

OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT

A GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR NA GESTÃO AMBIENTAL

**IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PROVÍNCIAS
GEOQUÍMICAS NATURAIS, ALTERAÇÕES ANTRÓPICAS DA
PAISAGEM, ÁREAS FAVORÁVEIS À PROSPECÇÃO MINERAL E
REGIÕES DE RISCO PARA A SAÚDE NO ESTADO DO PARANÁ,
BRASIL.**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Doutor. Curso
de Pós-Graduação em Geologia, Área de
Concentração - Geologia Ambiental, Setor
de Ciências da Terra, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador Principal:
Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt.

Co-orientador:
Prof. Dr. Sidnei José Pires Rostirolla.

CURITIBA

2001

“Geochemical maps represent the most urgent and important task within geology for today’s human society.”

**Kalervo Kauranne (1988,
apud Xuejing, 1996)**

“...and one can only hope that these efforts will be the forerunner of future generations of geochemical surveys leading eventually to the compilation of a definitive national atlas.”

John Webb (1973)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	XI
LISTA DE FOTOGRAFIAS	XVII
LISTA DE ANEXOS	XVIII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXI
AGRADECIMENTOS E CRÉDITOS	XXIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
1.1.1 OBJETIVO GERAL	4
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.2 HIPÓTESE.....	5
1.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	6
1.3.2 O CICLO GEOQUÍMICO.....	8
1.3.3 ELEMENTOS MAIORES, MENORES, TRAÇO, SUB-TRAÇO	9
1.3.4 ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS.....	10
1.3.5 CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS.....	11
1.3.6 ASSOCIAÇÕES DOS ELEMENTOS	12
1.3.7 HALOS GEOQUÍMICOS	13
1.3.8 A DISPERSÃO GEOQUÍMICA.....	14
1.3.9 EQUILÍBRIO QUÍMICO, ESPECIAÇÃO, DISPONIBILIDADE, MOBILIDADE DOS ELEMENTOS	14
1.3.9.1 PH E EH	15
1.3.9.2 ÓXIDOS HIDRATADOS DE FE, MN E AL.....	15
1.3.9.3 MATÉRIA ORGÂNICA	17
1.3.9.4 ARGILAS	18
1.3.9.5 PERMEABILIDADE E POROSIDADE	19
1.3.10 TÉCNICAS E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DADOS GEOQUÍMICOS	19
1.3.10.1 SEDIMENTOS DE DRENAGEM.....	20
1.3.10.2 ÁGUA SUPERFICIAL.....	21
1.3.11 GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR	22
1.3.11.1 ESTADO-DA-ARTE.....	22
1.3.11.2 APLICAÇÕES MULTIPROPÓSITO PARA OS DADOS GEOQUÍMICOS.....	24

1.3.11.2.1 Cartografia geológica	26
1.3.11.2.2 Cartografia pedológica	30
1.3.11.2.3 Prospecção mineral.....	31
1.3.11.2.4 Saúde humana e animal	34
1.3.11.2.5 Poluição por fontes artificiais – impactos geoquímicos	39
1.3.11.2.5.1 Poluição urbana	42
1.3.11.2.5.2 Poluição industrial	48
1.3.11.2.5.3 Poluição rural	51
1.3.11.2.6 Planejamento do uso do solo urbano.....	62
1.3.11.2.7 Abastecimento de água para consumo humano e animal.....	63
1.3.11.2.8 Planejamento da produção agrícola	64
1.3.12 SISTEMAS DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS - SIG	67
1.3.12.1 BASES DE DADOS GEO-REFERENCIADOS	67
1.3.12.2 BASES CARTOGRÁFICAS DIGITAIS	68
1.3.12.2.1 Estrutura de dados vetoriais	68
1.3.12.2.2 Estrutura de dados em matriz de pontos - <i>lattice</i>	68
1.3.12.3 FUNDAMENTOS DE UM SIG.....	69
1.3.13 CARTOGRAFIA DE DADOS GEOQUÍMICOS	70
CAPÍTULO 2	72
CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO	72
2.1 LOCALIZAÇÃO.....	72
2.2 GEOMORFOLOGIA, GEOLOGIA E SOLOS.....	72
2.3 CLIMA.....	76
2.4 HIDROGRAFIA.....	77
2.5 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	78
CAPÍTULO 3	81
MATERIAIS E MÉTODOS	81
3.1 BASE CARTOGRÁFICA.....	81
3.2 NIVEIS TEMÁTICOS VETORIAIS	82
3.2.1 GEOLOGIA	82
3.2.2 ARCABOUÇO ESTRUTURAL	83
3.2.3 RIFT DA BACIA DO PARANÁ	83
3.2.4 ANOMALIAS DE MAGNETISMO RESIDUAL.....	83
3.2.5 TIPOS DE SOLOS	83
3.2.6 USO DO SOLO	84

3.2.7 BACIAS HIDROGRÁFICAS	85
3.2.8 SUB-CÉLULAS GGRN - IGCP 360 UNESCO/IUGS	85
3.2.9 LIMITES POLÍTICOS MUNICIPAIS	85
3.3 BASE DE DADOS TABULARES	87
3.3.1 GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRÁFICAS.....	87
3.3.1.1 HIDROGEOQUÍMICA	87
3.3.1.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM.....	89
3.3.2 PRODUÇÃO AGRÍCOLA.....	91
3.3.3 DADOS CENSITÁRIOS – SÓCIOECONÔMICOS	92
3.3.4 MORTALIDADE HUMANA.....	92
3.3.5 APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS.....	92
3.4 A IMPLEMENTAÇÃO DO SIG.....	93
3.4.1 HOMOGENEIZAÇÃO DA BASE DE DADOS	93
3.4.1.1 RESOLUÇÃO ESPACIAL DA MATRIZ DE DADOS.....	95
3.4.1.2 CONVERSÃO DE DADOS VETORIAIS (POLÍGONOS) PARA A MATRIZ RASTER....	95
3.4.1.3 SELEÇÃO ESPACIAL POR PROXIMIDADE.....	96
3.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	97
3.5.1 ESTIMADORES ESTATÍSTICOS	97
3.5.2 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	97
3.5.2.1 ANÁLISE FATORIAL.....	97
3.5.3 ESCALAS NUMÉRICAS-CROMÁTICAS PARA CARTOGRAFIA DAS VARIÁVEIS	99
3.6 METODOLOGIA PARA O PROCESSAMENTO DOS DADOS.....	99
CAPÍTULO 4	101
RESULTADOS OBTIDOS.....	101
4.1 COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS ANALISADAS	103
4.2 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS ANALISADAS	106
4.3 ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS COM RELAÇÃO AO CLARKE	107
4.4 ASSINATURAS GEOQUÍMICAS.....	112
4.4.1 AS PROVÍNCIAS GEOLÓGICO-GEOMORFOLÓGICAS	112
4.4.1.1 PLANÍCIE LITORÂNEA.....	113
4.4.1.2 PRIMEIRO PLANALTO.....	114
4.4.1.3 SEGUNDO PLANALTO	116
4.4.1.4 TERCEIRO PLANALTO	117
4.4.2 O ARCABOUÇO ESTRUTURAL	120

4.4.3 AS ANOMALIAS MAGNÉTICAS DO NORTE PIONEIRO.....	125
4.4.4 O IMPACTO DA OCUPAÇÃO HUMANA.....	130
4.4.4.1 A DENSIDADE POPULACIONAL.....	130
4.4.4.2 AS FONTES URBANAS.....	134
4.4.4.3 AS FONTES INDUSTRIAIS	134
4.4.4.4 AS FONTES RURAIS	136
4.5 COMPARTIMENTOS GEOQUÍMICOS DO ESTADO DO PARANÁ.....	140
4.5.1 GEOQUÍMICA DE ÁGUA.....	141
4.5.1.1 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-1	143
4.5.1.2 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-2	144
4.5.1.3 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-3	145
4.5.1.4 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-4	145
4.5.1.5 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-5	146
4.5.1.6 ANOMALIA REGIONAL GEOQUÍMICA A-6.....	146
4.5.1.7 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-7	147
4.5.1.8 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-8	147
4.5.1.9 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA A-9	148
4.5.1.10 ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL A-10.....	149
4.5.1.11 FEIÇÕES ANÔMALAS ISOLADAS	149
4.5.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM.....	150
4.5.2.1 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-1	153
4.5.2.2 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-2	153
4.5.2.3 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-3	155
4.5.2.4 ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-4.....	155
4.5.2.5 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-5	156
4.5.2.6 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-6	157
4.5.2.7 ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-7	157
4.5.2.8 PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-8	158
4.5.2.9 ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-9.....	159
4.5.2.10 FEIÇÕES ANÔMALAS ISOLADAS	159
4.6 ÁREAS FAVORÁVEIS À PROSPECÇÃO MINERAL NO TERCEIRO PLANALTO	161
4.6.1 METAIS PRECIOSOS E INTERSECÇÕES DE ESTRUTURAS TECTÔNICAS.....	161
4.6.2 CROMO, NÍQUEL, ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (EGP) E AS ROCHAS ÍGNEAS DO GRUPO SÃO BENTO	163
4.7 GEOQUÍMICA, SAÚDE E DOENÇAS.....	169
4.7.1 MAPAS GEOQUÍMICOS NA IDENTIFICAÇÃO DO RISCO SANITÁRIO	169
4.7.2 ÁREAS FLÚOR-ANÔMALAS E A OCORRÊNCIA DE FLUOROSE DENTÁRIA.....	174
4.7.3 CLORETOS E BROMETOS COMO DELIMITADORES DE ÁREAS DE RISCO DE NEOPLASIAS HEPÁTICAS	178

CAPÍTULO 5	185
CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....	185
CAPÍTULO 6	188
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	188
SISTEMAS COMPUTACIONAIS E LINGUAGENS DE PROGRAMAÇÃO	200
ANEXOS.....	201
TABELAS DAS ASSINATURAS GEOQUÍMICAS	201

LISTA DE TABELAS

Volume 1

Tabela	Página
1.1 - Valores do Índice-I Clarke.	10
1.2 - Amplitude e média dos teores de alguns metais e metalóides em rochas ígneas e sedimentares.	11
1.3 - Mobilidades de alguns elementos químicos em relação às condições ambientais de Eh/pH.	15
1.4 - Comparação de resultados de geoquímica de sedimentos de drenagem e solos, nas reservas de vida selvagem da área de Samburu-Marsabit, Kenya.	20
1.5 - Resumo dos parâmetros operacionais de alguns projetos de cartografia geoquímica multielementar.	23
1.6 - Critérios de seleção e correspondências geológicas supostas para agrupamentos geoquímicos definidos na Guiana Francesa.	26
1.7 - Grupos de elementos característicos de ambientes geológicos nas proximidades do leucogranito aluminoso de Blond (rico em albita e muscovita) no Maciço Central Francês.	27
1.8 - Grupos de elementos característicos de ambientes geológicos nas proximidades de maciços graníticos a biotita do Maciço Central Francês.	27
1.9 - Estimadores estatísticos dos elementos maiores e traço em rochas basálticas da Bacia do Paraná ou a elas sincronicamente associadas no Brasil meridional e regiões adjacentes.	28
1.10 - Exemplos de elementos farejadores típicos para alguns modelos de depósitos minerais.	31
1.11 - Elementos indicadores e farejadores de mineralizações.	33
1.12 - Consequências do excesso ou carência de elementos químicos nos seres humanos.	35
1.13 - Conteúdo médio dos constituintes químicos de amostras de água em região de ocorrência do mal de Jashi.	39
1.14 - Caracterização do chorume do Aterro Metropolitano do Rio de Janeiro.	42
1.15 - Análises químicas na bacia do Rio Passaúna a montante e jusante do ponto de descarga dos efluentes do antigo depósito de resíduos sólidos urbanos de Curitiba.	43
1.16 - Teores médios de metais em duas frações granulométricas dos sedimentos de fundo da drenagem impactada pelo aterro sanitário de Wright County, Missouri, EUA e da drenagem de controle.	44
1.17 - Variação dos teores de metais nobres nas lamas de esgoto urbano nos Estados Unidos e na República Federal da Alemanha.	45
1.18 - Conteúdo médio de metais pesados em lamas de esgoto.	46
1.19 - Concentração de metais no material particulado aéreo na estação rodoviária de Porto Alegre.	47
1.20 - Concentrações de elementos traço no carvão da jazida do Leão, Rio Grande do Sul, Brasil.	49
1.21 - Teores obtidos pelo emprego da técnica de extração sequencial nas amostras de particulados sólidos aéreos produzidos por usinas termoeletricas a carvão mineral no Brasil.	50
1.22 - Características físico-químicas da drenagem natural (1) e dos efluentes dos depósitos de rejeito da mina de carvão de Figueira, Estado do Paraná, antes (2) e depois (3) da adição de cal para neutralização do pH.	51
1.23 - Elementos que compõem a molécula dos princípios ativos utilizados como pesticidas, herbicidas, fungicidas, anti-brotantes, reguladores do crescimento vegetal e dessecantes.	53
1.24 - Produtos empregados na agricultura cujo princípio ativo contém bromo.	54
1.25 - Composição química uma amostra de calcário magnesiano comercializado como corretivo agrícola.	55
1.26 - Teores médios e amplitude da variação de alguns elementos traço em amostras de fosfatitos permianos das Montanhas Rochosas.	56
1.27 - Variação dos teores de alguns elementos traço nas fosforitas do Marrocos.	57
1.28 - Comparação dos teores de alguns elementos traço nos colúvios de áreas estéreis e mineralizadas a fosfato.	57
1.29 - Teores de micronutrientes e alguns metais em alguns adubos comercializados no Brasil.	58

(continua)

Tabela	Página
1.30 - Caracterização físico-química de amostras de compostos orgânicos para uso agrícola.	60
1.31 - Teores de metais nas amostras de composto orgânico produzido a partir de resíduos sólidos urbanos.	60
1.32 - Composição média dos lodos de esgoto urbano do Estado do Paraná e as concentrações máximas admissíveis para a reciclagem agrícola pela Comunidade Econômica Européia (CEE).	61
1.33 - Análises químicas no aterro da torta produzida pela Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) - Barueri, São Paulo.	62
1.34 - Teores de As, Cd, Hg, Pb e Cu, no horizonte A dos solos da Jamaica.	62
1.35 - Limites máximos estabelecidos para elementos ou íons em águas da Classe 1 destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado.	64
1.36 - Dimensões e faixa de variação dos teores dos elementos químicos nas feições geoquímicas.	70
2.1 - Coordenadas geográficas dos pontos extremos do Estado do Paraná.	72
3.1 - Categorias do mapa de solos simplificado (IAPAR, inédito) e os tipos de solo agregados no processo de simplificação.	84
3.2 - Categorias do mapa de uso do solo simplificado e os tipos de uso do solo agregados no processo de simplificação.	85
3.3 - Resumo dos resultados analíticos obtidos nas 697 amostras de água da rede hidrográfica superficial do Estado do Paraná.	88
3.4 - Quantidade de bacias utilizadas para a composição das amostras representativas de cada sub-célula GGRN.	89
3.5 - Metodologia analítica empregada nas amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem representativas das sub-células GGRN.	90
3.6 - Fatores de conversão de massa para os teores reportados na forma de óxidos.	91
3.7 - Parâmetros numéricos empregados na interpolação dos dados para constituição da matriz regular de pontos.	95
3.8 - Resumo da metodologia adotada para o processamento dos dados.	100
4.1 - Estimadores estatísticos das variáveis analisadas nas amostras de água da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	103
4.2 - Estimadores estatísticos das variáveis analisadas nas 39 amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN).	104
4.3 - Teores das variáveis analíticas obtidas nas amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN), o índice Clarke e o Clarke de concentração (<i>K</i>) para o Estado do Paraná.	107
4.4 - Categorização dos elementos analisados em amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN), segundo o Clarke de concentração (<i>K</i>).	108
4.5 - Teores das variáveis analíticas obtidos nas amostras de água, o valor médio das águas da bacia do rio Paraná e o respectivo contraste.	110
4.6 - Comparação entre o contraste dos íons determinados na água e o Clarke de concentração dos respectivos elementos determinados nos sedimentos ativos de drenagem.	111
4.7 - Assinaturas geoquímicas das quatro províncias geológico-geomorfológicas do Paraná.	112
4.8 - Contraste entre o teor de alguns elementos químicos considerando as duas direções principais do arcabouço estrutural do Paraná.	122
4.9 - Assinatura geoquímica dos lineamentos do arcabouço estrutural do Paraná.	123
4.10 - Contraste entre o teor estimado das variáveis físico-químicas, considerando os pontos da malha regular contidos e não contidos no buffer de 20.000 metros centrado nos contornos das anomalias de magnetismo residual da região do Norte Pioneiro.	126
4.11 - Assinatura geoquímica da região localizada sobre as anomalias de magnetismo residual identificadas por Ferreira <i>et al</i> (1996), comparada com o conjunto dos outros ambientes naturais e com influências antrópicas do restante do Estado do Paraná.	127
4.12 - Resultados de análises de amostras de água de fontes termais e atermiais de Poços de Caldas.	129
4.13 - Assinatura geoquímica da densidade populacional (habitantes / km ²).	131
4.14 - Persistência dos pesticidas clorados no solo (tempo para eliminação de 95% dos resíduos).	137

(continua)

Tabela	Página
4.15 - Teores de resíduos de inseticidas analisados no período março – abril – maio de 1983 (expressos em µg/l) em três municípios selecionados.	138
4.16 - Autovalores (<i>eigenvalues</i>) e percentagens da variância total explicada pelos fatores obtidos com a geoquímica de água.	142
4.17 - Comunalidade e composição dos fatores obtidos com a geoquímica de água, após rotação Varimax.	142
4.18 - Escores fatoriais e escore fatorial final calculados para os pontos da malha regular, com a geoquímica de água (parcial).	143
4.19 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-1 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	144
4.20 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-2 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	144
4.21 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-3 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	145
4.22 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-4 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	145
4.23 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-5 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	146
4.24 - Fatores e íons constituintes da Anomalia hidrogeoquímica regional A-6 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	147
4.25 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-7 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	147
4.26 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-8 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	148
4.27 - Fatores e íons constituintes da Província hidrogeoquímica A-9 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	148
4.28 - Fatores e íons constituintes da Anomalia hidrogeoquímica regional A-10 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	149
4.29 - Fatores e íons constituintes de algumas associações iônicas relacionadas com a densidade de ocupação humana, especialmente núcleos urbanos.	150
4.30 - Autovalores (<i>eigenvalues</i>) e percentagens da variância total explicada pelos fatores obtidos com a geoquímica de sedimentos ativos de drenagem.	150
4.31 - Comunalidade e carga das variáveis em cada fator obtidos com a geoquímica de sedimentos ativos de drenagem, após rotação Varimax.	151
4.32 - Escores fatoriais e escore fatorial final calculados para os pontos da malha regular, com a geoquímica de sedimentos de drenagem (parcial).	152
4.33 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-1 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	153
4.34 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-2 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	154
4.35 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-3 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	155
4.36 - Fatores e elementos constituintes da Anomalia geoquímica regional S-4 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	156
4.37 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-5 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	156
4.38 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-6 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	157
4.39 - Fatores e elementos constituintes da Anomalia geoquímica regional S-7 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	157
4.40 - Fatores e elementos constituintes da Província geoquímica S-8 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	158
4.41 - Fatores e elementos constituintes da Anomalia geoquímica regional S-9 com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	159

(continua)

