., da Silva Salvador, F. A., & Kunii, P. A. (2019). Validation of a standard operating procedure (SOP) for forensic soils investigation

in Brazil. *Revista Brasileira de Ciencia Do Solo*, *43*. https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20190010

- Testoni, S. A., Melo, V. F., Dawson, L. A., Salvador, F. A. S., & Prandel, L. v. (2019). Evaluation of forensic soil traces from a crime scene: robbery of a safety deposit box in Brazil. *Geological Society, London, Special Publications*. https://doi.org/10.1144/sp492-2019-35
- Thiede, D. S., & Vasconcelos, P. M. (2010). Paraná flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new 40Ar/39Ar results. *Geology*, 38(8). https://doi.org/10.1130/G30919.1
- Thompson, M. (2009). Portable X-ray fluorescence analysis. In *Royal Society of Chemistry*. www.rsc.org/amc
- Tighe, M., Forster, N., Guppy, C., Savage, D., Grave, P., & Young, I. M. (2018). Georeferenced soil provenancing with digital signatures. *Scientific Reports*, 8(1). https://doi.org/10.1038/s41598-018-21530-7
- Török, A., & Hajpál, M. (2005). Effect of Temperature Changes on the Mineralogy and Physical Properties of Sandstones. A Laboratory Study. *Restoration of Buildings and Monuments Bauinstandsetzen Und Baudenkmalpflege*, *11, No 4.*
- United states department of agriculture. USDA. (1996). Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report, No. 42. Ver. 3.0. Soil Survey Investigations Report.
- Vieira, K. T. P., & Fernandes, L. A. (2020). Análise faciológica e contexto deposicional do geossítio Bacia Sedimentar de Curitiba, nova seção-tipo para a Formação Guabirotuba. *Geologia USP. Série Científica*, 20(2). https://doi.org/10.11606/issn.2316-9095.v20-165568
- Viscarra Rossel, R. A., Minasny, B., Roudier, P., & McBratney, A. B. (2006). Colour space models for soil science. *Geoderma*, *133*(3–4). https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.017
- Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, *30*(5). https://doi.org/10.1086/622910

- Werner, D., Burnier, C., Yu, Y., Marolf, A. R., Wang, Y., & Massonnet, G. (2019). Identification of some factors influencing soil transfer on shoes. *Science and Justice*, 59(6). https://doi.org/10.1016/j.scijus.2019.07.004
- Wills, S. A., Burras, C. L., & Sandor, J. A. (2007). Prediction of Soil Organic Carbon Content Using Field and Laboratory Measurements of Soil Color. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 380–388. https://doi.org/10.2136/sssaj2005.0384
- Xu, X., Du, C., Ma, F., Shen, Y., & Zhou, J. (2020). Forensic soil analysis using laserinduced breakdown spectroscopy (LIBS) and Fourier transform infrared total attenuated reflectance spectroscopy (FTIR-ATR): Principles and case studies. *Forensic Science International*, 310. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110222
- Yang, J., Wang, Y., Wang, J., & Hu, Y. (2020). Microscale Soil Chemistry of Heavy Metals
 : Research Process and Perspective. *Acta Pedologica Sinica*, 57(3).
 https://doi.org/10.11766/trxb201908250445
- Zeng, R., Rossiter, D. G., Zhao, Y. G., Li, D. C., & Zhang, G. L. (2020). Forensic soil source identification: comparing matching by color, vis-NIR spectroscopy and easily-measured physio-chemical properties. *Forensic Science International*, *317*. https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2020.110544
7 APÊNDICE 1

Na sequência, estão dispostos os dados brutos das análises realizadas em laboratório, referentes às amostras controle (1 a 232), questionadas (1S a 14S) e do horizonte B (com o código 'B', ex: 168B).

Si-O-Si	0,2157	0,2035	0,1607	0,1239	0,2385	/107/0	0.2127	01660	0 0777A	0,041 44	0,05514	0,2549	0,2161	0,2244	0,4207	0,2304	0,346	0,2996	0,2272	0,1832	0,2868	0,3066	0,2395	0,172	0,2768	0,2854	0,3472	0,4115	0,4195	0,3401	0,3587	0,2271	0,3034	0,1424	0,289	0,2263	0.2046	0,2459	0.2307	0,3167	0,2615	0,06482	0,172	0,1568	0,3179	0,261	0,3428	0,261 0,2636
Si-O-Al	0,1063	0,1318	0,06858	0,05783	0,08002	0,0696	0.00462	0.000.4E	0,01122	CCTTO'O	0,02182	0,1274	0,1092	0,1095	0,1959	0,1196	0,1467	0,1462	0,08764	0,07957	0,1695	0,2204	0,1111	0,08847	0,118	0,1319	0,1722	0,2155	0,2356	0,1908	0,1615	0,1394	0,174	0,06381	0,1121	0,1301	0 1005	0,1419	0.1102	0,2615	0,1234	0,03121	0,08767	0,07275	0,1327	0,1	0,129	0,09321 0,1084
Si-O	0,0877	0,07383	0,05927	0,03171	0,07437	0,05214		0.05246	0,00728	00 10010	0,01302	0,07792	0,07087	0,05924	0,09884	0,07631	0,08812	0,09646	0,05958	0,05632	0,1071	0,1096	0,0753	0,05687	0,08448	0,08589	0,1176	0,124	0,1328	0,1236	0,09947	0,09499	0,1182	0,04541	0,09322	0,08409	0.06133	0,09418	0.08107	0,1192	0,08769	0,02143	0,05712	0,04557	0,08822	0,06964	0,08758	0,06807 0,07012
Si-O-Fe	0,06715),05577),03669),02935	0,05863	9/250/0	1/060/0		213200	0T0/00	01175),07827),06501),05683	0,1235	0,06467	0,1007	0,08307	0,07093	0,05118),09764	0,08784	0,07408),04853),08406	0,08007),09556	0,1086	0,115	0,1038	0,09273	0,07498	0,1064),03587),08213	0,07071	1/2020	0.0825	0.07405	0,1036	0,08711),01915	0,04604),03517	0,08774),07692),09502	0,07261 0,0743
C=O	005126 (,03616 (005732 (009461 (007963 (004306 (0 140100	000864 (0005301 (003505 (,01222 (001595	003417 (003289	003796 (002076 (002414 (,00211 (001046 (,00368 (,01431 (,01672 (002214 (001551 (001393	002551	003818	003746 (000886 (002932	006622 (002427 (003616 (003507	004817 (006957	001194 (008823 (006154 (009178 (002686 (001239 (005263 (003434 (0001015
-0-5i	1296 0,	0794 0	9059 0,	5422 0,	1491 0,0	0 1266	1011 0	0 03020	1025 U,U	0 CCOT	0 1001 0,	9346 0,(1105 0,	1156 0	2587 0,	1046 0,	2013 0,	1983 0,	1086 0,	1017 0,(1315 0	1611 0,	1341 0	1117 0	1429 0),16 0,	,228 0,(2748 0,	2857 0,	1709 0,	2299 0,	1468 0,	1612 0,(0,7627 0,	1839 0,	1017 0,	1044 0	1029 0,	1096 0.0	1719 0,	1302 0,	3517 0,0	8797 0,	0,7634 0,	2088 0,	1625 0,	2133 0,	1491 0, 159 0,
S	8 0	98 0,	0,0	0,0	0,0					- - -	5 0,0	9,0	5 0,	52 0,	30 0,	8 0,	16 O,	3 0,	, 0	8 0,	3 0,	1 0,	ЗО,	17 0,	34 0,	71 0	0 70	,0 0	4 0,	7 0,	4 0,	24 0,	22 0,	3 0,0	1 0	0`0	ò c t c	4 0, 0,	80.0	2 0,	7 0,	0'0	6 0,0	13 0,0	15 0,	17 0,	15 0,	34 0, 34 0,
_ ن	.41 8	58 19	.77 1(86 20	41 7	39	U. 17	2 11	- 17 I() /T	01 6	.37 7	.12 6	20 1	\$24 23	66 3	\$52 24	80 9	.65 8	.10 6	96 5	83 5	9 66	.92 1:	.95 13	22 1	.57 1(50 8	57 9	57 3	24 7	.61 13	13 1	85 5	43	96 77	74 VC	1 68 5 68	85 4	76 6	59 9	.18 7	.51 9	09 1	.91 1:	06 1:	.95 1:	145 1 105 1 105 1
Я	315 1	367 2	335 1	405 2	251 1	196 1 237	232 1	1 270	240 I		178 1	285 1	273 1	328 2	468 3	06	520 3	318 1	369 1	210 1	228	195	227	354 1	292 1	331 2	298 1	319 1	352 1	108	227 1	243 1	400 2	163	265 1	246	738 1	227	213	130	364 1	236 1	269 1	300 2	395 1	405 2	394 1	422 2 359 2
