



**Análise Comparativa de Metodologias de  
Determinação de Valores de Referência para Sedimentos de Corrente**

**Comparative Analysis of Methodologies for Determining Reference Values for Stream Sediment**

Raphael de Vicq Ferreira da Costa; Lucas Pereira Leão;  
Mariangela Garcia Praça Leite & Hermínio Arias Nalini Júnior

*Universidade Federal de Ouro Preto, Departamento de Geologia, Escola de Minas, Programa de Pós-Graduação em Evolução  
Crustal e Recursos Naturais, Campus Morro do Cruzeiro, s/n, Bauxita, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.*

*E-mails: raphaelvicq@gmail.com; geolucasleao@gmail.com; mgpleite@gmail.com; herminio.nalini@gmail.com*

Recebido em: 19/11/2018      Aprovado em: 13/02/2019

DOI: [http://dx.doi.org/10.11137/2019\\_1\\_554\\_566](http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_554_566)

**Resumo**

A definição de valores de referência em séries de dados geoquímicos tem sido um dos principais desafios nos estudos relativos à geoquímica ambiental. Antigas metodologias eram fundamentadas em parâmetros estatísticos, na construção de tabelas, gráficos e histogramas. Contudo, estas técnicas não definem estes valores de maneira correta ou apresentam valores muito diferentes para a mesma região. Desta forma, o presente trabalho testou diferentes metodologias de determinação de valores de referência para sedimentos de corrente: média +2 desvio padrão, mediana +2 MAD, *boxplot* UIF, análise fractal, análise espacial com a interpolação pelo modelo IDW e as metodologias associadas, o que foi feito na região do Quadrilátero Ferrífero – Brasil, conhecida mundialmente por sua diversidade de minérios e tipos litológicos. Os resultados indicam que as técnicas mais antigas de determinação de valores de referência, notadamente a “Média + 2x desvio padrão e a Mediana + 2x MAD” demonstraram não serem efetivas para a separação das anomalias, pois superestimam ou subestimam a faixa de referência, podendo causar erros consideráveis quando são discutidos aspectos relativos à legislação ambiental. Já as metodologias “Análise fractal” e “*Boxplot UIF*” apresentaram, para a grande maioria dos elementos, valores bem próximos, confirmando que o intervalo de referência está correto e, demonstrando que ambas são as mais adequadas para ambientes geológicos complexos. Contudo, foram verificados para alguns elementos (Cu, Fe, Pb e Ti) valores discrepantes de 30 a 46 % entre as metodologias. No entanto, sempre que ocorreram divergências, os valores obtidos via *Análise fractal* demonstraram ser mais condizentes com a distribuição espacial dos elementos, além de ter apresentado os *outliers* em locais onde notadamente são observados litotipos ricos no elemento e impactos ambientais capazes de disponibilizá-lo para o meio.

**Palavras-Chave:** Valores de referência; Sedimentos; Quadrilátero Ferrífero

**Abstract**

The determination of reference values in geochemical data set has been a major challenge in studies related to environmental geochemistry. Old methods were based on statistical parameters, the construction of tables, graphs and histograms. However, these techniques do not define these values properly, or show very different values for the same region. This research tested different methods the determination of reference values for stream sediments: mean +2x standard deviation, median +2x MAD, *boxplot* UIF, fractal analysis, spatial analysis with the IDW interpolation model and associated methodologies, in the Iron Quadrangle, Brazil, known worldwide for diversity of minerals and rock types. The results show that ancient methods of determination of reference values, notably the mean + 2x standard deviation and median + 2x MAD not to be effective for the separation of anomalies, because overestimate or underestimate the reference range, may cause errors considerable when discuss aspects related to environmental legislation. In other hand, the methodologies “fractal analysis” and “*boxplot UIF*” show, for most of the elements, very close values, confirming that the reference range is correct and, demonstrating that both are appropriate for complex geological environments. However, some elements, mainly Cu, Fe, Pb and Ti showed a great difference of between the methodologies, around 30 to 46%. For these elements, the reference values obtained via fractal analysis proved to be more consistent with the spatial distribution of the elements, and also presented the outliers in places where observed rock types rich in the element and environmental impacts that able to release it to the environment.

**Keywords:** Reference values; Stream sediments; Iron Quadrangle

## 1 Introdução

A determinação de valores de referência em extensas séries de dados geoquímicos tem sido um dos assuntos mais recorrentes nos estudos ambientais recentes (Galuszka, 2007) e um dos grandes desafios da análise estatística de dados geoquímicos. Isto porque a partir da definição destes valores é possível se detectar outliers, bem como delinear os padrões de comportamentos anômalos de determinados elementos químicos (Reimann *et al.*, 2005).

O entendimento do valor de referência geoquímico de um dado elemento é de importância crucial para a separação das contribuições geogênicas de um determinado meio (águas, solos, sedimentos, plantas) daquelas de origem antrópica. Em caso de valores anômalos positivos, as influências antrópicas ocorrem, por definição, como contaminação (Matschullat *et al.*, 2000). Neste caso, pode-se estabelecer a extensão da poluição de uma determinada área, o que pode ajudar na escolha de metodologias mais eficientes para a remediação de locais onde foram identificadas concentrações anômalas, especialmente de metais (Reimann *et al.*, 2005).

Desde o início da década de 40, várias metodologias para a determinação de valores de referência têm sido propostas. A distribuição (normal) de Gauss foi a primeira técnica a ser utilizada, (Limpert *et al.*, 2001). No entanto, segundo Razumovsky (1940), vários cientistas já tinham reconhecido que a distribuição de frequência dos dados geoquímicos não é sempre normal. Diante disso, Ahrens (1954) concluiu que maioria das distribuições geoquímicas podem se tornar normal depois de serem transformadas em concentrações logarítmicas e, portanto, a lognormalidade foi postulada como a primeira lei da geoquímica por Ahrens (1954). A partir deste conceito, foi possível definir as medidas estatísticas de posição e dispersão (média, mediana, desvio médio, percentis e desvio padrão), as quais poderiam ser usadas para definir os limites que separam os valores de referência das anomalias. A partir disso, as anomalias geoquímicas poderiam ser definidas como valores superiores a um determinado limite, como o percentil 75 ou 85, ou média mais  $1\sigma$  ou  $2\sigma$ . (Harris *et al.*, 1999). Esta descoberta permitiu também o uso

de frequências acumuladas, também conhecidas por somas cumulativas. Nos anos seguintes, várias técnicas estatísticas foram sendo propostas, verificando-se uma evolução que incluiu análises de regressão linear (Selinus & Esbensen, 1995), normal probability plots - representações boxplots e análise fractal (Li *et al.*, 2003).

Conforme exposto nos estudos de Matschullat *et al.* (2000), praticamente todas as técnicas procuram identificar valores anômalos em uma série de dados estudada, os quais são notadamente relevantes em geoquímica ambiental, pois indicam processos geoquímicos extraordinários e também áreas de risco. No entanto vários autores reconhecem os inconvenientes práticos de algumas destas técnicas que muitas vezes não definem de maneira correta os limites de referência ou determinam valores muito diferentes para os mesmos. Corroborando esta afirmativa, Reimann *et al.* (2005) relatam que os dados geoquímicos são, muitas vezes, influenciados por valores extremos os quais pertencem a outra distribuição e, por isso, sugerem que o uso exclusivo da regra de média  $\pm 2\sigma$  deve ser realizado com cautela, pois esta técnica estatística pode não detectar as anomalias em regiões com altos valores ou deixar de lado valores anômalos baixos em locais com depósitos minerais conhecidos, pois as diferenças entre os valores de referência e as anomalias nestes casos seriam muito sutis para serem detectadas por esta metodologia. Os trabalhos mais recentes têm optado por outra abordagem estatística para o estabelecimento de valores de referência geoquímico, a qual envolve a construção de gráficos do tipo *boxplot* baseados na frequência acumulada de um determinado elemento. As linhas (*whiskers*) que se estendem de ambos os lados do box até os valores extremos ou, alternativamente, até os valores 1,5 vezes inferior e superior aos valores das amplitudes interquartis 25-50% e 50-75%, respectivamente, e no caso de existirem resultados aquém e além das *whiskers*, estes são denominados outliers. No entanto, o que se verifica neste tipo de representação gráfica são discordâncias sobre quais quartis deverão ser considerados valores de referência. Reimann *et al.* (2005) sugerem que estes percentis devem ser analisados caso a caso, pois se verificam valores muito distintos dentro de regiões próximas, o que revela a necessidade de uti-

lização de outros métodos estatísticos para a determinação destes valores.