Tabela	Página
4.42 - Fatores e elementos constituintes de feições isoladas, com a localização das maiores concentrações e sugestões de interpretação genética.	159
4.43 - Fatores e elementos constituintes de feições isoladas, com a localização das maiores concentrações e que permanecem sem interpretação.	160
4.44 - Pontos de intersecção entre estruturas tectônicas de direção NE com as NW e associações de elementos farejadores e indicadores de mineralizações de metais preciosos.	162
4.45 - Estimadores estatísticos de alguns elementos químicos selecionados e contrastes na Província geoquímica S-3 com relação ao território investigado.	165
4.46 - Valores obtidos nas águas superficiais do Estado do Paraná comparados com os limites estabelecidos pela Resolução nº 20 (Conama, 18/06/1986) para águas de Classe 1.	172
4.47 - Resumo do levantamento odonto-epidemiológico realizado na escola João Manoel Munhoz, São Joaquim do Pontal, Município de Itambaracá, Estado do Paraná.	176
4.48 - Categorização de municípios do Estado do Paraná segundo a taxa de óbitos por câncer de fígado/100.000 habitantes no período 1980 – 1997.	180
4.49 - Medianas dos valores da safra agrícola 1995 – 1996 estimados nos pontos da malha regular, categorizadas pelas classes de óbito por câncer de fígado/100.000 habitantes.	183
4.50 - Mediana e risco potencial dos teores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados pelas classes de óbito por câncer de fígado/100.000 habitantes.	184

LISTA DE FIGURAS

Volume 2

Figura	Prancha
1.1.a - O ciclo geoquímico (Rose <i>et al</i> , 1979).	1
1.1.b - O ciclo geoquímico (Mason, 1960, modif. Fortescue, 1980).	1
1.2 - Produtos do intemperismo, forma das associações elementares e bio-disponibilidade dos elementos.	1
1.3 - Representação esquemática dos bancos de dados geoquímicos voltados a apenas uma aplicação.	2
1.4 - Representação esquemática de uma base de dados geoquímicos com múltiplas aplicações e finalidades.	2
2.1.a - Mapa de localização do Estado do Paraná.	3
2.1.b - Limites políticos do Estado do Paraná e principais centros urbanos	3
2.2 - Malhas de coordenadas geográficas e UTM e os limites políticos do Estado do Paraná.	4
2.3 - Províncias geológico-geomorfológicas do Estado do Paraná (Maack, 1968).	4
2.4 - Mapa geológico simplificado do Estado do Paraná (modif. MINEROPAR, 1986)	4
2.5 - Arcabouço estrutural do Estado do Paraná (Zalán <i>et al</i> , 1987).	4
2.6 - Principais zonas climáticas do Estado do Paraná (ITCF, 1987; Corrêa <i>et al</i> , 1994).	5
2.7 - Rede hidrográfica do Estado do Paraná.	5
2.8 - Uso e ocupação do solo do Estado do Paraná (modif. SEMA, 1995).	5
2.9 - Divisão política municipal do Estado do Paraná vigente em 1996 e alguns centros urbanos selecionados.	5
3.1 - Estrutura de horsts e grábens orientados segundo SW – NE na porção nordeste do Estado do Paraná (Milani, 1997).	6
3.2 - Mapa de solos simplificado do Estado do Paraná (IAPAR, 1998).	6
3.3 - As cinco macro-bacias hidrográficas do Estado do Paraná.	6
3.4 - Micro-bacias hidrográficas e as estações de amostragem (Licht <i>et al</i> , 1997).	6
3.5 - Sub-células do Global Geochemical Reference Network – GGRN do Projeto IGCP 360 UNESCO-IUGS para o Estado do Paraná (Licht <i>et al</i> , 1996 a).	7
3.6 - Micro-bacias hidrográficas contidas nas sub-células GGRN (Licht <i>et al</i> , 1996 a).	7
3.7 - Micro-bacias hidrográficas e o respectivo baricentro.	7
3.8 - Malha regular de pontos utilizada na estimação dos teores das variáveis geoquímicas e dos dados sócio-econômicos e sanitários.	7
3.9 - Malha regular de pontos e os baricentros das micro-bacias hidrográficas.	8
3.10 - Malha regular de pontos e os baricentros das sub-células GGRN.	8
3.11 - Tabela periódica com indicação dos elementos analisados nas amostras de água da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	9
3.12 - Tabela periódica com indicação dos elementos analisados nas amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem representativas das 39 sub-células GGRN do Estado do Paraná.	9
3.13 - Representação esquemática da estrutura <i>lattice</i> da base de dados.	9
3.14 - Variogramas omnidirecionais construídos com os logaritmos dos dados hidrogeoquímicos de Ba ²⁺ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ e Br ⁻	10
3.15 - Variogramas omnidirecionais construídos com os logaritmos dos dados de Mo, Se e W, nas sub-células GGRN.	10
3.16 - Representação esquemática do processo de conversão da estrutura de dados em polígonos vetoriais para a matriz regular de pontos (baricentro das células).	11
4.1 - Histogramas do Al ³⁺ , Ba ²⁺ , Br ⁻ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , F ⁻ , Fe ³⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Sr ²⁺ , pH e condutividade nas amostras de água da rede hidrográfica do Estado do Paraná	12

(continua)

Figura	Prancha
4.2 - Gráficos de probabilidade do Al^{3+} , F^- , K^+ , Ba^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} , analisados nas amostras de água da rede hidrográfica do Estado do Paraná	13
4.3 - Histogramas da Ag, Al_2O_3 , As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, nas amostras compostas de sedimentos de fundo (sub-células GGRN) da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	14
4.4 - Histogramas do Er, Eu, F, Fe_2O_3 , Ga, Gd, Ge, Hg, Ho, I, K_2O , La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, Na_2O , nas amostras compostas de sedimentos de fundo (sub-células GGRN) da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	15
4.5 - Histogramas de Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO_2 , Sm, Sn, Sr, Tb, nas amostras compostas de sedimentos de fundo (sub-células GGRN) da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	16
4.6 - Histogramas do Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr, nas amostras compostas de sedimentos de fundo (sub-células GGRN) da rede hidrográfica do Estado do Paraná.	17
4.7 - Gráficos de probabilidade de algumas variáveis selecionadas, analisadas nas amostras compostas de sedimentos de fundo (sub-células GGRN) da rede hidrográfica do Estado do Paraná : Rb, Tm, Yb, Sm, Ni, Eu, P, Ti, Ga.	18
4.8 - Mapa geoquímico do Al^{3+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	19
4.9 - Mapa geoquímico do Ba^{2+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	19
4.10 - Mapa geoquímico do Br nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	19
4.11 - Mapa geoquímico do Ca^{2+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	19
4.12 - Mapa geoquímico do Cl^- nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	20
4.13 - Mapa da condutividade elétrica das águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	20
4.14 - Mapa geoquímico do F^- nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	20
4.15 - Mapa geoquímico do Fe^{3+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	20
4.16 - Mapa geoquímico do K^+ nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	21
4.17 - Mapa geoquímico do Mg^{2+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	21
4.18 - Mapa geoquímico do Mn^{2+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	21
4.19 - Mapa geoquímico do Na^+ nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	21
4.20 - Mapa geoquímico do NO_2^- nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	22
4.21 - Mapa geoquímico do NO_3^- nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	22
4.22 - Mapa geoquímico do pH das águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	22
4.23 - Mapa geoquímico do PO_4^{2-} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	22
4.24 - Mapa geoquímico do SO_4^{2-} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	23
4.25 - Mapa geoquímico do Sr^{2+} nas águas das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná.	23
4.26 - Mapa geoquímico da Ag nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	23
4.27 - Mapa geoquímico do Al_2O_3 nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	23
4.28 - Mapa geoquímico do As nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	24
4.29 - Mapa geoquímico do Au nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	24
4.30 - Mapa geoquímico do B nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	24
4.31 - Mapa geoquímico do Ba nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	24
4.32 - Mapa geoquímico do Be nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	25
4.33 - Mapa geoquímico do Bi nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	25
4.34 - Mapa geoquímico do Br nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	25

(continua)

Figura	Prancha
4.35 - Mapa geoquímico do CaO nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	25
4.36 - Mapa geoquímico do Cd nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	26
4.37 - Mapa geoquímico do Ce nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	26
4.38 - Mapa geoquímico do Cl nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	26
4.39 - Mapa geoquímico do Co nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	26
4.40 - Mapa geoquímico do Cr nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	27
4.41 - Mapa geoquímico do Cs nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	27
4.42 - Mapa geoquímico do Cu nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	27
4.43 - Mapa geoquímico do Dy nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	27
4.44 - Mapa geoquímico do Er nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	28
4.45 - Mapa geoquímico do Eu nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	28
4.46 - Mapa geoquímico do F nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	28
4.47 - Mapa geoquímico do Fe ₂ O ₃ nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	28
4.48 - Mapa geoquímico do Ga nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	29
4.49 - Mapa geoquímico do Gd nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	29
4.50 - Mapa geoquímico do Ge nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	29
4.51 - Mapa geoquímico do Hg nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	29
4.52 - Mapa geoquímico do Ho nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	30
4.53 - Mapa geoquímico do I nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	30
4.54 - Mapa geoquímico do K ₂ O nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	30
4.55 - Mapa geoquímico do La nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	30
4.56 - Mapa geoquímico do Li nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	31
4.57 - Mapa geoquímico do Lu nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	31
4.58 - Mapa geoquímico do MgO nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	31
4.59 - Mapa geoquímico do Mn nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	31
4.60 - Mapa geoquímico do Mo nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	32
4.61 - Mapa geoquímico do Na ₂ O nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	32

(continua)

Figura	Prancha
4.62 - Mapa geoquímico do Nb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	32
4.63 - Mapa geoquímico do Nd nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	32
4.64 - Mapa geoquímico do Ni nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	33
4.65 - Mapa geoquímico do P nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	33
4.66 - Mapa geoquímico do Pb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	33
4.67 - Mapa geoquímico do Pd nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	33
4.68 - Mapa geoquímico do Pr nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	34
4.69 - Mapa geoquímico do Pt nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	34
4.70 - Mapa geoquímico do Rb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	34
4.71 - Mapa geoquímico do S nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	34
4.72 - Mapa geoquímico do Sb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	35
4.73 - Mapa geoquímico do Sc nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	35
4.74 - Mapa geoquímico do Se nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	35
4.75 - Mapa geoquímico do SiO ₂ nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	35
4.76 - Mapa geoquímico do Sm nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	36
4.77 - Mapa geoquímico do Sn nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	36
4.78 - Mapa geoquímico do Sr nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	36
4.79 - Mapa geoquímico do Tb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	36
4.80 - Mapa geoquímico do Te nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	37
4.81 - Mapa geoquímico do Th nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	37
4.82 - Mapa geoquímico do Ti nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	37
4.83 - Mapa geoquímico do Tl nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	37
4.84 - Mapa geoquímico do Tm nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	38
4.85 - Mapa geoquímico do U nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	38
4.86 - Mapa geoquímico do V nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	38
4.87 - Mapa geoquímico do W nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	38
4.88 - Mapa geoquímico do Y nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	39

(continua)

Figura	Prancha
4.89 - Mapa geoquímico do Yb nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	39
4.90 - Mapa geoquímico do Zn nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	39
4.91 - Mapa geoquímico do Zr nos sedimentos de fundo das microbacias hidrográficas do Estado do Paraná (sub-células GGRN).	39
4.92 - Categorização dos elementos analisados nos sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN) em carentes, normais e abundantes, segundo o Clarke de concentração.	40
4.93 - Mapa de localização dos perfis geoquímicos A-A' e B-B'.	41
4.94 - Perfil geoquímico do Ba ⁺² , Ca ⁺² e Mg ⁺² nas águas das microbacias hidrográficas, segundo A-A'.	41
4.95 - Perfil geoquímico do Ba, Zr, Li, Sn, Th, Ti, U e W nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	41
4.96 - Perfil geoquímico do Sc, Ti, V nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	41
4.97 - Perfil geoquímico do Cr, Cu, Co, Ni, Pd e Pt nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	42
4.98 - Perfil geoquímico do F, Nb, Ti, ETR, P e Zr nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	42
4.99 - Perfil geoquímico do U e Th nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	42
4.100 - Perfil geoquímico das ETR céricas e das ETR ítricas nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo A-A'.	42
4.101 - Perfil geoquímico do Ba, Zr, Li, Sn, Th, Ti, U e W nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	43
4.102 - Perfil geoquímico do Sc, Ti, V nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	43
4.103 - Perfil geoquímico do Cr, Cu, Co, Ni, Pd e Pt nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	43
4.104 - Perfil geoquímico do F, Nb, Ti, ETR, P e Zr nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	43
4.105 - Perfil geoquímico do U e Th nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	44
4.106 - Perfil geoquímico das ETR céricas e das ETR ítricas nos sedimentos ativos de drenagem (GGRN), segundo B-B'.	44
4.107 - Mapa do arcabouço estrutural do território paranaense (Zalán <i>et al</i> , 1987) e as anomalias hidrogeoquímicas de flúor.	44
4.108 - Mapa dos pontos da malha regular atingidos pelo buffer de 3.000 m referido aos lineamentos do arcabouço estrutural do território paranaense.	44
4.109 - Categorização das variáveis analíticas segundo o arcabouço estrutural.	45
4.110 - Anomalias de magnetismo residual na região do Norte Pioneiro (Ferreira <i>et al</i> , 1996).	46
4.111 - Mapa dos pontos da malha regular atingidos pelo buffer de 20.000 m referido ao contorno das anomalias de magnetismo residual do Norte Pioneiro.	46
4.112 - Categorização das variáveis analíticas com base nas anomalias magnéticas do Norte Pioneiro.	47
4.113 - Detalhe do mapa geológico do Paraná na região do Norte Pioneiro, acrescido dos contornos das anomalias de magnetismo residual.	48
4.114 - Mapa da densidade populacional no Estado do Paraná com a população estimada em 1995 a partir do censo de 1990.	48
4.115 - Aumento dos teores de NO ₃ ⁻ nas águas das bacias hidrográficas com quatro categorias de densidade populacional.	48
4.116 - Gráficos de nuvem de pontos relacionando (a) F ⁻ , (b) K ⁺ , (c) NO ₃ ⁻ , (d) PO ₄ ²⁻ e (e) SO ₄ ²⁻ nas águas das bacias hidrográficas do Estado do Paraná com a densidade populacional.	49
4.117 - Mapa da distribuição da área plantada com algodão na safra 1995-1996.	50
4.118 - Mapa da distribuição da área plantada com café na safra 1995-1996.	50
4.119 - Mapa da distribuição da área plantada com fumo na safra 1995-1996.	50
4.120 - Mapa da distribuição da área plantada com batata na safra 1995-1996.	50

(continua)

Figura	Prancha
4.121 - Variância explicada pelos cinco fatores e as variáveis com carga em cada fator na geoquímica de água.	51
4.122 - Províncias e anomalias geoquímicas regionais delimitadas por análise fatorial com os dados geoquímicos de água das microbacias hidrográficas.	51
4.123 - Variância explicada pelos seis fatores e as variáveis com carga em cada fator na geoquímica de sedimentos ativos de drenagem.	51
4.124 - Províncias e anomalias geoquímicas regionais delimitadas por análise fatorial com os dados geoquímicos de sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN).	51
4.125 - Identificação dos pontos de intersecção dos principais lineamentos do arcabouço estrutural do território paranaense.	52
4.126 - Estrutura de horsts e grábens (Milani, 1997) e o mapa geoquímico do Cr em sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN).	52
4.127 - Os dez municípios paranaenses com maiores taxas de mortalidade por neoplasias hepáticas e os dez municípios com as menores taxas.	52
4.128 - Mapa de distribuição dos óbitos por câncer de fígado no Estado do Paraná.	52
4.129 - Crescimento da taxa de óbitos por neoplasias hepáticas com o aumento dos teores de Cl ⁻ nas águas das bacias hidrográficas.	53
4.130 - Crescimento da taxa de óbitos por neoplasias hepáticas com o aumento dos teores de Br ⁻ nas águas das bacias hidrográficas.	53

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Volume 2

Fotografia	Prancha
4.1 - Níveis de gabros que ocorrem nas rochas ígneas da Bacia do Paraná (Grupo São Bento) na Província Geoquímica S-3. Na metade superior da frente de lavra (A) predominam os níveis decimétricos de gabros encaixados em basalto. Na porção inferior, (B), predomina o basalto hospedando poucos níveis centimétricos e decimétricos de gabro. Pedreira Bonetti, proximidades da cidade de Salto do Lontra. Foto: O.A.B. Licht (2000)..	54
4.2 - Detalhe da fotografia 4.1. A seta indica o nível de gabro mais evidente na porção inferior da frente de lavra. Pedreira Bonetti, proximidades da cidade de Salto do Lontra. Foto: O.A.B. Licht (2000)..	54
4.3 – Gabro que ocorre nas rochas ígneas da Bacia do Paraná (Grupo São Bento) na Província Geoquímica S-3 na forma de níveis horizontais intercalados em basalto. A cristalização dos minerais no gabro é, de forma geral, granodecrescente. Pedreira Bonetti, proximidades da cidade de Salto do Lontra. Foto: O.A.B. Licht (2000)..	55
4.4 - Fenocristais de clinopiroxênio (augita - diopsídio) (seta amarela) que ocorrem nos gabros da Bacia do Paraná (Grupo São Bento) na Província Geoquímica S-3. Pedreira Bonetti, proximidades da cidade de Salto do Lontra. Foto: O.A.B. Licht (2000)..	55
4.5 - Fenocristais de diopsídio – augita, isolados ou agregados em “cauda-de-andorinha” em amostra de gabro coletada na Pedreira Bonetti, proximidades da cidade de Salto do Lontra. Fotografia de amostra de mão. Foto: O.A.B. Licht (2000) ..	56
4.6 – Gabro com vesículas de obsidiana mostrando alteração incipiente, expressa por um núcleo verde claro, cloritizado, e uma borda avermelhada devida a pigmentação por óxido de ferro (no círculo branco). Fotografia de amostra de mão. Foto: O.A.B. Licht (2000)..	56
4.7 - Arcadas dentárias de criança de 12 anos, apresentando os efeitos da ingestão continuada de água com doses elevadas de fluoretos. A paciente é moradora da localidade de São Joaquim do Pontal, município de Itambaracá, Estado do Paraná. Foto : M.C. Morita (1996)..	57

LISTA DE ANEXOS

Volume 1

Anexo	Página
1 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados segundo as quatro províncias geológico-geomorfológicas do Estado do Paraná.	202
2 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados segundo o buffer de 3.000 m centrado nas duas direções principais dos lineamentos de Zalán <i>et al</i> (1987).	203
3 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados segundo o buffer de 20.000 m centrado nos contornos das anomalias de magnetismo residual da região do Norte Pioneiro.	204
4 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados pela densidade populacional (habitantes/km ²).	205
5 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizados pelas classes da área plantada com algodão (hectares) na safra 1995-1996.	206
6 – Assinaturas geoquímicas do plantio de algodão (hectares), na safra 1995-1996.	206
7 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizadas pelas classes da área plantada com café (hectares), na safra 1995-1996.	207
8 – Assinaturas geoquímicas do plantio do café (hectares), na safra 1995-1996.	207
9 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizadas pelas classes da área plantada com batata (hectares), na safra 1995-1996.	208
10 – Assinaturas geoquímicas do plantio da batata (hectares), na safra 1995-1996.	208
11 – Medianas dos valores das variáveis analíticas estimados nos pontos da malha regular, categorizadas pelas classes da área plantada com fumo (hectares), na safra 1995-1996.	209
12 – Assinaturas geoquímicas do plantio do fumo (hectares), na safra 1995-1996.	209

RESUMO

As respostas geoquímicas do ambiente são controladas, em primeiro lugar, pelos processos naturais, geológicos, pedológicos, climáticos e biológicos. Superpondo-se a essa herança, a presença do homem adquire papel importante pelas possibilidades de alteração que promove no ambiente geoquímico a partir das concentrações urbanas, atividades industriais e agrícolas. Na investigação dos relacionamentos geográficos da distribuição de elementos químicos com as feições naturais e as alterações antrópicas, a geoquímica multielementar apresenta-se como um instrumento de grande capacidade de discriminação.

