

DIVISÃO 1 - SOLO NO ESPAÇO E NO TEMPO

Comissão 1.3 - Pedometria

VARIABILIDADE ESPACIAL DE ATRIBUTOS MINERALÓGICOS DE SOLOS DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA, CURITIBA (PR)⁽¹⁾

Jairo Calderari de Oliveira Junior⁽²⁾, Luiz Claudio de Paula
Souza⁽³⁾, Vander de Freitas Melo⁽³⁾ & Hélio Olympio da
Rocha⁽³⁾

RESUMO

As características físicas e químicas do solo são fortemente influenciadas pela sua constituição mineralógica, as quais, mesmo a curtas distâncias horizontais, podem apresentar alta variabilidade espacial, fato que pode ser descrito mais adequadamente pela associação entre a estatística descritiva clássica e a geoestatística. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a variabilidade espacial de atributos mineralógicos da fração argila de solos da Formação Guabirota, região metropolitana de Curitiba (PR), por meio da estatística clássica descritiva (em especial o CV) e da geoestatística como forma de indicar melhores padrões de amostragem para esses atributos. As amostras do horizonte B foram coletadas na interseção de uma malha georreferenciada com espaçamento regular a 30 m, adicionando-se mais 10 % de pontos com posicionamento aleatório para reduzir o efeito-pepita (total de 135 amostras). Para a descrição da dispersão e variabilidade dos dados foi utilizada a análise por estatística descritiva clássica (média, mediana, máximo, mínimo, desvio-padrão, coeficiente de variação (CV), assimetria, curtose e teste de Shapiro-Wilk), enquanto para a caracterização da variabilidade espacial utilizou-se a geoestatística na produção dos semivariogramas. Os teores de caulinita (Ct) apresentaram baixo CV (10,8 %), porém alta variabilidade espacial, com alcance de apenas 22,4 m. Já o atributo que apresentou maior CV foi a relação Fe amorfo/ Fe cristalino (94,6 %), indicando grande dispersão dos valores em relação à média, no entanto seu alcance foi de 64,6 m, evidenciando média a baixa variabilidade espacial. Foi observado efeito-pepita puro apenas na substituição isomórfica de Fe por Al na hematita (Hm). O Fe cristalino foi o atributo que apresentou maior alcance, com valor de 625 m. Contudo, quando se analisaram os teores de Hm e goethita separadamente, a variabilidade espacial foi ampliada.

Termos de indexação: geoestatística, caulinita, gibbsita, goethita, hematita.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em 18 de março de 2011 e aprovado em 24 de junho de 2011.

⁽²⁾ Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Paraná – UFPR. Rua dos Funcionários 1540, CEP 80.035-050 Curitiba (PR). E-mail: jairo@agronomo.eng.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, UFPR. E-mails: lcsouza@ufpr.br; vanderfm@ufpr.br; heliorocha@terra.com.br

SUMMARY: SPATIAL VARIABILITY OF MINERALOGICAL PROPERTIES IN SOIL OF THE GUABIROTUBA FORMATION OF CURITIBA (PR)

The physical and chemical properties of a soil depend largely on its mineralogical constitution. Even over short horizontal distances, spatial variability may be high, and are best described by classical descriptive statistics associated with geostatistics. The objective of this study was to characterize the spatial variability of clay mineralogical properties of soils from the Guabirota formation, in the metropolitan region of Curitiba (PR), by classical descriptive statistics (especially coefficient of variation - CV) and geostatistics to propose more adequate sampling standards for these soils. The B horizon samples were collected at the intersection of a georeferenced grid at regular intervals of 30 m, plus 10 % additional randomly located points to reduce the nugget effect (135 total samples). For the description of dispersion and variability of the data analysis classical descriptive statistics was used (mean, median, maximum, minimum, standard deviation, coefficient of variation, skewness, kurtosis and Shapiro-Wilk test) and to characterize spatial variability geostatistics were used to establish semivariograms. The CV of the kaolinite contents was low (10.8 %), but spatial variability was high, with a reach of only 22.4 m. The property with the highest CV was the ratio amorphous Fe/crystalline Fe (94.6 %), indicating a wide dispersion of the values in relation to the mean but its reach was 64.6 m, indicating medium to low spatial variability. A pure nugget effect was only observed for isomorphic Fe substitution by Al in hematite. Crystalline Fe was the property with the highest reach, with a value of 625 m. However, when analyzing the contents of hematite and goethite separately, the spatial variability was wider.

Index terms: Geostatistics, kaolinite, gibbsite, goethite, hematite.

INTRODUÇÃO

O solo é resultante da interação entre fatores (material, clima, relevo, organismos e tempo) e processos pedogenéticos (adição, remoção, transformação e transporte) que atuam em diferentes intensidades ao longo da paisagem, resultando na variabilidade espacial de seus atributos químicos e físicos. A constituição mineralógica do solo é determinante no seu comportamento físico e químico, influenciando na capacidade de troca de cátions, na reação à calagem, na porosidade do solo, na sua estrutura, na estabilidade dos agregados e na susceptibilidade à erosão, o que justifica o estudo da sua variabilidade no solo.

Os principais minerais da fração argila dos solos desenvolvidos nos trópicos úmidos são a caulinita (Ct), gibbsita (Gb), hematita (Hm) e goethita (Gt) (Ghidin et al., 2006). A Ct é o mineral predominante em solos brasileiros (Melo et al., 2001a; Melo & Wypych, 2009). No aspecto químico, esse mineral possui carga variável e, na faixa natural de pH do solo (4 a 7,5), apresenta predomínio de cargas negativas (CTC). Os óxidos de Fe e Al, principalmente Hm, Gt e Gb, são importantes indicadores ambientais e pedogenéticos (Kämpf & Curi, 2000). Do ponto de vista agrônomo, assumem importante papel no manejo do solo, uma vez que têm grande capacidade de reter P e poluentes, gerar cargas positivas (Capacidade de Troca Aniônica – CTA) e conferir estrutura mais granular (Costa & Bigham, 2009; Kämpf et al., 2009).