_	196	276	213	295	160	183	176 176	160	160 1		117	177	165	234	341	62	374	200	222	135	137	120	141	230	208	245	197	199	217	70	147	179	255	105	173	102	160	137	127	93	225	149	178	216	249	255	248	281 240
S	563,00	299,00	533,00	338,00	530,00	5/4,00	00'119	117.00	41/,UU	00'505	465,00	565,00	615,00	366,00	340,00	406,00	357,00	547,00	621,00	510,00	622,00	585,00	565,00	503,00	370,00	318,00	471,00	563,00	578,00	489,00	508,00	324,00	532,00	509,00	488,00	645,00 446.00	451.00	615,00	632.00	354,00	579,00	542,00	473,00	354,00	549,00	551,00	548,00	467,00 456,00
н	∞	13	12	16	14	DI 6	⊒ ∝) o	x o	o ;	12	10	∞	15	15	21	15	15	10	11	6	8	∞	12	15	12	6	10	6	10	12	11	12	11	11	∞ ∘	5 X	0	∞	2	∞	11	12	16	10	11	11	13
Cu					0,0158		0,0028	0,0040			0,0027	0,0053	0,0036	0,0075	0,0032	0,013				0,0033	0,0089	0,0205	0,0047	0,0028			0,0109			0,0117	0,0062			0,0031	0,0044	0,0154		0,0094		0,0036								
Zn	0,0071	0,0036	0,005	0,0056	0,0253	0,0047	0,0038		0,0052	2000,0	0,0066	0,0077	0,0113	0,0169	0,0089	0,0038		0,0037	0,0029	0,0066	0,0058	0,0047	0,0202	0,0025	0,003	0,0028	0,0153	0,0052	0,0059	0,0065	0,0092	0,0052	0,0064	0,0069	0,0095	0,0054	1200.0	0,0206	0.0024	0,004	0,0041	0,0039	0,0062	0,0041	0,0058	0,0043	0,0027	0,0026 0,0028
Bi	0,0048				0,0033	0,000	C200,0	10000	0,0029	00000	0,003			0,0045	0,005		0,0039	0,0034	0,0046		0,0032		0,0049	0,0045			0,0034	0,0063	0,0046		0,0045	0,0042	0,0053	0,0056	0,0034				0.0032		0,0038				0,0045			
Чd	0,0073	0,0047	0,0025	0,0041	0,0086	0,006	0,007	0,000	Tannín	T00000	0,0056	0,0031	0,0055	0,0072	0,0066	0,0018	0,0021	0,0043	0,0044	0,0064	0,0092	0,0031	0,0072	0,0049	0,006	0,0016	0,0055	0,0066	0,0069	0,0023	0,0062	0,0058	0,0058	0,0061	0,0066	0,0015	0.0052	0,0048	0.0056	0,0031	0,0084	0,0064	0,0038	0,0034	0,0103	0,0097	0,0037	0,0031 0,004
iN				0,0018	0,0023		0,0034	10000	0,0026	020000	0,0041	0,0036	0,0063	0,0091	0,0044	0,0039		0,0039	0,0021	0,0054	0,005	0,003	0,0023			0,0024	0,003	0,0027		0,0066	0,0039	0,0025	0,0028	0,0053	0,0058	0,0046	C20000	0,0024	0.0043	0,0065	0,004	0,0046	0,0028	0,0036	0,0032		0,0032	0,0025
>		0,027		0,03		2	50/0	1000	0,035	0+0'0	0,041	0,08	0,05	0,025	0,041	0,073	0,03	0,041	0,035	0,037	0,1	0,1		0,026		0,022	0,025	0,031	0,029	0,05	0,04	0,03	0,045	0,036	0,031	0,08	2013	0.05	0.044	0,064	0,041	0,026	0,032		0,037			0,021
μN	0,0032		0,0017	0,0014	0,0031	0,004				0700/0	0,0019 (0,0024		0,0022 (0,0032 (0,0012 (0,002	0,0018 (0,0045 (0,0025 (0,0032	0,0038	0,0032	0,0028 (0,0016 (0,0018 (0,0039 (0,002 (0,0016	0,0022	0,0038	0,0034 (0,0047 (0,0032 (6000		0,0017			0,0017 (0,0014 (0,0025 (0,0016	0,0034 (0,002 (0,0016
ЧИ	0,019	0,02	0,018	0,032	0,033	0,036	0,030	10000	0,052	200'0	0,062	0,23	0,256	0,051	0,028	0,092	0,01	0,016	0,01	0,032	0,055	0,104	0,015 (0,015	0,051	0,037	0,008	0,008	0,088	0,057	0,015 (0,02	0,103 (0,178	0,175		0,052	0.031	0,057	0,037	0,041	0,041	0,032	0,054	0,064	0,024	0,037 0,013 0
Zr	0,0533	0,0265	0,0488	0,0464	0,0481	0,063	7 990 0		2020,0	10000 G	0,0399	0,0582	0,016	0,0263	0,0382	0,0411	0,0352	0,0334	0,0706	0,0449	0,071	0,0534	0,0466	0,0362	0,0292	0,028	0,0218	0,0547	0,0396	0,0407	0,0369	0,0556	0,0528	0,0948	0,0483	0,0344	8720 0	0,042	0.053	0,0201	0,0297	0,0344	0,0246	0,0257	0,0456	0,0157	0,0263	0,0288 0,0276
F	1,23	0,58	1,08	0,73	1,29	1,44	1 77	1 27	1 50 1		1,34	4,1 (0,83	0,65	1,24	1,87	0,8	-	1,57 (1,25 (3,61	3,36	1,45 (0,87	0,52	0,61	0,85	1,51	1,31	1,42	1,06	1,54 (1,95	2,04	1,76	2,43	107	1,71	1.46	0,97	1,52	0,84	0,48	0,77	1,24 (0,85	0,71	0,62
БР Г	5,1	3,6	4,48	2,89	5,18	3,55	0,24 8 77	7 00	/,88 6.26	0000	7,95	14,61	9,16	4,48	4,08	15,31	2,9	6,59	5,38	4,86	14,4	20,45	5,31	6,02	3,77	3,69	4,89	5,44	7,15	9,95	5,88	4,15	6,3	4,84	3,92	12,27	1,34 F. F.F.	9,42	9.55	18,46	8,93	6,72	4,91	2,86	4,84	4	4,65	3,65 4,31
ц	93,57	95,74	94,34	96,25	93,37	94,89	92,42 80 33	CC 00	90,7 01 07	10/10	90,54	80,9	89,66	94,7	94,53	82,59	96,21	92,29	92,91	93,74	81,73	75,89	93,14	93,03	95,64	95,58	94,08	92,91	91,44	88,43	92,9	94,18	91,59	92,83	93,98	84,99	03 1	88,68	88.82	80,39	89,41	92,3	94,43	96,27	93,74	95,05	94,56	95,61 94,99
μT	9,4	11,8	8,7	10,9	9,8	11,1	ч,ч 10.6	11.0	۲1,4	, I	9,7	10,9	9,9	11,6	10,1	10,1	10,9	9,5	9,1	10	10,8	10,9	8,6	10,3	9,6	11,1	9,8	6	12,9	6	11,3	11,7	10	9,8	9,3	9,4	10.4	9,5	11	12	11,1	9,7	10,2	10,6	10,5	10,3	11,7	11,4 11
	2,4	1,8	2,4	2,4	1,7	2,1 2,1	2,1 1 Q	0 1	ד, ש ב, ד	C'T	2,6	1,8	1,9	2	1,8	1,8	2,3	2,5	2,5	2,9	1,4	1,7	2,6	2,4	2,4	2,5	2,4	e	2,3	2,7	2,7	2,3	2,3	1,9	2,4	1,9 7 £	2,2 2,2	2,2	2	1,9	1,8	2,4	1,7	1,6	1,9	2,1	2,2	1,9
×	t 2,1	5 2,1	2,2	7 2,2	2,2		2 2	1 1 1 1	7 7 J D	C(T C	, 2,1	2	2,2	2,1	5 2	5 2,1	3 2	2	2,1	3 2	2,2	2,1	9 2	5 1,9	5 2,1	9 1,9	9 2,1	2,1	L 2,1	5 2,1	5	L 2	2,3	L 2,1	9 2,2	t 2,2	1'7 2'7	t 2,1	5 2.1	5 2,1	2	2,3	3 2	2,2	2,1	t 2,1	7 T	8 2,1 9 2,2
MS	0,01	0,02	0,03	0,02	0,05	0,04	icn'n	0,00	0.02F	500	0,06	1,55	0,09	0,02	0,021	0,75(0,01	0,02	0,032	0,06	0,11.	1,17	0,035	0,03	0,01(0,025	0,01	0,02	0,04	0,435	0,045	0,03;	0,05.	0,10.	0,06	0,91	100	0,124	0.056	0,215	0,04	0,032	0,03	0,03.	0,04	0,07.	0,02	0,02,
UTMY	7195723	7196181	7196262	7196566	7196561	/19685/	7107857	7100056	0C20017	OFCOCT /	7199279	7199444	7199741	7199921	7200282	7200565	7201280	7201752	7201943	7202190	7202901	7202365	7202026	7201886	7201719	7201439	7201202	7202170	7202490	7202962	7203165	7201992	7202309	7202719	7202818	7203109	7106753	7196411	7196563	7196972	7197236	7197802	7198245	7199416	7199473	7199901	7200274	7200449
JTM X	82580	82796	82841	82767	82513	195250	262280	. CJLCO.	01610	01010	81734	82156	82501	81638	81694	81790	81544	82027	82222	82824	82944	82868	82702	82559	82609	82862	83263	81710	81805	82103	82119	81169	80868	81072	81416	81557 	06118	81305	81094	81234	81044	80912	81130	81617	80809	81011	580771	79870
-	9	e.	J				2 4			1		<u> </u>		Ē.	5 6	5	7 6	8	9	0 6	1 É	2 É	8	4	5	9 9	7 6	8	9	9	1 6	2	3 6	4	3			, 9 , 9	9	1	2 6	3 6	4 E	56	6 E	7 6	8	9 9

ci-O-ci	0,2731	0,2018	0,3042	0,2471	0,2905	0,3714	0,2138	0,3948	0,1864	0,247	0,1808	0,2293	0,1837	0,2406	0,147	0,1809	0,1985	0,2492	0,06106	0,2147	0,2314	0,2986	0,1446	0,1751	0,163	0.1794	0.1821	0 3083	0,2011	0.1324	0,2615	0,274	0,1501	0,275	0,167	0,2493	0,158 07070	8/07/0	01000	0,2659	0,2061		0.2008	0.205.0	0,3054	0,2403	0,1777	0,2829	0,21/1
Si-O-AI	0,1182	0,08925	0,1544	0,09309	0,1675	0,1683	0,09995	0,2431	0,08029	0,117	0,0789	0,1285	0,09176	0,1107	0,05573	0,05986	0,08668	0,0884	0,02627	0,08849	0,09307	0,1249	0,06676	0,0728	0,06972	0.09054	0.1052	0.1616	0,09973	0.05293	0,1239	0,132	0,07975	0,1113	0,07248	0,1073	1,09251	0,1005	0,1030	0,140/	0,1008	0.11.70	0,4600	0.1570	0,15/2	0,1439	0,08799	0,1493	0,1070 0.1448