A coleta e a análise multielementar da água e dos sedimentos ativos de fundo de bacias hidrográficas de porte médio – 220 km² - no Estado do Paraná com uma área de 200.000 km², propiciou a constituição de uma base de dados geoquímicos para o estudo dos padrões de distribuição dos elementos químicos. Outras variáveis numéricas como a densidade populacional e as áreas plantadas com algodão, café, batata e fumo, consideradas como capazes de caracterizar e quantificar o impacto da ocupação humana, foram agregadas à base de dados. Por outro lado, a taxa de óbitos por câncer de fígado (óbitos/100.000 habitantes) foi selecionada para testar a hipótese de ser um indicador capaz de evidenciar o impacto dos resíduos de agrotóxicos nos seres humanos. O mapa das províncias geológico-geomorfológicas, o mapa geológico simplificado, o traçado dos principais lineamentos estruturais e o contorno de anomalias de magnetismo residual foram também utilizados para a identificação de assinaturas geoquímicas características.

Pela diversidade de formatos vetoriais de cada tema – polígonos das bacias hidrográficas, limites municipais e mapa geológico, linhas dos lineamentos estruturais e anomalias magnéticas – a base de dados geoquímicos, geológicos, sócio econômicos e sanitários foi homogeneizada pela aplicação de equações multiquádricas e com a técnica de geoprocessamento de ponto-em-polígono. Dessa forma, os teores das variáveis numéricas e os atributos das qualitativas foram homogeneizados e regularizados numa malha composta por pontos espaçados de aproximadamente 5.000 metros.

Assim, assinaturas geoquímicas características foram estabelecidas para descrever diversas situações naturais ou antrópicas. Dentre elas, salientam-se as seguintes:

- as significativas diferenças entre as duas direções principais dos lineamentos estruturais, com as estruturas de direção NE-SW representadas por uma grande quantidade de elementos o que reflete os processos de granitogênese, de hidrotermalismo e de mineralização a eles associados.

- a assinatura geoquímica das águas superficiais associada as anomalias de magnetismo residual da região do Norte Pioneiro, que reforça a hipótese da presença de corpos ou de complexos alcalinos e/ou alcalino-carbonatíticos não aflorantes;

- o mapa hidrogeoquímico do fluoreto subsidiou a realização de estudos epidemiológicos que identificaram a ocorrência de fluorose dentária grave nos moradores, em idade escolar, da região do Norte Pioneiro;

- o estabelecimento de um indicador de risco geoquímico para a saúde humana a partir da robusta relação entre os teores de cloretos e brometos nas águas e os municípios com as mais altas taxas de mortalidade por câncer de fígado em seres humanos. Isto poderia indicar o passivo ambiental herdado dos resíduos dos pesticidas clorados e bromados empregados, por muitas décadas, nas culturas de café e algodão do norte do Paraná;

- o impacto das atividades garimpeiras – que vem ocorrendo desde 1565 - na região litorânea, é perfeitamente caracterizado pela abundância relativa de mercúrio e de ouro;

- o impacto de atividades industriais de extração de carvão e seu aproveitamento na geração de termo-eletricidade é identificado principalmente pelo sulfato nas águas e pelo cádmio nos sedimentos de fundo, respectivamente.

Sob o ponto de vista da indústria mineral, algumas áreas relacionadas com as rochas ígneas básicas da Bacia do Paraná, demonstraram potencial para a exploração de metais preciosos, principalmente EGP (Elementos do Grupo da Platina) e ouro.

Com a aplicação da análise fatorial sobre os dados geoquímicos de águas e sedimentos ativos de drenagem, o território do Estado do Paraná foi compartimentado em anomalias regionais e províncias estatística e geoquimicamente homogêneas, refletindo os ambientes naturais e o impacto da ação humana.

ABSTRACT

The geochemical responses from the environment are controlled, firstly, by natural geologic, pedologic, climatic and biological processes. Superimposed on these natural influences, human activity plays an important role due to the possibilities of alteration of the geochemical environment caused by urban centers, as well as by industrial and agricultural activities. In researching the geographical relationships between the distribution of chemical elements and natural patterns or anthropogenic alterations, the multielemental geochemical surveys show its discriminatory capacity.

Sampling and performing multielemental geochemical analysis in stream water and bottom sediments from 220 sq. km catchment basins from the 200,000 sq. km territory of the State of Paraná allowed the establishment of a database to support the study of the distribution patterns of chemical elements. Other numerical variables, such as population density and the amount of areas cropped with cotton, coffee, potato and tobacco, deemed to be capable of characterizing and quantifying the impact of human occupation, were aggregated to the database. Besides, the liver cancer death rate (death / 100,000 inhabitants) was selected as an indicator capable to show the accumulation of pesticide residues and its impact on human health. The geologic-geomorphological provinces map, the simplified geologic map, the main tectonic structures, the residual magnetic anomalous boundaries were also used to identify characteristic geochemical signatures.

Because of the diversity in the vectorial structure of each theme - polygons for the catchment basins, municipal boundaries and geologic map, arcs for the tectonic structures and residual magnetism anomalies - the geochemical, geologic, social, economical and health databases were standardized by means of multiquadric functions and the point-in-polygon geoprocessing technique. With this procedure, the values of all numerical and attributes of qualitative variables were standardized and regularized in a grid composed by points equally spaced, nearly about 5,000 meters.

Then, characteristic geochemical signatures were established to describe several natural and anthropogenetic situations. From that it is possible to point out:

- the marked differences between the two main structural directions, showing that NE-SW structures are represented by a wide spectrum of chemical elements reflecting granitogenesis, hydrothermalism and mineralizing processes;

- the geochemical signature of the stream waters associated with residual magnetism anomalies in the Norte Pioneiro region, which emphasizes the hypothesis of deep seated alkaline rocks intrusions or alkaline-carbonatitic complexes ;

- based on the fluoride hydrogeochemical map, epidemiological investigations showed the occurrence of severe dental fluorosis affecting childhood on the Norte Pioneiro region;

- the construction of a human health risk index, built from the robust relationship between chloride and bromide contents in stream waters and the municipalities with the highest rates of human death by liver cancer. This fact could indicate the environmental impact heritage related to residues of chlorinated and brominated pesticides applied on coffee and cotton crops, over decades, in the northern region of the State of Paraná;

- the environmental impact of small mining activities or "garimpos"- occurring since the year of 1565 - in the coast plain region is quite well identified by the relative abundance of mercury and gold;

- the environmental impact of industrial activities related to coal mining and its use in the power production is identified mainly by sulphate anomalies in stream waters and cadmium in stream sediments.

From the mineral industry point of view, some areas related to the Paraná Basin basic igneous rocks, showed potential and favourability for the exploration of precious metals, like PGM (Platinum Group Metals) and gold.

With the application of factor analysis on the stream water and sediments geochemical database, the State of Paraná's territory was compartmentalized into regional anomalies and provinces, statistically and geochemically homogeneous, reflecting the natural environment and the impact of human activities on it.

AGRADECIMENTOS E CRÉDITOS

O autor expressa o agradecimento às pessoas ou organizações abaixo nominadas, cuja colaboração foi fundamental e reconhece que sem esse apoio teria sido impossível realizar a pesquisa que deu suporte à elaboração da presente tese de doutorado.

Ao Professor Dr. André Virmond Lima Bittencourt, orientador principal, e ao Professor Dr. Sidnei José Pires Rostirolla, co-orientador, ambos do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, pelas discussões, sugestões, críticas e auxílio na solução dos diversos problemas encontrados durante a realização da pesquisa.

À Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, pelas oportunidades de desenvolvimento técnico e científico e na realização de trabalhos de geoquímica exploratória e aplicada a gestão ambiental, como profissional da empresa desde 1982.

À Diretoria Executiva da Minerais do Paraná S.A., em especial a da gestão 1997-2001, Diretor Presidente Arquiteto Omar Akel, Diretor Técnico Geólogo M.S. Marcos Vitor Fabro Dias e Diretora Administrativa - Financeira Heloísa Montserrat de Almeida Bindo, pela autorização concedida para realizar a pesquisa com dados da empresa e pela liberação das atividades profissionais durante o período necessário a redação da tese.

À Professora Dra. Eleonora Vasconcellos do Departamento de Geologia e ao Professor Dr. Luiz Lucchesi do Departamento de Solos, da Universidade Federal do Paraná, componentes da banca do exame de qualificação, pelas críticas e correções de forma e conteúdo.

A todos os colegas da Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR, especialmente aos Geol. M.S. Oscar Salazar Júnior, Geol. Esp. Edir Edemir Arioli, Geol. M.S. Donaldo C. da Silva, Geol. M.S. Gil Francisco Piekarz, Geol. Luciano Cordeiro de Loyola, Anal. Sist. Juarez Palma Torres de Freitas, Anal. Sist. José Eurides Langner, Bibl. Marlene Mengarda Martelli, Téc. Min. Miguel Angelo Moretti, Téc. Min. Clóvis Fonseca, Desenhista Roseneide Ogleari, Sr. Manoel de Cristo, Sr. Genésio Queiróz, aos ex-estagiários Geol. Alex Bittencourt, Geol. Maria Loreto Romero Encalado, Geol. Heraclides Cordeiro e a estagiária Acad. Geol. Luciana dos Santos Silveira pelo apoio, incentivo e colaboração.

Ao pessoal técnico dos escritórios locais e regionais da EMATER-PR e em especial ao Eng. Agron. M.S. José Caldasso, e Eng. Agron. M.S. Oromar Bertol, pela

colaboração durante a coleta de amostras e sugestões na interpretação dos resultados.

Ao Estatístico M.S. Sérgio Aparecido Ignácio, pela orientação e ao Eng. Flor. M.S. Luciano Budantschaaf, pela colaboração na aplicação da análise fatorial.

Ao Eng. Agr. Reinaldo Skalisz, da Secretaria de Agricultura e do Abastecimento do Paraná, Professor M.S. Mario Nieweglowski Filho, da Universidade Federal do Paraná e Bióloga Maria Lúcia Maranhão Biscaia de Medeiros, do Instituto Ambiental do Paraná, pelas informações e discussões acerca da composição dos pesticidas e sua utilização no Estado do Paraná.

Ao Professor Dr. João Bosco da Rocha Strozzi, da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, e ao Dr. Luiz Antônio Negrão, do Hospital Erasto Gaertner da Universidade Federal do Paraná, pelas proveitosas discussões acerca da metodologia para estudo da ocorrência e distribuição de moléstias endêmicas no Paraná.

À Professora Dra. Maria Celeste Morita do Departamento de Odontologia da Universidade Estadual de Londrina, pela constante colaboração e apoio nas questões relacionadas a fluorose dentária e pela cessão dos resultados do levantamento epidemiológico em São Joaquim do Pontal, PR.

Ao Professor Dr. Francisco J. F. Ferreira, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, pelas discussões e sugestões apresentadas quanto a metodologia de tratamento dos dados.

Ao Arq. Esp. Milton Luiz Brero de Campos, da Coordenadoria da Região Metropolitana de Curitiba – COMEC, pelas proveitosas discussões acerca da metodologia de tratamento de dados em ambiente de sistema de informações geográficas.

Ao Geol. Idio Lopes Júnior e ao Geol. Carlos Alberto Cavalcanti Lins, da Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM, pela constante colaboração e troca de informações.

Aos componentes do Comitê Coordenador do Projeto IGCP-360 UNESCO/IUGS, Dr. Arthur Darnley, Dra. Jane Plant e Dr. Pavel Koval pelas contribuições sobre a importância dos mapas geoquímicos como instrumento de gestão ambiental.

Ao Dr. John Adrian Fortescue pelas críticas e orientações recebidas nas fases iniciais da pesquisa.

Ao Professor Dr. Xie Xuejing, pela acolhida e pelos ensinamentos recebidos durante o curso no Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica de Langfang, República Popular da China.

Ao Professor Dr. Reijo Salminen, Dr. Timo Tarvainen e Geol. Toni Eerola pela acolhida e troca de informações durante o estágio no Serviço Geológico da Finlândia.

Ao Dr. Claude Roquin pela acolhida e pelos ensinamentos recebidos durante o estágio no Centro de Geoquímica da Superfície, Universidade Louis Pasteur, Estrasburgo, França.

Ao Professor Dr. António Jorge Sousa, Professor Dr. Amílcar Soares e Professor Dr. Henrique Garcia Pereira pela acolhida e pela orientação recebida durante o estágio no Centro de Valorização de Recursos Minerais, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

À Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná pelo suporte financeiro concedido para o estágio no Serviço Geológico da Finlândia.

Ao Conselho Superior de Informática e Informações da Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral do Paraná pelo suporte financeiro concedido para o estágio no Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica, Langfang, República Popular da China.

Ao Programa RHAE – CNPq pelo suporte financeiro concedido aos estágios no Centro de Valorização de Recursos Minerais, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal e no Centro de Geoquímica da Superfície, Universidade Louis Pasteur, Estrasburgo, França.

Ao Econ. Domingos Van Erven do Centro de Cooperação Internacional - Escritório Brasil – China da Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral do Paraná, pela constante colaboração e apoio.

À Secretaria de Estado da Saúde do Paraná, Departamento de Sistemas de Informação em Saúde pela cessão de dados de mortalidade humana no Estado do Paraná.

À Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná, Divisão de Estatísticas Básicas pela cessão do banco de dados de produção agrícola da safra 1995-1996 do Estado do Paraná.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, pela cessão do arquivo digital com o mapa de solos simplificado do Paraná.

À Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR, Setor de Geoprocessamento, pela cessão do mapa digital do uso do solo do Estado do Paraná.

À Companhia Carbonífera do Cambuí e ao Eng. de Minas Nilo Scheneider pela cessão de dados analíticos dos efluentes do depósito de rejeito da empresa.

À EMBRACAL - Empresa Brasileira de Calcário Ltda. e ao Sr. Israel Flavio Velti pela cessão e autorização para o uso de dados da empresa.

À Coordenação da Região Metropolitana de Curitiba - COMEC e ao Eng. João Carlos Fernandes, pela cessão e autorização de uso de dados da instituição sobre o “lixão” da Lamenha Pequena.

Ao Meteorologista Wilson Ferreira, do Sistema de Informações Meteorológicas do Paraná – SIMEPAR, pela cessão dos dados sobre temperatura e pluviosidade do Estado do Paraná, na época da coleta das amostras.

Aos químicos e analistas do LAMIN – Laboratório de Análises Minerais da CPRM, Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais, pela execução das análises geoquímicas multielementares nas amostras de água.

Ao Dr. Zhang Qin, do Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica de Langfang, República Popular da China e sua equipe de analistas, pela execução das análises químicas multielementares nas amostras compostas de sedimentos de drenagens, representativas das sub-células do Global Geochemical Reference Network - GGRN, no Estado do Paraná.

Aos meus pais Henrique e Amarilli pela formação e pelo constante incentivo.

Finalmente, mas principalmente, à minha esposa Rosane e às minhas filhas Daniela e Carolina por todo estímulo e auxílio que foram fundamentais para que esse trabalho pudesse ser concluído.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Utilizando de forma livre o que coloca Raynaut (1994), *não há mais lugar para abordagens simplistas, sejam elas naturalistas, ecológicas ou sócio-políticas. Para se tentar entender os processos de transformação que estão ocorrendo, (...) a questão tem que ser abordada através de modelos analíticos complexos, que rejeitam interpretações lineares e unificadas e que sejam capazes de considerar um sistema global de interações. (...) Essa complexidade, portanto, tem de ser ordenada de alguma maneira, o que significa delimitar os campos pelos quais se articulam as interações e diferenciar, ou mesmo hierarquizar, os níveis de realidade onde estes campos se situam.*

Uma abordagem sistêmica da natureza permite que seja amplificada a capacidade de previsão dos efeitos com base em causas conhecidas, o que na área da filosofia ficou convencionado como o *determinismo causal*. O *princípio da causalidade* estabelece que *todo efeito corresponde a uma causa* e a *variante de Painlevé*, define que *as mesmas causas transportadas no tempo e no espaço produzem os mesmos efeitos* (Lakatos e Marconi, 1983). Essas relações teoricamente tão claras sob condições controladas, quando transpostas para o ambiente natural, sujeito às particularidades das condições locais, perdem muito dessa condição cartesiana de causa-efeito. Por esse motivo, na natureza, as mesmas causas podem produzir efeitos diferentes e até mesmo causas diferentes podem produzir o mesmo efeito.

Como bem salientou Cordani (1995, *apud* Cordani 1997), “Nos últimos 20 ou 30 anos, foi sendo despertada a consciência mundial para as grandes ameaças representadas pela explosão populacional, pelo esgotamento dos recursos naturais do planeta, pela perda da biodiversidade, pela poluição crescente da atmosfera e da hidrosfera e pela vulnerabilidade crescente das aglomerações urbanas a desastres naturais e tecnológicos. Mais ainda, neste fim de século, as sociedades começaram a sofrer transformações de grande monta, com o fenômeno da “globalização” e da nova ordem econômica mundial impondo novos paradigmas à sociedade, não só no aspecto econômico, mas também nos planos sociais, políticos e culturais”. O novo paradigma de desenvolvimento da moderna sociedade tecnológica, o desenvolvimento

sustentado ou sustentável fundamenta-se em três pilares: o desenvolvimento econômico, o equilíbrio ecológico e o progresso social. Esse equilíbrio tem se constituído inclusive num fator de posicionamento estratégico e da manutenção da competitividade e disputa de mercado para as empresas, seja nos países desenvolvidos seja nos em desenvolvimento (Stigson, 1998). O desenvolvimento sustentado exige assim um equilíbrio entre a conservação e sanidade ambientais e a utilização racional dos recursos naturais. Sob essa ótica, o papel das ciências da terra numa sociedade que busca o desenvolvimento sustentável deve contemplar o monitoramento contínuo dos processos do “Sistema Terra”, a busca, gerenciamento e fornecimento de recursos minerais e energéticos e hídricos e a conservação e o gerenciamento dos solos agrícolas (Cordani, 1997).

O diagnóstico ambiental por meio de técnicas geoquímicas tem sido tentado desde a década de 30, quando pesquisadores da ex-URSS iniciaram investigações geoquímicas voltadas à localização de jazidas minerais. O sucesso da nova metodologia, com uma repetibilidade de causa-efeito, provocou sua rápida disseminação por outros países, tendo sido intensamente pesquisada e aplicada com êxito em todos os ambientes geológicos e fisiográficos do planeta.

Na década de 80, diversos países como Suécia, Noruega, Finlândia, França, Inglaterra e Canadá, iniciaram em escala local, regional ou nacional, testes de aplicação para que os métodos de exploração geoquímica - até então restritos à prospecção mineral - tivessem aplicação mais abrangente, atuando também como indicadores ou rastreadores de:

- variações na composição litológica no auxílio à cartografia geológica e pedológica, servindo como ferramenta de base para estudos geológicos e de aumento da fertilidade e da produtividade agrícola;
- variações naturais ou antropogênicas na cobertura pedológica, massas de água ou na biota, visando o estabelecimento de bases de conhecimento do quimismo de uma região e dos eventuais passivos ambientais;
- focos de poluição industrial, agrícola e doméstica, tanto em ambientes rurais quanto urbanos, com finalidades de monitoramento e fiscalização ambiental;
- extensão da pluma de contaminação das fontes de poluição sobre as águas superficiais e subterrâneas, visando estabelecer as potencialidades e viabilidade no aproveitamento de aquíferos.