A pedometria é um campo da ciência do solo que busca quantificar os atributos do solo utilizando várias técnicas, entre elas a estatística clássica e a geoestatística ou, então, a combinação de ambas, o chamado método híbrido (Webster & Oliver, 1990; McBratney & Odeh, 1998; Saldaña & Ibañez, 2007). Ao contrário da estatística clássica que tem como premissa a independência entre amostras, a geoestatística caracteriza a variabilidade espacial do atributo por meio da dependência espacial entre as amostras (Vieira, 2000; Carvalho et al., 2002). A geoestatística é uma importante ferramenta na interpolação dos dados, estimando valores onde não foram coletadas amostras, na espacialização e visualização da informação com qualidade e facilitando o seu entendimento (Saldaña & Ibañez, 2007; Camargo et al., 2008; Zhu & Lin, 2010).

A variabilidade espacial dos atributos do solo é conhecida há vários anos (Burrough, 1993), sendo largamente empregada em mapeamento nas divisões de diferentes unidades de solos (Hudson, 1992). Camargo et al. (2008), estudando a variabilidade espacial dos atributos mineralógicos de um Latossolo com malha de amostragem regular espaçada em 10 m, encontraram menor variabilidade espacial para o diâmetro médio do cristal (DMC 104) da Hm, com alcance de 37,2 m, maior de variabilidade para DMC 110 da Gt e de 19,8 m e dependência espacial para todas as variáveis estudadas.

Alguns trabalhos foram realizados em solos originados de argilito da Formação Guabirota, com

a finalidade de estudar a variabilidade de suas características químicas e mineralógicas. Kraemmer (2007), pesquisando os atributos químicos, físicos e morfológicos com técnicas de geoestatística, observou grande variabilidade de espessura do horizonte A, pH em KCl e areia fina (alcance de 20, 20 e 23 m, respectivamente). Oliveira Junior et al. (2010) avaliaram a variabilidade dos atributos do solo em diferentes unidades amostrais, por meio da estatística clássica, e observaram que mesmo em pequenas glebas a variabilidade de alguns atributos pode ser considerada grande. Barbar & Melo (2008), estudando a mineralogia dos solos da região de Curitiba, encontraram alta variabilidade para Ct e Gb (CV de 43 e 30 %, respectivamente) em amostras distanciadas em 0,5 m.

Este trabalho teve como objetivo caracterizar a variabilidade espacial de atributos mineralógicos da fração argila de solos da Formação Guabirotuba, na região metropolitana de Curitiba (PR), por meio da estatística clássica descritiva (em especial o CV) e da geoestatística, como forma de indicar melhores padrões de amostragem para esses atributos.

MATERIAL E MÉTODOS

Área do estudo e coleta das amostras

A área de estudo ocupa uma gleba de 12,88 ha e está situada na Fazenda Experimental do Canguiri

(CEEX), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), no município de Pinhais, região metropolitana de Curitiba (PR), entre as coordenadas geográficas $-25^{\circ}22'38''$ e $-25^{\circ}24'46''$ de latitude Sul, $-49^{\circ}09'05''$ e $-49^{\circ}06'40''$ de longitude Oeste. A encosta onde se encontra a área (Figura 1a) possui altitudes mínima e máxima de 905 e 940 m, respectivamente.

O substrato geológico da área relaciona-se à Formação Guabirotuba, com sedimentos originados do intemperismo das rochas do embasamento cristalino durante períodos úmidos, com a sedimentação e retrabalhamento desse material ocorrendo na alternância de ciclos úmidos e semiáridos. A litoestratigrafia é composta por argilito rico em esmectita, seguindo-se de arcósios e depósitos rudáceos, além de pequenos horizontes de caliche (Salamuni & Stellfeld, 2001).

A coleta das amostras e as descrições morfológicas foram efetuadas por Kraemmer (2007). Esse autor coletou monólitos em um tubo de PVC de 110 cm de altura e 10 cm de largura dentro de um trado mecânico acoplado à tomada de potência de um trator, utilizando malha regularmente espaçada em 30 m. Neste estudo foram adicionados 10 % de pontos em relação à malha regular, a fim de diminuir o efeito-pepita e caracterizar melhor a variabilidade espacial dos atributos, com espaçamentos variando entre 1 e 15 m, num total de 135 pontos amostrais (Figura 1b), sendo esses alocados a campo com o auxílio de estação total. Para a análise mineralógica, este trabalho utilizou apenas a fração argila do horizonte B de cada amostra.

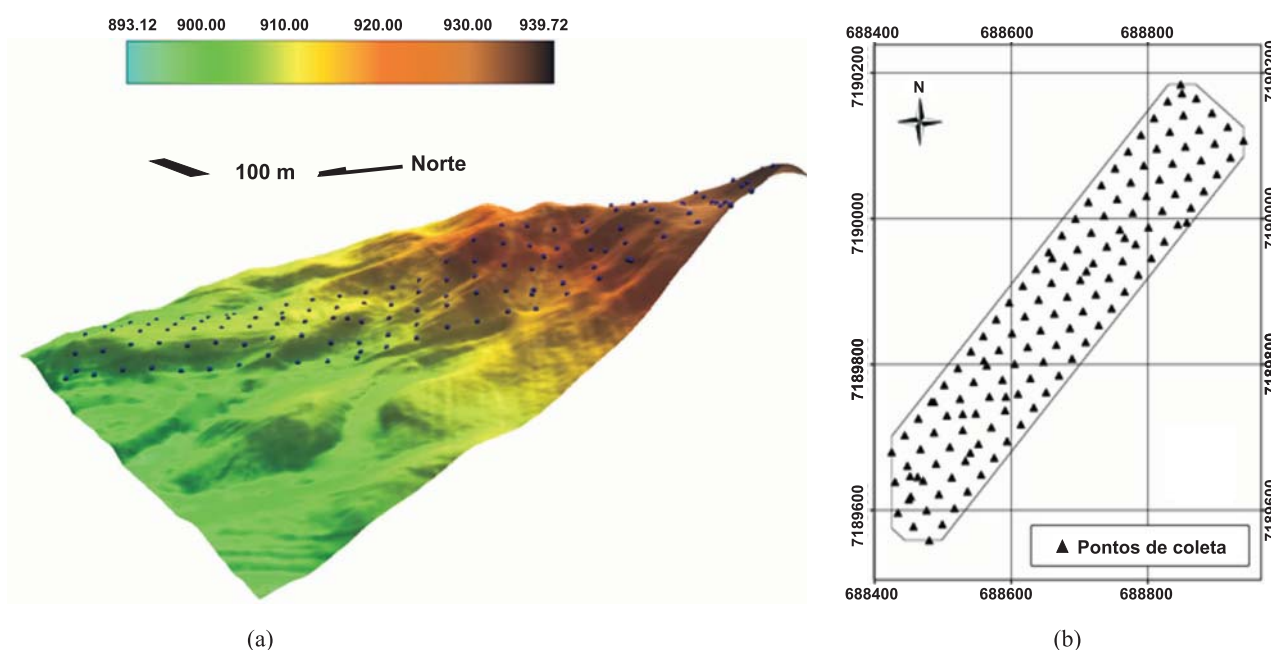


Figura 1. Relevo em 3D da área de estudo, situada na Fazenda Experimental do Canguiri (a) e distribuição dos pontos de amostragem em malha regular e mais 10 % de pontos com posicionamento aleatório dentro da malha regular (b).

