



**DISPERSÃO ESPACIAL X AMOSTRAGEM PONTUAL:
A GEOESTATÍSTICA COMO FERRAMENTA DE ANÁLISE
DO MERCÚRIO EM SOLOS DE RONDÔNIA, AMAZÔNIA OCIDENTAL**

J.C. Herrmann^{1,2*}; J.V.E. Bernardi²; W.R. Bastos^{2**}; L.D. Lacerda^{3***}

¹ Instituto de Criminalística do Estado de Rondônia, CEP: 78.900-000, Porto Velho, RO, Brasil

² Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Fundação Universidade Federal de Rondônia – UNIR, Rodovia BR 364, km 9,5, CEP: 78.900-500, Porto Velho, RO, Brasil

³ Laboratório de Biogeoquímica Costeira, Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR, Universidade Federal do Ceará – UFC, Av. Abolição, 3207, CEP: 60.165-081, Meireles, Fortaleza, CE, Brasil

E-mail: *jcherrmann@ig.com.br; **bastoswr@unir.br, joaopaulo@unir.br; ***ldrude@fortalnet.com.br

Recebido em 05/07, aceito para publicação em 02/08

ABSTRACT

Methodologies for environmental sampling procedures still constitute a point of discussion within the scientific community, in particular on the representativeness of the samples. In most geochemical oriented studies on Hg distribution in the Amazon, sampling procedures are in general based on point sampling of randomly distributed sampling sites and results analyzed according to the classical statistical methods. Seeking to contribute with this discussion, we executed a soil sampling campaign based on regular grid of soil sampling points for total Hg determination in an area of 85.8 ha in Rondônia State (Brazil). The results were alternatively interpreted using geostatistic analysis as a tool. The obtained dispersion standard indicates that point sample collection can result in wrong evaluation of Hg special distribution and concentrations variability.

RESUMO

A metodologia de coleta de amostras ambientais ainda se constitui em elemento de discussão na comunidade científica, em particular no que tange a representatividade das amostras. Na maioria dos estudos geoquímicos sobre a distribuição de Hg na Amazônia, os procedimentos de amostragem são, via de regra, baseados na coleta de amostras pontuais com distribuição espacial aleatória e os resultados avaliados através de técnicas da estatística clássica. Como contribuição a esta discussão, foi realizada uma campanha de amostragem de solos baseada em grade regular, para determinação das concentrações de Hg total em uma área de 85,76 ha no Estado de Rondônia (Brasil). Os resultados foram interpretados usando-se a análise geoestatística como ferramenta. O padrão encontrado para a distribuição espacial do Hg total presente no solo, sugere que o procedimento usual de amostragem pode resultar em uma avaliação equivocada da sua distribuição e da variabilidade de sua concentrações.

INTRODUÇÃO

As metodologias de amostragem em estudos ambientais ainda se constituem em motivo de acaloradas discussões no meio científico, seja pela sua representatividade, seja pela adequação do padrão de amostragem e técnica à resposta que se pretende dar. Em geoquímica, principalmente do Hg, ainda é freqüente a divulgação de estudos baseados em amostra pontuais, em número e localização variados, estudados segundo os métodos baseados na estatística clássica, como por exemplo, média, desvio padrão, variância, máximo e mínimo e todos os tipos de gráficos que estes valores permitem produzir. A geoestatística como ferramenta de análise, diferencia-se da estatística clássica por tratar de variáveis regionalizadas, ou seja, daquelas variáveis que não são totalmente aleatórias, mas também não são totalmente determinísticas, sendo a variável representante de um determinado espaço geográfico (Landim, 1998).

Neste conjunto de variáveis se enquadram as que representam a maioria dos fenômenos naturais, destacando-se os ligados à geoquímica, especialmente os teores dos elementos químicos presentes no solo. Estes teores, embora possam variar consideravelmente entre si, seguem uma estruturação estabelecida pela natureza, apresentando continuidade espacial, de tal sorte que pontos de amostragem próximos tendem a ter valores mais semelhantes que pontos de amostragem distantes. Além disto, os fenômenos naturais tendem a ter direções preferenciais, as quais podem ser estabelecidas, por exemplo, pela direção preferencial do vento, pelo sentido de declive do terreno, pelo sentido de fluxo das águas superficiais ou subterrâneas, seja no presente ou no passado geológico. A ferramenta básica da geoestatística é o variograma, o qual consiste de uma função que reflete a estrutura do fenômeno estudado, obtida a partir da variância entre amostras separadas de sucessivas distâncias “h”.