C-is	0,06733	0,06169	0,09822	0,06843	0,103	0,08638	0,06769	0,1066	0,05212	0,09059	0,0634	0,09033	0,05242	0,08991	0,04825	0,04635	0,06475	0,05778	1,70E-02	0,05652	0,06427	9,05E-02	0,04261	0,06194	0,05375	0.06221	0.07275	0.08624	0,05482	0.04373	0,08282	0,08831	0,05134	0,07632	0,04595	0,06899	0,03/61	0,00270	0,09275	0,09227	0,07164	1010	0,1092	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	0,09563	0,0869	0,06318	0,09357	0,08366
Si_O_FA	0,06515	0,05803	0,07042	0,0693	0,08449	0,07753	0,05995	0,08765	0,05115	0,08227	0,05679	0,07953	0,0468	0,08464	0,04275	0,04812	0,05223	0,06892	0,01469	0,04848	0,0496	0,08067	0,04209	0,05022	0,04187	1 04927	0.05909	0.07	0,04422	0.0395.2	0,07286	0,07675	0,03935	0,07482	0,04361	0,06934	J,U3698	J,U3366	DTCEN'S	J,U8/U9	0,06197	T /T /0 /0	0,108A	100TO	0,09959	0,07932	0,05522	0,09728	0,07272
	001912	002987	006297	003982	,00431	004941	005336	002915	005213	004075	003596	003335	002178	001561	008183	001607	003507	002303	,66E-05	1000000	,00319	,19E-05	,01502	001202	002948	2777000	01078	00564	003099	000251	002941	002907	,02185	001265	,01236	002321	00.2629	789500	607000	001913	000939	TTCCOO	1002012		001445	003613	004132	003546	003037
:J-0-	1734 0	,1279 0,	,1956 0,	,1393 0,	,1597 C	,2651 0,),114 0,	,2605 0,	,1047 0,	,1571 0,	09503 0,	,1171 0	,1044 0	,1473 0	07292 0,	0 96660	,1087 0,	,1393 0,	02556 1	,1245 0,	,1476 C	,1908 1	08138 C	09072 0	08303 0	09135 0.	1078 0	2763 C	1193 0	06304 0	,1596 0,	,1704 0,	,0897 C	,1703 0,	09013 C	,1478 0,	08/43 0	0 19680	0 6017	,1186 0,	,1018 0,	1002	0 5001	0 UCV V	,1439 U),145 U,	07932 0,	,1628 0,	,1225 U
a	123 0	0 603	112 0,	19 0,	64 0,	L33 0,	62 C	124 0,	L56 0,	124 0,	100 O,I	0 68	64 0	0 0	76 0,1	87 0,1	59 0,	L43 0,	L04 0,	L05 0,	98 0,	117 0,	180 0,1	73 0,	66 0,	60 0.	03	014	176 0	78 0.0	118 0	114 0,	214 0	173 0	91 0,	117 0,	10 CP	53 0,		0 - 0	-05 76 0		0 C	1 0	, U	178 C	L02 U,I	21 0	89 U, 146 O,
Ľ	188	326 2	192	192	119	217	111	196	236	224	183	153	98	315 2	120	133	108	230	170	155	146	176 :	265	115	116	96	148	351	268	134	211	210	296 2	264	267	205	۲ CC	83 717	. 212	131	122	101	7 U01		206	273	188	293	156 253
۵	328	524	386	382	290	408	260	361	387	453	379	345	197	507	229	232	260	419	331	260	276	298	414	247	285	211	270	557	424	283	449	421	417	447	406	416	305	542	242	246	386		279 272	2,0	316	446	405	472	369 496
-) 220	358) 243	0 244	173	0 264	0 157	237	0 265) 282	0 237	0 212	0 127	350	0 149	0 155	0 155	0 274	212	0 178	0 182	0 202	0 290	156	171	132	177	376	203	176	277	0 261	308	303	291	260	C61 0	128 C	747	159 159	100		212	1 1	232	304	0 247	338	313
v	454,00	429,00	550,00	524,00	638,00	508,00	614,00	488,00	425,00	570,00	562,00	589,00	509,00	414,00	501,00	454,00	630,00	491,00	521,00	424,00	475,00	436,00	393,00	543,00	623,00	557.00	487.00	444 OC	413,00	567.00	583,00	573,00	321,00	441,00	360,00	560,00	7070	10,275,00	0,0,0	509,00	572,00		530,01	00000 0000 0000 0000	330,00	429,00	597,00	362,00	611,UI 545,00
Т	12	14	11	10	4 9	11	8 8	11	13	11	10	6	6 8	13	11	12	5	12	11	12	10	12	14	2 9	8 9	00 9	0 11 0	15	14	10	10	12	15	12	13	11	P I	7 7	1 :	11 7	• 10	- c	× C	; ;	Ξ;	13	З З	11	7 11
Ĵ	3				0,007		0,005						0,005				0,003				-			0,003	0,003	0.012	0.006										0000	070/0	1	0,015 2	0,004	500'0							0.005
70	17			0,0027	0,0041		0,0033	0,0095	0,0044	0,0076	0,0045	0,0036	0,006	0,0077	0,0089	0,0032	0,0035	0,0027	0,0099		0,0036	0,0056	0,0038	0,0044	0,0061	0.0067	0.0067	0 0051	0,0041	0.03	22/2				0,004	0,0034	0,0049	0,0063		1,000,0	0,0061		0,0064		0,0045	0,0054	0,0056	0,0045	0.0044
ia	0,0032	0,004	0,0043					0,004				0,0037	0,006	0,0082	0,0034	0,0037		0,0032							0,0031						0,0042	0,003				0,0032	0,0031						/cnn'n	00000	0,0069	0,0142	0,0046	0,0033	
40	0,0031	0,0041	0,0043	0,0077	0,0043	0,003	0,0036	0,0047	0,0062	0,0056	0,0077	0,0085	0,0036	0,0098	0,0083	0,0118	0,012	0,0063	0,0068	0,0075	0,0062	0,0072	0,0042	0,0083	0,0084	0.0022	0.003	0 004	0,0058	0.0031	0,003	0,0044	0,003	0,0015	0,0031	0,005	0,0064	0,0015	OTUU,U	0,0012	0,0051	00000	0,0114	17TTA	0,0068	0,0087	0,0071	0,0064	0,005
İN		0,0023	0,0037	0,0022	0,0046		0,0038	0,0041		0,0038	0,0024	0,0035	0,0046	0,0036	0,0058	0,0059	0,0062	0,0028	0,0022	0,0028	0,004	0,0055		0,0041	0,0056	0.0057	0.0032	0 00 1	0,0039			0,003	0,0026	0,0026		00000	0,0029	0,0002	0,0042	5500,0	0,0032		0,0029		0,0093	0,0055	0,004	0,0031	0,0034
>	0,024		0,044		0,07	0,035	0,047	0,048			0,036	0,046		0,03	0,045	0,031	0,041		0,025		0,025			0,05	0,05	0.06	0.05			0.041	0,033	0,041	0,019		0,027	0,035	0000	0,08	cn'n	60,0	0.051		77N'N		0,039	0,029	0,059	0,037	0,04b 0.041
ЧN	22	0,0023	0,0019					0,0019				0,0024	0,0013		0,003	0,0018	0,0025							0,0031	0,0033	0.0017	0.0015			0.0022	0,0017	0,0016		0,0013		1	cTUU,U		00000	0,0022		2 00 0	ατηρή		0,0028	0,002	0,0026	0,0016 2 0015	C,UUT5
Mn	0,046	0,02	0,025	0,013	0,038			0,04	0,033	0,064	0,04	0,048	0,438	0,055	0,275	0,012	0,032	0,055	0,034	0,039	0,025	0,048	0,055	0,029	0,041	0.2	0.089	0.013	0,044	0.028	0,007		0,022		0,046	0,021	0,099	0,1/8	OTO'O	1/1/0	0,054		07N/N	0.075	د/0/0 200 c	0,066	0,042	0,038	0,056
7r	0,0175	0,0737	0,0214	0,0105	0,0432	0,0269	0,0229	0,0303	0,0164	0,0171	0,381	0,0559	0,0184	0,0216	0,0699	0,026	0,0471	0,017	0,0209	0,018	0,017	0,0201	0,0153	0,0487	0,0507	0.0338	0.039	0.0736	0,0242	0.0327	0,0192	0,0208	0,0173	0,0253	0,0218	0,0238	0,0267	0,024	CETU'N	0,0351	0,0304	0,000	0,0101	+C+C/C	0,0362	0,0635	0,0509	0,0157	0,0309
ï	0,7	0,77	1,21	0,5	1,69	0,41	1,25	0,73	0,44	0,6	0,57	1,66	0,51	0,31	1,47	0,77	1,64	0,71	0,72	0,44	0,49	0,58	0,41	1,84	2,31	1.95	1.8	0.46	0,31	1.32	0,93	1,05	0,45	0,84	0,57	0,83	0,59	1,14 0.06	0,30	3,51	0,76	0,0	0,12 0,12	770	0,78	0,79	1,29	0,3	0,66 1.05
ED	4,68	3,23	7,41	2,79	8,86	2,48	6,92	5,43	2,64	3,44	4,51	7,93	11,9	2,74	4,3	4,43	8,53	4,05	3,16	3,19	3,43	4,13	2,2	9	8,07	12.2	6.87	3.06	2,32	6.1	5,92	5,94	3,67	4,47	3,01	4,62	4,08	13,08	10'0	14,63	5,77		5 2 5 2	n n 0	8,3	5,33	17,7	2,69	8.06
4	94,53	95,87	91,25	96,68	89,27	97,05	91,69	93,07	96,87	95,86	94,78	90,24	87,04	96,81	93,8	94,68	89,67	95,15	96,03	96,3	96	95,2	97,31	92,01	89,43	85.52	91.12	96.44	97,29	92.48	93,07	92,92	95,82	94,66	96,31	94,46	95,18	85,47	54 LD	81,53	93,36	01,24	<u>94,54</u> 02 г.л	1000	90,/1	93,69	90,74	96,91	91,4 90.74
۲	10,7	9,8	10,5	11	9,1	11, 1	11,4	11,8	11	12	10,8	10,8	11,9	12,5	10,7	9,6	11,6	10,5	10,9	10,2	10,9	11,4	11,1	11,1	10,2	6.7	10.4	0 7	6,6	6	9,8	9,8	9,6	11,2	10,1	10,8 2	9,6	9,6	τ, τ 1 τ	8,/	9,9 7 0		4,7 10,2	11	11	10,2	10,6	10,4	11, 2 9.4
=	2,1	2,8	2,2	L 2,7	L 2,6	L 2,5	L 2,4	۲	2,4	1,9	L 2,5	5	2,3	2,7	9 2,4	2,3	9 2,4	1 2,7	2,8	2,9	1 2,3	L 2,4	1,6	2,1,5	2,2	2.4	2.5	51	2,2	2.8	~ ~	L 2,5	3 2,1	3 1,9	2,2	L 2,2	7,1	0, T	7'7	2,4	2 6	1 C	2'7	1 1 0	1,8	2,3	2,1	L 2,5	2,1