No caso de regiões onde a geologia é muito complexa, Carranza (2009) preconiza que métodos convencionais de estatística devam ser acompanhados de outras técnicas, especialmente quando se trabalha com um grande número de variáveis espaciais, como é o caso dos mapeamentos geoquímicos. Neste caso ou em regiões que sofreram demasiada ação antrópica, Reimann *et al.* (2005) e Panno *et al.* (2006) recomendam que técnicas de análise espacial sejam também utilizadas como ferramentas auxiliares para a determinação dos valores de referência, pois estas permitem uma análise mais aprofundada dos processos geoquímicos envolvidos.

Neste contexto se insere o presente trabalho, que teve por objetivo testar diferentes metodologias de determinação de valores de referência para sedimentos de corrente: média + 2x desvio padrão, mediana + 2x MAD, *boxplot UIF* (Caritat *et al.*, 2007; Carranza, 2009), análise fractal (Li *et al.*, 2003; Bai *et al.*, 2009), análise espacial com a interpolação pelo modelo IDW (Albanese *et al.*, 2006) e as metodologias associadas (Reimann & Garrett, 2005; Carranza, 2009; Panno *et al.*, 2006). Para tal, foi escolhida região do Quadrilátero Ferrífero – Brasil, conhecida mundialmente por sua diversidade de minérios e tipos litológicos.

## 2 Área de Estudo

O Quadrilátero Ferrífero, abrangendo uma área de aproximadamente 7.000 km<sup>2</sup>, está localizado entre as coordenadas 19°45' a 20°30'S e 44°30' a 43°07'W, no sudeste do Brasil (Figura 1). Trata-se de uma das regiões mais ricas em bens minerais do mundo. Sua história de exploração mineral remonta às últimas décadas do século XVII, incluindo a exploração de ouro, ferro, manganês, bauxita, argila, pirita, dolomito, areia, brita, rocha ornamentais (quartzitos, esteatito, dolomito) e pedras semipreciosas como o topázio imperial (Nalini, 2009).

A geologia regional é definida, principalmente, por quatro grandes unidades litoestratigráficas que são caracterizadas, da base para o topo, pelos

complexos metamórficos, o Supergrupo Rio das Velhas, o Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi. Localmente, ainda ocorrem depósitos terciários e sedimentos recentes (Dorr 1969; Schorscher 1986; Ladeira 1980; Renger *et al.*, 1994; Alkmin & Marshack 1998).

Os complexos metamórficos, são constituídos por rochas gnáissicas polideformadas de composição tonalítica, granitos, granodioritos, e intrusões máficas a ultramáficas (Herz 1970; Cordani *et al.*, 1980; Ladeira *et al.*, 1983; Teixeira *et al.*, 2000).

O Supergrupo Rio das Velhas é constituído por rochas metassedimentares e metavulcânicas (Dorr 1969; Schorscher 1986) sendo dividido em dois grupos: Nova Lima e Maquiné. O Grupo Nova Lima apresenta o predomínio de rochas metavulcano-sedimentares, e o Grupo Maquiné apresenta metaconglomerados na base, sobrepostos por quartzitos e xistos (Dorr 1969).

O Supergrupo Minas é dividido em três grupos: Caraça, Itabira e Piracicaba (Dorr 1969). Sendo a Formação Cauê do Grupo Itabira hospedeira de reservas de minério de ferro de classe mundial.

Por fim, o Grupo Itacolomi que é formado por uma sequência de rochas supracrustais metamorfizadas como quartzitos, filitos e metaconglomerados.

## 3 Metodologia

### 3.1 Amostragem

Foram coletadas 541 amostras de sedimento de corrente em toda a área do QF (7.000 km<sup>2</sup>), proporcionando uma densidade de amostragem de 1 amostra a cada 13 km<sup>2</sup>. Os pontos de amostragem foram escolhidos em função da metodologia proposta por Bolviken *et al.*, (2004), na qual a coleta de sedimentos ocorre nos exultórios das bacias de 3ª ordem (Strahler, 1952), que foram definidas com o auxílio do *software ArcGis 9.3*, a partir dos mapas topográficos, hidrográficos e hipsométricos da região na escala de 1:25.000, fornecidos pela Companhia de Produção de Recursos Minerais (CPRM) e pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM).

A coleta dos sedimentos ocorreu ao longo de um trecho de 300 a 500 m de extensão, do qual foram retiradas nove subamostras, que objetivaram

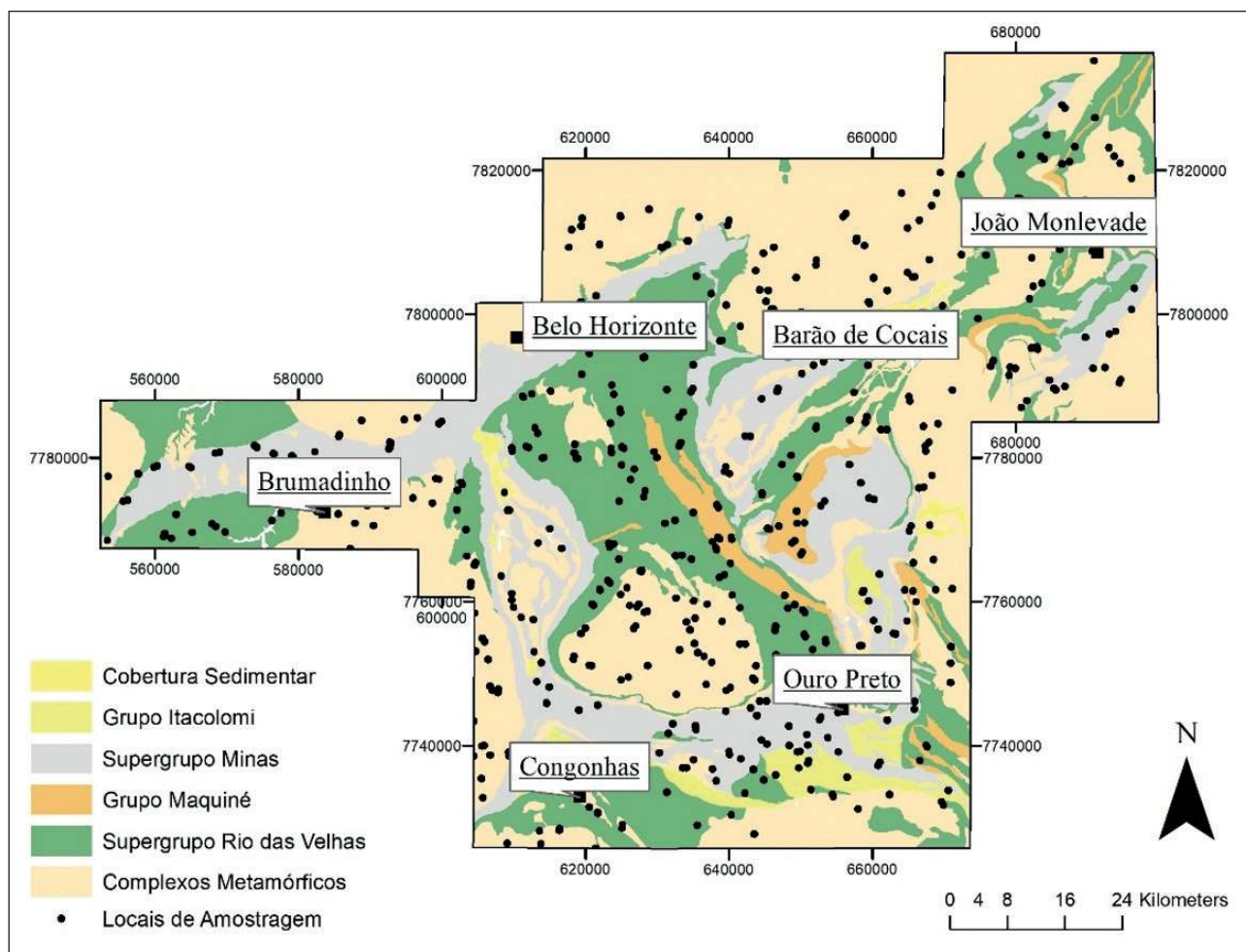


Figura 1 Mapa geológico do Quadrilátero Ferrífero, com a localização dos pontos de amostragem.

contemplar os diferentes ambientes geomorfológicos do canal (região de corredeira, região de poço e região de transição). Em cada morfologia, coletaram-se amostras no centro do canal, na margem direita e margem esquerda, as amostras foram coletadas a uma distância de 0,50 m do leito do rio e sempre evitando a coleta de matéria orgânica. Posteriormente as sub-amostras foram homogêneas para obtenção de uma única amostra representativa (Salminen *et al.*, 1998).