Através do variograma é possível determinar a distância na qual existe dependência entre os teores estudados (alcance), a partir da qual se adentra no campo do aleatório, a variância máxima da população, a direção de maior continuidade do fenômeno, assim como o comportamento da variável para pequenas distâncias de “h”, ou seja, próximo à origem. Para a compreensão da estruturação espacial da dispersão de uma variável geoquímica, através do uso do variograma e da geoestatística, faz-se necessário a execução de um número mínimo de amostras, adequadamente distribuídas no terreno. Desta forma é possível identificar o grau de dependência entre os valores obtidos assim como a direção preferencial, se existir, na qual o fenômeno ocorre.

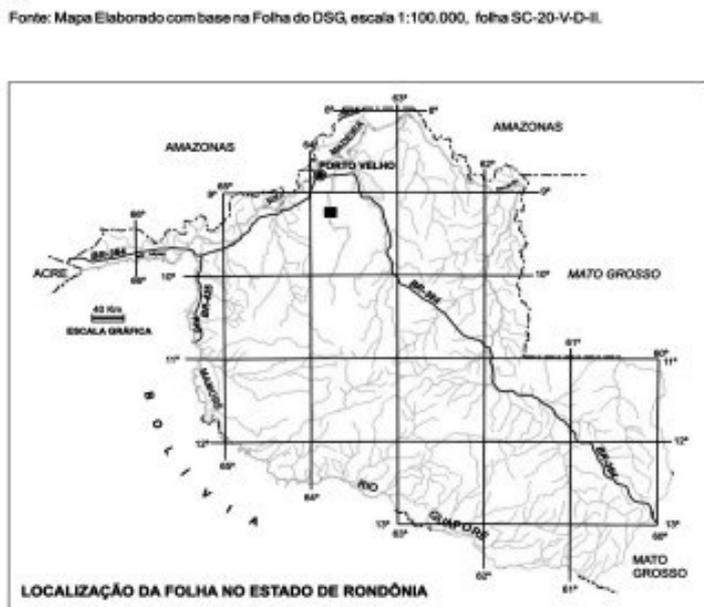
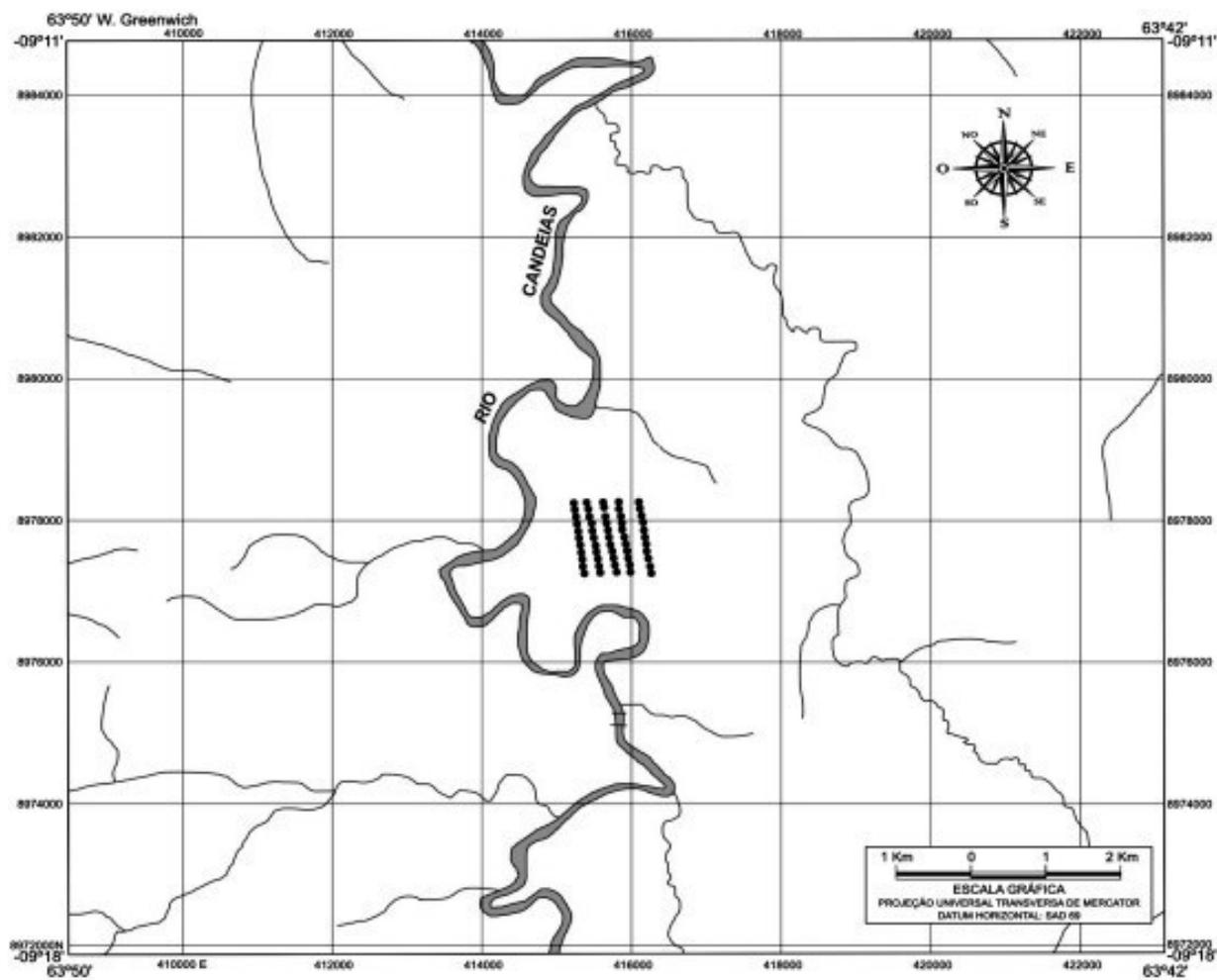
Buscando contribuir com esta discussão e utilizando-se a geoestatística como ferramenta de análise em contraposição às amostras aleatórias pontuais, foi executada uma malha de amostragem de solos para determinação do teor de Hg total em uma área de 85,76 ha no estado de Rondônia – Brasil, sendo utilizada a krigagem ordinária pontual como ferramenta de interpolação para estabelecer o padrão de dispersão do Hg na área estudada.