×	31 2,	51 2,	L5 2,:	75 2,:	01 2,:	36 2,:	02 2,:	49 2,:	39 2	23 2	71 2,:	73 2	15 2,:	27 2	29 1,9	02 2	39 1,9	76 2,:	39 2,:	19 2	61 2,:	34 2,:	31 2,:	49 2.3	48 2	83 2.	07 2.3	31 7	21 2.	83 2.	68 2	93 2,:	18 2,3	28 2,3	31 2,:	51 2,	1/ 2/	38 2,	'7 CT	02 I,S	83 1,9 26 1,9		11 2,	1 0	12 2,	78 2,	33 2,	09 2,:	35 2
>	33 0,0	15 0,C	36 0,	88 0,1	15 0,2	78 0,C	68 0,4	94 0,1	49 0,C	31 0,C	52 0,C	54 0,C	53 0,1	17 0,0	28 0,C	24 0,(70 0,0	37 0,C	12 0,C	20 0,C	0,0 O,C	44 0,C	05 0,C	53 0,C	76 0,0	51 0.9	35 0.2	35 0.0	23 0,C	13 0.0	57 0,0	51 0,C	01 0,C	22 0,C	26 0,C	06 0,0	20 0,L	10,00	30 0,1	41 0,5	72 0,0 72 0,1			1 t t	83 U,I	31 0,C	51 0,	99 0,0	36 U,L 35 0,C
ITTM	720108	72013:	72013:	72017	72021.	72016.	72014	72025	71998	71980	71979	71973(719685	71965	71960	71990	71987.	71993	71993.	71997.	72006	72016	720320	72026	72028.	720306	72026	720105	720182	720154	72011(72011	72007(72004	71996.	71988	1991.	710040	/ T304	/198/-	71060		1061/	10000	71958	71949.	71954	71957	719668
LITM Y	679540	679219	678966	679618	679996	680632	680663	679979	678905	678731	679507	680282	679628	679731	680182	679715	680049	679807	679058	679345	678985	679199	679502	679040	678621	677880	678220	677490	677333	677283	677890	678314	677658	677705	678297	678751	6/8089	677007	766//0	6/8/64	67842		066010	100000	679328	677804	678329	678229	677695 677695
Donto	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	99	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	27	78	79	80	81	82	83	84	85	86	8/	xx 0	00	06	91	40	57 04	t B	95 20	96	97	86	99 100

110	Si-O-Si	0,2928	0,321	0,3044	0,2876	0,2407	0,259	0,2848	0.2893	0,2635	0,3265	0,2275	0,2714	0,3829	0,2616	0.2413	0,2999	0,3445	0,1778	0,2763	0,2628	0,3104	0,2765	0,284	0,2595	0,3581	0,2842	0,2676	0,209/	0,2/11	0,385	0,3507	0,2878	0,3995	0,2575	0,3329	0,2755	0,1662	0,1861 0.1487	0,1906	0,1456	0,1846	0,1932	0,1399	0,2/33	0,2420 0,1347
	Si-O-AI	0,1448	0,1712	0,1663	0,1446	0,1311	0,1594	0,1425	0.1486	0,1387	0,1573	0,1119	0,1068	0,1757	0,111	0.09901	0,158	0,169	0,09403	0,1669	0,1242	0,1631	0,1122	0,1346	0,1554	0,1982	0,1499	0,09419	0,1194	0,1173	0,2071	0,1347	0,1355	0,2173	0,1325	0,1822	0,1009	0,06934	0,08212 0.06872	0,08652	0,03943	0,09038	0,0873	0,06935	0,1/2/	0,05052 0,05052
	Si-O	,09881	0,1093	0,1129	,09378	,09421	0,1091	,09833	0.1019	,08778	67 60,0	,07034	,07468	0,1048	,08865	06966	,08345	0,1006	,05973	0,101	,08359	0,1076	0,0869	,09709	,09861	0,1208	0,1065	,07541	808/U/	,08434 0.1151	0,1225	,09005	,07879	0,1139	0,0824	0,1047	0,0727	,05046	,05433	,05872	,03825	0,0681	,05419	0,0494	,0812b	,04023
	-0-Fe	09508 C	,1009	,1094	08688 C	09042 C	09782	09137 0	09784	08135 C	09156 (06566 C	07754 C	,1065	09352 0	07307 0	,0751 0	09788	05173 0	08366	08386 C	,1078 (60960	09094 C	08816 C	,1171 (,1018	08754 0	0/1004 0	0//45 U	,1138 (,1081 C	07571 C	,1093	07237	09314	07766	04191 C	05206 C 04417 C	03771 C	03145 C	05534 (04282 C	03588 0	059/3 U	03242 C
	=O Si	4286 0,	1996 0	2344 0	2407 0,	4058 0,	1128 0,	2241 0, 1941 0.	E-06 0.	3587 0,	3056 0,	0, 0,	4758 0,	4199 0	0105 0,	6119 0.	5579 0	2247 0,	1232 0,	0593 0,	0, 1464	3267 0	5064 0,	3713 0,	2496 0,	01791 0	5026 0	2044 0,	14.29 U,	5146 U, 1166 0	3207 0	2122 0	3472 0,	1001 0	2555 0,	1672 0,	2513 0,	2904 0,	3623 0, 3246 0.	3303 0,	4423 0,	1772 0,	1311 0,	3017 0,	2509 U,	3993 0,
	c C	8 0,00	1 0,00	3 0,00	4 0,00	4 0,00	7 0,00	0,00 6 0,00	6 5.30	5 0,00	4 0,00	6 0,00	00'0	00'00	0,00	20,0 0.00	2 0,00	00'00	56 0,00	6 0,00	78 0,00	6 0,00	8 0,00	6 0,00	4 0,00	0)00(3 0,00	1 0,00	1 0,0	5 0,00	7 0,00	6 0,00	9 0,00	2 0,00	00'0 6	1 0,00	2 0,00	22 0,00	2 0,00 37 0,00	8 0,00	17 0,00	2 0,00	2 0,01	74 0,00		1 U,UU 14 0,00
	Si-0-9	0,174	0,153	0,18	0,104	0,133	0,122	0.149	0.157	0,098	0,201	. 0,150	0,16	0,27	0,133	0.147	0,189	0,22	0,088(0,127	0,096	0,193	0,109	0,187	0,122	0,19:	0,18	0,126	0,122	0,176	0,221	0,198	0,162	0,292	0,149	0,180	0,148	0,066	0,094	, 0,109	0,075	0,100	3 0,103	0,067	0,188	0,0690
	В	146	77	126	64	168	64	//	225	86	111	161	109	137	91	199	168	134	98	61	88	394	6	193	73	118	220	72	50	121	115	300	200	149	106	73	114	65 1	85	127	79	71	158	62	TTC	сот 74
	U	253	136	227	108	2/4	111	150	316	130	192	270	193	219	159	56C	257	217	181	103	140	508	161	307	123	177	338	117	C/1	162 213	187	355	274	224	186	124	193	104	148	186	104	128	240	108	120 T	120
	R	496	296	476	254	482	253	322 281	481	263	410	493	430	382	358	475	431	395	390	201	278	675	359	502	294	358	576	259	3/2	313 418	383	461	401	393	401	261	395	213	333	302	177	306	395	253	205	334 256
	-	313	182	294	155	31/	154	179 179	345	170	254	319	263	253	219	925	292	258	238	128	178	522	219	339	179	232	389	161	230	202	243	371	293	264	247	163	248	135	203	209	125	184	270	153	714	161
	S	545,00	587,00	581,00	597,00	483,00	596,00	527.00	362.00	507,00	573,00	507,00	595,00	472,00	594,00	409.00	439,00	493,00	598,00	534,00	519,00	287,00	599,00	444,00	602,00	504,00	447,00	564,00	5/9/UU	551.00	538,00	211,00	334,00	450,00	581,00	562,00	552,00	532,00	600,000 590,00	407,00	382,00	623,00	428,00	606,00	533,UU	551,00
	т	11	10	11	∞ ;	E.	<u>б</u>	ם בן ע	13	6	10	12	6	13	б Г	14	13	12	10	11	10	15	10	14	∞	6	12	σ,	3 6	11	10	13	14	11	10	9	9	6	9	13	6	6	13	<i>б</i>	; ;	77 6
	Cu	0,0057	0,0099		0,015		0,023	0.0157		0,0247					0,0065	0.0041		0,0027	0,0047	0,078	0,0187		0,0158		0,007			0,0121	0,0085	0.0049					0,0031	0,0169	0,0093	0,0261	0,0037		0,0031			0,006		0,0037
	Zn	0,0044	0,008	0,0036	0,0079	0,0053	0,0069	ccuu,u 0.0082	0.0078	0,0054	0,0102	0,0055	0,0025		0,0059	0.0068	0,0037	0,0048	0,0123	0,0108	0,0036	0,0035	0,0067	0,0092	0,0134	0,0063	0,0086	0,0185	0,0004	0.007	0,0034		0,0026	0,0028		0,0104	0,0059	0,0086	0,0075	0,0096	0,0056	0,006	0,0035	0,0041		0,0078
	Bi			0,0034	0000	0,0096		0.0032	0.0055		0,0048	0,0052					0,0037	0,0034	0,0034			0,0085		0,0043		0,0035	0,0046	0,0032	0,0041	0,0035	0,0058	0,003	0,0035		0,0039		0,0038	1	0,005			0,0043	0,0037	0,004	0,0000	0,0033
	Рb	0,005	0,0086	0,005	0,0035	/ <00,0	0,0025	0.0045	0.006	0,0015	0,0071	0,0087	0,0045	0,0039	0,0052	0.0044	0,004	0,0037	0,0054	0,0043	0,0018	0,0046	0,0044	0,0072	0,0041	0,006	0,0074	0,0084	0,0001	0.0049	0,0046	0,0037	0,0032	0,0026	0,0028	0,0035	0,0049	0,0033	0,0105	0,0081	0,0153	0,0098	0,006	0,0072		o,0075
	Ni		0,0066	0,0047	0,0058		0,0036	ccuu,u 0.0062	0.0038	0,0085	0,0098	0,0034		0,0021	0,0054			0,0025	0,0075	0,016	0,0056		0,0048	0,0039	0,0055	0,0034	0,0051	0,0069	8TU,U	0,0097	0,0101				0,0035	0,0061	0,0045	0,0084	0,0032	0,0039	0,0042	0,0031	0,0028	0,0045	0,0035	0,0043