### 3.2 Análises Químicas e Controle de Qualidade

As amostras de sedimentos foram secas e submetidas ao peneiramento, sendo que 1g da fração granulométrica menor que 0,063  $\mu\text{m}$  foi destinada ao processo de digestão por água régia (mistura

HCl com  $\text{HNO}_3$ ; 3:1), realizado no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal de Ouro Preto (Vicq *et al.*, 2015). Os resultados foram comparados com relação aos valores certificados do material de referência LKSD-01 (CCNRP-Canadá), sendo que os desvios apresentados demonstraram uma taxa de recuperação entre 93 e 107%.

Após o processo de digestão, as amostras foram encaminhadas para leitura no Espectrofotômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca SPECTRO/Modelo Ciros CCD, onde foram analisadas as concentrações de Al (limite de quantificação = 2,6  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), As (L.Q. = 1,6  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Ca (L.Q. = 1,0  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Cd (L.Q. = 0,4  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Co (L.Q. = 0,4  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Cr (L.Q. = 0,2  $\text{mg.kg}^{-1}$ ), Cu (L.Q. = 0,3  $\text{mg.kg}^{-1}$ ),



Fe (L.Q. = 0,8 mg.kg<sup>-1</sup>), Mn (L.Q. = 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>), Ni (L.Q. = 0,6 mg.kg<sup>-1</sup>), Pb (L.Q. = 1,0 mg.kg<sup>-1</sup>), Ti (L.Q. = 0,6 mg.kg<sup>-1</sup>) e Zn (L.Q. = 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>).

### 3.3 Determinação dos Valores de Referência

Para distinguir as concentrações normais das anomalias, foram testadas as seguintes metodologias:

- **Média + 2x desvio padrão, Mediana + 2x MAD, Boxplot UIF**, as quais foram discutidas em Reimann *et al.* (2005). Estas metodologias preconizam a análise interrelacionada de parâmetros estatísticos e gráficos para a determinação dos valores de referência. Para tal, o autor recomenda que os quartis (25%, 50% e 75%), a média, a mediana, o desvio absoluto da mediana e o coeficiente de variação devem ser explicitados em gráficos do tipo *boxplot* juntamente com histogramas baseados na frequência acumulada, para executar estas metodologias foi utilizado o *software* MINITAB® 15.
- **Análise fractal** sugerida por Albanese *et al.* (2006), Bai *et al.* (2009) e Carranza (2009). Esta técnica preconiza a representação gráfica da relação entre a área total estudada, no eixo das ordenadas e as faixas de concentração de determinado elemento, no eixo das abscissas, e a partir dos pontos de inflexão observados nos gráficos pode-se determinar os intervalos de referência, para esta metodologia utilizou-se também o *software* MINITAB® 15.
- **Análise espacial**, preconizada por De Vivo *et al.* (2003), Albanese *et al.* (2006) e Bai *et al.* (2009). Para a análise espacial foram confeccionados mapas de isovalores, nos quais foi utilizada a ferramenta geostatística de interpolação IDW (*inverse distance weighted*), aplicando-se como técnica de vizinhança a escolha dos 12 pontos mais próximos (Albanese *et al.*, 2006; Bai *et al.*, 2009). Para esta metodologia foi utilizado o *software* ArcGis® 9.3
- As **Análises associadas** envolveram a confecção de mapas onde os valores obtidos foram divididos em duas faixas de concentração: resultados abaixo do valor de referência e

dados acima destes valores. Os valores acima do Q3 foram destacados com uma simbologia diferenciada. Para esta metodologia utilizou-se também o *software* ArcGis® 9.3.

## 4 Resultados

Foram determinados os valores de referência, de cada elemento químico analisado com a aplicação das metodologias escolhidas (Tabela 1).

Elementos	Q3	Média + 2x desvio padrão	Mediana + 2x MAD	Boxplot UIF	Análise Fractal
Al (%)	3,41	5,64	2,81	5,08	4,52
As (mg/kg)	6,08	190,55	34,59	12,75	17,55
Ca (%)	0,13	0,66	0,22	0,27	0,32
Cd (mg/kg)	0,95	5,22	1,61	1,79	2,07
Co (mg/kg)	18,53	51,77	19,00	37,56	30,72
Cr (mg/kg)	128,2	640,8	192,8	269,2	292,5
Cu (mg/kg)	32,57	66,92	28,84	68,36	48,34
Fe (%)	19,58	36,62	17,34	40,72	28,10
Mn (mg/kg)	1766	6758	2378	3875	3264
Ni (mg/kg)	43,20	185,51	57,64	95,83	80,12
Pb (mg/kg)	31,87	50,71	25,62	59,08	45,40
Ti (mg/kg)	753,7	1557,3	699,5	1571	1072,34
Zn (mg/kg)	60,13	106,34	55,75	98,14	105,40

Tabela 1 Valores de referência e de 3º quartil (Q3) dos principais elementos obtidos pelas metodologias analisadas – resultados obtidos a partir da análise de 541 amostras de sedimentos fluviais.

Assim como foi observado por Reimann & Garrett (2005), a grande maioria dos elementos apresentou os maiores valores pelo método da *Média + 2x desvio padrão*, o que ocorre em função dos elevados valores de desvio padrão das distribuições, em alguns casos muito superiores à média. Estes resultados são, em grande parte, fruto da ampla diversidade litológica da região, aliada às interferências antrópicas que promovem ou facilitam a liberação de sedimentos com estas altas concentrações. Em função disso, este método deve ser evitado neste tipo de área, já que superestima os valores de referência e, consequentemente, muitos valores reconhecidamente altos, que são encontrados em locais próximos a depósitos minerais não são enquadrados como anomalias.

Com relação à metodologia da *Mediana + 2x MAD*, constata-se que esta metodologia apresentou, para todos os elementos, exceto o As, os menores valores, os quais estão muito próximos ou abaixo do valor de Q3 obtido para todo o QF. Esta técnica tende a subestimar os valores de referência, induzindo o enquadramento de valores considerados normais como *outliers*, proporcionando a interdição ou remediação de grandes áreas que na prática não estão contaminadas.

Observa-se que ambas as técnicas descritas apresentam o problema intrínseco de considerarem somente o aspecto estatístico de uma série de dados e por isso ficam vulneráveis quando são analisadas regiões que possuem cenários geológicos que apresentam uma alta diversidade de litotipos, os quais invariavelmente apresentam concentrações de elementos químicos que oscilam entre várias ordens de magnitude.

No que diz respeito às técnicas de *Análise Fractal* e *Boxplot UIF*, constata-se que, para a maior parte dos elementos, ambas demonstraram valores de referência próximos os quais apresentaram uma diferença de 7,4 a 22% e, conseqüentemente, um número aproximado de *outliers*, com exceção do Cu, Fe, Pb e Ti, o que pode ser visualizado na Figura 2.