Separação das frações do solo

As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm, para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Nas análises mineralógicas, a matéria orgânica foi eliminada com H_2O_2 15 % (vol/vol), em banho-maria a 60 °C. As frações do solo foram dispersas com NaOH 0,2 mol L^{-1} , a areia foi retida em peneira de malha de 0,053 mm e as frações silte e argila, separadas por sedimentação com base na Lei de Stokes (Jackson, 1979).

Análises mineralógicas na fração argila

Extração de óxidos de Fe e Al de baixa cristalinidade

As determinações dos teores de óxidos de Fe e Al amorfos foram realizadas pela extração com oxalato de amônio (OA) na ausência de luz (McKeague, 1978), colocando-se em tubos de ensaio 0,4 g de amostra e 10 mL de oxalato de amônio 0,2 mol L^{-1} pH 3. Após a agitação por duas horas, a suspensão foi centrifugada e os extratos utilizados para determinação dos teores de Fe por colorimetria, usando-se como indicador a ortofenantrolina, sendo a leitura em aparelho UV-VIS. O teor de Al foi determinado por espectrometria de absorção atômica.

Concentração de caulinita e gibbsita

Para estudar a caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) na fração argila, os óxidos de Fe foram removidos por meio de quatro extrações sucessivas (30 min cada extração) com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) em banho-maria (65 °C). Em tubos de centrífuga foram adicionados 2,0 g de amostra, 40 mL de citrato de sódio 0,3 mol L^{-1} , 5 mL de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} e 1 g de ditionito de sódio em pó no início do aquecimento e mais 1 g após 15 min (Mehra & Jackson, 1960). O extrato das quatro extrações foram combinados e o teor de Fe determinado pelo método colorimétrico. Para a remoção do excesso de sais, ao final das extrações lavou-se o resíduo duas vezes com 80 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 0,5 mol L^{-1} e uma vez com 80 mL de água deionizada. Após a lavagem, as amostras foram secas em estufa a 40 °C e pesadas para o controle da redução da massa da amostra.

No resíduo da extração por DCB determinaram-se as características cristalográficas da Ct e Gb por difratometria de raios X (DRX), usando aparelho PHILIPS modelo PW 1050/70, equipado com tubo de Cu, filtro de Ni, radiação $\text{CuK}\alpha$ e operado a 20 mA e 40 kV. Os difratogramas das amostras em pó foram obtidos com velocidade do goniômetro de 1° 2 θ min^{-1} e varredura de 3 a 50° 2 θ . Utilizou-se NaCl como padrão interno para correção das distorções instrumentais, sendo feita a mistura triturando a amostra em almofariz na presença de aproximadamente 4 % de NaCl (Melo et al., 2001b). O diâmetro médio do cristal (DMC) foi calculado com base na largura à meia altura (LMA) da reflexão (002) e (001) da Ct e Gb,

respectivamente (Klug & Alexander, 1954; Melo et al., 2001a). A partir dos dados apresentados por Klug & Alexander (1954), para ângulos de Bragg (2θ), foi ajustada a equação para obter a largura à meia altura corrigida (Melo et al., 2001b). Para o cálculo do índice de assimetria da caulinita (IA) foi utilizada a largura à meia altura da reflexão (001) (Singh & Gilkes, 1991).

Concentração dos óxidos de Fe

A Ct e a Gb foram removidas com solução de NaOH 5 mol L^{-1} a quente (Norrish & Taylor, 1961). Foi adicionado metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) para que a concentração de Si na solução fosse de 0,2 mol L^{-1} , evitando-se a dissolução de óxidos de Fe com alta substituição isomórfica em Al (Kämpf & Schwertmann, 1982). A sodalita [$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$] formada durante a extração foi removida com duas lavagens com 50 mL de solução HCl 0,5 mol L^{-1} e uma com 50 mL de água deionizada (Norrish & Taylor, 1961), agitadas continuamente por 10 min (Singh & Gilkes, 1991).

O resíduo da extração, rico em óxidos de Fe, foi estudado por DRX com varredura de 10 a 40° 2 θ e velocidade do goniômetro de 0,4° 2 θ min^{-1} (amostra em pó com NaCl como padrão interno). A relação entre goethita (Gt) e hematita (Hm) $\{R = \text{Gt}/(\text{Gt} + \text{Hm})\}$ foi estimada com base na área dos picos da Gt (111) e da Hm (110) (Torrent & Cabedo, 1986). A substituição isomórfica de Fe por Al (SI) na Gt foi calculada segundo Schuller (1984) e, na Hm, segundo Schwertmann et al. (1979). O DMC da Hm e Gt foram calculados a partir da largura à meia altura (LMA) da reflexão (104) da Hm (110) e da Gt, utilizando-se a equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1954). Os teores de Gt e Hm foram estimados por alocação dos teores de Fe cristalino (FeDCB - FeOA), respeitando-se a relação $\text{Gt}/(\text{Gt}+\text{Hm})$, o nível de SI e as fórmulas mínimas dos minerais (Melo et al., 2001b).

Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (ATD)

Os resíduos do DCB foram secos em estufa a 40 °C, triturados em almofariz e submetidos à análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) em equipamento SHIMADZU modelo DTG-60, Simultâneo DTA-TG APPARATUS. Cerca de 20 mg de argila foram aquecidos em cadinho de platina da temperatura ambiente até 950 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e fluxo de gás N_2 de 50 mL min^{-1} . Os teores de Ct e Gb da amostra desferrificada foram corrigidos para a amostra natural, descontando-se a perda de massa da extração com DCB (Melo et al., 2001ab).