	^	0,041	0,07	0,039	0,08	0,029	0,07	0.058		0,063	0,033	0,039		0,031	0,035		0,024	0,034	0,039	0,035	0,059		0,07		0,08	0,033		0,06	/n/n	0.038	0,031	0,03	0,034	0,027	0,046	0,062	0,04	0,06	0,04		0,037	0,048	0,024	0,05	0,U45	0,037
	ЧN		0,0021		0,0015	0,0029	0,0028	0.0023		0,0014	0,0017	0,0031	0,0029	0,0017	0,0014	0.0018	0,0022	0,002	0,0023	0,02	0,0013	<u> </u>	0,0026		0,0019	0,0021		0,0021	9700'0		0,0013	0,0016	0,0018		0,0017	0,0019	0,0031	0,0028	0,004		0,0022	0,0045	0,0017	0,0036	0,0032	0,0035
	Mn	0,056	0,171	0,078	0,168	0,018	0,18	0.136	0.039	0,185	0,112	0,017	0,018	0,134	0,211	0.08	0,024	0,07	0,059	0,0252	0,138	0,009	0,123	0,051	0,058	0,016	0,108	0,267	0,048	0.08	0,038	0,015	0,02	0,028	0,013	0,15	0,04	0,338	0,04	0,055	0,186	0,028	0,053	0,029	CTU()	0,025
	Zr	0,035	0,0444	0,0463	0,0331	0,0644	0,0423	0,0326	0.0202	0,0175	0,0271	0,0747	0,0347	0,0249	0,0298	0.0311	0,0307	0,0244	0,0333	0,0182	0,022	0,0198	0,0441	0,0195	0,0321	0,0201	0,0218	0,0396	0,0348	0.0254	0,0183	0,0199	0,0311	0,015	0,0211	0,0316	0,0419	0,0396	0,0684 0.0432	0,0227	0,0242	0,067	0,0411	0,054	0,0420	0,0493
	Ξ	1,05	1,8	0,52	1,67	0,69	1,53	2,18 0.98	0.51	0,83	0,57	0,56	0,94	0,76	1,37	0.75	0,89	0,91	1,02	1,06	0,85	0,12	1,63	0,39	2,1	0,81	0,52	1,73	1,0/	0.91	0,6	0,59	0,73	0,52	1,09	1,13	1,91	1,63	2,01	0,45	0,79	1,46	0,48	2,14	12,0	u,/3 1,5
	Fe	8,06	12,65	6,64	13,3	5,49	16,31	10'/T	3.66	14,45	5,54	3,31	4	4,49	7,06	3,15	5,38	7,41	8,41	17,97	12,56	1,44	11,87	3,21	15,57	8,19	4	9,92	10,3b	4,64 7.62	9,76	4,33	5,07	5,28	7,54	14,33	7,17	14,64	6,46 6	3,19	3,19	7,03	3,81	9,01	4, C	7,32 5,89
	LE	90,74	85,23	92,67	84,71	93,68	81,78	88.83	95.75	84,42	93,66	95,97	94,99	94,55	91,27	95.97	93,63	91,53	90,37	80,57	86,33	98,39	86,24	96,31	82,06	90,91	95,32	87,93	81,13	94,71 91.27	89,51	95,01	94,1	94,12	91,25	84,26	90,76	83,24	91,34 92.49	96,25	95,74	91,34	95,57	88,69	93,48	92,45
	Th	9,4	10,5	8,8	9,1	11,2	9,1	10.6	10.3	9,6	9,4	11,8	9,1	10,3	10,6	9.4	9,8	9,1	10,3	8,9	8,5	11,6	10,8	11	6	9,5	8,7	9,5	5°,5	9,6 8.9	9,6	10,2	10,1	10,1	10,7	10,9	11,3	11,1	11,2 9.1	9,4	9,4	9,8	9,8	10	۲,۲	т 9,3
	U	1,8	2,8	2,1	2,8	1,8	2,4	2,2	2.4	1,9	2	1,5	2,3	2,3	2,5	2,2	2	1,7	5	2,9	2,1	2	1,9	1,8	2,4	2,2	2,1	1,7	2,3	2.8	2,2	2,6	2,1	2	2	2,4	2,5	2,4	1,3	2,3	2	2,4	2,3	2,5	۲,5 ۲	2,1
	×	2,2	2,2	2	2	7	1,9	2.1	2.1	2,2	2	2,1	2,1	2,2	1,9	2	2	2	2	1,9	1,9	2,2	2,1	2,1	2,2	2,1	2,2	2,1	7 7	2,1 2	1,9	2,2	2,2	2,2	2,3	2	2,1	1,9 î i	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	5	7 6	z,1
	SI	0,071	0,181	0,042	0,621	0,019	0,548	1,01 0.391	0.111	0,561	0,062	0,009	0,022	0,023	0,304	0.022	0,022	0,016	0,078	0,078	1,09	0,006	0,807	0,012	0,156	0,009	0,023	0,957	/11/0	0.044	0,022	0,004	0,008	0,023	0,073	0,568	0,295	0,702	0,087	0,029	0,043	0,032	0,081	0,038	0,04 0,130	0,038
	UTM Y	7196685	7195955	7195969	7196237	/196/42	7197301	7197146	7197570	7197800	7198244	7200444	7199885	7199325	7108742	7198656	7198965	7199378	7198162	7197793	7196767	7196600	7195963	7195602	7195410	7196095	7195971	7196190	CCCORT/	7197223	7197615	7197698	7198138	7198585	7199082	7199252	7199851	/199209	7203024	7202531	7202651	7202453	7202041	7202332	97/707/	7201418
	UTM X	677695	678903	676963	676754	6/6460	676197	100979	676802	677036	677669	677189	676974	676579	676340	675162	674888	674671	675835	675810	675701	675447	675639	675224	674597	674919	674452	673584	0/415U	674620	674927	673673	673252	673299	673420	673135	672829	6/4056	676672 676672	676315	676021	675595	675219	674757	6/41bb	674584
	Ponto	100	101	102	103	104	105	107	108	109	110	111	112	113	114	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	671	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140 141	142	143	144	145	146	14/	149

~ _																							r –			-										-														
<u> </u>	Si-O-Si	0,1225	0,1438	0,2224	0,2872	0,2375	0,1925	0,1201	0,1491	0,2705	0,2905	0,1888	0,2323	0,2552	0,2784	0,2521	0,2414	0,236/	0,2256	0,1554	0,3342	0,2121	0,2803	0,2195	0,2378	0,1395	0,1419	0,1687	0,1593	0,1818	0,1481	0,1746	0,1942	0,1836	0,2387	0,4088	0,4742	0,3057	0,1652	0,209	0,1649	0,1833	0,31	0,2672	0,2384	0,2182	0,1452	0,3557	0,2007	0,1762 0,2262
	Si-O-Al	0,05024	0,05111	0,0756	0,08702	0,05768	0,0582	0,05531	0,06367	0,1088	0,1324	0,07785	0,09714	0,108	0,1061	0,09248	0,1044	0,09592	0,1292	0,07978	0,1854	0,1099	0,1026	0,1003	0,1071	0,05812	0,06681	0,09234	0,08571	0,1011	0,06593	0,08491	0,09489	0,08873	0,1548	0,1729	0,1//5	0,1113	0,07624	0,0923	0,06077	0,07594	0,124	0,1348	0,1239	0,1428	0,04749	0,1091	0,08188	0,09756 0,06346
-	Si-O	03936	,0443	06079	07292	05605	05511	04406	04381	07698	09218	06031	07055	07284	08066	07483	07452	500/0	08388	05446	08825	06475	07684	07889	07478	04315	05224	05607	06101	06145	04309	06604	0,074	05628	0,106	0,113	,1126	08496	05264	06843	04802	06208	,0915	08822	07683	08337	,0413	07938	05796	06525
-	D-Fe	3341 0,	2761 0	615 0,	5608 0,	5709 0,	5434 0,	3455 0,	3584 0,	7985 0,	876 0,	1284 0,	5137 0,	7681 0,	3048 0,	5933 0,	7736 0,	/ 344 0,	7118 0,	1629 0,	3156 0,	5761 0,	3678 0,	7695 0,	7451 0,	3729 0,	1378 O,	3917 0,	5269 0,	5556 0,	3763 0,	5008 0,	5582 (5166 0,	3884 (223 (416 0	3481 0,	1943 O,	539 0,	1156 0,	511 0,	9428 0	3164 0,	5956 0,	5862 0,	2475 0	933 0,	5148 0,	5459 0, 5168 0
-	Si-(76 0,03	97 0,0	74 0,0	66 0,00	154 0,00	92 0,0	79 0,0	65 0,03	17 0,0	03 0,C	18 0,0	.22 0,00	0,0 80	48 0,08	17 0,00	75 0,0	94 0,0	12 0,0	3 0,0	11 0,08	71 0,0!	343 0,08	83 0,0	92 0,0	46 0,03	24 0,0	33 0,03	91 0,0	1 0,0	14 0,0	13 0,00	331 0,00	97 0,0	/3 0,08	87 0,1	64 0,1	96 0,08	3 0,0	03 0,0	89 0,0	76 0,C	16 0,09	78 0,08	92 0,0!	46 0,00	22 0,0	73 0,0	74 0,0	14 0,0 73 0,00
-	C=O	0,0022	0,0020	0,0023	0,0051	0,00074	0,0024	0,0033	0,0021	0,0010	0,0036	0,0024	0,00071	0,0020	0,0054	0,0028	0,00066	0,0038	0,0034	0,011	0,0042	0,0033	0,00063	0,0023	0,0029	0,0056	0,0099	0,0082	0,0015	0,0214	0,0194	0,0134	0,00038	0,0074	0,0041	0,0015	0,0030	0,0014	0,016	0,0034	0,0020	0,0026	0,0030	0,0031	0,0014	0,0039	0,0025	0,0017	0,0024	0,0034 0,0038
	Si-O-Si	0,06529	0,07226	0,1183	0,175	0,1306	0,1109	0,05311	0,07729	0,1569	0,1726	0,1272	0,1342	0,1441	0,1606	0,1506	0,1543	0,09467	0,09285	0,07564	0,2116	0,1051	0,159	0,1009	0,1465	0,06345	0,07222	0,06046	0,06691	0,09145	0,071	0,09228	0,08622	0,09334	0,1082	0,2435	0,3402	0,1952	0,09763	0,1251	0,0831	0,09339	0,2054	0,1675	0,152	0,07887	0,09216	0,2107	0,1116	0,08677 0,1341
	в	62	87	74	106	132	94	68	56	94	132	107	85	196	125	94	119	?	58	94	240	131	194	150	141	133	141	136	67	150	191	133	85	137	45	64	118	27	201	103	66	64	163	160	92	51	77	164	83	65 112
	ن	104	125	132	157	210	141	122	86	164	197	160	131	275	203	147	208	124	98	149	315	207	299	247	221	201	214	206	117	220	279	210	148	211	83	109	196	54	285	157	149	112	254	259	149	91	97	253	128	130 175