Verifica-se ainda que o número de *outliers* obtidos por ambas as metodologias oscilou entre 4 e 13% da população amostrada, o que vai ao encontro dos achados de Reimann & Garrett (2005) e Carranza (2009), os quais relataram após observar inúmeros trabalhos, que geralmente 5 a 10% da

área e de 3 a 10% dos pontos apresentam-se anômalos. Somente o As apresentou um percentual maior, de 16% para a *Análise fractal* e 19% para o *Boxplot UIF*, o que pode ser justificado pela variação de quase 1000 vezes na concentração entre o valor mínimo e o máximo, aliado ao fato de que o QF é uma das regiões do mundo que apresenta maiores mineralizações deste elemento.

Em consonância com os resultados encontrados nos trabalhos de Carranza (2009) e Smith (2012), observa-se que existe um padrão de distribuição espacial dos elementos que está intimamente relacionado com os valores de referência obtidos. Este comportamento é caracterizado por faixas de concentração que se dividem em três grupos diferentes. Existe um 1º grupo de dados que geralmente concentra 75 – 80% de toda a área, no qual temos concentrações até certo nível que pode ser considerado como valores de referência. Em seguida são encontrados 10 -15% dos dados, que correspondem a um percentual semelhante em área, onde temos anomalias que podem ser enquadradas na faixa de alto *baselines*, as quais geralmente estão situadas entre o Q3 e o UIF, e estão relacionadas às fontes geogênicas. Por fim, tem-se 5 – 15% das amostras que se encontram em teores acima do UIF, abrangendo uma área com percentual semelhante, na qual estão as anomalias fortes, as quais muitas vezes se encontram associadas à interferência antrópica.

Percebe-se que a metodologia *Média + 2x desvio padrão* apresenta um percentual da área com anomalias oscilando entre 2 e 5 % de toda a área

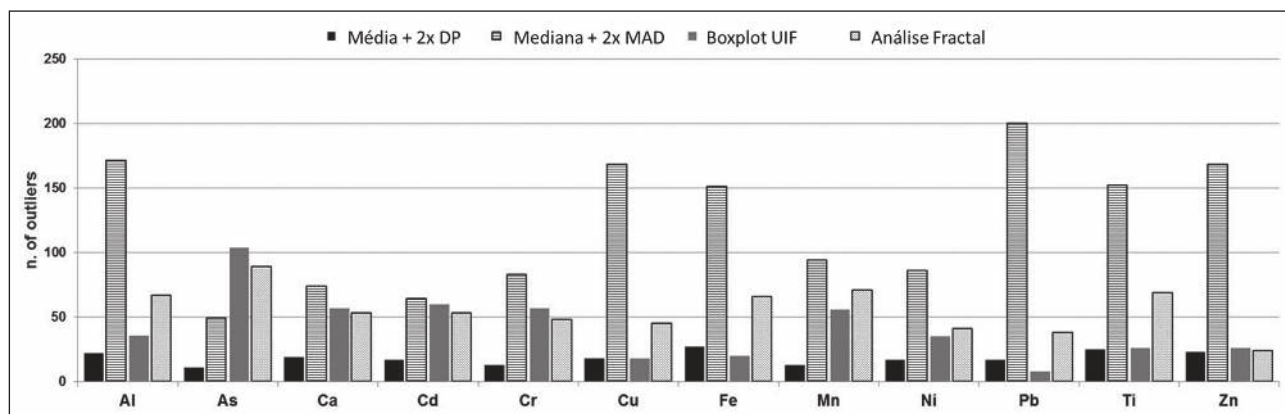


Figura 2 Gráfico com o número de *outliers* obtidos através das metodologias aplicadas.

estudada, englobando uma parcela muito reduzida, que não representa a realidade encontrada na região (Tabela 2). Já quando se analisa a técnica da *Mediana + 2x MAD* verificam-se valores entre 8,5 e 35% da área de estudo, o que se revela também uma inconsistência, pois para alguns elementos mais de um terço do QF apresentaria anomalias.

As técnicas de *Box-Plot UIF* e *Análise fractal* apresentam, para a grande maioria dos elementos, percentuais com faixas semelhantes variando de 2 a 20,7% (*Box-plot UIF*) e de 4,4 a 18% (*Análise fractal*), demonstrando intervalos mais condizentes com a realidade da área e com os números verificados em outros trabalhos (Reimann & Garrett, 2005; Carranza, 2009).

Ao associarmos a análise espacial com as demais metodologias, as diferenças entre os valores encontrados ficam ainda mais claras (Figuras 4 a 7). Como pode se perceber, os padrões de distribuição espacial dos elementos estão intimamente relacionados com os valores de referência definidos nas metodologias supracitadas, principalmente na técnica da *Análise fractal*. Confirmando a semelhança entre as técnicas para a maioria dos elementos, verifica-se que o Ca não demonstrou grandes discrepâncias entre as metodologias, confirmando que a faixa de referência para este elemento oscila entre 0,27 e 0,32%. Com isso, 53 pontos foram considerados anômalos pela *Análise fractal* e 57 pela técnica do *Boxplot UIF*.

O Cr apresentou também uma pequena diferença (8%) entre os valores de referência obtidos através das metodologias citadas, demonstrando que a faixa de referência situa-se entre 270 e 290 mg.kg<sup>-1</sup>. Desta forma, o número de *outliers* encontrados foi basicamente o mesmo, com aproximadamente 50 anomalias (Figura 3).

Com relação ao Cd, observou-se também que ambas as técnicas demonstraram teores bem semelhantes, com o valor da *Análise fractal* sendo 16% maior que o valor obtido no *Boxplot UIF*, ou seja, ambas as metodologias apontaram praticamente o mesmo número de anomalias: 53 e 60 *outliers*, com a análise fractal e *Boxplot UIF*, respectivamente. Da mesma forma, o Al não apresentou diferença signifi-

Elemento	Metodologia	Área com anomalias (%)	Elemento	Metodologia	Área com anomalias (%)
Al	Média + 2x DP	4	Cu	Média + 2x DP	3,5
	Mediana + 2x MAD	30		Mediana + 2x MAD	35
	Box-plot UIF	7,2		Box-plot UIF	3,5
	Análise Fractal	12,2		Análise Fractal	9,5
Ca	Média + 2x DP	4,7	Mn	Média + 2x DP	2,5
	Mediana + 2x MAD	16,2		Mediana + 2x MAD	16,2
	Box-plot UIF	12		Box-plot UIF	8,8
	Análise Fractal	10,6		Análise Fractal	11,6
Fe	Média + 2x DP	5	Ni	Média + 2x DP	3,4
	Mediana + 2x MAD	26,6		Mediana + 2x MAD	16,3
	Box-plot UIF	4		Box-plot UIF	6,1
	Análise Fractal	13		Análise Fractal	7,9
As	Média + 2x DP	2	Pb	Média + 2x DP	3
	Mediana + 2x MAD	8,5		Mediana + 2x MAD	33
	Box-plot UIF	20,7		Box-plot UIF	2
	Análise Fractal	18		Análise Fractal	10
Cd	Média + 2x DP	2,5	Ti	Média + 2x DP	4
	Mediana + 2x MAD	13		Mediana + 2x MAD	27
	Box-plot UIF	12,5		Box-plot UIF	4,2
	Análise Fractal	11,4		Análise Fractal	17
Cr	Média + 2x DP	2,6	Zn	Média + 2x DP	4,2
	Mediana + 2x MAD	18		Mediana + 2x MAD	33
	Box-plot UIF	12		Box-plot UIF	4,8
	Análise Fractal	10		Análise Fractal	4,4

Tabela 2 Percentuais da área estudada que apresentam anomalias para os principais elementos obtidos pelas metodologias analisadas – resultados obtidos a partir da análise de 541 amostras de sedimentos fluviais.