Análise estatística descritiva e geoestatística

Os valores dos atributos mineralógicos foram analisados por meio da estatística descritiva, considerando-se a média, mediana, desvio-padrão,

normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk (W) e coeficiente de variação (CV). Foram utilizados os critérios descritos por Warrick & Nielsen (1980) para classificação dos valores de CV: baixa variabilidade (CV < 12 %), média variabilidade (12 % < CV < 62 %) e alta variabilidade (CV > 62 %).

Para descrição da variabilidade espacial dos dados, foram gerados semivariogramas usando-se o programa GS+ (Gamma Design Software, 2000), que se baseia na seguinte equação:

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

em que $\hat{\gamma}(h)$ é a semivariância estimada a partir dos dados experimentais, Z os valores medidos nos pontos xi e xi + h e N(h) o número de pares de valores medidos separados por uma distância h.

O semivariograma possui feições que descrevem a variabilidade espacial dos seguintes atributos (Vieira et al., 2010): (1) Amplitude (a) – distância a partir da qual as amostras passam a ser independentes entre si; 2) Patamar ($C_0 + C_1$) – valor de variância em que ela se estabiliza; e (3) efeito-pepita (C_0) – descontinuidade da origem do semivariograma em que teoricamente se atribui a erros de amostragem, como espaçamento muito grande entre amostras. Outro parâmetro extraído do semivariograma é o grau de dependência espacial (GD), que mede a porcentagem da variância estruturada (C_1) no valor do patamar: $[GD = (C_1/C_0 +$

$C_1)$ 100]; de acordo com Zimback (2001) são classificados como: baixa dependência (< 25 %), média dependência (25 % < GD ≤ 75 %) e alta dependência (> 75 %). Quando o valor de GD é igual a zero tem-se o efeito-pepita puro, ou seja, as amostras não apresentam dependência espacial entre elas na distância amostrada, e os valores observados ocorrem de forma aleatória no espaço.

A escolha do modelo teórico que melhor se ajustou à distribuição dos dados foi baseada na menor soma de quadrado de resíduos (RSS) e maior coeficiente de determinação (R²), e a confiança do modelo escolhido foi testada pela validação cruzada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram observados baixos teores de Fe cristalino (FeC), com teor máximo de 74,4 g kg⁻¹ e teor médio de 46,9 g kg⁻¹ (Quadro 1), semelhante ao obtido por Barbar & Melo (2008). Esses teores reduzidos de FeC foram atribuídos por esses autores aos baixos teores de minerais ferromagnesianos no argilito da Formação Guabirotuba. Em relação à distribuição dos dados, os valores de média e mediana muito próximos indicaram distribuição próxima ao do tipo normal, o que foi comprovado pelo teste de Shapiro-Wilk. O coeficiente de variação (CV) é uma medida estatística que quantifica, de forma relativa (em porcentagem), quanto os valores estão se distanciando da média.

Quadro 1. Estatística descritiva dos atributos mineralógicos do horizonte B das 135 amostras de solos

Atributo ⁽¹⁾	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	DP ⁽²⁾	CV (%) ⁽³⁾	Assimetria	Curtose	W ⁽⁴⁾
FeA (g kg ⁻¹)	2,73	2,24	0,40	12,80	2,04	74,61	1,92	5,12	0,00
FeC (g kg ⁻¹)	46,87	46,35	21,42	74,42	10,21	21,86	0,38	-0,14	0,07
FeA/FeC	0,06	0,04	0,01	0,44	0,06	94,57	2,90	12,19	0,00
Teor de Gt (g kg ⁻¹)	31,52	30,61	0,32	69,48	11,73	37,28	0,31	0,82	0,00
SI Gt (mmol mol ⁻¹)	154,68	157,8	2,01	289,09	63,73	41,13	-0,10	-0,50	0,00
DMC Gt (110) (nm)	11,63	10,53	5,69	41,67	4,17	36,46	3,17	18,8	0,00
Teor de Hm (g kg ⁻¹)	23,01	21,53	1,11	72,72	14,18	61,79	0,84	0,62	0,00
DMC Hm (104) (nm)	17,7	15,81	9,29	48,38	6,93	39,01	2,11	5,53	0,00
SI Hm (mmol mol ⁻¹)	90,52	91,59	5,57	240,37	45,61	50,27	0,51	0,52	0,00
Gt/(Gt+Hm)	0,6	0,62	0,00	0,99	0,18	37,31	-0,33	-0,27	0,47
AlA (g kg ⁻¹)	6,16	6,31	2,96	13,45	1,62	26,94	0,68	1,74	0,00
Teor de Ct (g kg ⁻¹)	546,29	542,57	416,62	699,97	59,24	10,81	0,22	-0,25	0,35
DMC Ct (001) (nm)	8,23	7,81	3,31	15,39	2,16	27,51	0,72	0,42	0,00
IA Ct (001)	0,29	0,29	0,00	0,58	0,12	42,47	0,00	-0,47	0,75
Teor de Gb (g kg ⁻¹)	114,08	103,73	35,14	296,97	45,07	39,64	0,94	1,16	0,00
DMC Gb (002) (nm)	88,72	73,13	-29,10	589,52	71,28	80,29	3,31	18,8	0,00
Ct/(Ct+Gb)	0,83	0,84	0,61	0,94	0,00	7,47	-0,79	0,27	0,00
Ta Ct (°C)	465,55	464,24	444,80	494,21	9,11	1,88	1,13	1,44	0,00
Ta Gb (°C)	254,36	254,07	235,37	273,76	6,43	2,52	0,22	0,60	0,25

⁽¹⁾ FeA: teor de óxido de Fe amorfo extraído pelo oxalato de amônio (OA); FeC: teor de óxido de Fe cristalino (Fe extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB): FeOA); FeA/FeC: relação entre Fe amorfo e Fe cristalino; SI Gt e SI Hm: substituição isomórfica de Fe por Al na goethita (Gt) e na hematita (Hm); DMC Gt (110), DMC Hm (104), DMC Ct (caulinita) (001) e DMC Gb (gibbsita) (002): diâmetro médio do cristal nos respectivos minerais e direções de planos atômicos; AlA: teor de Al amorfo (OA); IA Ct (001): índice de assimetria da reflexão (001) da Ct; e Ta Ct e Ta Gb: temperatura de desidroxilação da Ct e da Gb. ⁽²⁾ DP: Desvio-padrão. ⁽³⁾ CV: coeficiente de variação. ⁽⁴⁾ Teste de normalidade Shapiro-Wilk (p < 0,05).