ľ	æ	239	235	298	271	423	269	294	180	357	347	259	243	425	392	265	393	264	241	282	466	358	470	440	382	349	361	356	243	364	437	371	300	363	231	225	372	132	426	277	269	258	450	443	302	206	181	440	231	327 322
ľ	_	147	157	181	184	271	177	176	115	220	234	178	160	303	252	175	250	165	146	183	345	239	324	288	255	235	245	240	151	251	306	246	188	244	134	141	239	77	306	185	179	157	299	294	192	125	126	295	153	191 212
-	S	558,00	459,00	602,00	437,00	524,00	482,00	624,00	525,00	583,00	448,00	115,00	481,00	368,00	516,00	476,00	535,00	00,/25	612,00	500,00	320,00	464,00	415,00	491,00	460,00	448,00	438,00	447,00	567,00	416,00	391,00	472,00	558,00	452,00	6/3,00	557,00	518,00	660,00	358,00	457,00	461,00	602,00	468,00	469,00	532,00	603,00	403,00	456,00	471,00	668,00 483,00
	т	∞	6	б	11	10	10	∞	6	10	11	13	11	13	11	11	12	P I	∞	11	12	13	14	13	12	12	12	12	10	12	13	12	11	12	~ !	; 10	11	б	14	11	11	6	12	13	10	6	7	12	11	9 11
	Cu	0,0041	0,0048	0,0058				0,0065	0,0179	0,0068	0,0032		0,0073		0,0052		0,0032	0,01/3	0,0238	0,0125		0,0051	0,0029	0,0062	0,0031		0,0038	0,0034	0,0192	0,0088		0,0062	0,007	0,0036	0,0052			0,0051			0,0032					0,0168	0,0065		0,0171	0,0094
	Zn	0,008	0,0056	0,0056	0,0047	0,004	0,0028	0,0045	0,0114	0,0049	0,0093	0,0093	0,0085	0,0037	0,0047	0,007	0,0099	0,00/0	0,0073	0,01	0,0044	0,0115	0,0071	0,0066	0,0053		0,0041	0,0052	0,0091	0,0053	0,0046	0,0086	0,0056	0,0058	0,0049	0,0051	0,0027	0,0052	0,0063	0,0055	0,0059	0,0026	0,0025	0,0069	0,0023	0,0058	0,0061	0,0054	0,0091	0,0054
	Bi	0,0038		0,003	0,0037	0,0058	0,0041	0,0049		0,0061	0,007	0,0066	0,0035	0,0038		0,0032	0,0051				0,0058	0,0032	0,0041	0,005	0,0053								0,0043		0,0068	0,0041	0,0036	0,0037	0,0036	0,0041	0,0044	0,0041	0,0031	0,0083	0,0044		0,0032	0,0044		0,0034 0,0038
	Pb	0,0103	0,0162	0,0044	0,0049	0,0158	0,0047	0,006	0,0136	0,0052	0,0074	0,0165	0,0092	0,0054	0,0057	0,0081	0,0089	0,0051	0,004	0,0048	0,0024	0,0055	0,0043	0,0051	0,0077	0,0057	0,0059	0,0068	0,003	0,0036	0,0031	0,0063	0,0075	0,0039	0,0064	0,0044	0,006	0,0058	0,0098	0,0087	0,0069	0,0079	0,0048	0,0138	0,0041	0,002	0,0057	0,0026	0,0065	0,0037 0,0074
-	Ni		0,004		0,0043		0,0028		0,008	0,0029	0,0045	0,0046	0,0082	0,0037	0,0033	0,0032	0,0028	0,0046	600'0	0,0045	0,0021	0,0045	0,0029	0,0034	0,0025	0,0054	0,0038	0,0023	0,0082		0,0032	0,0035	0,0033		0,0031	0,0037	ر 0,05	0,0037	0,0046	0,0023		0,0047		0,0043	0,004	0,007	0,0041	0,004	0,0063	0,0038
	>	0,03		0,041	0,022	0,023	0,039	0,06	0,07	0,06	0,051	0,033	0,025	0,034	0,038		0,034	0,064	0,13	0,029	0,036	0,047	0,04	0,05	0,041	0,036	0,035	0,026	0,11	0,04	0,025	0,045	0,06	0,029	0,06		0,0023	0,026	-	0,039		0,05		0,029	0,048	0,11	0,026	0,044	0,067	0,05
	ЧN	0,0031	0,0019	0,0021		0,0027	0,0016	0,0036	0,0027	0,0039	0,0041	0,003	0,0026	0,002	0,0018	0,0017	0,0029	0,0029	0,0022	0,0026	0,0027	0,0023	0,0029	0,0038	0,003			0,0024	0,003	0,0025		0,0029	0,0041	0,0024	0,0045	0,0017	0,0022	0,003	0,0015	0,0018	0,0033	0,0024	0,003	0,0027	0,0021	0,0017	0,0024	0,0024	0,002	0,0019 0,0018
-	Чu	0,037	0,041	0,092	0,051	0,045	0,024	0,049	0,398	0,065	0,051	0,068	0,094	0,055	0,062	0,038	0,062	0,135	0,143	0,085	0,019	0,058	0,027	0,028	0,088	0,05	0,052	0,054	0,368	0,072	0,043	0,051	0,066	0,07	0,04	0,028	0,06	0,05	0,029	0,073	0,032	0,031	0,007	0,028	0,019	0,085	0,035	0,017	0,201	0,044 0
-	Zr	0,0323	0,0259	0,0317	0,0225	0,0289	0,0226	0,0506	0,0391	0,0323	0,0458	0,0249	0,0279	0,0251	0,0216	0,0214	0,0351	0,0324	0,0328	0,026	0,0568	0,0443	0,0498	0,0652	0,0465	0,0394	0,0358	0,0375	0,0471	0,0352	0,0232	0,0449	0,0555	0,0433	0,0664	0,0196	0,0315	0,0216	0,0196	0,0326	0,0447	0,0352	0,042	0,0292	0,0247	0,0353	0,033	0,0277	0,0288	0,0416 0,0362
Ī	Ξ	0,82	0,8	1,54	0,51	0,68	0,73	2,08	1,53	1,83	0,82	0,48	0,68	0,66	0,72	0,6	0,82 î î	6,9	2,11	0,69	0,72	1,28	1,37	2,18	0,88	0,97	1,02	1,22	3,35	1,7	0,62	1,47	1,84	1,4	2,03	0,93	1,02	1,27	0,33	0,87	1,1	0,95	0,76	0,66	1,2	2,59	1,07	0,76	1,02	1,71 0,44
	Fe	6,31	4,98	7,21	3,52	4,25	4,68	10,17	11,04	6,92	5,6	3,98	6,12	5,58	5,73	4,34	5,14	13,65	18,78	7,79	5,58	6,62	3,79	8,18	4,14	4,21	4,24	5,35	17,4	7,36	2,65	6,33	8,46	5,65	10,88	5,97	4,03	5,86	2,42	4,34	4,64	6,19	3,86	4,87	7,06	21,83	5,87	4,88	11,44	10,46 3,12
	Щ	92,75	94,11	91,07	95,86	94,9	94,49	87,57	86,86	91,06	93,38	95,37	93	93,63	93,41	94,98	93,86	85,18	78,74	91,35	93,57	91,93	94,7	89,46	94,78	94,66	94,6	93,29	78,69	90,77	96,63	92,04	89,49	92,79	86,89	93,03	94,84	92,75	97,17	94,62	94,17	92,73	95,32	94,35	91,64	75,3	92,94	94,25	87,21	87,66 96,33
Ī	τh	10,3	10,7	10,8	8,7	9,2	10,1	8,1	10,5	10,6	10,4	11,4	11,5	10,4	10,2	10,3	11,4	10,2	9,6	8,8	10,6	8,9	9,2	11,2	10,1	9,4	10,3	10,2	6	11,5	9,4	11	10,3	10,6	9,9	9,9	11,5	11,2	8,5	10,2	10,5	9,8	9,7	10,2	10,2	9,8	9,8	10,5	10,6	9,3 9,6
Ī	⊃	2,3	2	2,1	2,3	2,4	1,6	2,2	1,8	2,2	2,4	2,3	1,8	1,9	m	ю	1,7	1,9	2,1	3,1	2,5	1,8	2,4	1,9	1,9	1,8	2	2,8	2,6	1,6	2,6	1,9	2,3	2,6	2,3	2,2	1,9	1,8	2,5	2,4	2,1	2,5	2,1	2	2,3	1,8	2,7	m	2,5	2,5 2,6
	\mathbf{x}	1,9	2	2	2,1	2	1,9	2,2	2	2	2,1	2	2,3	2,1	2	1,9	2,1	7'7	2,2	2	2,1	2,1	2	2,1	2,2	2,1	2	2,1	2,1	2	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,3	7	2,2	2,2	2	2	2	2,1	2,1	2,3	2,1	2	2,2	2	1,9 2,1
	SI	0,034	0,051	0,331	0,041	0,031	0,031	0,097	0,823	0,266	0,097	0,019	0,042	0,02	0,083	0,066	0,093	1,35	0,852	0,437	0,063	0,151	0,01	0,06	0,049	0,043	0,031	0,058	1,07	0,148	0,042	0,116	0,065	0,135	0,108	0,048	0,055	0,025	0,019	0,032	0,036	0,016	0,029	0,013	0,039	0,756	0,024	0,022	0,682	0,261 0,022
	UTM Y	7201486	7201139	7200444	7200154	7200292	7200138	7200598	7200744	7200530	7195284	7195440	7195336	7196513	7196696	7197033	7197380	/19/635	7197907	7198124	7198404	7199223	7199382	7199616	7201373	7201648	7201755	7202058	7202203	7202295	7202171	7202271	7201911	7201438	7200980	7200666	/201152	7200459	7195362	7195402	7195879	7196490	7196693	7196004	7198591	7199123	7198858	7198285	7198564	7199855
	UTM X	676294	675780	675388	675190	674900	675430	675924	676279	676699	673225	673593	672741	672724	672992	672520	672252	0/165/	671479	671316	671190	671501	671581	671748	673993	673705	673420	673156	673507	673862	672768	672243	672203	671982	6/1/5/	672105	6/2892	671873	672285	671460	671117	671760	672361	672505	672955	672268	672294	671650	671817	672262 572340
-	Ponto	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172 (173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198
L	_	_							_	_		_		_			_			_				_	_		_						_	_	_	_								_	_		_			

12		- 1								1	r –	1	r –	1	1	1		1							<u> </u>																							