MATERIAIS E MÉTODOS

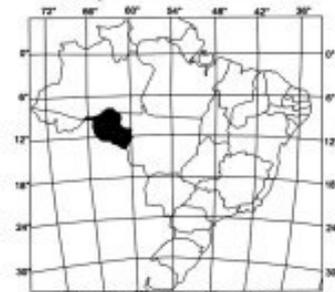
Área de estudo

A área de estudo localiza-se no município de Candeias do Jamari, margem

direita do Rio Candeias, distando aproximadamente 60 km da cidade de Porto Velho, capital do estado de Rondônia (Figura 1).



Localização do Estado de Rondônia



LEGENDA

- Rios e Igarapés
- Malha Geoquímica

Figura 1: Localização da área de estudo no município de Candeias do Jamari, margem direita do Rio Candeias, Rondônia.

Por se tratar de um estudo sobre a presença de Hg total no solo, optou-se por obter as amostras na camada superficial, entre 0 a 25 cm de profundidade, em uma área de relevo plano e sobre latossolo amarelo álico. A malha de amostragem nas

dimensões aproximadas de 1.000 m por 800 m, foi estabelecida através de 5 linhas paralelas com orientação aproximada Norte/Sul magnética, separadas aproximadamente de 200 m uma da outra, com amostras de 100 em 100 m nas linhas.