Para o FeC, o CV indicou média variabilidade (21,9 %). Barbar & Melo (2008) analisaram o mesmo atributo em três sítios com solos originados da Formação Guabirotuba e observaram baixa variabilidade (CV < 10 %) em dois deles e média variabilidade (CV = 19,8 %) em outro sítio.

Na análise geoestatística, observando a distribuição no espaço, o FeC apresentou GD de 60 % (Quadro 2), caracterizando a dependência espacial entre suas amostras como moderada (Zimback, 2001). Mesmo com valor de CV indicando média variabilidade, o FeC foi o atributo que apresentou maior alcance (625 m) e, consequentemente, a menor variabilidade espacial (Figura 2b).

O Fe amorfo (FeA) apresentou baixos teores, com média e máximo de 2,73 e 12,8 g kg⁻¹, respectivamente (Quadro 1), e, ao contrário da forma cristalina, houve grande dispersão dos dados (CV = 74,6 %), com distribuição do tipo não normal (valor do teste de Shapiro-Wilk menor que 0,05). Porém, essa característica não é limitante para o emprego da análise geoestatística (Cressie, 1991). Mesmo possuindo distribuição não normal e alto CV (Quadro 1), o FeA apresentou forte dependência espacial, com valor GD igual a 100 (Quadro 2). O alto valor de GD deve-se ao valor quase nulo do efeito-pepita (Figura 2a), indicando que a grade de

amostragem foi eficiente para a caracterização da variabilidade espacial desse atributo, fato que também pode ser observado pelo valor de alcance (55 m) maior que o espaçamento utilizado na grade de amostragem.

A relação FeA/FeC é um importante característica para a descrição do ambiente de formação do solo, em que maiores valores da relação indicam baixa intensidade dos fatores pedogenéticos, condições de alta umidade ou altos teores de matéria orgânica (Ghidin et al., 2006). O valor médio da relação FeA/FeC mostrou grande predomínio da forma cristalina dos óxidos de Fe. Foram observados valores de assimetria e curtose muito distantes de zero, o que indica distribuição não normal (Snedecor & Cochran, 1967), além de ser o atributo com maior CV (94,6 %). Nessa relação, o valor de GD foi o menor entre os atributos (47 %), sendo ainda considerado de moderada dependência espacial. Apesar do maior CV e menor GD, a relação FeA/FeC teve alcance de 64,6 m e a sua variabilidade espacial foi eficientemente caracterizada pela grade de amostragem. Tomando como base o FeA e a relação FeA/FeC com os respectivos valores de CV e alcance, torna-se evidente que, ao ser utilizada apenas a estatística clássica, poderia haver erros na interpretação da variabilidade dos dados, em que estes seriam classificados como altamente heterogêneos e sem nenhuma relação entre as amostras.

Quadro 2. Parâmetros geoestatísticos e das feições do semivariograma dos atributos mineralógicos do horizonte B das 135 amostras dos solos

Atributo ⁽¹⁾	Modelo ⁽²⁾	C ₀ ⁽³⁾	Patamar ⁽⁴⁾	Alcance (m) ⁽⁵⁾	GD ⁽⁶⁾	R ²	RSS ⁽⁷⁾
FeA (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,001	0,496	55,0	100	0,99	0,0011
FeC (g kg ⁻¹)	Esférico	54,5	133,9	625,0	60	0,94	132
FeA/FeC	Exponencial	0,0009	0,002	64,6	47	0,86	4,6 E -08
Teor de Gt (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,947	3,355	28,9	72	0,91	0,056
SI Gt (mmol mol ⁻¹)	Esférico	320	3487	34,9	90	0,88	226822
DMC Gt (110) (nm)	Esférico	0,036	0,074	82,2	51	0,98	5,9 E -06
Teor de Hm (g kg ⁻¹)	Esférico	0,285	0,721	77,7	60	0,96	0,001
DMC Hm (104) (nm)	Exponencial	0,087	0,293	14,7	70	0,96	2,9 E -05
SI Hm (mmol mol ⁻¹)	Efeito pepita puro	-	-	-	-	-	-
Gt/(Gt+Hm)	Esférico	0,025	0,051	102,5	51	0,96	9,1 E -06
AlA (g kg ⁻¹)	Esférico	1,042	2,601	67,2	60	0,97	0,036
Teor de Ct (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,413	1,59	22,4	74	0,75	0,0239
DMC Ct (001) (nm)	Exponencial	0,0001	0,106	20,5	100	0,95	1,3 E -04
IA Ct (001)	Esférico	0,001	0,009	45,1	89	0,94	6,1 E -07
Teor de Gb (g kg ⁻¹)	Exponencial	0,626	3,089	20,1	80	0,92	0,0308
DMC Gb (002) (nm)	Esférico	683	1811	39,4	100	0,92	69207
Ct/(Ct+Gb)	Esférico	0,0006	0,003	62,0	79	0,94	4,8 E -08
Ta Ct (°C)	Esférico	0,006	0,042	38,4	85	0,90	2,0 E -05
Ta Gb (°C)	Exponencial	0,025	0,060	316,2	58	0,96	6,4 E -06

⁽¹⁾ FeA: teor de óxido de Fe amorfo extraído pelo de amônio (OA); FeC: teor de óxido de Fe cristalino (Fe extraído pelo ditionito-citrato-bicarbonato (DCB): FeOA); FeA/FeC: relação entre Fe amorfo e Fe cristalino; SI Gt e SI Hm: substituição isomórfica de Fe por Al na goethita (Gt) e na hematita (Hm); DMC Gt (110), DMC Hm (104), DMC Ct (caulinita) (001) e DMC Gb (gibbsita) (002): diâmetro médio do cristal nos respectivos minerais e direções de planos atômicos; AlA: teor de Al amorfo (OA); IA Ct (001): índice de assimetria da reflexão (001) da Ct; e Ta Ct e Ta Gb: temperatura de desidroxilação da Ct e da Gb. ⁽²⁾Modelo: modelo teórico da curva com melhor ajuste à semivariância dos dados. ⁽³⁾ Efeito-pepita: descontinuidade da origem do eixo y. ⁽⁴⁾ Patamar: valor de variância em que esta se estabiliza. ⁽⁵⁾ Alcance: distância em que ocorre o patamar. ⁽⁶⁾ GD: [(C₁/C₀ + C₁) 100]. ⁽⁷⁾ Soma dos quadrados dos resíduos.