A espacialização dos bancos de dados de morbidade e de mortalidade, obtidos através de registros nos órgãos de saúde pública humana e animal, possibilita a identificação de estruturas de regionalização de moléstias endêmicas, não reconhecidas ou não identificadas por meio do estudo tradicional, e no

estabelecimento de uma etiologia pela consideração da componente espacial dos dados e das relações com as fontes ambientais.

De maneira similar, o tratamento dos dados censitários sócioeconômicos entendidos como variáveis regionalizadas, possibilita a identificação de relações de interdependência com certas variáveis descritoras do ambiente natural. Essa inter-relação pode ser exemplificada pela existência de certas vocações regionais, naturais para o desenvolvimento de atividades econômicas agro-pecuárias, florestais e da indústria mineral, e por outro lado pelas alterações impostas ao ambiente pela presença do homem no uso e na ocupação do solo urbano, rural ou industrial.

Finalmente, o desenvolvimento da tecnologia dos Sistemas de Informações Geográficas, possibilitou a visão abrangente necessária dos sistemas naturais, já que é capaz de facilmente integrar dados provenientes das mais diversas fontes e obtidos pelos mais diversos métodos e técnicas desde que referidos ao mesmo espaço geográfico. Isso permite que a composição química das águas superficiais ou subterrâneas possam ser integradas a dados censitários sócioeconômicos, de saúde pública, ou quaisquer outros. A integração de dados tão diversificados possibilita a montagem de modelos complexos que estabeleçam robustas relações de causa e efeito dos processos que ocorrem no sistema ambiental.

A presente tese busca demonstrar e comprovar que um dos instrumentos básicos para essa gestão equilibrada é a integração de bases de dados geoquímicos com dados geológicos, sócioeconômicos e sanitários.

Levando em conta a interação e a aplicação interdisciplinar da geoquímica pretendidas para a metodologia desenvolvida e para os resultados obtidos na presente tese, o autor considerou necessária uma revisão de conceitos básicos de forma a facilitar a compreensão aos pesquisadores de formação não geológica, como odontólogos e médicos epidemiologistas, veterinários, economistas, sociólogos e planejadores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da presente tese é propor e aplicar uma metodologia de produção, tratamento e interpretação de dados geoquímicos multielementares, buscando identificar relacionamentos desses com feições do ambiente natural e com alterações produzidas pelo homem.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Estabelecer uma metodologia adequada de coleta, arquivamento, recuperação, compatibilização, tratamento e representação cartográfica de dados geoquímicos multielementares que descrevam o ambiente em escala regional;
- Compatibilizar bases de dados geoquímicos com dados sócioeconômicos e de saúde pública de modo que seja possível identificar relações de causa e efeito;
- Utilizar a estatística multivariada e a tecnologia dos Sistemas de Informações Geográficas para compartimentar o território estudado e para caracterizar assinaturas geoquímicas devidas à paisagem natural ou relacionadas com a ação do homem, dando suporte às atividades de gestão do meio físico e identificando áreas de risco para a sanidade dos seres vivos.
- Fornecer informações quantitativas para o planejamento e a execução de projetos voltados ao conhecimento do solo e do subsolo, do aproveitamento agropastoril, do controle e recuperação do meio ambiente, da qualidade dos mananciais e da ocupação e uso dos espaços territoriais.

1.2 HIPÓTESE

A maioria dos processos, naturais ou antrópicos, que ocorre na superfície terrestre se expressa pela presença de associações de elementos químicos características do processo gerador e geograficamente associada à sua área de ocorrência. Entretanto, tais assinaturas geoquímicas, que são singulares, poderão estar mascaradas pela superposição de outras, provenientes de outras origens. Com isso, o sinal geoquímico identificável, por exemplo, nas águas e nos sedimentos ativos de bacias hidrográficas constitui-se num somatório de contribuições originadas do ambiente natural e da ação do homem. Na medida em que um sinal geoquímico complexo seja interpretado com apoio em dados e ferramentas que favoreçam uma abordagem multidisciplinar, haverá a possibilidade de que este seja decomposto, podendo ser identificados e isolados os processos geradores, naturais ou antrópicos.

1.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O termo **geosfera** tem sido utilizado com três significados. O primeiro deles é simplesmente a litosfera; o segundo é o conjunto composto pela litosfera, hidrosfera e atmosfera; e o terceiro é qualquer das esferas ou camadas terrestres (Hugget, 1995). Fica claro que os conceitos acima relegam a um plano secundário algumas porções importantes do sistema terrestre, visto que se preocupam apenas com as esferas abióticas.

No entendimento do autor desta tese, a **geosfera** é um conjunto integrado de diversos sub-sistemas como a litosfera, hidrosfera, biosfera, atmosfera e tecnosfera constituindo um sistema aberto e de grande complexidade. A maioria dos processos que nela se desenvolvem, sejam naturais ou antropogênicos, implicam em interações e trocas que desempenham influências - mediatas ou imediatas - no quimismo dos seus componentes. Essas interações, genericamente denominadas de processos geoquímicos, são responsáveis pelos mais diversos eventos naturais relacionados com a litogênese, pedogênese e biogênese.

Variações do ambiente geoquímico que ocorrerem durante o processo de formação deixarão marcas permanentes na estrutura dos indivíduos, bióticos ou abióticos. De maneira geral, quanto mais complexo for o ambiente geoquímico, mais marcadas e notáveis serão as diferenças impressas na natureza.

Os processos geoquímicos não ocorrem isolados e livres da influência das variáveis físicas ambientais como a pressão, temperatura e presença de água, as quais desempenham papel preponderante no seu ritmo e intensidade. Em contrapartida, todos os processos físico-químicos inerentes à atividade vital, também imprimem forte impacto no meio físico

A **atmosfera** é o conjunto de camadas gasosas que envolvem a Terra e que desempenha o papel de interface do planeta com o espaço. Cada uma dessas camadas, *troposfera*, *estratosfera*, *mesosfera*, *termosfera*, *exosfera* e *ionosfera* tem suas características dependentes, principalmente, da pressão, temperatura e composição química. A camada mais interna, *troposfera*, é composta predominantemente por nitrogênio, oxigênio, argônio, hidrogênio e vapor d'água, faz o contato com os outros sub-sistemas terrestres e confina os fenômenos climáticos que os afetam.

A **hidrosfera** é o sub-sistema constituído pelos oceanos, lagos, rios, água subterrânea, gelo e neve e vapor d'água atmosférico. Contém aproximadamente $1,4 \times 10^9 \text{ km}^3$ de água nos vários estados, a maioria dos quais armazenados nos oceanos.

Segundo Hugget (1995) apenas 3 % da hidrosfera são constituídos por água doce, dos quais cerca de 77 % estão congelados nas calotas polares. A água subterrânea contida até uma profundidade de 4 km é responsável por outros 22 %. Os restantes e ínfimos 0,6 % estão armazenados no solo, lagos, rios, biosfera e atmosfera.

A **litosfera** foi durante muito tempo definida como a porção sólida do planeta, as rochas. Essa conceituação simplista válida antes da teoria das placas foi modificada com base nos conceitos de tectônica global. Segundo os conceitos vigentes, a litosfera inclui a crosta e parte do manto superior, e tem uma espessura média de 100 km. É composta pelas placas litosféricas, com espessura variando entre 60 km nos oceanos e 150 km nas áreas continentais. A litosfera repousa sobre a **astenosfera**, composta pelas rochas do manto superior em estado de fusão parcial e com características plásticas que permitem o deslizamento das placas litosféricas. Entre 400 e 650 km de profundidade, as rochas voltam ao estado sólido na transição com o manto inferior. De 650 km até 2.900 km o **manto inferior** é responsável por cerca da metade da massa da Terra. Repousa sobre o **núcleo** que é composto por uma camada externa de material fundido com aproximadamente 2.300 km de espessura e de uma esfera sólida com 1.230 km de raio. Processos que ocorrem no núcleo e manto podem eventualmente atuar sobre as placas litosféricas e indiretamente causar modificações no sistema como um todo (Huggett, 1995).

A **pedosfera** é a camada externa da litosfera em contato constante com a hidrosfera e a atmosfera e sede dos processos do intemperismo, formação do solo e principal suporte das atividades biológicas.

A **biosfera** abrange o conjunto dos seres vivos que povoam a atmosfera, hidrosfera e pedosfera.

Os seres humanos, constituem uma espécie essencialmente gregária e suas concentrações, por mais primitivo que seja seu estágio cultural, sempre promoveram e promoverão impactos ambientais. Quanto mais avançado for o estágio de desenvolvimento de um grupamento humano, mais diversificadas serão suas atividades, maiores serão as suas necessidades por suprimentos e mais complexa a composição química dos seus produtos e em decorrência, de seus dejetos de origem orgânica/biológica ou resíduos artificiais decorrentes de processos industriais. Por isso, o conceito de **tecnosfera** tem sido utilizado para identificar a porção da geosfera onde se fazem sentir os efeitos da presença do homem e de suas atividades. A tecnosfera não tem limites nítidos, fazendo-se presente nos diversos sub-sistemas da geosfera na forma de alterações climáticas globais, na destruição da camada de ozônio, na poluição de corpos de água, de solos e das camadas inferiores da atmosfera, e mesmo alterações das características genéticas de animais e vegetais.

1.3.1 O AMBIENTE GEOQUÍMICO

A Terra é um sistema dinâmico onde os materiais são transportados e modificados pela atuação de uma grande quantidade de processos que incluem fusão, cristalização, erosão, dissolução, precipitação, vaporização e decaimento radioativo (Rose *et al*, 1979). O tempo de residência dos materiais numa certa posição do sistema pode mostrar enormes variações. Uma molécula de água, por exemplo, pode permanecer 100.000 anos numa geleira, 1.000 anos num aquífero, 7 anos num lago, 10 dias numa nuvem ou apenas algumas horas no corpo de um animal (Murck *et al*, 1995). Essa permanência pode ser alterada pelas diversas condições ambientais que ocorrem nas várias posições do sistema, caracterizadas de acordo com a pressão, a temperatura e a disponibilidade de água e oxigênio livre. Com base nesse critério simplificado, Rose *et al* (1979) caracterizaram dois grandes ambientes geoquímicos: o ambiente profundo e o de superfície.

O ambiente profundo compreende as porções inferiores das crostas continental e oceânica, o manto e o núcleo. Nele predominam os processos magmáticos e metamórficos caracterizados por altas pressões e temperaturas e escassa circulação de fluidos e baixas proporções de oxigênio livre.

Já o ambiente de superfície localiza-se na porção superior das crostas continental e oceânica, em contato direto ou quase direto com a atmosfera, hidrosfera, biosfera e tecnosfera. Caracteriza-se por baixas pressões e temperaturas, oxigênio livre abundante e livre circulação de água. Os processos de erosão, sedimentação, diagênese precoce, dissolução, hidrólise e oxidação são típicos e exclusivos desse ambiente. A maioria dos processos biológicos e antrópicos se desenvolve sob essas condições.

1.3.2 O CICLO GEOQUÍMICO

Considerando a Terra sob uma ótica sistêmica, a existência, disponibilidade, mobilidade e circulação dos constituintes geoquímicos dos materiais naturais de um ambiente para outro, podem ser expressas sob a forma de um ciclo. O esquema do ciclo geoquímico proposto por Rose *et al* (1979) é restritivo, já que observa os processos geoquímicos apenas sob o ponto de vista geológico (Figura 1.1.a). Isso é compreensível já que o modelo proposto pelos autores estava dirigido apenas e exclusivamente a geoquímica aplicada a prospecção mineral. Por esse motivo, nenhum dos processos biogênicos, antropogênicos ou tecnogênicos foi incluído. Já o modelo de ciclo geoquímico proposto por Mason (1960) e modificado por Fortescue (1967, *apud* Fortescue, 1992) é mais completo, inserindo variáveis antrópicas e

biológicas como agregadoras, captoras e mobilizadoras de elementos. Dessa maneira, foi pela primeira vez considerada com a devida importância, a ativa participação desses agentes no ciclo geoquímico (Figura 1.1.b).

1.3.3 ELEMENTOS MAIORES, MENORES, TRAÇO, SUB-TRAÇO

O conceito de elementos maiores, menores, traço e sub-traço tem sido bastante modificado com o correr do tempo, principalmente pelos aperfeiçoamentos que têm sofrido as técnicas analíticas instrumentais (Darnley *et al*, 1995). A seleção dos métodos mais adequados para determinar a presença e abundância de grupos de elementos, a redução dos limites de detecção das técnicas analíticas, a disponibilidade de séries de amostras padrão (GSD chineses [MGMR, 1986] e STSD canadenses) certificadas para teores extremamente reduzidos, assim como os trabalhos de verificação e calibração inter-laboratorial, têm contribuído para a flexibilização desses conceitos. Isso evidentemente não significa que os conteúdos elementares tenham sido alterados ao longo do tempo, nem que os elementos formadores de rocha ou os que participam do ciclo biológico como Si, Al, Fe, Ca, K, Na, Mn, C, O, H ou N tenham deixado de ser considerados como elementos maiores, ou que Hg, As, Se e Eu tenham abandonado sua condição de elementos traço ou sub-traço, mas sim que a exatidão e a precisão na sua determinação sofreram aperfeiçoamentos. Com isso, elementos anteriormente reportados como TR (traços) ou N.D. 1 ppm (não detectado com limite de detecção de 1 ppm) ou ainda < 1 ppm (menor que o limite de detecção de 1 ppm) podem hoje serem identificados quase que na sua exata grandeza. Isso faz com que os teores sejam hoje expressos na ordem de ppm (partes por milhão = 10^6), ppb (partes por bilhão = 10^9) ou mesmo ppt (partes por trilhão = 10^{12}).

Elementos maiores (formadores de rocha, componentes da água e alguns dos principais constituintes dos organismos) como Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe são aqueles cuja abundância média nos materiais crustais, excede 1 %. Os elementos maiores são expressos em uma proporção percentual em massa do elemento com relação a massa da amostra. Desse modo, quando um teor é reportado como 1,35% K, isto significa que de cem partes da massa da amostra analisada, 1,35 são constituídas exclusivamente por potássio.

Ti, P, S e Mn considerados como elementos menores têm uma abundância média na faixa entre 1,0 e 0,01 %.

Elementos traço como Be, B, As, Mo e U têm uma abundância média na ordem de 1 parte por milhão (ppm ou mg/kg ou $\mu\text{g/g}$). Assim, 8 ppm Cu indicam que em 1.000.000 de gramas da amostra analisada existem 8 gramas de cobre.

Elementos sub-traço como Pt e Pd, frequentemente mostram teores médios na faixa da parte por bilhão (ppb ou µg/kg ou ng/g).

As amostras de água têm os resultados reportados em relação ao volume, em gramas por litro (g/l), miligramas por litro (mg/L – equivalente a ppm), ou microgramas por litro (µg/l - equivalente a ppb).

1.3.4 ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS

A distribuição dos elementos químicos no planeta está condicionada aos processos geoquímicos de migração, dispersão e redistribuição dos elementos, seja no ambiente profundo quanto no superficial. A unidade *Clarke*, proposta pelo geoquímico russo A.E.Fersman (1883-1945) em homenagem ao geoquímico americano F.W.Clarke (1847-1934), caracteriza a abundância média dos elementos na crosta terrestre. Fortescue (1985) apresentou o Índice-I Clarke baseado nos dados de abundância crustal de Ronov e Yaroshevsky (1972) e de Bowen (1979) (Tabela 1.1).

TABELA 1.1 – VALORES DO ÍNDICE - I CLARKE.

Elemento	Símbolo	Clarke	Elemento	Símbolo	Clarke	Elemento	Símbolo	Clarke
Alumínio	Al	83600,0	Flúor	F	544,0	Platina	Pt	0,0005
Antimônio	Sb	0,2	Fósforo	P	1120,0	Potássio	K	18400,0
Arsênio	As	1,8	Gadolínio	Gd	6,14	Praseodímio	Pr	9,1
Bário	Ba	390,0	Gálio	Ga	19,0	Prata	Ag	0,08
Berílio	Be	2,0	Germânio	Ge	1,5	Rênio	Rh	0,0007
Bismuto	Bi	0,0082	Háfnio	Hf	2,8	Ródio	Ro	0,0002
Boro	B	9,0	Hólmio	Ho	1,26	Rubídio	Rb	78,0
Bromo	Br	2,5	Índio	In	0,24	Rutênio	Ru	0,001
Cádmio	Cd	0,16	Iodo	I	0,46	Samário	Sm	7,02
Cálcio	Ca	46600,0	Írídio	Ir	0,000002	Selênio	Se	0,05
Carbono	C	180,0	Ítrio	Y	31,0	Silício	Si	27,30 %
Cério	Ce	66,4	Lantânio	La	34,6	Sódio	Na	22700,0
Césio	Cs	2,6	Lítio	Li	18,0	Tântalo	Ta	1,7
Chumbo	Pb	13,0	Lutécio	Lu	0,54	Tálio	Tl	0,72
Cloro	Cl	126,0	Magnésio	Mg	27640,0	Telúrio	Te	0,004
Cobalto	Co	29,0	Manganês	Mn	1060,0	Térbio	Tb	1,18
Cobre	Cu	68,0	Mercúrio	Hg	0,086	Titânio	Ti	6320,0
Cromo	Cr	122,0	Molibdênio	Mo	1,2	Tório	Th	8,1
Disprósio	Dy	5,0	Neodímio	Nd	39,6	Túlio	Tm	0,5
Enxofre	S	340,0	Nióbio	Nb	20,0	Urânio	U	2,3
Érbio	Er	3,46	Níquel	Ni	99,0	Vanádio	V	136,0
Escândio	Sc	25,0	Nitrogênio	N	19,0	Wolfrâmio	W	1,2
Estanho	Sn	2,1	Ósmio	Os	0,00002	Ytérbio	Yb	3,1
Estrôncio	Sr	384,0	Ouro	Au	0,004	Zinco	Zn	76,0
Európio	Eu	2,14	Oxigênio	O	45,60 %	Zircônio	Zr	162,0
Ferro	Fe	62200,0	Paládio	Pd	0,015			

Fonte: Ronov e Yaroshevsky (1972) e Bowen (1979) *apud* Fortescue (1985). Teores expressos em ppm, exceto quando indicado.

Da massa das rochas crustais, 95% são ígneas e 5% sedimentares; das últimas, 80% são folhelhos, 15% arenitos e 5% calcáreos (Mason, 1960; Krauskopf, 1972). Evidentemente, a abundância dos elementos em cada litotipo variará conforme sua composição mineralógica, da mesma forma que a disponibilidade dos elementos

químicos no ambiente afetado pelo intemperismo depende do tipo e das características de resistência dos minerais constituintes (Tabela 1.2).

TABELA 1.2 – AMPLITUDE E MÉDIA DOS TEORES DE ALGUNS METAIS E METALÓIDES EM ROCHAS ÍGNEAS E SEDIMENTARES.