Foram coletadas 55 amostras de solo, localizadas no espaço por coordenadas geográficas em UTM, obtidas com uso de GPS (Garmin XL 12) (Figura 1). As amostras foram coletadas através da execução de um buraco em forma de “V” no solo com uma pá, sendo retirada uma fatia da borda. Desta fatia foram descartadas as bordas de tal modo que o perfil de 0 – 25 cm do solo fosse integralmente amostrado e em igual volume de solo. O material foi então ensacado em sacos plásticos e etiquetado.

As amostras assim obtidas foram inicialmente homogeneizadas a úmido na própria embalagem de campo com água deionizada, sendo posteriormente peneiradas na fração 200 mesh (< 74 µm), considerada a mais ativa fisicamente em processos de adsorção, por possuir maior área superficial. O material peneirado de cada amostra foi recolhido em gral de porcelana e secado em estufa a temperatura máxima de 50°C. Após seca, cada amostra foi macerada no próprio gral com utilização de pistilo de porcelana e armazenada em frascos plásticos rígidos até a análise. Para tal, pesou-se cerca de 1 g de amostra de solo seco que foi agredida quimicamente com a mistura de HCl:HNO₃ (3:1) e, em seguida, forte oxidação com KMnO₄ 5% em chapa quente a 80°C por 30 min. (Bastos *et al.*, 1998). Após o esfriamento a amostra foi filtrada por gravidade (filtro de celulose, Whatman 44) e aferidas a 14 mL com água ultra-pura (Milli-Q, 18,2M).

Todos os materiais de laboratório utilizados nas análises foram limpos e descontaminados previamente com detergente neutro em água corrente, enxágüe em água deionizada, pernoite em solução ácida de HNO₃ 5%, novo enxágüe em água deionizada e secagem em estufa a 50°C.

As amostras foram analisadas segundo metodologia proposta por Bastos *et al.* (1998) no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental da Universidade Federal de Rondônia – UNIR, através da utilização de um espectrofotômetro de absorção atômica, marca Perkin Elmer, modelo FIMS-400 (Flow Injection Mercury System), com amostrador automático (AS-90) e micro-computador com programa próprio acoplado (Software Winlab-Perkin Elmer). Para cada bateria de análise foram produzidos dois frascos da mesma amostra, sendo que o equipamento FIMS foi programado para analisar cada frasco por duas vezes e fornecer a média da concentração de cada frasco. Como foram realizadas duas baterias de análises, o valor final representa a média de 8 medidas por amostra. Os resultados obtidos foram então tratados com o uso de geoestatística, tendo como ferramentas, o variograma e a krigagem ordinária pontual.

Tratamento geoestatístico

Os resultados obtidos foram tratados através da estatística clássica e da geoestatística. Para realização da análise variográfica e para a elaboração do variograma experimental foi utilizado o Programa Variowin (Pannatier, 1995), tendo sido adotado o modelo esférico por ser o que apresentou o melhor ajuste à estrutura da distribuição dos teores de Hg total encontrados e a direção 44°, aquela em que a distribuição anisotrópica apresenta maior continuidade (dependência espacial). Como método de interpolação geoestatístico, utilizou-se a krigagem ordinária pontual, por estarem sendo utilizados valores procedentes de amostras pontuais e que representam

exatamente o ponto amostrado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos através da estatística clássica para o teor de Hg total contido nas amostras de solo. As concentrações de Hg total variaram de 122 a 183 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ com média de 149 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ apresentando pouca variabilidade na área. Estes valores são similares àqueles reportados para latossolos na região de Rondônia e outras regiões amazônicas (Lacerda *et al.*, 2004; Almeida *et al.*, este volume; Linhares *et al.*, este volume).

Tabela 1: Dados estatísticos obtidos para o conjunto dos teores de Hg total presente em solos na área estudada ($\mu\text{g.kg}^{-1}$).

Parâmetro	Concentração de Hg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Mínimo - Máximo	122 - 183
Quartil 25% - 75%	138 - 157
Mediana \pm Desvio absoluto da mediana	149 \pm 8,8
Moda	153
Média \pm Desvio padrão	149 \pm 12,8
Variância	164
Coeficiente de variação	0,085
Coeficiente de assimetria	0,455

O semi-variograma apresentado na figura 2 representa a dispersão de Hg na área estudada e foi obtido através da utilização do programa Variowin (Pannatier, 1995), modelo esférico, fornecendo a estrutura da dispersão do mercúrio total presente no solo estudado para o processo de krigagem.