~	Si-O-Si	0,2622	0,2394	0,1903	0,2218	0,2335	0,1954	0,1483	0,1056	0,1412	0,2741	0,1972	0,2435	0,1568	0,2092	0,1117	0,2268	0,1999	0,3726	0,3712	0,1901	0,1877	0,1953	0,233	0,2217	0,2534	0,2853	0,3407	0,2669	0,2224	0,2452	0,1439	0,0891	0,311	0,06746	0,08218	0,1149	0,1342	0,08524	0,1986	0,2187	0,2193	0,1282	0,2143	0,1507	0,2356	0,1486	0,1296
	Si-O-Al	0,08085	0,1203	0,07137	0,114	0,1274	0,05948	0,06799	0,04474	0,07625	0,1004	0,1117	0,08712	0,07692	0,1046	0,06436	0,1462	0,09438	0,1371	0,2114	0,05246	0,06502	0,06352	0,101	0,08231	0,08117	0,103	0,1572	0,1407	0,104	0,06994	0,04429	0,0294	0,159	0,08035	0,1952	0,1744	0,1323	0,2315	0,1116	0,1006	0,0978	0,08157	0,09063	0,1166	0,104	0,06519	0,08483
	Si-O	0,06907	0,08861	0,0558	0,07333	0,08089	0,0555	0,04442	0,02607	0,04679	0,07394	0,07356	0,0703	0,05894	0,06434	0,03884	0,09195	0,06463	0,09163	0,09715	0,05727	0,05663	0,05607	0,0811	0,07242	0,06087	0,07201	0,08403	0,1004	0,08185	0,06661	0,04218	0,02889	0,1171	0,02589	0,03321	0,04215	0,04062	0,03294	0,05836	0,05691	0,06086	0,04277	0,05524	0,04765	0,08137	0,04997	0,04783
	Si-O-Fe	0,06896	0,06724	0,04762	0,06155	0,06465	0,061	0,03451	0,02687	0,03421	0,05846	0,06154	0,06757	0,05325	0,05075	0,02747	0,07235	0,04736	0,1057	0,09343	0,06006	0,0524	0,05308	0,06286	0,0717	0,06385	0,07576	0,05841	0,09172	0,06086	0,08034	0,04388	0,03374	0,1165	0,02022	0,02387	0,0363	0,03412	0,02441	0,05799	0,06145	0,05883	0,03834	0,0687	0,03605	0,06359	0,03741	0,03258
	C=0	0,003375),0002631	0,005774	0,002344),0008422	0,001003	0,0233	0,01261	0,01579	0,003769	0,004597	0,004687	0,000539	0,0009653	0,04664	0,001031	0,01179	0,003936	0,0005639	0,003431	0,00154	0,006545	0,006036	0,004669	0,004117	0,002019	0,003997	0,002996	0,003428	0,002747	0,006536	0,005139	0,008014	0,003365	0,001618	0,003387	0,003465),0006678	0,001384	0,006346	0,003577	0,001909	0,004158),0001006	0,001591	0,004927	0,001308
	Si-O-Si	0,1642	0,1377 (0,09601	0,1172	0,1159 (0,1132	0,07378	0,04961	0,06227	0,1441	0,087	0,1355	0,07574	0,1256 (0,05553	0,1069	0,08755	0,2735	0,2262 (0,09281	0,09609	0,09694	0,1171	0,1057	0,143	0,1758	0,2454	0,09864	0,1055	0,1399	0,09439	0,05298	0,1353	0,05988	0,1048	0,1071	0,1207	0,106 (0,1442	0,1451	0,1348	0,1044	0,1425	0,1175 (0,166	0,1005	0,09511
	в	78		140	82	72	127	191	153	111	132	159	115	86	104	293	58	77	136	89	74	75	67	73	119	104	145	79	114	63	240	240	380	169	679	719	537	505	513	253	143	75	239	212	227	96	77	188
	U	125		177	147	131	198	285	215	162	198	254	180	154	160	396	107	113	231	151	105	120	100	119	196	172	234	122	171	121	272	272	445	228	751	775	620	584	584	304	192	128	283	276	273	144	116	239
	ж	256		332	312	291	310	428	321	245	329	429	346	345	274	546	263	195	437	339	183	239	195	259	389	323	417	211	299	285	324	324	521	431	836	835	732	686	692	390	328	303	386	387	321	255	281	385
	_	163		216	192	177	213	302	231	173	225	287	225	210	184	410	156	132	280	209	125	153	128	162	248	208	274	141	201	170	275	275	440	293	740	759	620	582	588	314	230	184	305	292	267	171	174	280
	s	532,00		502,00	583,00	603,00	418,00	382,00	354,00	376,00	427,00	459,00	510,00	600,000	449,00	301,00	638,00	433,00	525,00	584,00	424,00	522,00	488,00	560,00	531,00	512,00	483,00	455,00	447,00	637,00	555,00	148,00	156,00	436,00	295,00	235,00	250,00	211,00	212,00	213,00	392,00	603,00	235,00	292,00	171,00	452,00	569,00	343,00
	т	10		11	10	10	15	15	14	14	13	13	10	6	12	16	8	11	12	9	10	10	6	6	10	11	12	12	11	6	10	14	18	8	18	19	16	17	15	14	10	8	11	14	19	11	9	6
	C	0,0031	0,0103		0,0057	0,0167				0,0068		0,0075	0,0052	0,0036	0,0048		0,0107	0,0232		0,0058			0,0035	0,0032	0,004				0,029	0,0035																		
	Zn	0,0065	0,0095	0,004	0,006	0,0069	0,0035	0,0046	0,0045	0,0067	0,0113	0,0163	0,0126	0,0053	0,0081	0,0038	0,0075	0,011	0,0041	0,0055	0,0059	0,0053	0,0061	0,0077	0,0059		0,0041	0,0046	0,0073	0,0043	0,0045	0,0048	0,0054	0,005	0,0033	0,0028			0,0032		0,0067	0,003	0,0054	0,0041	0,0052	0,0089	0,0049	0,0037
	Bi	0,0033		0,0045	0,003		0,0052						0,0037	0,0041	0,0034				0,0045	0,0037	0,0044	0,0042	0,005	0,0057	0,0045		0,0043	0,0062			0,0035										0,0034			0,0041		0,0053		
	Рb	0,0044	0,0062	0,0062	0,0037		0,0087	0,0035	0,003	0,0052	0,0062	0,0074	0,0054	0,0057	0,0052	0,0037	0,0045	0,0042	0,0031	0,0055	0,0085	0,0067	0,0076	0,008	0,0047	0,0058	0,0043	0,0069	0,0024	0,0049	0,0064	0,0091	0,0107	0,011	0,005	0,0061	0,0034	0,0033	0,0552	0,0028	0,0036	0,0065	0,0066	0,0059	0,0076	0,024	0,0073	0,0105
	ïz	0,0053	0,0049	0,0025	0,0043	0,0057	0,0042	0,0034		0,0056	0,0036		0,0045	0,003	0,0056	0,0019	0,0038	0,005	0,0031	0,0039	0,0056	0,0054	0,0059	0,003	0,0022	0,0039	0,0036	0,0049	0,0084	0,0025		0,0032	0,0046					0,0022		0,0051		0,0043	0,0028	0,0045	0,0055		0,0039	
	>	0,024	0,08		0,07	0,09	0,033	0,021		0,04		0,054	0,043	0,044	0,036	0,018	0,1	0,047	0,025	0,06	0,032		0,044	0,04	0,04			0,035	0,1	0,048				0,039		0,04		0,03										
	ЧN	0,0016	0,0019	0,0029	0,0029		0,0034	0,0016	0,0018	0,0015			0,0034	0,0036	0,0035			0,0022	0,002	0,0017	0,004	0,0026	0,0039	0,0045	0,0028	0,0016			0,0036	0,0015	0,0029									0,0019		0,0017	0,0022	0,0019		0,0019	0,0023	
	ЧN	0,065	0,094	0,044	0,046	0,114	0,021	0,023	0,037	0,202	0,024	0,017	0,149	0,038	0,131	0,027	0,051	0,154	0,039	0,028	0,043	0,035	0,123	0,101	0,025	0,092	0,024	0,03	0,29	0,029	0,047	0,026	0,018	0,042	0,008	0,011	0,038	0,01		0,016	0,008	0,016	0,106	0,01	0,012	0,024	0,028	0,009
	Zr	0,0277	0,0422	0,0712	0,0513	0,0225	0,0449	0,0229	0,0501	0,0212	0,0128	0,0081	0,0458	0,0671	0,0546	0,0118	0,0224	0,0347	0,0257	0,0586	0,0689	0,0406	0,0602	0,0642	0,0519	0,025	0,0208	0,039	0,0411	0,0309	0,0336	0,0233	0,0123	0,0251	0,0147	0,0108	0,0169	0,0185	0,016	0,0217	0,0202	0,0198	0,0249	0,0196	0,0229	0,0154	0,0447	0,0186
	Ξ	0,54	2,19	0,73	1,94	1,56	0,92	0,49	0,71	0,77	0,36	0,24	1,49	1,83	1,42	0,3	1,53	2,1	0,51	1,47	1,38	1,08	1,4	1,83	1,33	0,76	0,46	0,49	1,68	1,11	0,75	0,19	0,09	0,28	0,31	0,08	0,13	0,21	0,12	0,49	0,64	0,6	0,73	0,41	0,19	0,39	0,61	0,12
	Fe	4,43	9,83	4,59	9,16	9,41	3,16	2,77	3,04	6,64	3,19	2,32	4,92	7,72	7,9	2,1	9,51	13,33	4,46	7,54	4,77	5,43	5,48	7,14	4,59	4,03	3,1	3,01	15,71	8,45	3,74	1,271	0,997	5,44	1,28	0,801	1,099	1,77	0,716	2,93	4,43	5,14	3,51	3,38	1,95	3,93	5,3	2,56
	Е	94,87	87,73	94,55	88,71	88,77	95,79	96,66	96,15	92,29	96,39	97,33	93,32	90,28	90,41	97,53	88,77	84,29	94,92	90,81	93,67	93,38	92,84	90,8	93,93	95,03	96,38	96,36	82,13	90,31	95,41	98,47	98,86	94,16	98,38	90,09	98,71	97,98	99,09	96,53	94,87	94,21	95,61	96,12	97,81	95,56	93,96	97,29
	Η	9,2	9,9	10,3	11	10,7	9,7	11	10,8	10	10,7	10,7	9,4	10,2	10,9	10,7	9,9	9,1	10,9	10,4	9,7	9,5	9,4	8,6	11,2	8,9	9,8	9,9	9,6	9,2	10,6	9,4	7,9	10,6	10,8	6	9,2	9,8	8,3	8,9	9,4	10,2	10,2	9,4	8,9	10,2	8,1	9,1