Elemento	Rochas ígneas			Rochas sedimentares		
	Basálticas	Graníticas	Folhelhos e argilas	Folhelhos negros	Calcários	Arenitos
As (ppm)	0,2 – 10 2,0	0,2 – 13,8 2,0	- 10	- -	0,1 – 8,1 1,7	0,6 – 9,7 2,0
Cd (ppm)	0,006 – 0,6 0,2	0,003 – 0,18 0,15	0 – 11 1,4	< 0,3 – 8,4 1,0	- 0,05	- 0,05
Cr (ppm)	40 – 600 220	2 – 90 20	30 – 590 120	26 – 1000 100	- 10	- 35
Co (ppm)	24 – 90 50	1 15 5	5 – 25 20	7 – 100 10	- 0,1	- 0,3
Cu (ppm)	30 – 160 90	4 – 30 15	18 – 120 50	20 – 200 70	- 4	- 2
Hg (ppm)	0,002 – 0,5 0,05	0,005 – 0,4 0,06	0,005 – 0,51 0,09	0,03 – 2,8 0,5	0,01 – 0,22 0,04	0,001 – 0,3 0,05
Pb (ppm)	2 – 18 6	6 – 30 18	16 – 50 20	7 – 150 30	- 9	<1 – 31 12
Mo (ppm)	0,9 – 7 1,5	1 – 6 1,4	- 2,5	1 – 300 10	- 0,4	- 0,2
Ni (ppm)	45 – 410 140	2 – 20 8	20 – 250 68	10 – 500 50	- 20	- 2
Se (ppm)	- 0,05	- 0,05	- 0,6	- -	- 0,08	- 0,05
Zn (ppm)	48 – 240 110	5 – 140 40	18 – 180 90	34 – 1500 100	- 20	2 – 41 16

Fonte : Fleischer e Cannon *apud* Thornthorn (1983).

1.3.5 CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS

Pesquisador pioneiro das regras de distribuição dos elementos químicos, V.M. Goldschmidt (1937, *apud* Krauskopf, 1972), sugeriu uma classificação baseada no comportamento geoquímico desses elementos. A classificação proposta fundamentou-se principalmente nas experimentações realizadas com materiais naturais como meteoritos, rochas silicatadas e mineralizações sulfetadas e materiais artificiais como escórias metalúrgicas. Os resultados desses estudos permitiram que Goldschmidt propusesse uma classificação geoquímica dos elementos, dividindo-os em:

Siderófilos - com afinidade pelo ferro e se concentrando no núcleo da Terra, como Co, Ni, Mo, Au, Ge, Sn, C, P;

Calcófilos - com afinidade pelo enxofre e concentrados nos sulfetos, como Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl;

Litófilos - com afinidade pela sílica e concentrados na crosta terrestre sob a forma de silicatos, como Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba;

Atmófilos - presentes como gases na atmosfera, como H, C, N, O, He, Ne, Ar.

Além desses quatro grupos, Goldschmidt (1937, *apud* Levinson, 1974) reconheceu também um quinto grupo de afinidade geoquímica:

Biófilos - comumente encontrados nos organismos vivos, como C, H, O, N, P, S, Cl e I, assim como certos metais traço como: V, Cu, Mn e B.

A classificação de Goldschmidt é eficiente para explicar a distribuição dos elementos menores e traço em minerais e rochas principalmente para os elementos litófilos. No entanto, é incompatível com os processos antropogênicos e tecnogênicos, visto que eles não seguem quaisquer regras ou padrões naturais produzindo associações elementares exóticas, controladas pelo quimismo dos processos envolvidos nas atividades urbanas, industriais e agrícolas.

1.3.6 ASSOCIAÇÕES DOS ELEMENTOS

Sob condições naturais, os elementos químicos agrupam-se segundo regras de comportamento e de afinidade que possibilitam prever a presença de um elemento, quando detectada a presença de outro com o qual tenha afinidade geoquímica. Esse é um dos princípios que embasam a petrologia, a metalogenia e a geoquímica aplicada à exploração mineral. Desses relacionamentos íntimos e previsíveis surgiram conceitos como o dos **elementos farejadores**, apresentado pela primeira vez como *“aqueles com propriedade ou propriedades particulares, que fornecem anomalias ou halos mais facilmente utilizáveis que os dos elementos procurados aos quais eles estejam associados.”* (Warren e Delavault, 1958).

Extremamente utilizado e aplicado sob condições naturais, esse conceito sofre sérias restrições quando são examinadas situações onde os processos geoquímicos sofrem a interferência humana. Na tecnosfera poderão ocorrer associações elementares imprevisíveis e até absurdas, já que esses relacionamentos jamais seguirão regras geoquímicas claras como as estabelecidas por Goldschmidt. Visto desse ângulo, não surpreende que os solos de uma região agrícola submetida a aplicação de fertilizantes fosfatados apresentem uma anomalia de urânio, mesmo que o substrato geológico seja constituído de basalto como demonstrado por Souza (1998). A associação geoquímica basalto - urânio não é razoável se forem consideradas apenas as variáveis naturais, porém se ao sistema geoquímico for adicionada uma variável antropogênica – como a adição de fertilizantes fosfatados, produzidos com matéria prima naturalmente rica em urânio - os resultados então adquirem coerência. O mesmo ocorre com a composição química dos efluentes de um depósito de resíduos sólidos urbanos que é regida pelas características e estágio industrial da população produtora. Assim, quanto mais avançado for o estágio de

industrialização de uma concentração humana, mais complexa será a composição química de seus resíduos.

1.3.7 HALOS GEOQUÍMICOS

Halo geoquímico é a região que contém teores anormalmente elevados ou reduzidos de elementos químicos nas rochas encaixantes, solos, vegetação, águas superficiais e subterrâneas, de modo a revelar a presença de um alvo geoquímico. A origem do halo geoquímico está relacionada com os processos de formação do alvo (halo geoquímico primário), ou de sua destruição supergênica (halo geoquímico secundário). A definição de Beus e Grigorian (1977), apesar de estabelecida para propósitos de exploração mineral, pode ser estendida de forma a abranger outras frações do espaço geoquímico. Assim, alvo pode ser entendido não apenas como um certo tipo de rocha ou depósito mineral, mas também como um centro urbano, unidade industrial, depósito de resíduos sólidos urbanos, ponto de descarga de efluentes domésticos ou industriais, área agrícola submetida a ação de fertilizantes, pesticidas ou corretivos. Com um conceito assim ampliado, qualquer alvo poderá ter seu halo geoquímico ou pluma de dispersão estudado e a dispersão dos elementos provenientes desse foco pode ser quantificada.

Halos geoquímicos primários são zonas que circundam um alvo e que podem ser enriquecidos ou empobrecidos em vários elementos químicos. São o resultado da introdução e/ou redistribuição desses elementos durante os processos de gênese do alvo investigado, como por exemplo um jazimento mineral. Os halos têm grande significado prático já que são constituídos de elementos tipomorfos da mineralização e além disso, geralmente têm dimensões maiores que o próprio alvo (Licht, 1998 a).

Os halos geoquímicos secundários estão relacionados à destruição de um alvo sob condições supérgenas, formando zonas que o circundam e que são enriquecidas ou empobrecidas em vários elementos químicos.

Essa classificação é viável quando o alvo sob investigação tem origem natural, como um litotipo, um jazimento mineral ou mesmo uma área com vegetação nativa. No entanto, quando o alvo trata-se, por exemplo, de um depósito de resíduos sólidos industriais, a linha de contato entre os resíduos e o embasamento do aterro é clara e nítida, e o alvo claramente epigenético. Por esse motivo, não existe um halo geoquímico primário. Num caso como este ou de um depósito de resíduos urbanos, ou de uma unidade industrial, apenas o halo secundário é identificável.

1.3.8 A DISPERSÃO GEOQUÍMICA

O avanço dos processos intempéricos ocorre no sentido que se estabeleçam novas relações de equilíbrio, já que os materiais encontram-se sob condições ambientais diversas daquelas em que foram formados. Essas novas condições caracterizadas por abundância de oxigênio e água, baixas pressões e temperaturas fazem com que os materiais geológicos - rochas e minerais - ou artificiais - resíduos urbanos ou industriais, sofram um impacto destrutivo. Dependendo principalmente das condições climáticas prevalentes, esta ação destrutiva terá o predomínio dos fenômenos químicos ou físicos. Alguns componentes minerais ou orgânicos mais frágeis ou lábeis liberarão os elementos que os constituem mais rapidamente que outros, mais resistentes.

As características dos modelos de dispersão secundária são consequência da atuação de uma série de processos dinâmicos. Estes processos e a ampla gama de ambientes nos quais eles agem são extremamente complexos e as feições do material redistribuído também mostram diversidades de origem, modo de ocorrência de seus constituintes e forma física.

Segundo Rose *et al* (1979), os modelos de dispersão secundária podem ser divididos em **clásticos**, quando a dispersão é feita basicamente por partículas sólidas em movimento (suspensão, arraste e saltação); **hidromórficos**, quando o agente dinâmico é uma solução aquosa com carga iônica (solução); e **biogênicos**, quando a movimentação é o resultado da atividade biológica (acumulação de detritos da atividade orgânica) (Figura 1.2).

1.3.9 EQUILÍBRIO QUÍMICO, ESPECIAÇÃO, DISPONIBILIDADE, MOBILIDADE DOS ELEMENTOS

A mobilidade de um elemento pode ser definida como a facilidade com que ele se move num certo ambiente. A dispersão hidromórfica de um elemento pode ocorrer na forma de íons livres ou íons complexos em solução, adsorvidos ou coprecipitados em sólidos finos (óxidos hidratados, argilominerais, matéria orgânica) ou em colóides. A mobilidade química dos elementos, particularmente dos metais, no ambiente supergênico é a base da dispersão secundária, utilizada pela exploração geoquímica nas mais diferentes escalas. Um guia aproximado para a mobilidade é dado pelo potencial iônico, obtido pelo quociente da carga iônica pelo raio iônico. Os elementos com baixo potencial iônico como o Cu, Pb, Zn, Cd e Ag são solúveis como simples cátions. Os elementos com potencial iônico intermediário, como Ti e Sn, são imóveis

em virtude de sua baixa solubilidade e forte tendência à adsorção em superfícies. Aqueles elementos com potenciais iônicos muito elevados combinam-se com o oxigênio e formam oxi-ânions solúveis (PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}). Diferenças no estado de oxidação (valência) também resultam em mobilidades diferentes (Rose *et al*, 1979).

1.3.9.1 pH e Eh

Dos fatores que governam a mobilidade dos elementos em solução, talvez o conjunto pH e Eh seja o mais importante. Assim, a química de muitos elementos no ambiente superficial pode ser representada por meio de diagramas de Eh x pH. Entretanto, como salientado por Plant e Raiswell (1983), o emprego desses diagramas deve ser criterioso, pois em muitas situações naturais os controles dos estados redox e das reações de dissolução/precipitação dependem muito mais da cinética do que dos fatores de equilíbrio. Por exemplo, as condições de Eh/pH podem indicar que o Fe^{2+} seja a forma estável, mas, se a taxa de dissolução for baixa o Fe_2O_3 poderá persistir indefinidamente no ambiente considerado. Além disso, diagramas de Eh/pH são válidos apenas para condições especiais de temperatura e pressão (25°C e 1 atm) e com concentrações iônicas controladas, desse modo quaisquer variações na composição iônica podem alterar os relacionamentos da estabilidade.

TABELA 1.3 - MOBILIDADES DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS EM RELAÇÃO ÀS CONDIÇÕES AMBIENTAIS DE EH/PH.

Mobilidade relativa	Condições ambientais		
	pH 5 - 8	pH < 4	Redutoras
Altamente móveis	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderadamente móveis	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg, Sb?)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Pouco móveis	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
Muito pouco móveis	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs?)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

Fonte : Rose *et al* (1979).

Finalmente, Plant e Raiswell (1983) enfatizam que as relações de equilíbrio entre minerais e solução são aceitáveis no ambiente natural de superfície, apenas para os elementos maiores, já que o comportamento dos elementos traço é muito mais complexo e controlado por outros mecanismos como a co-precipitação, os efeitos de superfície e a interação com fases orgânicas.

1.3.9.2 Óxidos hidratados de Fe, Mn e Al

Os óxidos hidratados ou sesquióxidos de Fe, Mn e Al podem ser derivados do intemperismo de minerais formadores de rocha, de minerais-minério ou de resíduos de

atividades antrópicas. Quantidades importantes de metais podem ser co-precipitadas, oclusas ou adsorvidas aos óxidos hidratados de Fe, Mn e Al. O metal retido sob estas formas tanto pode ser residual, quanto adquirido a partir da composição do solo ou de águas subterrâneas. A facilidade com que tais metais são liberados ou extraídos varia de acordo com a natureza das ligações e das condições do óxido hospedeiro. Os metais simplesmente precipitados ou adsorvidos podem ser facilmente liberados por ataques químicos suaves como as águas levemente ácidas das precipitações pluviais. A proporção de metal solúvel relativa ao metal total tende a decrescer com o tempo e com a progressiva desidratação do hospedeiro, quando então poderá ser liberado apenas por ataques ácidos mais fortes.

Os óxidos hidratados de Fe e Mn são de particular interesse em exploração geoquímica por duas razões. Primeiro, porque durante sua precipitação eles podem incorporar, por *coprecipitação*, outros íons que não seriam normalmente afetados por modificações de pH e Eh. Uma vez formados, eles têm a tendência de capturar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato. *Adsorção* é definida como a atração de íons ou moléculas às superfícies de corpos sólidos com os quais entrem em contato. O resultado final de ambos os processos é que muitos íons como o Cu^{2+} e o Zn^{2+} , que seriam muito móveis, pelo menos em condições levemente ácidas, tendem a se concentrar nos precipitados de Fe e Mn. Normalmente, isto pode ser prejudicial à exploração geoquímica, porque a mobilidade dos elementos no ambiente supergênico pode ser reduzida, e também porque algumas anomalias não significativas podem ser produzidas pela acumulação de teores de fundo de elementos-traço. Uma outra complicação é causada pela dificuldade no reconhecimento dos óxidos hidratados de manganês nos solos, e especialmente nos sedimentos de drenagem. Nos solos, por exemplo, os óxidos de Mn raramente representam mais que 1% do peso total e, num caso mais geral, talvez cerca de 0,1 a 0,3%. É por esta razão que muitos geoquímicos de exploração determinam o teor de Fe e Mn nas amostras, comparando seus teores com os dos metais de interesse, seja por desenho direto em mapas ou por meio de razões entre elementos (Licht, 1998 a).

Geralmente, os óxidos de Fe e Mn têm uma importância maior que os de Al e Si, pois têm capacidades de sorção mais elevadas, se dissolvendo à medida que o potencial redox decresce e reprecipitando à medida que o sistema se torna mais oxigenado (Jenne, 1968). Dissoluções e precipitações alternadas tendem a manter os óxidos de Fe e Mn num estado amorfo ou com baixo grau de cristalinidade, apesar de extremamente ativos. Um baixo grau de cristalinidade facilita a incorporação não estequiométrica (sorção) de íons estranhos nos óxidos (Kuhnel *et al*, 1975 *apud* Rose, *et al*, 1979). Embora os óxidos de Mn possam precipitar mais lentamente que os

óxidos de Fe, e mesmo depois deles, a substituição isomórfica e a penetração de íons estranhos para o interior da estrutura mineralógica extremamente complexa dos óxidos de Mn, é muito mais ampla que nos óxidos de Fe (Chao e Theobald, 1975; Jenne, 1968). Por isso, e pela grande variabilidade no estado de oxidação do Mn, em condições semelhantes, os óxidos de Mn têm uma capacidade maior de captura dos metais que os óxidos de Fe (Chao e Theobald, 1975). Para que os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} permaneçam em solução é necessário que as condições sejam redutoras. O Fe^{2+} é oxidado mais facilmente a Fe^{3+} e o Mn^{2+} a Mn^{3+} ou Mn^{4+} (Garrels e Christ, 1965), assim é comum encontrar estes elementos, sob a forma de óxidos ou hidróxidos.

Jenne (1968), revisando as informações sobre o Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em solos, sedimentos e água, concluiu que os óxidos hidratados de Fe e Mn são os principais controladores da fixação de metais pesados.

Nardi e Formoso (1978), num estudo geoquímico realizado nas proximidades de Bagé, Rio Grande do Sul, concluíram que quando o cobre se apresenta em teores relativamente baixos, sua mobilidade nos solos é também baixa, devido à sorção por óxidos de Mn e Fe principalmente. No entanto, quando está presente em concentrações elevadas como nas proximidades de mineralizações, sua mobilidade aumenta pois a capacidade de sorção dos solos é excedida.

1.3.9.3 Matéria orgânica

A matéria orgânica é um dos constituintes importantes de alguns solos, sedimentos de fundo de drenagens, águas naturais superficiais, efluentes domésticos e depósitos de resíduos sólidos urbanos. Em virtude de suas propriedades singulares quando comparada com outros materiais naturais, mesmo quantidades muito reduzidas de matéria orgânica podem mostrar efeitos importantes na química dos elementos traço. Tais efeitos incluem a complexação de íons traço por matéria orgânica dissolvida, o que resulta em aumento de mobilidade dos elementos, adsorção ou formação de compostos orgânicos, resultando em imobilização e redução a estados de valência mais baixa, com mudanças nas propriedades químicas.

Os compostos orgânicos naturais (Swain, 1970 e Cranwell, 1975, *apud* Rose *et al*, 1979) incluem :

- carboidratos;
- hidrocarbonetos;
- alcoóis, ácidos orgânicos, gorduras e graxas;
- aminoácidos, proteínas;
- substâncias húmicas;

- porfirinas, vitaminas, pigmentos e outros complexos.

Os metais ligam-se à matéria orgânica de diversas maneiras. Ácidos orgânicos contendo grupos -COOH, -OH ou similares, podem formar sais orgânicos nos quais os metais ocupam o local do H^+ ionizável, geralmente com ligações moderadas. Os metais podem ser ligados diretamente ao carbono formando compostos organometálicos, ou então ao N, O, P ou S com ligações fortes. Em muitos compostos orgânicos os metais são quelados, ou seja, ligado a duas ou mais posições na molécula por meio de ligações muito fortes (Martell, 1971 *apud* Rose *et al*, 1979). Os metais também podem ser atraídos eletrostaticamente a partículas coloidais de matéria orgânica por meio de ligações fracas.

Provavelmente a maior parte da matéria orgânica dos solos, águas e sedimentos de fundo, é composta por substâncias húmicas (Rose *et al*, 1979). Formam-se pela degradação dos materiais das plantas e pela atividade microbiana (Gamble e Schnitzer, 1973 *apud* Rose *et al*, 1979) e por resíntese e dividem-se em três grupos: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. As substâncias húmicas são uma mistura complexa de compostos de modo que suas propriedades físico-químicas são aquelas da mistura ao invés das de um composto simples (Rose *et al*, 1979). A abundância de radicais -COOH e -OH dá aos ácidos húmicos e fúlvicos suas propriedades ácidas e também as de adsorver, complexar e quelar os metais, já que quando dissolvidos na água, os componentes húmicos e fúlvicos têm carga negativa (Gamble e Schnitzer, 1973 *apud* Rose *et al*, 1979).

1.3.9.4 Argilas

O termo argilas é fonte de uma certa confusão, já que pode se referir a uma classe granulométrica sem implicação na constituição mineralógica. No entanto, o termo *argilo-mineral* diz respeito aos aluminossilicatos que compõem a fase coloidal dos solos e águas. Argilas cauliníticas (filossilicatos com estrutura do tipo 1:1) mostram capacidades sortivas (ou CTC, capacidade de troca catiônica) menores, pois apenas uma camada carregada está exposta aos processos de sorção e as posições de troca já estão ocupadas por íons hidrogênio. Argilas esmectíticas ou montmoriloníticas (filossilicatos com estrutura do tipo 2:1) apresentam capacidades de troca maiores, já que têm duas camadas disponíveis e maior deficiência de carga. Assim, e de modo geral, solos e sedimentos produzidos em ambientes sob intemperismo monossialico (com predomínio das caulinitas) mostram capacidades sortivas, devidas às argilas, menores que aqueles de intemperismo bissialico (com predomínio das esmectitas) (Bittencourt, 1998).