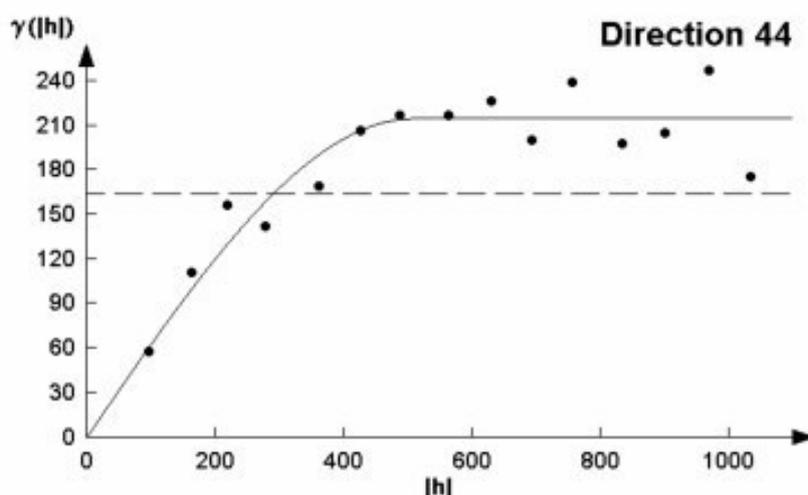


Figura 2: Modelo semi-variográfico para a área estudada, elaborado com utilização do software Variowin (Panantier, 1995).

Os pontos apresentados na figura 2 representam o posicionamento espacial dos pares de valores analisados e a curva representa o valor médio obtido. A figura ainda fornece as seguintes informações:

- amplitude (a): 510 m - indica a distância a partir da qual as amostras passam a não possuir correlação espacial e a relação entre elas torna-se aleatória;

- o patamar (b): $215 \mu\text{g.kg}^{-1}$ - indica o valor segundo o qual a função estabiliza no campo aleatório, mostra variabilidade máxima entre os pares de valores, isto é, a variância dos dados e, conseqüentemente, covariância nula;
- A forma da curva: iniciando na origem o sob forma de tangente oblíqua, indica que a variável possui continuidade “média” (Guerra, 1988). Além disto, indica que a amostragem realizada, tanto no que se refere ao número de amostras, como no que se refere à distribuição espacial, foram suficientes para demonstrar toda a variabilidade espacial do Hg na área estudada;
- A dispersão dos teores de Hg total mostrou-se um fenômeno anisotrópico, uma vez que o variável teor de Hg total contido no solo não mostra a mesma continuidade em todas as direções.

O semi-variograma elaborado para o conjunto amostral na área em estudo, indica claramente que os teores de mercúrio total apresentam dependência espacial entre si até a distância de 510 m, a partir da qual entram no campo aleatório, não apresentando mais qualquer influência uns sobre os outros.

A figura 3 representa o padrão da dispersão do Hg total presente na área estudada e adquire importância na medida em que permite visualizar o comportamento espacial desta distribuição. As linhas presentes no mapa são curvas de isovalores, as quais representam de forma contínua e interpolada os isoteores de Hg presentes, refletindo o padrão de distribuição espacial deste elemento. A análise do desenho de tais curvas permite avaliar a localização e distribuição das concentrações máximas e mínimas, analisar as variações laterais da distribuição e suas relações, assim como a continuidade da dispersão no espaço estudado.