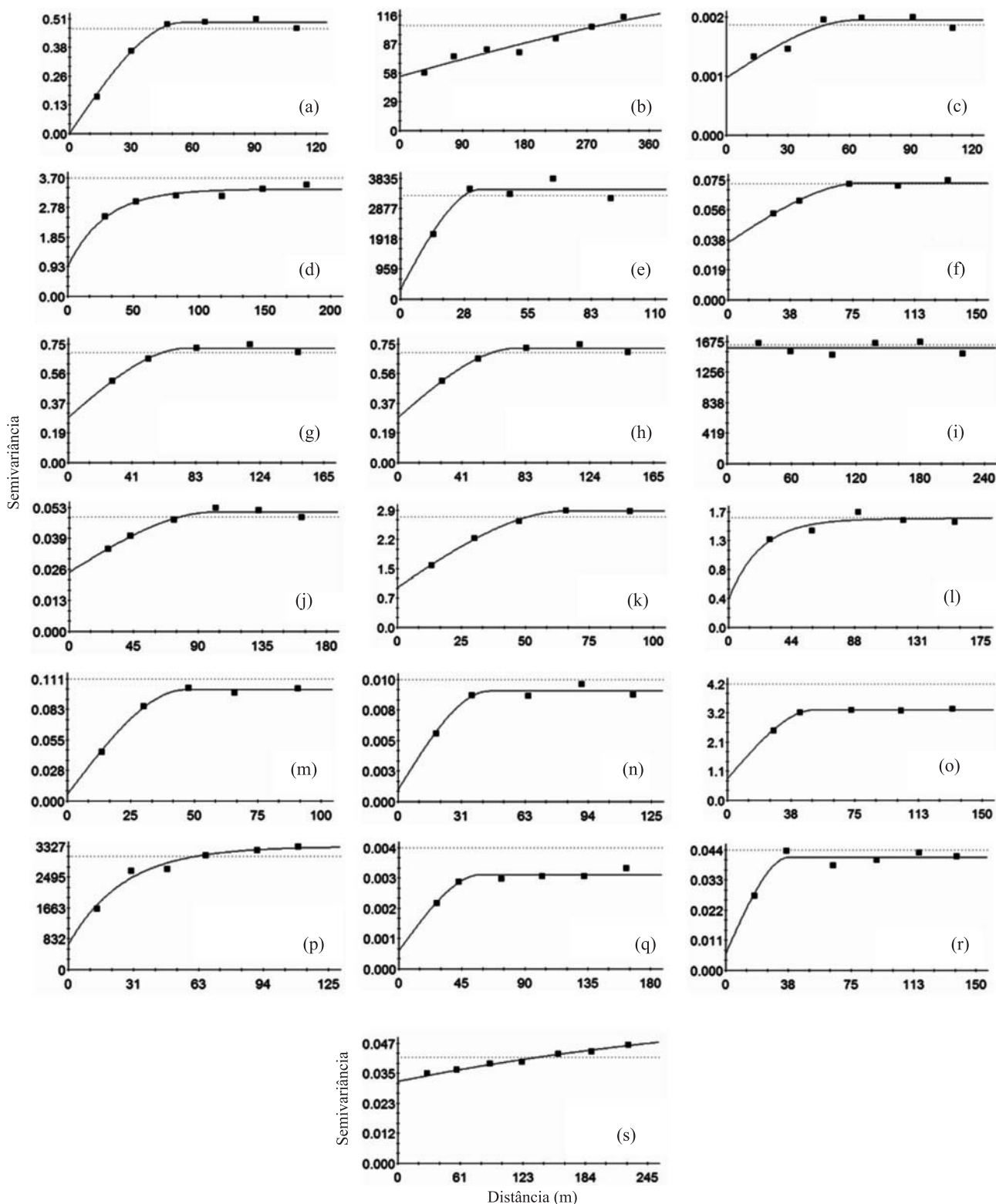


Figura 2. Semivariograma dos atributos mineralógicos: (a) FeA; (b) FeC; (c) FeA/FeC; (d) teor de Gt; (e) SI Gt; (f) DMC Gt (110); (g) teor de Hm; (h) DMC Hm (104); (i) SI Hm; (j) Gt/(Gt+Hm); (k) AlA; (l) teor de Ct; (m) Ct DMC (001); (n) IA Ct (001); (o) teor de Gb; (p) DMC Gb (002); (q) Ct/(Ct+Gb); (r) Ta Ct; e (s) Ta Gb.

Os teores de goethita (Gt) e seus atributos cristalográficos [substituição isomórfica de Fe por Al (SI Gt) e diâmetro médio do cristal na direção 110

(DMC Gt)] apresentaram média variabilidade, com CV de 37,3; 41,1; e 36,5 %, respectivamente (Quadro 1). Os valores de assimetria e curtose dos

dois primeiros atributos foram próximos ao da distribuição do tipo normal, já em DMC Gt os valores de assimetria e curtose (3,2 e 18,8, respectivamente) ficaram bem distantes de zero, indicando distribuição do tipo não normal. O alcance obtido para os teores de Gt foi de 28,9 m (Quadro 2), e apenas em razão dos pontos aleatórios na malha de amostragem (Figura 1b) foi possível determinar a variabilidade desse atributo, uma vez que a malha de 30 m não seria suficiente para caracterizar sua variabilidade espacial. Na SI Gt, o alcance foi ligeiramente superior (34,9 m) e, assim como o teor de Gt, a dependência espacial da amostra foi classificada como forte (Zimback, 2001). No DMC Gt foi observada moderada dependência espacial e, mesmo com distribuição do tipo não normal, obteve o maior alcance (82,2 m) entre os atributos desse mineral. Apesar de esses atributos apresentarem valores semelhantes de CV, quando comparados os valores de alcance, observou-se que a variabilidade espacial é distinta em cada um deles. Assim, o conhecimento da distribuição espacial e de sua variabilidade, por meio de análise geoestatística, assume importante papel no estudo de solos.