1.3.9.5 Permeabilidade e porosidade

A circulação e migração dos fluidos em qualquer meio sólido está diretamente relacionada com a capacidade desse meio de armazenar fluidos nos seus vazios estruturais (porosidade), assim como da possibilidade desses fluidos migrarem e circularem através desse meio sólido (permeabilidade). Quanto mais permeável um meio, maior a possibilidade de migração dos fluidos contidos e por consequência maior a possibilidade de interação desse fluido com o meio sólido hospedeiro.

A intensidade do ataque (intemperismo químico) do meio sólido pelo fluido circulante e da remoção da carga iônica produzida por esse ataque será uma função direta da porosidade e da permeabilidade do meio sólido, assim como do poder corrosivo da solução migrante.

1.3.10 TÉCNICAS E MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE DADOS GEOQUÍMICOS

A quantificação do conteúdo dos elementos químicos no ambiente de superfície, pode ser feita em amostras de materiais das mais diversas naturezas. Rochas, solos, sedimentos de fundo de drenagens, águas superficiais e subterrâneas, poeiras e aerossóis e tecidos de seres vivos (animais e vegetais) podem ser utilizados para essas finalidades.

As amostras podem ser analisadas integralmente, ou então submetidas a processos de laboratório que visem homogeneizá-las amostra ou isolar frações específicas que apresentem propriedades mais adequadas ao objetivo da investigação. Essas frações podem ser exemplificadas com a fração fina dos sedimentos de fundo de cursos d'água, ou com amostras de água de uma corrente livre da carga em suspensão de particulados sólidos eliminados por filtragem.

Depois de adequadamente preparadas, as amostras ou frações específicas são submetidas a ataques ou extrações que visam liberar os elementos químicos de modo a permitir a sua quantificação. A seleção do ataque ou técnica de extração dependerá da forma de ocorrência ou especiação dos elementos químicos na amostra sob análise.

Os elementos podem estar presentes na forma de minerais resistentes ao intemperismo, de elementos fracamente ligados à fração orgânica ou então ligados à fração de óxidos mal cristalizados de Fe, Mn ou Al. Ataques totais serão empregados na quantificação dos elementos presentes na amostra no conjunto dessas formas. Por outro lado, podem ser empregados ataques seletivos, específicos para cada um dos modos de ocorrência. Assim, em estudos de fertilidade agrícola, amostras de solo podem ser atacadas por uma solução de EDTA 0.5M (Sillanpää, 1982), visando

identificar a porção de micronutrientes disponíveis ao ciclo vital dos vegetais. Amostras de sedimentos de drenagem coletadas em investigações ambientais podem ser atacadas por H_2O_2 visando quantificar a porção dos elementos ligados à fração orgânica (Fletcher, 1981). Em estudos de prospecção mineral, as amostras de solo podem ser fundidas com iodeto de amônio para quantificar apenas o Sn ligado à cassiterita, desconsiderando a fração relacionada à estrutura da biotita e outros minerais (Hoffman e Thompson, 1986).

A seleção do método analítico vai depender da sensibilidade do método ao elemento desejado e da própria capacidade do equipamento e do método em detectar o elemento desejado. Assim, técnicas instrumentais como a espectrofotometria de absorção atômica (EAA) simples ou acoplada a fornalha de grafite ou ao gerador de hidretos, espectrometria de plasma induzido (ICP-ES), espectrometria de massa com plasma induzido (ICP-MS), cromatografia iônica, fluorescência de raios X, são utilizadas para identificar cátions e ânions em teores extremamente baixos.

1.3.10.1 Sedimentos de drenagem

A composição de uma amostra de sedimento de fundo de um canal de drenagem natural reflete o quimismo de toda uma bacia hidrográfica sendo, por isso, um meio amostral muito utilizado e adequado para levantamentos regionais. Além disso, para os elementos móveis existe uma grande similaridade entre médias geométricas, distribuições de frequência e padrões geoquímicos qualitativos em amostras de sedimentos de drenagem e de solo, como já demonstrado por Appleton e Ridgway (1993) para diversas áreas (Tabela 1.4).

TABELA 1.4 - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE DRENAGEM E SOLOS, NAS RESERVAS DE VIDA SELVAGEM DA ÁREA DE SAMBURU-MARSABIT, KENYA.

Reserva ambiental	Cu (ppm)		Co (ppm)	
	Sedimento	Solo	Sedimento	Solo
Lewa Downs	25 - 35	32 - 49	25 - 35	25 - 48
Oi Pejeta	10 - 15	10 - 20	15 - 25	10 - 17
Solio	10 - 15	7 - 18	10 - 15	5 - 13

Fonte : Appleton e Ridgway (1993).

A composição de uma amostra de sedimento de drenagem é bastante variada e depende de fatores tais como a constituição geológica e pedológica da área fonte, o vigor da topografia, as características de drenagem dos perfis de solo, o tipo de clima predominante, o tipo e a intensidade da cobertura vegetal da bacia e o tempo de atuação dos processos físicos, químicos e biológicos. Sob condições climáticas onde prevalecem os processos de intemperismo físico, a granulometria dos sedimentos de um canal de drenagem mostrará um predomínio das frações grossas. Já em regiões

de clima tropical ou sub-tropical úmidos, sob predomínio dos processos químicos do intemperismo, a granulometria fina será a preponderante. De uma maneira bastante genérica, o sedimento de fundo de um canal de drenagem é composto por :

- materiais clásticos, minerais ou fragmentos de rocha resistentes aos processos do intemperismo;
- materiais orgânicos constituídos por restos de organismos que habitam a bacia, as margens ou o próprio canal de drenagem;
- material mineral de granulometria predominantemente fina composto por argilo-minerais, óxidos hidratados de Fe, Mn e Al;
- detritos inorgânicos ou orgânicos produzidos pela atividade antrópica.

Além desses constituintes sólidos, há que se considerar a presença de água intersticial com considerável carga iônica. Desse modo, sedimentos ativos de drenagem são os materiais não consolidados que estão sendo continuamente transportados na corrente da drenagem por saltação, tração ou suspensão (Licht, 1998 a).

1.3.10.2 Água superficial

A água que corre no canal de uma bacia hidrográfica é o somatório de duas porções fundamentais, quais sejam:

- água de escoamento superficial proveniente da migração das águas pluviais pela superfície do solo;
- água freática que após penetrar e percolar pelos horizontes do perfil de solo, migra em direção às zonas de surgência e aflora nos talwegues.

Além da fase líquida, uma amostra de água natural de um canal de drenagem superficial é composta também de diversas fases mineralógicas em solução e/ou suspensão e de uma carga iônica, contendo a assinatura geoquímica característica dos materiais por onde essas águas percolaram.

1.3.11 GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR

O espaço geoquímico é multivariado por natureza e as covariações entre as variáveis (elementos e compostos) e sua posição espacial, refletem os diversos processos ativos no espaço geográfico sob investigação.

Segundo Mellanger *et al* (1984), estudos geoquímicos, por maior que seja a quantidade ou diversidade de variáveis analisadas, sempre estarão observando a natureza com uma visão parcial. Isto porque são analisados apenas alguns elementos químicos e a análise é dirigida a apenas uma fração das espécies químicas ali presentes, seja o teor total do elemento, o teor do elemento ligado a óxidos hidratados de Fe e Mn, o elemento fracamente ligado à matéria orgânica ou o adsorvido aos argilo-minerais. Por isso, alguns processos relativamente raros nem sempre serão detectados ou identificados pela inadequação do plano de amostragem, das técnicas analíticas ou dos elementos químicos selecionados. Os grandes saltos da ciência ocorreram a partir de novos dados que revelaram a existência de processos anteriormente insuspeitos (Xuejing, 1996).

Na medida que as técnicas geoquímicas são utilizadas para um conhecimento mais abrangente da natureza, exige-se delas um maior poder de discriminação, porque a vida começou e evoluiu na Terra, na presença de todos os elementos naturais, mesmo que em concentrações extremamente baixas. Por esse motivo, com o aperfeiçoamento das técnicas analíticas laboratoriais, a cada década, mais e mais elementos são adicionados a lista dos elementos bioativos (Darnley *et al*, 1995).

1.3.11.1 ESTADO-DA-ARTE

Desde seus primórdios, as técnicas de exploração geoquímica vêm sendo testadas, aplicadas e aperfeiçoadas em todos os ambientes climáticos, geográficos e geológicos. Estas técnicas contribuíram decisivamente para a compreensão dos processos de migração, dispersão e concentração dos elementos e por consequência, para a descoberta de milhares de ocorrências e centenas de jazidas minerais em todo o mundo.

Uma revisão completa dos primórdios da cartografia geoquímica é apresentada por Fortescue (1992). Iniciados em 1956 no Canadá por Hawkes e Bloom, em 1964 na Grã Bretanha por Webb e em 1967 na Noruega por Kvalheim, investigações geoquímicas provaram sua utilidade como instrumento de conhecimento do meio físico principalmente voltado à prospecção mineral.

Com o aperfeiçoamento das técnicas atualmente disponíveis, a exploração geoquímica preocupa-se não só em identificar alvos de interesse para a indústria mineral, mas também em desenvolver aplicações para a indústria de transformação, para a agropecuária, indústria florestal, em examinar relações com a saúde humana e dos animais, em monitorar os depósitos de resíduos e no planejamento do uso do solo. Com esse intuito, diversos projetos têm sido executados em diversas regiões e países do mundo, como os apresentados na Tabela 1.5.

TABELA 1.5- RESUMO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DE ALGUNS PROJETOS DE CARTOGRAFIA GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR.

Projeto	Executor	Localização	Área	Bacias	Meios amostrais	Quantidade de amostras	Densidade da amostragem	Referência bibliográfica
Atlas Geoquímico do Alaska	Laboratório Nacional de Los Alamos	Alaska	1.000.000 km ²	1° e 2° ordens	SAD e sedimentos de lagos	61.923	1 amostra/10 km ² em relevo moderado a forte 1 amostra/23 km ² em relevo plano e lagos	Weaver <i>et al</i> , 1983
Programa Geoquímica Regional	IPT - PROMINÉRIO	Estado de São Paulo (parte)	Não sistemático, em cartas 1:50.000		SAD	510 amostras / folha 15'x 15'	1 amostra/km ²	Suslick <i>et al</i> , 1985
Atlas Geoquímico da Fennoscandia Setentrional (Nordkalott)	Serviços Geológicos da Suécia, Finlândia, Noruega, Groenlândia	Norte do Paralelo 66 N	250.000 km ²	10 km ² em células de 30 km ²	Till glacial, sedimento, matéria orgânica, musgo e minerais densos de drenagens	7.267		Bølviken <i>et al</i> , 1986
Atlas Geoquímico Quadriculas San Jose y Golfito	Serviço Geológico da Costa Rica Laboratório Nacional de Los Alamos	Costa Rica (parcial)	24.700 km ²	20 a 50 km ²	SAD	981	1 amostra / 15-20 km ²	Bolivar <i>et al</i> , 1987
Imagens geoquímicas da Folha SD-22-Z-D	Metais de Goiás - METAGO	Folha Goianésia, Estado de Goiás (parte)	Reanálise e reproprocessamento de amostras do Projeto Geofísica Brasil - Canadá	10 km ²	SAD		1.649 amostras (total 13.000 amostras)	Borges <i>et al</i> , 1989
Geoquímica Regional da região de East Grampians	Serviço Geológico da Grã Bretanha	East Grampians, Escócia	15.900 km ²	1° e 2° ordens	SAD e água de drenagens	9920 4230	1 amostra / 1,6 km ²	BGS, 1991
Atlas Geoquímico da Finlândia	Serviço Geológico da Finlândia	Finlândia	400.000 km ²		Till glacial e água de drenagens	1.057	1 amostra / 300 km ²	Koljonen, 1992
Atlas Geoquímico da República Popular da China	14 Instituições coordenadas pelo Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica de Langfang	República Popular da China	10.000.000 km ²	Desde 25 km ² até 10.000 km ²	SAD e sedimentos de planícies de inundação		Variada	Xie Xuejing, com. pessoal, 1996

Notas : SAD = sedimentos ativos de drenagem.

1.3.11.2 APLICAÇÕES MULTIPROPÓSITO PARA OS DADOS GEOQUÍMICOS

O tratamento corriqueiro da informação geoquímica é feito de forma isolada e dirigida apenas para atender ao fim específico a que se destina. Assim, dados geoquímicos produzidos a partir de amostras coletadas com a finalidade de exploração mineral, após seu uso, são considerados como inúteis; dados de química agrícola gerados pela análise de amostras de solo, após a aplicação do fertilizante ou corretivo, são considerados sem valor; dados medindo os impactos geoquímicos sobre o ambiente, originados de amostras coletadas em atividades de monitoramento ambiental são considerados descartáveis. Esse modo de encarar bases de dados relevantes para a caracterização geoquímica ambiental pode ser resumido esquematicamente na Figura 1.3.

Abordagens holísticas, sistêmicas ou ainda multipropósito de dados geoquímicos pressupõem, além da produção de dados novos com levantamentos especialmente projetados para essa finalidade, também a recuperação de dados que tenham, de alguma forma, sido produzidos e utilizados com finalidades específicas. Essa recuperação e agregação de diversas fontes (*multifonte*), constitui uma maneira de disponibilizá-los para outras abordagens da investigação ambiental para as quais não haviam sido originalmente dirigidos ou planejados. O maior uso da informação possibilita aplicações mais amplas e abrangentes e de maior significado para a sociedade, e de certa forma reduzindo seu custo de produção. Sob essa conceituação, o modelo genérico de uma base de dados geoquímicos multi-fonte, multielementares e com aplicações multipropósito, pode ser esquematizado como apresentado na Figura 1.4.

As interações entre as diversas áreas não devem ocorrer apenas no fornecimento, mas também no uso da base de dados e no suprimento de informação colateral. Desse modo, dados de exploração mineral podem ser utilizados por pesquisadores da saúde pública na delimitação de áreas problemáticas para a sanidade humana e dados de fertilidade agrícola poderão ser utilizados na identificação de áreas com altos impactos ambientais (p.ex. urânio em fertilizantes fosfatados).

Nos últimos anos, as técnicas de exploração geoquímica têm sido submetidas a uma crescente adaptação às novas necessidades da sociedade. Todos os métodos desenvolvidos para a geoquímica aplicada à exploração mineral são úteis e aplicáveis em estudos da distribuição espacial, da abundância e carência de elementos químicos ou de substâncias de origem natural ou artificial, para o conhecimento do quimismo do meio físico relacionado a diversas áreas do conhecimento tais como a agronomia, a

veterinária, a zootecnia, a saúde pública e o monitoramento ambiental. Diversos tipos de doenças endêmicas estão sendo explicadas por este tipo de abordagem, como a ocorrência de *kwashiorkor*, doença tropical que, na Jamaica, está relacionada com a carência de Se. Essa relação foi descoberta após o exame e interpretação dos dados do levantamento geoquímico multielementar em conjunto com dados epidemiológicos (Garret e Geddes, 1991). Por outro lado, a carência em selênio está relacionada, na China, com as moléstias de Kaschin-Beck (osteo-artropatia) e Keshan (cardiomiopatia) (Tan *et al*, 1988 *apud* Darnley *et al*, 1995).

Essas modernas aplicações das técnicas da exploração geoquímica estão sendo facilitadas pelas pesquisas metodológicas, de campo e laboratório, com o desenvolvimento de novas técnicas de amostragem e de isolamento de frações específicas, como concentrados de proteínas de material húmico de solos e sedimentos de drenagem (Juan Goñi, com. pessoal, 1982) ou dos musgos que cobrem as margens dos canais das drenagens em regiões de clima temperado a frio no hemisfério norte (Bølviken *et al*, 1986).

Técnicas analíticas multielementares empregando fluorescência de raios X, espectrometria com fonte de plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite, têm reduzido de forma drástica os limites de detecção dos elementos e substâncias, contribuindo para revelar estruturas e anomalias geoquímicas sutis, porém importantes e significativas. Técnicas modernas de informática têm possibilitado o tratamento de enormes massas de dados geoquímicos multielementares, em *softwares* de processamento de imagens e tornando possível sua interpretação integrada com dados obtidos por sensores geofísicos ou temáticos multispectrais instalados em aviões ou satélites.

Essa abordagem moderna da exploração geoquímica tem possibilitado a execução de projetos de abrangência regional ou nacional em diversas regiões ou países do mundo. Dentre estes, salientam-se os Projetos das Cartas Geoquímicas da Escandinávia Setentrional, da Finlândia, da Grã Bretanha, da Costa Rica, do Alaska e da República Popular da China (Tabela 1.5). Todos eles contribuíram para o estabelecimento de padrões metodológicos que confluíram nos Projetos IGCP-259 e IGCP-360 (*International Geological Correlation Programme*) da UNESCO e IUGS. O primeiro, denominado *International Geochemical Mapping*, estabeleceu os padrões metodológicos para o planejamento e execução de levantamentos geoquímicos regionais e o segundo, denominado *Global Geochemical Baselines*, definiu os padrões para a coleta de dados em células regulares, buscando definir os padrões de distribuição dos elementos em escala global.

No Estado do Paraná, o projeto denominado Sistema de Informações Geoquímicas do Paraná - SIGEP, foi institucionalizado pelo governo do Estado em junho de 1994, com o objetivo de recuperar bases de dados geoquímicos antigos e produzir novos dados e informações, buscando sua integração com o intuito de dar-lhes uso multidisciplinar. Participam do SIGEP a Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR (instituição gestora do sistema), Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR, Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/PR, Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES e Instituto Ambiental do Paraná – IAP. O autor participa do SIGEP, na função de gerente-geral, designado pela entidade gestora Minerais do Paraná S.A, atuando nas fases de concepção, implementação e execução. O banco de novos dados geoquímicos produzidos pelo SIGEP serve de base para a presente tese.

1.3.11.2.1 Cartografia geológica

Os processos formadores de rochas, sejam ígneos, metamórficos ou sedimentares, são essencialmente processos de redistribuição geoquímica, que atuam no sentido de concentrar ou dispersar os elementos químicos. Essa redistribuição ocorre sob a forma química ou clástica. Assim, as litologias poderão refletir a composição original da área fonte ou serem bastante diferentes, a depender do tipo de processo ou da intensidade com que ocorreu.

Zeegers (1979) apresentou os indicadores litológicos mais úteis para as condições ambientais e características geoquímicas da Guiana Francesa (Tabela 1.6):

TABELA 1.6 - CRITÉRIOS DE SELEÇÃO E CORRESPONDÊNCIAS GEOLÓGICAS SUPOSTAS PARA AGRUPAMENTOS GEOQUÍMICOS DEFINIDOS NA GUIANA FRANCESA.

Grupo geoquímico	Critério de seleção (teores em ppm)	Possível correspondência geológica
1	B>10; Ba>100; Zn<20; Sr<70	Principalmente arenitos
2	B>10; Ba>100; Zn>20; Sr<70	Principalmente folhelhos
3	B<10; Ba<100; 15<Cu<60; 15<Zn<80; 15<Ni<60	Rochas intermediárias
4	B<10; B>150	K-granitos, granitos feldspatizados, migmatitos
5	B>10; Sr>100	Rochas vulcânicas sódicas (?)
6	B<10; Ba< 100; Ni>60	Rochas básicas
7	B<10; Ba<100; Cu<15; Ni<15; Zn<15	Rochas ácidas, granitos e riolitos

Fonte : Zeegers (1979).