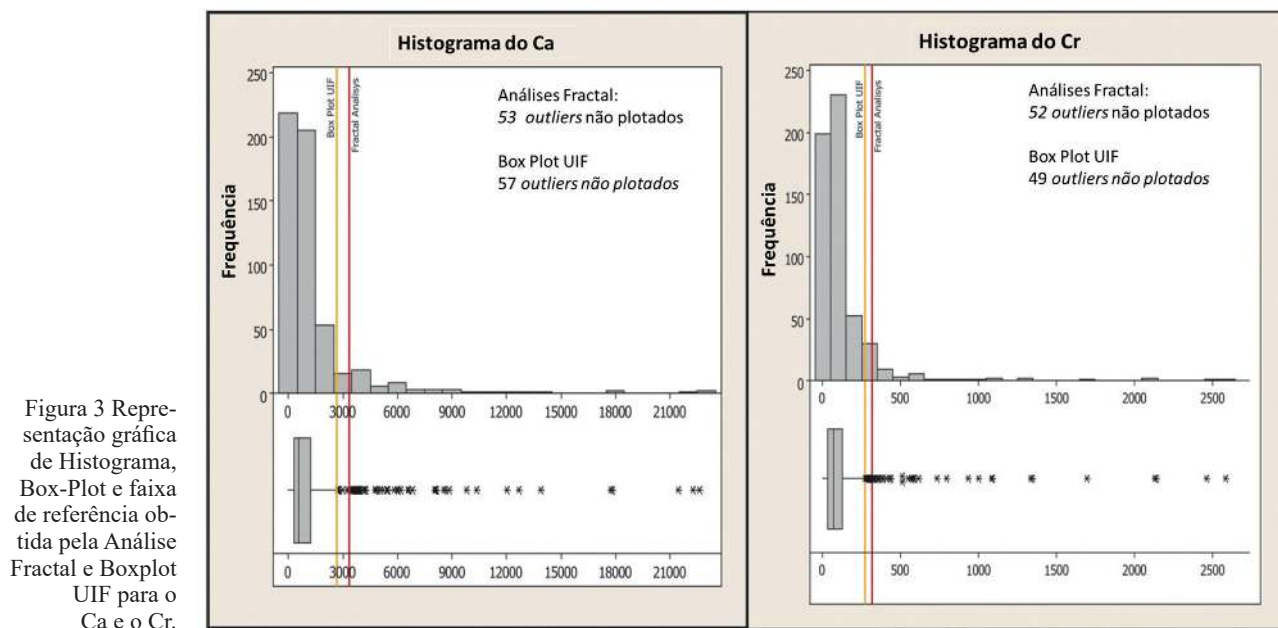


Figura 3 Representação gráfica de Histograma, Box-Plot e faixa de referência obtida pela Análise Fractal e Boxplot UIF para o Ca e o Cr.

cativa entre as duas metodologias, a qual foi de 12%. Por meio da *Análise fractal*, o Al apresentou 87,8% da área estudada com concentrações até 4,52%, muito próximo dos 5,08%, valor apontado pelo método do *Boxplot UIF*.

Ao contrário dos elementos citados, o Cu demonstrou uma diferença significativa entre as técnicas de determinação de valores de referência, e neste caso os teores obtidos pelo *Boxplot UIF* são 41% superiores aos da *Análise fractal*. Este fato provoca uma discrepância quando são definidos os números de anomalias, pois com o *Boxplot UIF* verificaram-se apenas 18 pontos acima do padrão, enquanto se considerarmos os valores obtidos via *Análise fractal* foram encontrados 45 *outliers* (Figura 4). Esta diferença significativa provoca a necessidade de se definir qual metodologia seria mais adequada. Quando se analisa o comportamento espacial conclui-se que o valor obtido via *Análise fractal* é mais condizente com a realidade, com um conjunto de dados com concentrações até 48 mg.kg<sup>-1</sup> englobando 89% da área de estudo. Com relação aos *outliers*, que para esta técnica, são pontos com teores na faixa entre 48,3 e 233,5 mg.kg<sup>-1</sup>, observa-se nas Figuras 1 e 4 que a grande maioria se encontra em áreas de reconhecida interferência antrópica, como a porção central do QF, em uma região com elevado número de

mineradoras e alta densidade populacional, que fazem uso e ocupação do solo de maneira que acentua a disponibilização do elemento para o meio.

Em função da baixa mobilidade do Fe em ambientes oxidantes, é importante se observar o padrão de distribuição espacial deste elemento, pois geralmente as altas concentrações de Fe se encontrarão próximas às áreas fonte. Assim como o Cu, o Fe também demonstrou um valor de referência via *Boxplot UIF* 45% superior que aquele obtido pela *Análise fractal*, com isso, a quantidade de pontos com concentrações anômalas também variou muito, com a primeira técnica apresentando apenas 20 pontos, enquanto a outra 66 *outliers*.

A escolha da técnica é influenciada também pela distribuição geográfica das anomalias; pois, adotando-se o método *Boxplot UIF*, que tem um valor de referência muito alto, temos a ausência de *outliers* em várias bacias reconhecidamente impactadas, que apresentam um número significativo de empresas que fazem a extração de minério de ferro (Figura 5). Desta forma, o menor valor obtido pela técnica da *Análise fractal* é mais adequado para representar a realidade da área estudada, apresentando um maior número de *outliers*. Utilizando a *Análise fractal*, constata-se que 87% da área possui concentrações até 28% e os *outliers* que compreendem a faixa en-



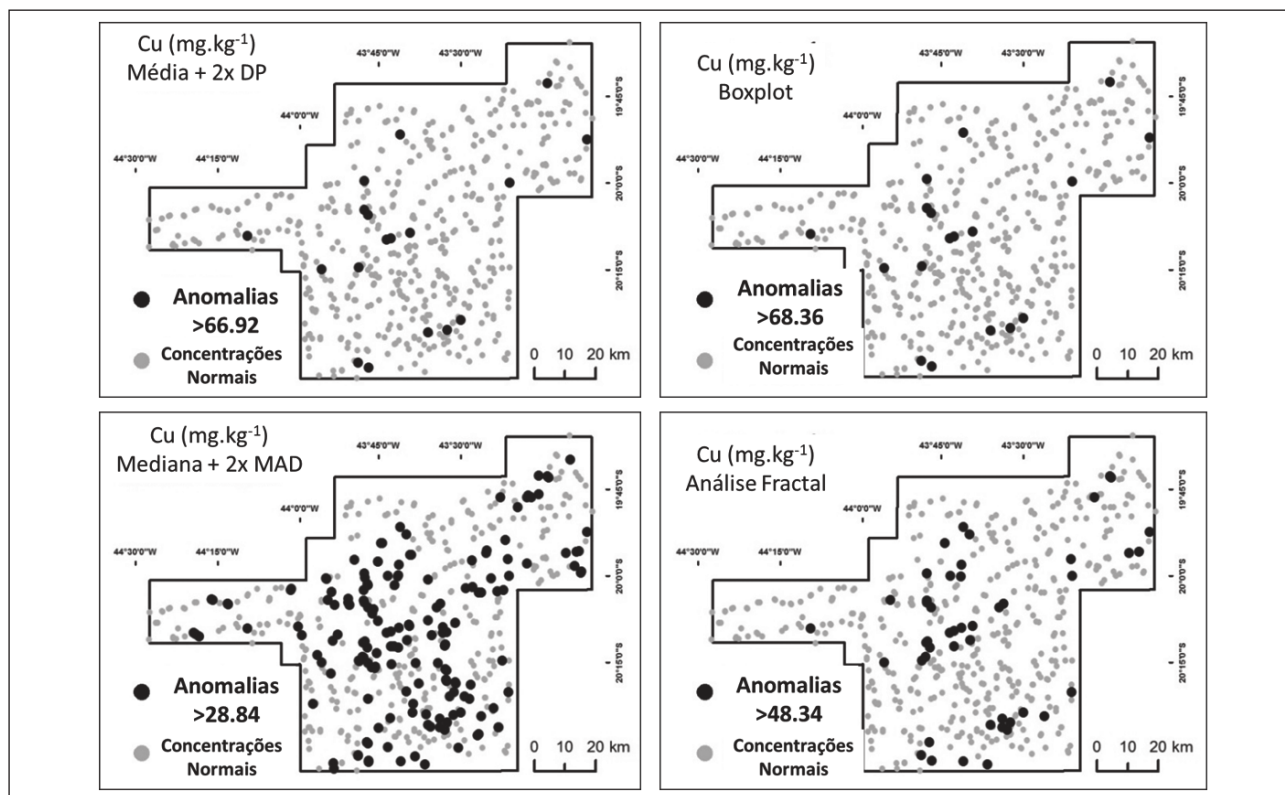


Figura 4 Mapeamento dos *outliers* do Cu obtidos pelas diferentes metodologias de determinação de valores de referência.