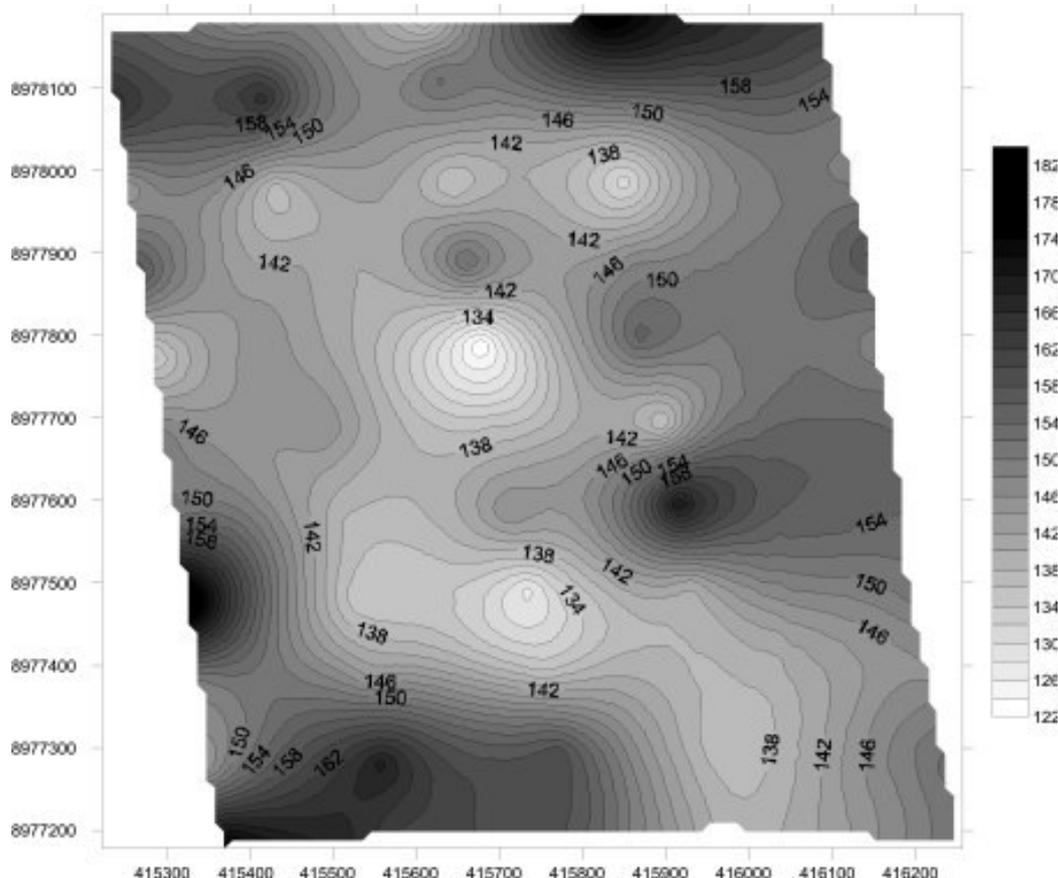


Figura 3: Padrão de dispersão do Hg total no solo da área estudada. Mapa elaborado com utilização do software Surfer 8 (Golden Software, 2002) e com concentração em $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

O resultado obtido para o padrão de dispersão do Hg total presente na área permite verificar que o mesmo apresenta alta variabilidade lateral em seus teores, conforme já abordado por Lacerda *et al.* (2004), atingindo uma diferença máxima de $60,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$, ou seja, variação de 49,7% entre o valor mais baixo e mais alto. Tal diferença adquire significância na medida em que é superior aos valores apontados por diversos autores como de background mundial (45 a $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Este resultado sugere a incapacidade da análise estatística convencional (Tabela 1) em caracterizar variações espaciais, em pequena escala, das concentrações de Hg em solos amazônicos.

A presença de anomalias positivas (valores altos) e negativas (valores baixos) distribuídas de maneira aparentemente aleatória na área, permite inferir que o uso da técnica de amostras pontuais aleatórias pode estabelecer combinações que resultem na obtenção apenas de resultados em anomalias positivas, ou somente em anomalias negativas, de acordo com o local onde for realizada a amostragem. Como resultado final, pode-se ter uma pesquisa que expressa resultados obtidos em campo, mas que, no entanto, não expressa a realidade da dispersão da variável estudada.

Neste sentido, Wassermann *et al.* (2001) ao discutir o ciclo do Hg no ambiente amazônico alerta para a pouca representatividade das amostras usadas em vários estudos sobre a região. Como exemplo, entre a quase totalidade dos estudos sobre a região, pode ser citado o estudo de Fadini & Jardim (2001) sobre a presença de Hg na bacia do Rio Negro, em uma área de 690 mil km^2 , onde foram coletadas 26 amostras de solo, 33 de ar atmosférico e 107 amostras de águas de rios e lagos, ou de Lacerda *et al.* (1999), o qual estudou os solos da região de Alta Floresta/MT com 27 pontos amostrados, sendo duas amostras por ponto, em uma área de 2.200 km^2 .