Quanto aos dados da hematita (Hm), observou-se distribuição similar à do tipo normal, com valores de assimetria e curtose próximos de zero (Quadro 1), mas com grande dispersão dos teores do mineral (CV = 61,8 %) e média do DMC Hm e SI Hm (39,0 e 50,3 %, respectivamente). Entre os atributos da Hm, apenas o seu teor teve baixa variabilidade espacial (alcance de 77,7 m). No DMC Hm só foi possível a caracterização da sua variabilidade espacial graças aos pontos com posicionamento aleatório na malha, uma vez que o seu alcance foi de apenas 14,7 m. Já na SI Hm foi observada completa aleatoriedade nos valores, com o semivariograma apresentando efeito-pepita puro. Conforme se pode observar na figura 2i, a linha horizontal reta indica que não foi possível o ajuste de um modelo teórico de curva aos dados de semivariância, ou seja, não há dependência espacial entre as amostras quanto esse atributo. Para a caracterização desses dois últimos atributos, seria necessária a utilização de uma grade de amostragem com espaçamento menor.

A formação da Gt ocorre em detrimento da formação de Hm, em que os principais fatores que favorecem o aumento da relação $Gt/(Gt+Hm)$ são os menores teores de Fe no material de origem, baixas temperaturas, maior grau de umidade e matéria orgânica e valores de pH mais baixos (Kämpf & Schwertmann, 1982; Schwertmann & Taylor, 1989). A média da relação $Gt/(Gt+Hm)$ foi 0,60, evidenciando que, de modo geral, há predomínio da Gt nos solos. Alguns pontos de amostragem apresentaram baixos valores da relação atribuídos, provavelmente, a condições pretéritas mais favoráveis à formação de Hm, uma vez que o clima da região é frio e úmido e o material de origem, pobre em Fe. Nessa mesma relação foram observados CV médio (37,3 %) e valores de assimetria e curtose próximos aos da distribuição do tipo normal. O valor de alcance

da relação $Gt/(Gt+Hm)$ foi de 102,5 m, indicando baixa variabilidade espacial e que amostras coletadas até essa distância apresentam correlação entre si.

Tomando como referência os valores de alcance, observou-se que os teores de cada mineral de óxido de Fe cristalino (Gt e Hm) apresentam maior variabilidade espacial que o teor total de óxido de Fe cristalino (FeC – Figuras 2d e 3bg, respectivamente), o que é atribuído à maior influência da umidade e teor de matéria orgânica sobre a formação de Hm e Gt do que sobre o teor total de óxido de Fe cristalino.

A Ct foi o mineral predominante na fração argila, com teor médio e máximo de 546,29 e 699,9 g kg⁻¹, respectivamente, e valores de assimetria e curtose próximos à distribuição normal e com baixa dispersão dos dados (CV = 10,8 %). Apesar de os valores de assimetria e curtose indicarem distribuição próxima à do tipo normal, tal condição não foi observada no teste de normalidade de Shapiro-Wilk (Quadro 1). Com relação à variabilidade espacial dos teores de Ct, foi observado valor de GD (74 %) na transição entre forte e moderada dependência espacial entre as amostras e alcance de 22,4 m (Quadro 2 e Figura 2l), ao contrário do que se verificou na relação FeA/FeC, que apresentou alto CV e baixa variabilidade espacial. Dessa forma, para quantificar esse mineral na fração argila do horizonte B dos solos seria necessária a amostragem similar à realizada em grade regular menor que 30 m, evitando-se grandes generalizações na coleta da amostra para estudos mineralógicos.

Em estudo realizado por Melo et al. (2001a), o índice de assimetria da Ct (IA Ct) mostrou forte e significativa correlação com os teores de K no mineral ($r = 0,98$ p < 0,001). De acordo com esses mesmos autores, a assimetria no pico da Ct é decorrente da interestratificação com minerais do tipo 2:1, principalmente esmectita e mica.

Com relação aos atributos cristalográficos IA Ct e DMC Ct, foram observados valores de CV de média variabilidade (42,5 e 27,5 %, respectivamente), e o valor de GD em ambos foi classificado como de alta dependência espacial (Quadro 2). O alcance do DMC Ct foi de 20,5 m, enquanto o do IA Ct, 45,1 m (Figuras 2m e 3n, respectivamente).

A gibbsita (Gb) foi o segundo mineral, em termos quantitativos, com teor médio de 114,08 g kg⁻¹ e média variabilidade dos dados (CV de 39,6 %). O modelo teórico que melhor se ajustou aos dados da Gb foi o exponencial, com alta dependência espacial (GD de 80 % – Quadro 2 e Figura 2o) e alta variabilidade espacial. O alcance de 20,1 m para os teores de Gb indica a necessidade de malha com espaçamento mais reduzido ou aumento do percentual de pontos aleatórios, uma vez que o espaçamento de 30 m não seria eficiente na caracterização da sua variabilidade espacial. Mesmo com valores de CV de Gb e $Gt/(Gt+Hm)$ muito próximos (39,6 e 37,3 %, respectivamente), a variabilidade espacial da Gb (20,1 m) foi maior que a da relação $Gt/(Gt+Hm)$ (102,5 m); pela estatística

clássica descritiva teria a mesma dispersão dos dados em torno da média, mas espacialmente apresentam comportamentos bem distintos.

O valor médio da relação Ct/(Ct+Gb) refletiu a predominância da Ct na fração argila (0,83), não havendo grande variação desses valores, conforme evidencia o CV de 7,5 % (Quadro 1). Mesmo com baixo valor de CV, o teste de Shapiro-Wilk indicou que a distribuição desses dados não seguiu a distribuição do tipo normal. Assim como observado em Gt/(Gt+Hm), a relação Ct/(Ct+Gb) apresentou menor variabilidade, ou seja, maior valor de alcance (62 m) do que os minerais isolados.

A temperatura de desidroxilação da Gb (T^a Gb) teve distribuição do tipo normal segundo o teste de Shapiro-Wilk, ao contrário do observado em T^a Ct, mesmo ambas apresentando baixo CV. Observou-se menor variabilidade espacial de T^a Gb em relação a T^a Ct, com valores de alcance de 316,2 e 38,4 m, respectivamente (Quadro 2).