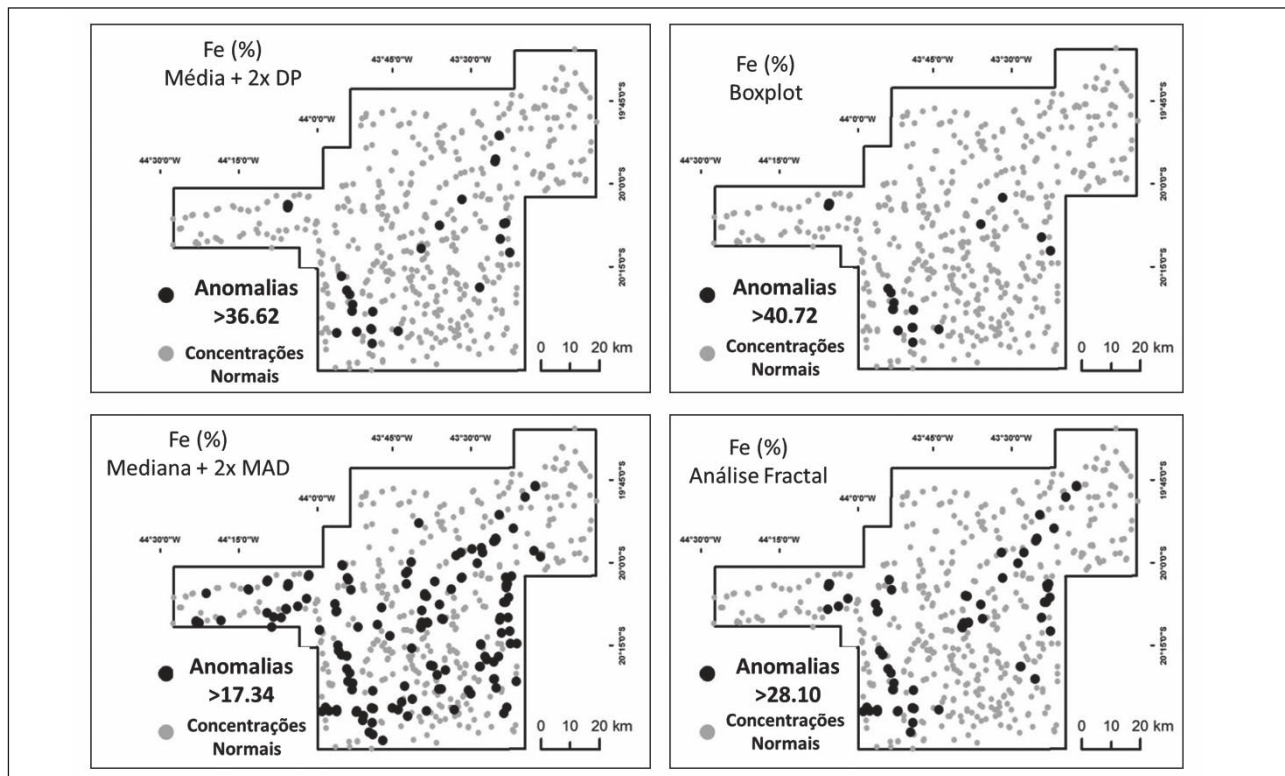


Figura 5 Mapeamento dos *outliers* do Fe obtidos pelas diferentes metodologias de determinação de valores de referência.

tre 38,50 e 62,25%, correspondem a um percentual de área de 5%, no qual estão inseridas as bacias que apresentam fortes indícios de interferência antrópica, em locais com marcante presença de mineradoras.

O Pb também demonstrou um valor de referência via *Boxplot UIF* 30% maior que pelo método da *Análise Fractal*, e quando estes valores são confrontados em relação ao número de *outliers*, verifica-se uma discrepância significativa (Figura 6). Observa-se que as anomalias aparecem com muito mais intensidade na representação espacial da técnica da *Análise fractal*, que apresentou 36 *outliers*, os quais estão localizados em regiões de reconhecida interferência antrópica, principalmente relacionada à presença de mineradoras, basicamente nas mesmas áreas que ocorreram anomalias com o Fe (Figura 5).

Quando se analisa a distribuição espacial do Pb, que também possui uma baixa mobilidade em ambientes oxidantes percebe-se que o valor calculado pela *Análise fractal* novamente representa melhor a realidade, pois 90% da área estudada apresenta concentrações até 45 mg.kg<sup>-1</sup>, ao passo que se ado-

tarmos o valor obtido via *Boxplot UIF* temos 98% do QF sem *outliers*. Desta forma, a adoção do valor obtido via *Boxplot UIF* pode ocasionar o enquadramento de uma grande área potencialmente perigosa como valores dentro da normalidade.

Demonstrando a maior disparidade entre as técnicas supracitadas, o Ti apresentou um valor de referência via *Boxplot UIF* 46% maior que pela técnica da *Análise fractal*, causando uma diferença relevante quando se compara o número de *outliers*. Observou-se que na primeira técnica ocorreram 26 pontos anômalos, enquanto na segunda temos 69 *outliers*. Como o Ti possui uma mobilidade também reduzida em ambientes oxidantes, os teores mais elevados geralmente indicam a proximidade de fontes geogênicas ou antrópicas. Verifica-se que as metodologias *Média + 2x DP*, *Boxplot UIF* e *Análise fractal* apresentam um conjunto bem definido de anomalias na porção centro-sul do QF (Figura 7). Contudo, somente a *Análise fractal* demonstra *outliers* na parte nordeste da região, uma área de reconhecida influência antropogênica, que abriga um número significa-

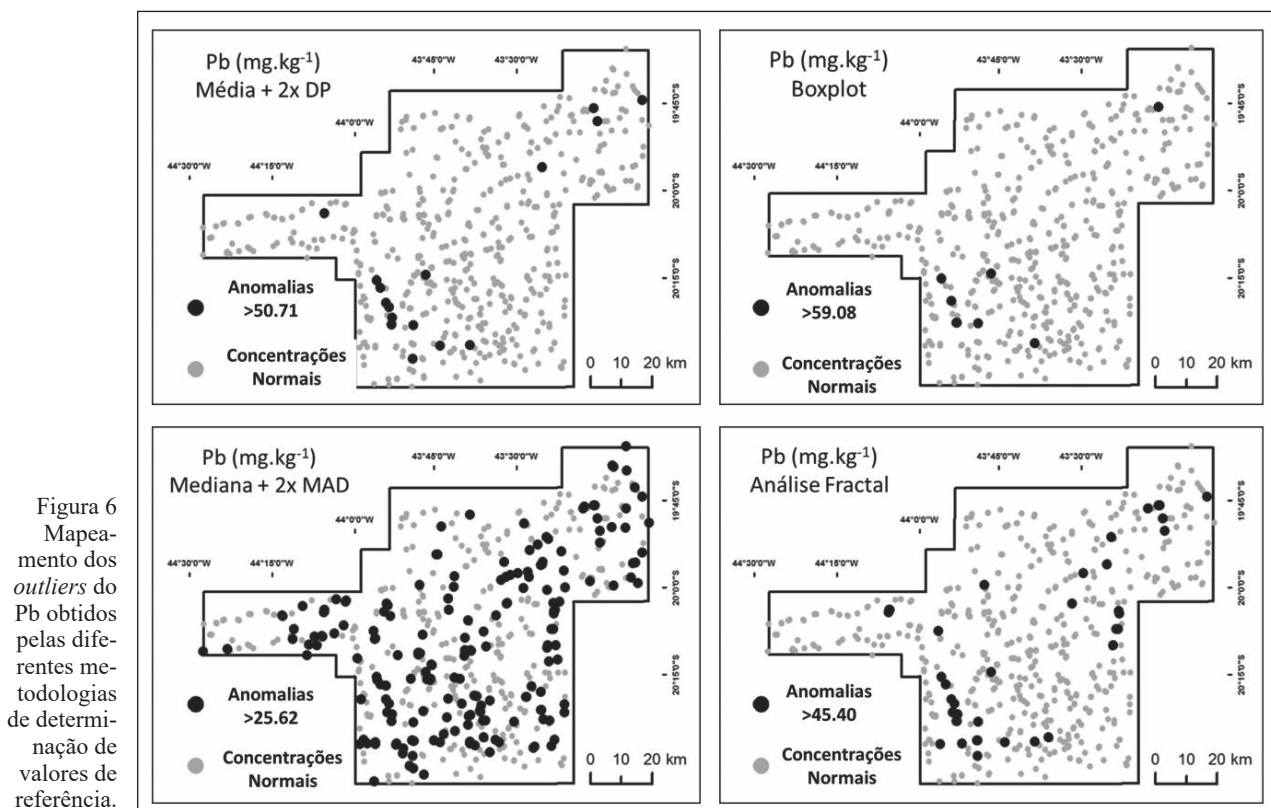


Figura 6 Mapeamento dos outliers do Pb obtidos pelas diferentes metodologias de determinação de valores de referência.