- teores muito baixos (<20 ppm) de boro nos solos indicam a presença de qualquer tipo de rocha ígnea e teores muito elevados indicam ambientes de origem marinha, expressos sob a forma de folhelhos e arenitos muito argilosos, etc.;

- o bário em teores relativamente elevados (>100 ppm e < 200 ppm) indica a presença de rochas com altos conteúdos de minerais potássicos, como granitos alcalinos, arenitos arcóseos e folhelhos *sericítico-ilíticos*;

- rochas com altos conteúdos de minerais ferromagnesianos e argilosos são enriquecidas em cobre e níquel;

- o zinco é abundante em alguns folhelhos e rochas vulcano-sedimentares;

- o estrôncio mostrou-se enriquecido sobre rochas vulcânicas sódicas.

Com base em dados obtidos por projetos de prospecção geoquímica regional, Barbier (1979) apresentou os seguintes resultados dos trabalhos de cartografia geoquímica realizados no Maciço Central Francês (Tabela 1.7).

TABELA 1.7 - GRUPOS DE ELEMENTOS CARACTERÍSTICOS DE AMBIENTES GEOLÓGICOS NAS PROXIMIDADES DO LEUCOGRANITO ALUMINOSO DE BLOND (RICO EM ALBITA E MUSCOVITA) NO MACIÇO CENTRAL FRANCÊS.

Associação	Ambiente geológico
F e P	leucogranito de Blond
Ni, Cr, Fe e V (negativos)	quartzo dioritos
Ni, Cr e Cu	níveis básicos da série metamórfica regional
F e Be	no maciço granodiorítico, coincidem com anomalias gravimétricas negativas, sugerindo uma cúpula de leucogranito não aflorante

Fonte : Barbier (1979).

As características dos granitos à biotita, apresentadas na Tabela 1.8, foram resumidas em teores baixos e zonados nos elementos de transição e Ba, valores elevados de Be e geralmente uma auréola de As de dimensões variadas, sobre o contato com as encaixantes. Os granodioritos (Confolentais, Chirac e d'Availles-Saint-Germain) mostram fundos geoquímicos muito semelhantes com os das encaixantes, não se distinguindo nos mapas geoquímicos; os quartzo dioritos mostram abundância em Fe (8%) e V (200ppm), mas são pobres em Ni e Cr.

TABELA 1.8 - GRUPOS DE ELEMENTOS CARACTERÍSTICOS DE AMBIENTES GEOLÓGICOS NAS PROXIMIDADES DE MACIÇOS GRANÍTICOS À BIOTITA DO MACIÇO CENTRAL FRANCÊS.

Corpo granítico	Elementos	Aplicação
Granitos de Châtaigneraie	V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu e Fe	definem regiões com teores mais baixos que os das séries metamórficas encaixantes
	Be	cartografa as regiões dos granitos à biotita
	Cr, Zn e V (negativos)	delimitam as regiões leuco e mesocráticas
	As	halos periféricos em alguns granitos
Granitos do Mont Lozère	V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Fe e Ba	definem regiões com teores mais baixos que os das séries metamórficas encaixantes
	Be	teores mais altos que as encaixantes
	As	auréola no contato dos granitos com os micaxistos
	Cr, V, Ni, Co, Zn, Fe, Mn e P	teores pouco mais elevados definem um caráter menos leucocrático de um granito profiróide
Batolito de Margueride	Cr, V, Ni, Co, Zn, Fe, Mn e P	teores mais baixos que a encaixante xistosa
	Be	teores mais altos que as encaixantes
	V, Cr, Ni e Co	zonalidade com a borda mais enriquecida
	As	auréola no contato dos granitos com os xistos

Fonte : Barbier (1979)

No Estado do Paraná são raros os trabalhos de cartografia geoquímica abrangendo grandes áreas. Rüegg (1975) elaborou um perfil da gênese e evolução das rochas basálticas da Bacia do Paraná por meio de análises químicas de elementos maiores (expressos na forma dos óxidos SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O e K₂O) e alguns elementos traço (Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Rb, Sr, V, Zn e Zr) (Tabela 1.9).

TABELA 1.9 – ESTIMADORES ESTATÍSTICOS DOS ELEMENTOS MAIORES E TRAÇO EM ROCHAS BASÁLTICAS DA BACIA DO PARANÁ OU A ELAS SINCRONICAMENTE ASSOCIADAS NO BRASIL MERIDIONAL E REGIÕES ADJACENTES.

Elemento	N amostras	Média aritmética	Mediana	Amplitude
SiO ₂ (%)	236	51,3	49,6	43,1-69,1
Al ₂ O ₃ (%)	236	13,4	13,4	8,6-19,8
TiO ₂ (%)	236	2,6	2,4	0,25-5,30
Fe óxido total (%)	236	13,4	13,4	5,1-22,1
MnO (%)	236	0,17	0,19	0 – 0,49
MgO (%)	236	5,0	4,1	0,9-13,2
CaO (%)	236	8,0	7,8	0,9-12,4
Na ₂ O (%)	236	2,7	2,4	0,2-4,9
K ₂ O (%)	236	1,7	1,1	0,4-4,5
Ba (ppm)	155	535	385	111-2099
Co (ppm)	109	43	38	5-99
Cr (ppm)	109	136	125	25-500
Cu (ppm)	155	149	120	14-999
Ni (ppm)	155	48	38	2-350
Rb (ppm)	155	4	30	10-195
Sr (ppm)	155	429	350	123-1550
V (ppm)	109	343	325	27-751
Zn (ppm)	155	149	112	10-332
Zr (ppm)	155	254	215	52-700

Fonte : Rüegg (1975). Nota : Os dados referentes a elementos maiores provém de dois grupos amostrais diferentes. A tabela acima não considera as relações inter-elementos.

Rüegg (1975) concluiu que as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná apresentam uma diferenciação generalizada, coexistindo distintas séries desde basaltos alcalinos, toleíitos, andesitos, latíandesitos até riolitos. Com base na composição química e mineralógica, dividiu as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná em sub-províncias. No território paranaense, encontra-se a “II - Anomalia do centro-oeste paranaense”, constituída por uma elevação dos teores de MgO, CaO, Fe total, Ba, Co, Cu, V, Zn e Zr e por uma depressão nos teores de SiO₂, K₂O, Na₂O, Cr, Ni, Rb e Sr. Os mapas de distribuição geográfica dos elementos maiores e traço foram produzidos com aplicação de superfícies de tendência de até 6^a ordem, tendo sido selecionados os mapas com o melhor grau de ajuste (menores resíduos locais) para cada caso.

Piccirillo e Melfi (1988), baseados numa robusta base de dados geoquímicos, petrográficos e geofísicos coletados sobre a Bacia do Paraná, subdividiram-na em três setores principais: (1) *Paraná meridional* (SPB : região a sul do lineamento do Rio Uruguai), caracterizado por predominância de basaltos toleííticos, andesitos toleííticos e riolitos e riolitos (Tipo Palmas) com baixos teores de TiO₂ (<2 %); (2) *Paraná*

setentrional (NPB: região ao norte do lineamento do Rio Piquiri) caracterizada pela prevalência de basaltos toleíticos, riolitos e riodacitos (Tipo Chapecó) com teores elevados em TiO_2 ($> 2\%$) e elementos incompatíveis. Litotipos intermediários são virtualmente ausentes; (3) *Paraná central* (CPB: região entre os lineamentos do Rio Uruguai e do Rio Piquiri) onde ambas as suites de alto e baixo TiO_2 são encontradas, quase com ausência dos litotipos intermediários. Os tipos litológicos foram caracterizados com base na análise química de 1.487 amostras com determinação de elementos maiores expressos na forma de óxidos (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O e P_2O_5) e elementos traço (Cr, Ni, Ba, Rb, Sr, La, Ce, Zr, Y) e 156 amostras com determinação de Elementos Terras Raras (ETR) e elementos traço (Ta, Th, U, Hf, Cs, Sc, Co).

Stevaux e Fernandez (1995) caracterizaram a distribuição dos teores de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , a dureza total e o pH das águas subterrâneas da Formação Caiuá que ocorre na porção noroeste do Estado do Paraná. Relacionaram a elevação dos teores de Ca^{2+} com a presença do Membro Mamborê que contém níveis ricos em cimento carbonático, a coincidência dos teores altos em K^+ com o eixo do depocentro da Bacia Caiuá no Paraná e os de Cl^- com a borda da bacia Caiuá. Entre as principais conclusões, os autores propuseram o modelo genético tipo *playa lake* mesozóico para evaporitos na Formação Caiuá.

Licht e Roquin (1992; 1994) apresentaram uma cartografia geoquímica multielementar do prospecto Guaratubinha, situado ao sudeste de Curitiba, numa região subtropical com densa cobertura vegetal, espesso manto pedológico e escassez de afloramentos. Composta por uma associação de rochas eo-Paleozóicas sedimentares e vulcânicas (de intermediárias a ácidas), a Formação Guaratubinha repousa em discordância sobre os migmatitos e gnaisses proterozóicos. A fração < 80 mesh de 1.000 amostras de sedimentos ativos de drenagem foi analisada para Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Be, Ca, Cr, Ga, Mg, Mo, Nb, Sn, Ti, V, Zr, As, Sb e Bi. Para evidenciar o fundo geoquímico de cada tipo litológico, os teores dos elementos foram padronizados por meio da unidade padrão reduzida (Z_j). Este indicador do contraste geoquímico local caracterizou dois grupos de elementos, um com médias positivas (abundância) e outro com médias negativas (carência). Os gnaisses e migmatitos são caracterizados por teores altos de Fe, Mn, Mg, Ca, Cr, Ti, Cu, Co, Ni, Zr e V, o que reflete corpos de anfibolitos e diques máficos mesozóicos. As rochas sedimentares têm fundo geoquímico pouco contrastado, com baixos teores de As, Ca e Mg, mas com V e Bi elevados. A sequência vulcânica ácida tem um fundo relativamente contrastado, com valores elevados de Nb, As, Sb e Ga e baixos de Co, V, Mg, Ca, Mo, Ti, Fe, Ni, Cr, Zn e Mn. A sequência vulcânica intermediária caracteriza-se por

apresentar teores baixos em Nb e As e altos em Zn e Mo. A matriz de correlação aglutinou os elementos químicos em dois grupos. Um grupo formado por Cu, Ni, Zn, Co, Mo e V caracteriza as litologias de composição básica e intermediária e mostra coeficientes de correlação sempre maiores que 0,5. O outro grupo formado por As, Sn, Pb, Be, Nb, Bi e Sb, característicos dos litotipos ácidos, apresenta coeficientes de correlação tênues, sempre inferiores a 0,5. A cartografia geoquímica agrupou os mapas em dois grupos que correspondem às duas grandes tendências de diferenciação do fundo geoquímico: (a) elementos característicos dos fácies básicos e intermediários: Fe, Mg, Ca, Ti, Cu, Zr e V, além de Ni, Co, Zn e Cr; (b) elementos característicos dos litotipos ácidos: Pb, Be, Sn, Nb e As.

Licht e Tarvainen (1996) apresentaram a cartografia geoquímica de uma porção do território paranaense, concentrando-se no Arqueano, Proterozóico e base da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná. A base de dados utilizada foi obtida pela integração de 24 projetos de exploração geoquímica voltados à prospecção mineral, sendo apresentados mapas da distribuição de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, As e F. Os autores buscaram relacionar a abundância (anomalias positivas) e a carência (anomalias negativas) dos elementos com a ocorrência dos diversos litotipos e com a potencialidade mineral, mas preocupando-se em enfatizar as aplicações ambientais da abundância ou carência dos elementos analisados com a saúde humana e com a fertilidade do solo para fins agrícolas.

1.3.11.2.2 Cartografia pedológica

Os solos devem refletir, *grasso modo*, a composição química da rocha original, apesar dos processos intempéricos e pedogênicos que se encarregam de redistribuir os elementos químicos no ambiente de superfície, caracterizado pela saturação de oxigênio, presença de água, baixas temperaturas e pressões.

Nas regiões tropicais e subtropicais com predominância de intemperismo químico, a pedogênese é fortemente influenciada por fatores como lixiviação, transporte e eluviação dos elementos traço; nessas regiões, a dispersão se faz principalmente por meio de compostos químicos oxidados e hidratados. Os solos resultantes dessa atuação poderão apresentar características geoquímicas compatíveis com o quimismo da rocha original, ou que podem ser muito alteradas pela ação dos processos intempéricos e pedogenéticos.

1.3.11.2.3 Prospecção mineral

Depósitos minerais são concentrações anômalas de elementos químicos com características similares e em condições geológicas favoráveis. Sua presença pode ser detectada pela coleta e análise de amostras de materiais naturais desenvolvidos ou submetidos à influência dessas anomalias.

Em levantamentos geoquímicos, um elemento analisado com o objetivo de detectar um corpo de minério é chamado de elemento *indicador*, que na maioria das situações, é um componente economicamente importante (elemento maior) no minério procurado, por exemplo Cu para mineralizações cupríferas, ou U para mineralizações uraníferas. Entretanto, se o componente principal do minério apresentar dificuldades analíticas, tiver mobilidade muito reduzida ou então produzir dados de interpretação difícil, é comum que se utilizem outros elementos associados ao minério em concentrações mais baixas (elementos menores ou traço) que são denominados *farejadores*. Elementos farejadores ("*pathfinders*") úteis são aqueles com propriedades geoquímicas e analíticas mais adequadas que dos elementos indicadores do minério procurado. Beus e Grigorian (1977) denominaram de indicadores indiretos os elementos associados (farejadores) e de indicadores diretos os constituintes maiores (indicadores) das mineralizações. Alguns exemplos de elementos farejadores e os tipos de jazimentos para os quais eles são indicados estão apresentados na Tabela 1.10.

TABELA 1.10 - EXEMPLOS DE ELEMENTOS FAREJADORES TÍPICOS PARA ALGUNS MODELOS DE DEPÓSITOS MINERAIS.

Modelo de depósito	Elementos farejadores
Au; Ag; filonianos	As
Au-Ag-Co-Cu-Zn; sulfetos complexos	As
W-Be-Zn-Mo-Cu-Pb; skarn	B
Sn-W-Be; veios ou greisen	B
Pb-Zn-Ag; sulfetos complexos	Hg
W-Sn; metamorfismo de contato	Mo
U; sedimentar	Se, V, Mo
Platina e platinóides nas ultramáficas	Pd, Cr, Cu, Ni, Co
Ag-Pb-Zn; sulfetos em geral	Zn
Cu-Pb-Zn; sulfetos em geral	Zn, Cu
U; todos os tipos	Rn (água e gás do solo)
sulfetos de todos os tipos	SO ₄ ²⁻ (água)

Fonte : Levinson (1974).

O conceito de elemento farejador foi estabelecido por Warren e Delavault (1958), e exemplificado com um caso concreto. Na mina de Britannia, Columbia Britânica, Canadá, a associação do cobre com quantidades variáveis de zinco já era conhecida. A esfalerita e a calcopirita eram os dois minerais principais, sendo o primeiro deles mais sensível ao ataque das águas naturalmente ácidas. Subindo o curso d'água em direção à área da mina, o zinco foi detectado nas amostras de água, antes do cobre.

Na verdade, em muitos casos, o cobre pôde ser apenas detectado algumas dezenas de metros à jusante, enquanto o zinco, mesmo presente na mineralização em teores dez vezes menores que os do cobre, apareceu na água a uma distância cinco a dez vezes maior. Valendo-se desse fato, a dosagem do zinco foi a responsável pela descoberta de algumas novas ocorrências de minerais de cobre. Assim, o zinco foi usado como elemento farejador para a mineralização de cobre.

Warren e Delavault (1958) ainda acrescentaram a aplicação do Mo como farejador de cobre pórfiros no Novo México e Columbia Britânica, usando anomalias de Cu e Mo nos vegetais que os continham em teores seis a oito vezes maiores que a vegetação de áreas não mineralizadas. Os teores de Mo eram muito mais baixos que os do Cu, mas por outro lado, os contrastes para o Mo eram muito mais intensos. Com isso, a identificação das anomalias fitogeoquímicas ou geobotânicas tornou-se mais clara e evidente. O As foi identificado por Lovering (1955, *apud* Warren e Delavault, 1958) como farejador de mineralizações do Co no distrito de Blackbird, Idaho, por ter menor capacidade de migração no ambiente supergênico que o elemento maior cobalto, que se dispersa com maior facilidade. Finalmente, Warren e Delavault (1958) citam outras possibilidades, como Mn e Zn como farejadores para Au e Ag, Ga para bauxita e Cd para o Zn.

O conceito dos elementos farejadores é hoje amplamente utilizado em trabalhos de exploração geoquímica, visto que um elemento com elevada mobilidade no ambiente superficial pode detectar de modo mais efetivo uma mineralização composta de elementos muito pouco móveis. Por exemplo, o molibdênio é mais móvel que o cobre na maioria das condições ambientais, e pode ser utilizado como farejador de depósitos de cobre pórfiro, que geralmente contém Mo. Em outros casos, o elemento farejador pode produzir padrões geoquímicos mais claros e menos confusos que os elementos mais abundantes na mineralização. Este é o caso do Cu, usado como farejador de mineralizações de Ni-Cu em rochas ricas em Ni, que sempre vão fornecer valores elevados de Ni, estejam ou não mineralizadas. Um elemento farejador pode também ser mais facilmente detectado que o elemento procurado, como é o caso do As como farejador para depósitos de ouro associado à arsenopirita (Rose *et al*, 1979; Levinson, 1974).

A característica essencial exigida para que um elemento seja considerado como farejador é que tenha um relacionamento bem consistente com a mineralização. Sob este aspecto, deve-se observar que os elementos farejadores são normalmente utilizáveis apenas para determinados tipos de mineralizações ou ambientes geoquímicos (Tabela 1.11). Por exemplo, o Mo não é um farejador para todos os tipos

de depósitos cupríferos, mas apenas para os de cobre nos pórfiros e o As apenas para os jazimentos auríferos à base de arsenopirita.

Alguns tipos de depósitos de cobre-níquel do tipo Noril'sk mostram altos graus de diferenciação e enriquecimentos de MgO, Ni, Co e escassez de álcalis. Os corpos mineralizados são acompanhados por anomalias de Ag, Bi, Zn e Pb, que delimitam as estruturas controladoras das mineralizações (Shipulin *et al*, 1973). No complexo de Duluth, Minesotta, as mineralizações de Cu e Ni em rochas ultramáficas são apontadas por anomalias de Pb, Be e La, que mostram íntima associação com a mineralização. Já a razão Cu/Ni mostra as modificações composicionais nos corpos mineralizados situados em profundidade (Overstreet e Marsh, 1981).

A priorização de uma anomalia também será facilitada pela presença de elementos farejadores junto dos indicadores. A esse respeito, Wilhelm e Zeegers (1984) dizem que uma anomalia de Pb ou de Zn poderá ser mais valorizada pela presença de elementos farejadores de sulfetos como As, Bi, Sb e Ag.

TABELA 1.11 - ELEMENTOS INDICADORES E FAREJADORES DE MINERALIZAÇÕES.