CONCLUSÕES

1. Os teores de caulinita tiveram alcance de apenas 22,4 m, o que indicou alta variabilidade espacial. Já pela análise estatística descritiva o valor do coeficiente de variação foi baixo (CV = 10,8 %).

2. Valores próximos de CV para gibbsita (39,6 %) e para a relação goethita/(goethita+hematita) [Gt/(Gt+Hm)] (37,3 %) não refletiram em valores de alcance similares (20,1 m e 102,5 m, respectivamente).

3. Os teores de Fe cristalino foi o atributo mineralógico que apresentou menor variabilidade espacial, com alcance de 625,0 m. Já os teores isolados de hematita e goethita mostraram menor alcance. No Fe amorfo, o efeito-pepita foi quase nulo, o que indicou alta dependência espacial dos valores.

4. De modo geral, o CV não refletiu na maior ou menor variabilidade espacial dos atributos mineralógicos, devendo-se, dessa forma, preferir os dados de alcance gerados pela geoestatística para determinar melhores padrões de amostragem dos solos.

LITERATURA CITADA

- BARBAR, L.C. & MELO, V.F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região de Curitiba (PR). *Sci. Agr.*, 9:187-197, 2008.
- BURROUGH, P.A. Soil variability: A late 20th century view. *Soils Fert.*, 56:529-562, 1993.
- CAMARGO, L.A.; MARQUES JÚNIOR, J.; PEREIRA, G.T. & HORVAT, R.A. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo. I – Mineralogia da fração argila. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2269-2277, 2008.
- CARVALHO, J.R.P.; SILVEIRA, P.M. & VIEIRA, S.R. Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. *Pesq. Agropec. Bras.*, 37:1151-1159, 2002.
- COSTA, A.C.S. & BIGHAM, J.M. Óxidos de ferro. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo; Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2009. v.1. p.505-573.
- CRESSIE, N. *Statistics for spatial data*. New York, John Wiley, 1991. 900p.
- GAMMA DESIGN SOFTWARE. *Geostatistics for the environmental sciences (Version 5.0.3 Beta for Windows)*. Michigan, 2000.
- GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C. & LIMA, J.M.J.C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I – Mineralogia da fração argila. *R. Bras. Ci. Solo*, 30:293-306, 2006.
- HUDSON, B.D. The soil survey as paradigm-based science. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56:836-841, 1992.
- JACKSON, M.L. *Soil chemical analysis - Advanced course*. Madison, Prentice-Hall, 1979. 895p.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in solis. *Clays Clay Miner.*, 30:40-408, 1982.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de atributos e ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2000. v.1. p.107-138.
- KÄMPF, N.; CURI, N. & MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo; Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2009. p.573-610.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic Soils. *Geoderma*, 29:27-39, 1982.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York, John Wiley & Sons, 1954.
- KRAEMER, G.B. Variabilidade espacial dos atributos na delimitação das unidades de mapeamento. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2007. 101p. (Tese de Mestrado)
- McBRATNEY, A.B. & ODEH, I.O.A. An overview of pedometric techniques for use in soil survey. In: *ISSS CONGRESS, 16., Montpellier, 1998. Proceedings...* Montpellier, 1998.
- McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a ditionite-citrate system buffered with sodiumbicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.

- MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65:1324-1333, 2001a.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B. & SCHAEFER, C.E.G.R. Características dos óxidos de Fe e de Al de diferentes classes de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 25:19-32, 2001b.
- MELO, V.F. & WYPYCH, F. Caulinita e Halóisita. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. *Química e mineralogia do solo; Conceitos básicos. Parte 1. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 2009. v.1. p.427-504.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-906, 1961.
- OLIVEIRA JUNIOR, J.C.; SOUZA, L.C.P. & MELO, V.F. Variabilidade de atributos físicos e químicos de solos da Formação Guabirotuba em diferentes unidades de amostragem. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1491-1502, 2010.
- SALAMUNI, E. & STELLFELD, M.C. Banco de dados geológicos georreferenciados da Bacia Sedimentar de Curitiba (PR) como base de sistema de informação geográfica (SIG). *B. Paranaense Geoci.*, 49:21-32, 2001.
- SALDAÑA, A. & IBÁÑEZ, J.J. Pedodiversity, connectance and spatial variability of soil properties, what is the relationship? *Ecol. Modeling*, 208:342-352, 2007.
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M. & LEWIS, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clays Clay Miner.*, 29:269-276, 1979.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.379-438. (Book Series, 1)
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminium on iron oxides. VIII – Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner.*, 32:36-44, 1984.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Concentration of iron oxides from soils clays by 5 M NaOH treatment: The complete removal of sodalite and kaolin. *Clay Miner.*, 26:463-472, 1991.
- SNEDECOR, G.W. & COCHRAN, W.G. *Statistical methods*. 6.ed. Ames, Iowa State University, 1967. 593p.
- TORRENT, J. & CABEDO, A. Sources of iron oxides in Reddish Brown soil profiles from calcarenites in Southern Spain. *Geoderma*, 37:57-66, 1986.
- VIEIRA, S.R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.1-54
- VIEIRA, S.R.; GUEDES FILHO, O.; CHIBA, M.K.; MELLIS, E.V.; DECHEN, S.C.F. & MARIA, I.C. Variabilidade espacial dos teores foliares de nutrientes e da produtividade da soja em dois anos de cultivo em um Latossolo Vermelho. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1503-1514, 2010.
- WARRICK, A.W. & NIELSEN, D.R. Spatial variability of soil physical properties in the field. In: HILLEL, D., ed. *Applications of soil physics*. New York, Academic Press, 1980. p.319-344.
- WEBSTER, R. & OLIVER, M.A. *Statistical methods in soil and land resource survey*. Oxford, Oxford University Press, 1990. 316p.
- ZHU, Q. & LIN, S. Comparing ordinary kriging and regression kriging for soil properties in contrasting landscapes. *Pedosphere*, 20:594-606, 2010.
- ZIMBACK, C.R.L. Análise especial de atributos químicos de solos para fins de mapeamento da fertilidade. Botucatu, Universidade Estadual Paulista, 2001. 114p. (Tese de Livre Docência)