tivo de mineradoras. Em função da observação do padrão espacial do elemento observado (Figura 7), constata-se que o valor de background obtido pela metodologia da *Análise fractal* é o mais adequado para representar a distribuição do Ti no QF, pois 83% da área estudada apresenta concentrações até  $1072 \text{ mg.kg}^{-1}$ , e os *outliers* representam 12% da população amostrada. Paralelamente a isso, o valor encontrado via *Boxplot UIF*, que é muito próximo daquele verificado pela *Média + 2x DP*, revela que somente 4,2% da área teria anomalias, demonstrando um percentual muito reduzido para uma região com litotipos ricos neste elemento e que há séculos sofre impactos ambientais significativos.

As técnicas mais antigas de determinação de valores de referência, notadamente a *Média + 2x desvio padrão* e a *Mediana + 2x MAD* demonstraram não serem efetivas para a separação das anomalias, pois superestimam ou subestimam a faixa de referência, podendo causar erros consideráveis quando são discutidos aspectos relativos à legislação ambiental. Já as metodologias *Análise fractal* e *Boxplot UIF* apresentaram, para a grande maioria dos

elementos, valores bem próximos, com uma diferença de 7,4 a 22%, confirmando que o intervalo de referência está correto e, demonstrando que ambas são as mais adequadas para ambientes geológicos complexos. Contudo, foram verificados com alguns elementos valores discrepantes, os quais demonstraram uma diferença de 30 a 46% entre as metodologias.

Em todos os casos em que ocorreram divergências entre os valores obtidos pela *Análise fractal* e pelo *Boxplot UIF*, a segunda metodologia apresentou valores significativamente superiores, e com isso a análise fractal foi sempre a metodologia escolhida, o que ocorreu em função de dois fatores: i) por demonstrar valores mais condizentes com a distribuição espacial dos elementos, além de ter apresentado um número razoável de *outliers* que se encontravam em locais onde notadamente são observados litotipos ricos no elemento ou impactos ambientais capazes de disponibilizá-lo para o meio; ii) pelo fato do *Boxplot UIF* ter demonstrado faixas de referência muito altas, que causavam um número muito reduzido de *outliers*, não incluindo áreas de reconhecida riqueza do elemento nos litotipos existentes e con-

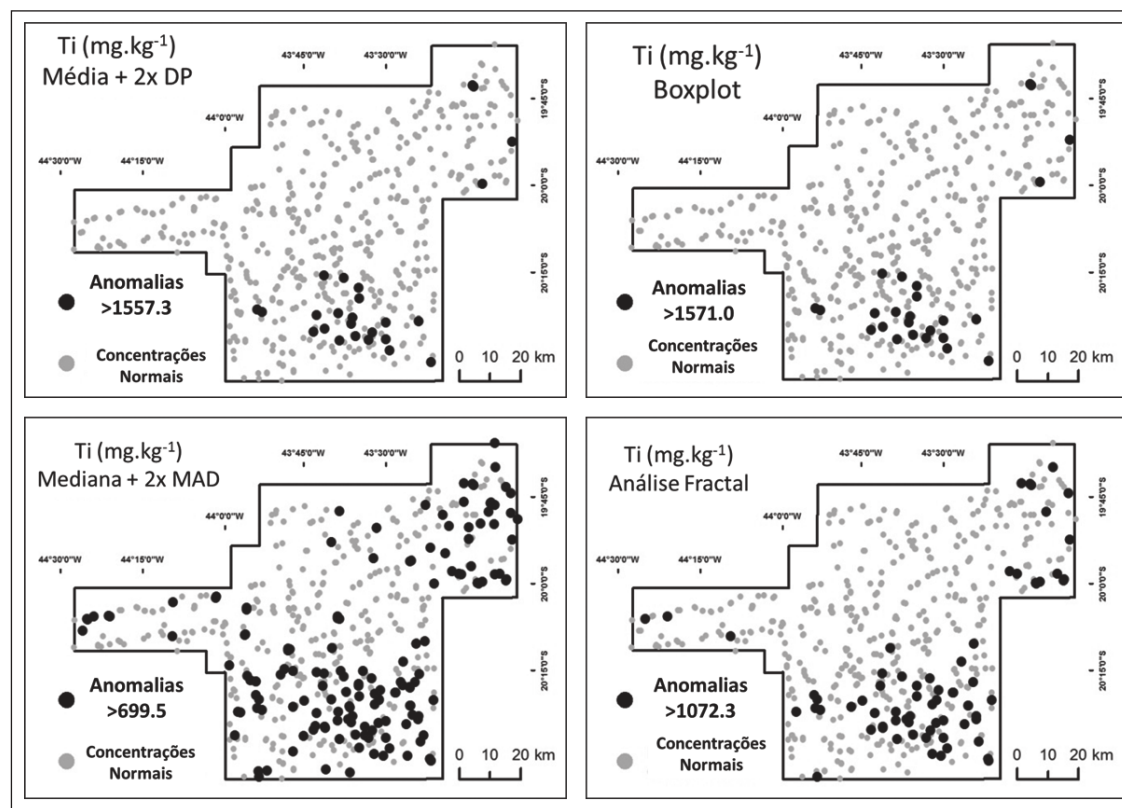


Figura 7 Mapeamento dos *outliers* do Ti obtidos pelas diferentes metodologias de determinação de valores de referência.



sequente interferência antrópica, que possuíam concentrações dos elementos, potencialmente perigosas à saúde da população. Aliado a isso, a técnica *Boxplot UIF* sofre com a influência da estatística, pois utiliza como ponto de corte superior o valor obtido através de 1,5 vezes o IQR (intervalo entre quartis). Além disso, observou-se que em todos os casos onde a concentração máxima encontrada para o elemento era de uma a três vezes maior que o valor definido pelo *Boxplot UIF*, esta metodologia apontou para um valor de background excessivamente alto, que praticamente colocou toda a área de estudo sem *outliers*.

Verificou-se ainda que os valores de background obtidos pela técnica do *Boxplot UIF* para os elementos Cu, Fe, Pb e Ti, foram muito próximos à faixa observada pela *Média + 2x desvio padrão*. Uma questão relevante que deve ser mencionada é que todos estes elementos apresentaram uma distribuição estatística mais homogênea, com um desvio padrão menor que a média, além de possuir um intervalo reduzido entre o Q3 e o valor máximo, indicando que este método pode ser útil em regiões com baixa amplitude de dados, mas pouco eficaz em ambientes com grande diversidade geológica que sempre proporcionam variações significativas entre os teores dos elementos químicos, como no caso da área estudada, que foi de até três ordens de grandeza.

## 5 Conclusões

Diante do exposto, verifica-se que o estabelecimento de valores de referência para elementos traço tem fundamental importância nos estudos ambientais, principalmente naqueles relacionados à avaliação de áreas contaminadas, ou que se apresentam sob risco potencial de poluição. Conforme relataram Matschullat *et al.* (2000), a definição destes valores é uma ferramenta fundamental para se avaliar a extensão da poluição de uma determinada área, pois o estabelecimento inadequado destes valores pode induzir a interdição ou remediação de grandes áreas sem que aqueles valores sejam realmente anômalos ou ainda enquadrar uma determinada região com teores considerados normais, sendo que existem concentrações potencialmente perigosas à saúde da população.