É importante ressaltar que não se está aqui questionando a validade dos estudos realizados, cujo valor é reconhecido e inegável. Também não se está propondo que se realizem estudos com este grau de detalhe em toda a Amazônia, o que seria inviável. No entanto, está se propondo que tais estudos sejam entendidos como exploratórios, uma vez que a estatística clássica e o método de amostragem normalmente utilizado não conseguem refletir a estruturação espacial da dispersão do Hg presente nos solos.

Quando se trabalha com diferentes tipos de solos, a questão fica ainda mais crítica, pois o Hg presente em cada um deles pode ter seu próprio padrão de dispersão, estruturado segundo as condições ambientais reinantes quando da sua formação, influenciados ainda pelas condições ambientais presentes na evolução e forma de utilização deste solo (Nascimento *et al.*, este volume). Portanto, considerando-se a ferramenta proposta, assim como a compreensão do padrão de dispersão do Hg presente, os solos da região amazônica ainda continuam a ser um campo praticamente inexplorado em relação ao Hg.

CONCLUSÕES

Através do presente trabalho, constatou-se que o teor de Hg total contido no solo da área pesquisada apresenta alta variabilidade lateral, com um padrão de dispersão com anomalias positivas e negativas distribuídas de forma aparentemente aleatória. O variograma elaborado para o processo de krigagem ordinária pontual indica que o teor de Hg total se comporta como uma variável regionalizada e que o

processo de amostragem foi adequado, tanto no que se refere à quantidade de amostras, como ao espaçamento utilizado.

A geoestatística mostrou-se uma excelente ferramenta para análise e visualização do padrão espacial da dispersão do Hg total, indicando que amostras pontuais distribuídas de forma aleatória podem resultar em erros, tanto no sentido de subestimar, como de superestimar o teor de Hg total no solo.

Além disto, a compreensão do padrão de dispersão do Hg total no solo estudado permite ao pesquisador ter domínio sobre as variações observadas, evitando a possibilidade de atribuir a estas variações origem a partir de fenômenos que podem não ter qualquer relação com a área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M.D.; LACERDA, L.D.; SALDANHA, G.C.; BASTOS, W.R. (2008) Variações nas Concentrações de Mercúrio em Solos da Reserva Garimpeira do Alto Rio Madeira. *Geochimica Brasilienses*, Esta edição.
- BASTOS, W.R.; MALM, O.; PFEIFFER, W.C.; CLEARY, D. (1998) Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. *Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, **50**: 255 - 260.
- FADINI, P.S. & JARDIM, W.F. (2001) Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury? *The Science of the Total Environment*, **275**: 71-82.
- GUERRA, P.A.G. (1988) *Geoestatística Operacional*. Departamento Nacional da Produção Mineral, Brasília, DF, 145 p.
- GOLDEN Software (2002) SURFER 8.0. Contouring and 3D Surface Mapping for Scientists and Engineers. GOLDEN Software Inc., Colorado, U.S.A..
- LACERDA, L.D. (1999) Distribuição de mercúrio em solos e sedimentos lacustres na região de Alta Floresta, MT. *Série Tecnologia Ambiental*, **23**, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 23 p.
- LACERDA, L.D.; RIBEIRO, M.G.; SOUZA, M. (2004) The effects of land use change on mercury distribution in soils of Alta Floresta, Southern Amazon. *Environmental Pollution*, **129**: 247-255. 2004.
- LANDIM, P.M.B. (1998) *Análise Estatística de Dados Geológicos*. Fundação Editora da UNESP, São Paulo, 226 p.
- PANNATIER, Y. *Variowin: software for spatial data analysis in 2D*. PhD thesis, University of Lausanne, Switzerland. 1995.
- WASSERMAN, J.C. (2001) O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. *Mundo & Vida*, **2**:1-12.