	⊃	2,1	2,5	2,9	2	2,3	2,3	2,3	2,7	2	2	2,4	2,6	2,3	2,5	2,1	2,6	1,9	2,3	2,1	2,5	2,1	2,2	e	2,9	1,8	2,4	2	2,5	2,7	2,1	2,6	ю	1,9	2,2	2,2	2,7	2,5	2,4	2,2	3,3	2,9	2,1	1,9	3,3	1,5	2,1	2,2
	×	2,2	2,1	2	2,2	2,2	2	2,1	1,6	2	2	2,1	2,1	2,1	2	2,3	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	2	2,1	2	1,9	2,1	2,1	2,1	2,2	2,1	2	1,9	2	2,2	2,1	2,1	7	2,1	2,1	2	2	1,9	2,2	2,3	2	2,2	2	2,2
	SI	0,041	0,441	0,053	0,205	0,962	0,027	0,033	0,277	0,327	0,057	0,434	0,102	0,054	0,14	0,056	0,287	0,847	0,04	0,07	0,026	0,162	0,035	0,039	0,056	0,083	0,04	0,024	2,01	0,219	0,022	0,013	0,014	0,009	0,014	0,01	0,032	0,006	0,003	0,009	0,055	0,056	0,025	0,013	0,021	0,008	0,08	0,002
	UTM Y	7200189	7200089	7202613	7202704	7203133	7202487	7202566	7202715	7202718	7202848	7201951	7202149	7201736	7201191	7200615	7200657	7201171	7199911	7199061	7195030	7195100	7195267	7195588	7196497	7200750	7202252	7202241	7202366	7201341	7200840	7200967	7200856	7196315	7196497	7199262	7200750	7202252	7202169	7199879	7201152	7200672	7198804	7198006	7195311	7196097	7195904	7196315
	UTM X	572636	571645	572401	572699	573149	572155	571695	571356	570972	570781	370510	371085	571687	571320	571534	571117	570820	570698	570874	580791	581337	580791	581167	581677	581717	581767	578704	578900	575657	574401	572926	573022	578895	581677	581741	581717	581767	578475	576972	572892	572085	572127	571589	573279	574893	576962	578895
	Ponto	200 (201 (202 (203 (204 (205 (206 (207 6	208 6	209 6	210 6	211 6	212 6	213 6	214 (215 6	216 (217 (218 (219 (220 6	221 (222 (223 (224 (225 (226 (227 (228 (229 (230 (231 (235 6	1S (2S (3S (4S (5S (6S (7S (8S (9S (10S (11S (12S (13S (14S (6

в	97	83	84	81	171	160	200	215	59	136	73		91	144	76	78	188	75	164	141		185	114	79	117	142	59	196	257	63	265	78	83	125	158	64	62	,	167	54
IJ	160	141	139	144	264	249	288	330	66	229	125		124	233	121	121	267	106	255	219		257	189	131	195	219	112	245	362	104	370	118	169	223	227	127	66	,	276	112
Я	278	284	288	232	445	473	458	565	222	459	251		247	431	245	249	417	218	425	400		417	389	296	383	429	303	366	552	252	549	208	400	456	411	320	192	,	499	269
_	183	179	181	197	301	309	321	381	137	290	158		165	281	156	159	295	143	287	264		294	245	183	244	279	176	274	395	153	397	139	236	283	278	187	124	,	325	157
s	482	547	548	299	444	494	392	448	580	542	549		461	499	526	522	378	488	443	478		385	546	578	532	502	674	302	364	600	348	454	656	269	444	999	511	,	498	665
т	13	11	10	б	13	10	13	12	6	11	11		7	11	10	6	13	8	13	11	•	11	10	6	11	10	~	11	13	~	14	11	10	11	10	6	10		12	10
C	0,0155			0,0028		0,0033	0,0031	-	0,0264	0,0072	0,028	-	0,0063	0,0037	0,0048	0,0164			0,0032	0,0069				0,0181	0,0066	0,0056	·		,	0,0218	,	0,0176	0,0073			0,0093	0,0261	,	,	0,0048
Zn	0,0275	0,0028	0,0047	0,0057			0,004	-	0,0066	0,0052	0,0147	-	0,0074	0,0042		0,0038	0,0048	0,0051	0,0069	0,0058		0,003	0,0044	0,0049	0,0064	0,0091		0,0026	0,0048	0,019	0,0059	0,0072	0,0049	0,0051	0,0038	0,006	0,0037		0,0034	0,0046
Bi	0,0041		0,0062	0,0057	0,0034	0,005	0,0051	0,0044		0,0043				0,0048			0,0042		0,0049			0,0051	0,0055		0,0045	0,0047	,	0,0044	0,0067		0,0063				0,0055				,	,
Ъb	0,007	0,0062	0,0053	0,0066	0,0038	0,0061	0,0041	0,0052	0,002	0,005	0,0026	-	0,0018	0,0035	0,0022	-	0,006	0,0032	0,005	0,0045		0,0034	0,006	0,0067	0,006	0,0077	0,0063	0,0024	0,0105	0,002	0,0057	0,0019	0,0037	0,0019	0,0062	0,003	0,0015		0,0067	0,0049
ï	,		0,0025	0,0023			0,0038	0,0043	0,0085	0,0064	0,011	-	0,0083	0,0037	0,012	0,0045		0,012	0,026	0,0128		0,0025	0,0024	0,0037	0,0044	0,0025	,	0,0023	0,0074	0,014	,	0,0058		-		0,0035	0,0101			0,0029
>	0,028	0,028	0,049	0,037	0,027	0,026	0,051	0,042	0,11	0,05	0,08	-	0,062	0,047	0,075	0,037	,	0,13	0,032	0,041		0,03	0,042	0,06	0,06	0,02	0,035	0,079	0,026	0,09	0,031	0,082	0,06			0,1	0,068	,	,	0,05
ЧN	0,0042	0,0019	0,003	0,0035	0,0024	0,0026	0,0031	0,0033	0,0018	0,0024	0,0017	-	0,002	0,0033		0,0017	0,0019	0,0026	0,0031	0,0018		0,0025	0,0041	0,0022	0,0032	0,0018	,	0,0025	0,0019		0,0025	0,0017			0,0037			,		0,0026
Mn	0,009 (0,019 (0,000	0,000	0,012 (0,01 (-	0,102 (0,025 (0,076 (-	0,026	0,016 (0,061	0,104 (0,052 (0,043 (0,062 (0,059 (0,011 (0,02 (0,077 (0,022 (0,052 (0,05	0,015 (0,011 (0,096	-	0,162 (0,031	-	0,027 (0,053	0,107	,	0,027	0,026 (
Zr	0,0587	0,0256	0,0498	0,0377	0,0302	0,0271	0,0287	0,0301),0066 (0,0424	0,0204	-	0,0186	0,0408	0,0055	0,0179	0,0197	0,0471	0,0318	0,0297		0,026	0,0586	0,0427	0,0527	0,018	0,0088	0,0318	0,0281	0,0237	0,0297	0,0246	0,0218	0,0075	0,1262	0,035 (0,0142		0,0116	0,0388 (
Ħ	1,5 (0,69 (1,37 (1,13 (0,82 (0,8 (1,5 (1,77 (2,07 (1,49 (1,31 (-	0,98 (1,41 (0,94 (0,85 (0,54 (3,37 (0,9	1,2 (,	0,79	1,39 (1,37 (1,92 (0,31	0,5 (0,99 (0,46 (1,29 (0,68 (0,88 (1,1 (0,108 (0,91 (1,9	0,63 (0,24 (1,46 (
Fe	5,03	4,03	6,32	7,14	5,09	5,57	6,6	6,83	16,82	8,62	18,07	-	15,51	5,89	15,18	14,54	4,1	19,63	7,67	9,12		7,91	7,08	16,16	8,63	4,54	4,46	6,72	4,49	17,79	2,96	13,46	5,67	1,5	5,28	12,85	10,88		3,06	10,71
ш	93,31	95,2	92,2	91,61	94,01	93,55	91,78	91,3	80,84	89,74	80,07	-	83,29	92,56	83,65	84,43	95,27	76,68	91,2	89,5		91,22	91,38	82,25	89,28	95,03	94,95	92,13	94,94	80,62	96,27	85,36	93,1	98,38	93,64	85,04	88,26		96,65	87,7
Th	10,8	12,5	10,0	10,8	10,0	11,9	8,8	11,0	8,8	10,2	10,8		9,6	9,3	9,1	10,0	10,6	10,0	9,5	8,9		11,0	9,7	10,2	10,1	9,3	10,5	10,5	9,9	10,9	8,9	9,6	10,7	11,0	10,4	9,5	8,7	8,9	12,0	10,1
∍	2,0	2,4	2,6	3,1	2,5	1,8	2,7	1,8	2,1	2,2	2,0	-	1,9	2,3	2,2	2,2	1,8	1,9	2,4	1,8		2,1	2,5	2,0	1,7	2,1	2,9	2,2	2,4	2,5	2,9	2,8	2,4	1,5	2,1	1,9	2,3	2,8	2,4	2,5
\times	2,2	2,0	2,3	2,2	2,2	2,2	1,9	2,1	2,1	2,1	2,1		2,1	2,0	2,0	2,0	2,2	2,0	2,0	2,1		2,2	2,2	2,2	2,0	2,1	2,1	2,3	2,1	2,0	2,3	2,0	2,0	2,1	2,1	2,2	2,0	2,0	2,2	2,0
SI	0,026	0,036	0,024	0,027	0,020	0,416	0,084	0,104	0,601	0,078	0,685	-	0,010	0,023	0,041	1,010	0,003	0,051	0,014	0,034		0,062	0,090	0,901	0,068	0,011	0,013	0,009	0,007	0,809	0,006	0,921	0,131	0,018	0,024	0,392	0,732	1,000	0,020	0,463
UTM Y	7201943	7201886	7202170	7202490	7200274	7201788	7201167	7201151	7198741	7197414	7196237	7197429	7198244	7198561	7197793	7196767	7196600	7195410	7196555	7197223	7197615	7198585	7202531	7198124	7199616	7200666	7195402	7196693	7196004	7199123	7198285	7198564	7199855	7200177	7202613	7202704	7202718	7201951	7199911	7201341
UTM X	682222	682559	681710	681805	680771	679618	677890	678314	678264	678342	676754	676001	677669	675686	675810	675701	675447	674597	674150	674620	674927	673299	676315	671316	671748	672105	671460	672361	672505	672268	671650	671817	672262	672340	672401	672699	670972	670510	670698	675657
Ponto	19B	24B	28B	29B	48B	54B	81B	82B	90B	91B	103B	106B	110B	115B	120B	1218	122B	125B	1298	1318	132B	135B	142B	168B	172B	184B	188B	191B	192B	194B	196B	197B	1988	1 <i>99</i> B	202B	203B	208B	210B	217B	228B