Contudo, durante o processo de definição destes valores várias metodologias são influenciadas pelos parâmetros estatísticos, os quais são fortemente afetados em ambientes geológicos complexos. Proporcionando a definição de valores excessivamente altos ou baixos, e que não são condizentes com o cenário geológico e antrópico da área. Por isso, a adoção de técnicas que levam em consideração a distribuição espacial dos elementos torna-se fundamental neste processo, pois atuam de forma a eliminar possíveis erros causados pela estatística.

As técnicas que abrangem a distribuição espacial, notadamente a *Análise fractal*, quando aplicadas em conjunto com outras ferramentas tais como: a análise espacial (via mapas de isovalores confeccionados com interpolação IDW) e a análise associada com a geologia da região (via sobreposição com mapas geológicos) produzem resultados eficientes, possibilitando separar de maneira acurada os valores de referência dos teores anômalos mesmo em regiões que apresentam uma grande diversidade de litotipos e que proporcionam variações significativas nas concentrações dos elementos químicos.

## 6 Referências

- Ahrens, L.H. 1954. The lognormal distribution of the elements: A fundamental law of geochemistry and its subsidiary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 5(2): 49-73.
- Albanese, S.; De Vivo, B.; Lima, A. & Cicchella, D. 2006. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93: 21-34.
- Alkmim, F.F. & Marshak, S. 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilátero Ferrífero. *Precambrian Research*, 90: 29-58.
- Bai, J.; Porwal, A.; Hart, C.; Ford, A. & Yu, L. 2009. Mapping geochemical singularity using multifractal analysis: Application to anomaly definition on stream sediments data from Funin Sheet, Yunnan, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 104: 1-11.
- Bølviken, B.; Bogen, J.; Jartun, M.; Langedal, M.; Ottesen, R.T. & Volden, T. 2004. Overbank sediments: a natural bed blending sampling medium for large-scale geochemical mapping. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 74:183-199.
- Caritat, P.; Lech, M.E., Jaireth, S., Pyke, J. & Fisher, A., 2007. Riverina Region Geochemical Survey, Southern New South Wales and Northern Victoria. Cooperative Research Centre For Landscape Environments And Mineral Exploration Open File Report, 234, 843 pp.



- Carranza E.J.M. 2009. *Handbook of exploration and environmental geochemistry: Geochemical Anomaly and Mineral Prospectivity Mapping in GIS*, vol. 11. Budapest, Elsevier publications. 310 p.
- Cordani, U.G.; Teixeira, W. & Siga, Jr. 1980. Geocronologia do Quadrilátero Ferrífero. In: SEMANA DE ESTUDOS GEOLÓGICOS UFOP, 21, Ouro Preto, 1980. Anais Boletim, p. 27-44.
- De Vivo, B.; Lima, A.; Boni, M.; Albanese, S.; Cicchella, D.; Iachetta, A.; Malanga, F.; Somma, R.; Tarzia, M.; Frizzo, P.; Raccagni, L.; Sabatini, G.; Baroni, F.; Di Lella, L.A.; Protano, G. & Riccobono, F. 2003. FOREGS geochemical baseline mapping programme: Italian territory. In: 4<sup>th</sup> EUROPEAN CONGRESS ON REGIONAL GEOSCIENTIFIC CARTOGRAPHY AND INFORMATION SYSTEMS, June 17–20, Bologna, 2003. Proceedings, vol. II, p. 639-640. Poster session.
- Dorr J.N. 1969. Physiographic, stratigraphic, and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. U.S.G.S. Professional Paper, Washington, 1969. 641 - A, 110 p.
- Galuszka, A. 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, 52: 861-870.
- Harris, J. R.; Wilkinson, L.; Grunsky, E.; Heather, K. & Ayer J. 1999. Techniques for analysis and visualization of lithochemical data with applications to the Swayze Greenstone Belt, Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*. 67: 301-334.
- Herz, N. 1970. *Gneissic and igneous rocks of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil*. Rio de Janeiro, USGS/DNPM. 57 p. (Professional Paper, 641-B).
- Ladeira, E.A. 1980. *Metallogenesis of gold at the Morro Velho Mine and in Nova Lima district, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil*. Department of Earth Sciences. University of Western Ontario, London, Thesis of PhD, 272p.
- Ladeira, E.A.; Roeser, H.M.P. & Tobschall, H.J. 1983. Evolução Petrogenética do Cinturão de Rochas Verdes, Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. In: SIMPÓSIO GEOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 2, Belo Horizonte, 1983. Anais, p. 149-165.
- Li, C.H.; Ma, T. & Junfa, S. 2003. Application of a fractal method relating concentrations and distances for separation of geochemical anomalies from background. *Journal of Geochemical Exploration*, 77: 167-175.
- Limpert, E.; Stahel, W.A. & Abbt, M. 2001. Lognormal distributions across the sciences: keys and clues. *Bioscience*, 51(5): 341-352.
- Matschullat, J.; Ottenstein, R. & Reimann, C. 2000. Geochemical background - can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39: 990-1000.
- Nalini, Jr.H.A. 2009. *Estudos geoambientais no Quadrilátero Ferrífero: Mineração e Sustentabilidade*. Projeto enviado à FAPEMIG. Departamento de Geologia UFOP, Minas Gerais, 52 p.
- Panno, S.V.; Kelly, W.R., Martinsek, A.T. & Hackley, K.C. 2006. Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Groundwater*, 44: 697-709
- Razumovsky N. 1940. Distribution of metal values in ore deposits. *Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de URSS*, 9: 814–816.
- Reimann, C.; Filzmoser, P. & Garrett, R.G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346: 1-16.
- Reimann, C. & Garrett R.G. 2005. Geochemical background - concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350: 12-27.
- Renger, F.E.; Noce, C.M.; Romano, A.W. & Machado, N. 1994. Evolução sedimentar do Supergrupo Minas: 500 Ma de registro geológico no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. *Geonomos*, 2(1):1-11.
- Salminen, R.; Tarvainen, T.; Demetriades, A.; Duris, M.; Fordyce, F.M.; Gregorauskiene, V.; Kahelin, H.; Kivisilla, J.; Klaver, G.; Klein, H.; Larson, J.O.; Lis, J.; Locutura, J.; Marsina K.; Mjartanova, H.; Mouvet, C.; O'Connor, P.; Odor, L.; Ottonello, G.; Paukola, T.; Plant J. A.; Reimann, C.; Schermann, O.; Siewers, U.; Steenfelt, A.; Van Der Sluys, J.; De Vivo, B. & Williams, L. Espoo, 1998. *FOREGS Geochemical Mapping Field Manual*, Guide 47. Geological Survey of Finland. 36 p.
- Schorscher H. D. 1986. Komatiitos na estrutura "Greenstone Belt" Série Rio das Velhas, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30. Goiânia, 1986. Anais, SBG, p.292-293.
- Selinus, O.S. & Esbensen, K. 1995. Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 55: 55-66.
- Smith, D.B.; Smith, S.M. & Horton, J.D. 2012. History and evaluation of a national scale geochemical data sets for the United States. *Geoscience Frontiers*, 4: 167-183.
- Strahler, A.N. 1952. Dynamic Basis of Geomorphology. *Geological Society America Bulletin*, 63: 923-938.
- Teixeira, W.; Sabaté, P.; Barbosa, J.; Noce, C.M. & Carneiro M.A. 2000. Archean and paleoproterozoic tectonic evolution of the São Francisco Craton. In: INTERNACIONAL GEOLOGICAL CONGRESS, 31, IGC, Rio de Janeiro, 2000. Tectonic evolution of South America, p. 101-137.
- Vicq, R.; Matschullat, J.; Leite, M.G.P; Nalini Jr, H.A. & Mendonça, F.P.C. 2015. Iron Quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. *Environmental Earth Sciences*, 74: 4407-4417.