Tipo de depósito	Elementos presentes na mineralização	
	Indicadores	Farejadores
Cromita tipo Bushweld	Cr	Ni, Fe, Mg
Magnetita estratificada tipo Bushweld	Fe	V, Ti, P
Sulfetos Cu-Ni tipo Sudbury	Cu, Ni, S	Pt, Co, As, Au
Pt-Ni-Co estratificadas tipo Bushweld	Pt, Ni, Cu	Cr, Co, S
Óxidos Fe-Ti tipo Allard Lake	Fe, Ti	P
Carbonatitos a Nb-Ta (Oka)	Nb, Ta	Na, Zr, P
Pegmatitos de metais raros	Be, Li, Cs, Rb	B, U, Th, TR
Cobre pórfiro (Bingham)	Cu, S	Mo, Au, Ag, Re, As, Pb, Zn, K
Cobre pórfiro (Climax)	Mo, S	W, Sn, F, Cu
Skarn a magnetita (Iron Springs)	Fe	Cu, Co, S
Skarn a cobre (Yerington)	Cu, Fe, S	Au, Ag
Skarn a Pb-Zn (Hanover)	Pb, Zn, S	Cu, Co
Skarn a W-Mo-Sn (Bishop)	W, Mo, Sn	F, S, Cu, Be, Bi
Veios de metais-base	Pb, Zn, Cu, S	Ag, Au, As, Sb, Mn
Graisens a Sn-W	Sn, W	Cu, Mo, Bi, Li, Rb, Si, Cs, Re, F, B
Veio Sn-sulfeto	Sn, S	Cu, Pb, Zn, Ag, Sb
Veio Co-Ni-Ag (Cobalt)	Co, Ni, Ag, S	As, Sb, Bi, U
Metais preciosos epitermais	Au, Ag	Sb, As, Hg, Te, Se, S, U
Mercúrio	Hg, S	Sb, As
Veios uraníferos	U	Mo, Pb, F
Cobre em basalto (Lake Superior)	Cu	Ag, As, S
Sulfeto maciço de Cu vulcanogênico	Cu, S	Zn, Au
Sulfeto maciço de Cu-Zn-Pb vulcanogênico	Zn, Pb, Cu, S	Ag, Ba, Au, As
Formações ferríferas ricas em Au-As	Au, As, S	Sb
Pb-Zn tipo Mississippi Valley	Zn, Pb, S	Ba, F, Cd, Cu, Ni, Co, Hg
Fluorita tipo Mississippi Valley	F	Ba, Pb, Zn
Urânio tipo arenito	U	Se, Mo, V, Cu, Pb
Cu em red-beds	Cu, S	Ag, Pb
Urânio em calcrete	U	V
Folhelho cuprífero (Kupferschiefer)	Cu, S	Ag, Zn, Pb, Co, Ni, Cd, Hg
Arenito cuprífero	Cu, S	Ag, Co, Ni

Fonte : Rose *et al* (1979).

1.3.11.2.4 Saúde humana e animal

A representação cartográfica da distribuição das moléstias humanas e animais tem sido utilizada há muito tempo. Zeiss (1931, *apud* Låg, 1990) estabeleceu o termo *geomedicina* como sinônimo de medicina geográfica, identificando-o como um ramo da medicina onde os métodos geográficos e cartográficos são utilizados para a apresentação de resultados da pesquisa médica, enfatizando a necessidade da colaboração entre médicos, veterinários e botânicos com geógrafos, meteorologistas, cientistas do solo, entomologistas e geólogos. Já em 1959, Vinogradov (1959) identificou a significativa importância dos elementos raros na biologia e, em particular, nas ciências do solo, caracterizando uma lista de elementos raros com funções fisiológicas conhecidas, bem como outras substâncias acessórias - vitaminas, hormônios e enzimas, que contém na sua composição um ou mais elementos químicos, tais como a hemocuprina que contém Cu, o hormônio da glândula tireóide com I, a vitamina B₁₂ contendo Co, dentre outras. Salientou que as conexões entre a vitalidade das plantações, a sanidade humana e dos animais domésticos com a ocorrência de diversos elementos no solo estavam se tornando claras, enfatizando que tinha dirigido a atenção para a existência de uma dependência entre províncias biogeoquímicas e doenças endêmicas, que são especialmente evidentes em regiões com excesso ou carências dos elementos no solo. Por esse motivo, suas investigações tinham interesse particular na região da ciência que denominou de *ecologia química*.

Webb (1975) salientou que a importância dos elementos traço para cultivo e na nutrição do gado já havia sido reconhecida há muitos anos. As amplitudes ótimas de teores no solo ou nas pastagens são normalmente faixas muito estreitas, e a deficiência e/ou excesso de metais como o cobre, zinco, molibdênio, cobalto, selênio, ferro, manganês e cromo podem levar ao fracasso do plantio ou à morte dos animais.

O termo epidemiologia na medicina foi originalmente utilizado apenas com relação às moléstias infecciosas - *endemias infecciosas*. A inclusão das doenças relacionadas com a fisiologia e o ambiente - *endemias discrásicas* - foi feita depois (Låg, 1990).

O potencial dos dados de levantamentos geoquímicos para indicar evidências primárias de moléstias relacionadas a abundância e carência de elementos químicos na cadeia nutritiva, onde os sinais clínicos não são diagnosticamente específicos, foi salientada pela Organização Mundial da Saúde (Mills, 1993). Condições de intemperismo com intensa oxidação, falta de detritos orgânicos e formação de

minerais secundários estáveis e insolúveis, tais como argilas, com o acréscimo da razão Al/Si nos solos, pode levar a severas deficiências em elementos traço. Regiões com extensas áreas submetidas a intemperismo ferralítico com formação de crostas lateríticas são particularmente suscetíveis a esses problemas. Elementos como o Se, Mo, Zn e I, essenciais para a saúde, podem apresentar severas carências sob essas condições. A Organização Mundial da Saúde indica que cerca de 800 milhões de pessoas nos países em desenvolvimento estão sujeitas a riscos de deficiência em iodo (Plant *et al*, 1993).

A predominância de leguminosas na dieta dos ruminantes, pode aumentar a ingestão de Mo com conseqüências danosas à saúde desses animais, o que porém não se reflete nas outras espécies (Mills, 1993). Investigações realizadas por veterinários do Instituto de Pesquisas Rowett, utilizando mapas geoquímicos do Serviço Geológico da Inglaterra, identificaram na região de Grampian, Escócia, concentrações anômalas de molibdênio com cerca de 150 km² - em áreas com geologia representada por folhelhos carbonosos marinhos de idade Carbonífera. Essas anomalias, com teores maiores que 8 ppm de Mo em sedimentos ativos de drenagem, estão associadas a severas deficiências de cobre. A anomalia de Mo está intimamente ligada a seis fazendas onde os animais na pastagem desenvolveram uma síndrome caracterizada por flacidez muscular, diarreia e um declínio significativo nas condições físicas, o que afeta o crescimento, maturidade e produtividade. A administração de Cu aos animais, embora sem apresentar sinais clínicos evidentes, proporcionou uma melhora geral nas condições, com ganhos de 30-70 lb por animal numa temporada de 6 meses de pastagem. Entretanto, a solução foi promover um rodízio de pastagem, já que em certas áreas foram determinados 35 mg Mo/kg de matéria seca (Howarth e Thornthorn, 1983; Simpson, 1995).

TABELA 1.12 - CONSEQÜÊNCIAS DO EXCESSO OU CARÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NOS SERES HUMANOS.

Desordem	Conseqüência	Local do relato
Excesso de Hg	Doença de Minamata	Japão
Excesso de Cd	Doença de Itai-itai	Japão
Excesso de Cd	Efeitos destrutivos nos rins e ossos	Diversos
Excesso de F	Fluorose dentária e óssea	Diversos
Carência ou excesso de elementos (Se?) e também micotoxinas	Kashin-Beck, degeneração de ossos e articulações e deformações em crianças	China
Carência de Se (selenose)	Keshan	China
Carência de Se	Moléstias nervosas	Diversos
Carência de Cu + Zn + Se	Artrite devida à superprodução de peroxidase	Diversos
Carência de I	Bócio	Diversos
Carência de F	Cáries dentárias	Diversos
Carência de P	Osteoporose	Diversos
Carência de Zn	Nanismo	Diversos
Carência de Mg	Depressão e doenças nervosas	Diversos
Carência de Cr	Moléstias cardiovasculares e Cr-diabetes	Diversos

Fonte : modif. Scharpenseel e Becker-Heidmann (1990).

Segundo Webb (1975), na indústria da pesca as informações concernentes aos efeitos das variações nos elementos traço sobre as espécies são muito escassas, muito embora a evidência de sintomas de intoxicações em trutas e larvas de ostras submetidas a concentrações elevadas de metais como zinco, cádmio, cobre e chumbo e a capacidade de algumas espécies em acumular metais pesados, indica que pesquisas mais detalhadas irão acrescentar significado econômico aos elementos traço neste ramo de atividade. Muito pouco se conhece acerca dos danos provocados por concentrações marginais, ou mesmo dos efeitos de teores anormalmente elevados de metais nos organismos inferiores na cadeia alimentar. Em virtude da diluição maciça, no oceano as condições adversas relacionadas às variações das composições químicas no ambiente aquático são principalmente limitadas aos rios, estuários e águas interiores. Resumindo, os problemas residem primariamente naqueles ambientes onde o *status* dos elementos traço nas bacias de captação continentais tem impacto direto.

Xuejing (1996) enfatizou que a vida na Terra se desenvolveu e evoluiu na presença de todos os elementos químicos naturais em condição de normalidade, carência ou abundância. Essas condições dependem das características geoquímicas, climáticas e morfológicas da região em questão. Além disso, a quantificação do conteúdo dos elementos químicos vem evoluindo nas últimas décadas, com técnicas analíticas que hoje alcançam, para alguns elementos químicos, frações de parte por bilhão. Dessa forma, relações antes não identificáveis entre a ocorrência de moléstias e os níveis de presença de elementos químicos, podem se tornar claras pela redução dos limites inferiores de detecção dos modernos métodos analíticos instrumentais.

Ainda segundo Webb (1975), a importância dos elementos traço na saúde humana e na nutrição é bem conhecida e não existe mais dúvida quanto à existência de padrões de distribuição geográfica na incidência de muitas moléstias. Existem, entretanto, muito poucas situações em que um relacionamento direto entre o ambiente geoquímico tenha sido estabelecido, onde podem ser incluídas a deficiência de iodo e o bócio, a intoxicação em flúor e a fluorose, a deficiência em flúor e a cárie dentária. Diversas doenças são conhecidas como provocadas pela ingestão desequilibrada de muitos elementos, dentre as quais estão os excessos de cádmio, mercúrio e chumbo e as deficiências em ferro e zinco. No entanto, essas estão relacionadas principalmente à exposição anormal resultante de certas atividades industriais ou a deficiências alimentares não diretamente relacionadas ao ambiente geoquímico. Correlações aparentes com nenhum relacionamento de causa e efeito são muito numerosas e controversas. Nesta categoria estão a dureza da água com moléstias cardiovasculares, o chumbo com a esclerose múltipla, o cádmio com a hipertensão e

arterosclerose, o alumínio com o mal de Alzheimer, e uma gama de diversos elementos e diversos tipos de câncer, para mencionar apenas alguns casos daqueles citados na literatura. Um pouco separada das moléstias identificáveis, existe uma possibilidade concreta de debilitação sub-clínica devida ao desequilíbrio de elementos-traço que sobretudo tem conseqüências menos sérias e das quais, como para o caso da agricultura e da pesca, ainda faltam muitos dados. A ligação entre a distribuição de elementos e a saúde humana inevitavelmente torna-se mais tênue à medida que aumenta o consumo de alimentos processados e homogeneizados acompanhado por migrações populacionais. Não obstante, enquanto correlações muito fortes podem ser esperadas naquelas comunidades relativamente primitivas cuja dieta tem estreita ligação com a terra em que vivem, é bastante surpreendente o grau em que comunidades rurais em sociedades mais avançadas podem de fato optar por produtos locais de um ou de outro tipo; em partes do Reino Unido, por exemplo, mais de 40% da população recebe leite produzido no local e, em média, quantidades consideráveis de vegetais consumidos são plantados e colhidos no próprio quintal. Existem por isso, diversas razões para a produção de mapas geoquímicos no interesse da saúde humana, os quais em circunstâncias adequadas podem ser valiosos para um epidemiologista, médico sanitário ou autoridades sanitárias em geral, e no estabelecimento de políticas públicas de gestão ambiental.

Ainda segundo Webb (1975), o reconhecimento geoquímico combinado com o mapa geológico nacional forneceu uma das bases para seleção de áreas num estudo sobre a angústia infantil e o conteúdo metálico nos solos dos jardins, desenvolvido em colaboração entre o Imperial School of Mines e a Unidade Pediátrica do St. Mary's Hospital Medical School de Londres. Os resultados mostraram que não existia correlação entre os teores de chumbo no sangue com os dos solos que continham até 1.000 ppm Pb. Uma correlação significativa foi obtida, entretanto, com os resultados de dois grupos amostrais, um dos quais incluiu habitantes das proximidades de antigos trabalhos mineiros onde os solos dos jardins continham até 3% Pb. Mesmo assim, todos os teores de chumbo no sangue estavam bem abaixo do nível considerado como o "limite de segurança" de 80µg/100ml, embora alguns estivessem no limite superior da normalidade (40µg/100ml).

Bokonbaev *et al* (1996) apresentou o impacto provocado pelas atividades mineiras e industriais da região do complexo mineiro de Kemin, República do Kirgistão. Nessa investigação, que incluiu terras aráveis e concentrações urbanas, foram encontrados valores elevados de Be, Pb, Zn, ETR, Mo, Sn, Th, Cr, Co, V e Cd, entre outros. Entretanto, eram especialmente elevados os teores de Pb (de 10 a 250 vezes mais elevadas que o normal), Be (10 vezes), Cu (2 a 8 vezes), Zn (2 a 20

vezes) e Cd (3 a 10 vezes). Como grande parte dos metais encontram-se na forma móvel, extraível por acetato de amônio (até 84% do Pb, até 38% do Cu e até 46% do Zn), foram encontradas concentrações elevadas de Pb, Ni, Y e Mo em culturas de batata, cevada e aveia. Investigações médicas mostraram que as concentrações de chumbo no plasma sanguíneo de mulheres e crianças superava em 2 a 5 vezes os teores normais. O nível de morbidade geral em crianças e adolescentes é também elevado, com ocorrência de moléstias crônicas como a pielonefrite, hepatite e anemia. Desse modo, ficou determinada uma clara dependência da morbidade humana com um ambiente geoquímico desfavorável.

A relação do arsênio nas águas com o câncer de pulmão em adultos masculinos foi relatada por Bergolio (1964, *apud* Crounse *et al*, 1983) na região de Córdoba, Argentina. Os particulados aéreos ricos em As provenientes de operações de indústrias químicas em Baltimore, USA (Mabuchi *et al*, 1979, *apud* Crounse *et al*, 1983) e de fundições de cobre na Suécia setentrional (Axelson *et al*, 1978, *apud* Crounse *et al*, 1983), também têm sido associados com câncer de pulmão.

Na República Popular da China, a ocorrência de uma anomalia negativa de selênio com 2.500 quilômetros de extensão e cerca de 200 de largura, alinhada SW-NE, não coincide com qualquer tendência ou unidade geológica conhecida ou identificável na mesma escala. Entretanto, esta zona de baixos valores de Se corresponde a ocorrência de duas doenças sérias e às vezes fatais: Keshan (cardiomiopatia) e Kashin-Beck (osteo-artropatia) (Tan *et al*, 1988, *apud* Darnley *et al*, 1995). O contraste em Se entre a anomalia negativa e as áreas com teores normais não excede 3 ppm. (Darnley *et al*, 1995).

Vinogradov (1959) identificou as regiões de fumarolas ácidas com altos teores de HF, como uma significativa fonte de F da atmosfera. Por esse motivo, em todas as regiões com vulcanismo recente ou contemporâneo, como a Indonésia, Vesúvio, Katmai, Islândia, Hawaí, México e Cordilheira dos Andes, todas as águas e solos contém quantidades apreciáveis de F. Seriam precisamente estas regiões, especialmente após a erupção, as associadas com a fluorose que afeta pessoas e animais.

Os processos naturais do intemperismo, atuando sobre ocorrências e jazimentos minerais, podem promover um enriquecimento no conteúdo metálico dos solos e das águas naturais superficiais e subterrâneas. Esse fato pode ser claramente demonstrado pelos teores elevados de flúor nos solos na Mina de Volta Grande, Estado do Paraná, que atingem até 10.000 ppm (Licht *et al*, 1996 b), e as águas do Rio Paraíba na região de Itabaiana e São Félix, Estado da Paraíba, que mostram teores de 0,6 a 0,8 ppm F⁻, dependendo do regime de chuvas locais (Sampaio, 1993).

Esse aumento dos teores de flúor é provocado, em ambas as situações, pelo ataque dos agentes do intemperismo sobre os jazimentos de fluorita (CaF_2), mineral que apesar de não apresentar elevada solubilidade, libera quantidades significativas de F^- para o ambiente.

A região seca do Sri Lanka abriga uma população pobre, em íntima relação com o ambiente e que dele depende para sua sobrevivência. Estudos hidrogeoquímicos em águas superficiais e subterrâneas identificaram teores de flúor que não raramente atingiam 10 mg/L F^- . A perfuração de cerca de 13.000 poços profundos nas últimas décadas, aumentou os problemas de qualidade da água, com teores superando o limite de 1,5 mg/L F^- , o que propiciou o desenvolvimento de fluorose dentária em 40-70 % da população em idade escolar. Estatisticamente, indivíduos de faixas etárias superiores, que na época da constituição da dentição permanente, se alimentaram de águas de rios e lagos com teores aceitáveis de fluoretos, não mostram sintomas de fluorose (Dissanayake, 1993).

Na China, a infertilidade endêmica - ou mal de Jashi - é outra moléstia relacionada com a biogeoquímica. Nas águas potáveis das áreas de ocorrência da moléstia, os teores de Mg, SO_4 , Na, K e Sr são muito elevados, contrastando com os de Zn e Mn que são extremamente baixos (Tabela 1.13). Quando os indivíduos afetados pela doença mudam a fonte de água ou migram para outras regiões, os efeitos da moléstia são atenuados e a esterilidade não perdura (Jie e Nianfeng, 1995).

TABELA 1.13 - CONTEÚDO MÉDIO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS DE AMOSTRAS DE ÁGUA EM REGIÃO DE OCORRÊNCIA DO MAL DE JASHI.

	Amostras	Na	Ca	Mg	SO_4	Sr	Zn	Mn
Rio	15	213,75	225,16	77,75	782,94	2,8132	0,0085	0,0145
Reservatório	3	640,98	359,83	152,28	1559,94	3,8666	0,0057	0,0130
Poço	30	133,64	113,22	40,67	433,35	2,7108	0,2176	0,0658

Fonte : Jie e Nianfeng (1995). Teores em ppm.

1.3.11.2.5 Poluição por fontes artificiais – impactos geoquímicos

Cannon e Anderson, citados por Webb (1975), enfatizaram a importância de acumular bases de dados com os teores de fundo dos elementos que podem ser esperados nos agrupamentos geológicos naturais, de forma a comparar os efeitos das contaminações antropogênicas e aumentar o entendimento dos fatores que influenciam a dispersão dos metais e a concentração nas rochas, solos, vegetações e na atmosfera. Webb (1975), enfatizou o valor evidente que têm os mapas geoquímicos nessa conexão e salientou que muitos dos problemas ambientais resultam de variações naturais das concentrações metálicas que podem abranger áreas muito extensas, incluindo mesmo aquelas relacionadas à mineralizações ainda não

perturbadas pelo homem. Em certas regiões da Grã Bretanha, onde a mineração e a fundição de metais é amplamente disseminada e ocorre desde antes da ocupação pelo Império Romano, isso tem sido detectado. A poluição do ambiente aumentará inevitavelmente com o crescimento das populações, suas demandas por alimentos, metais e outros recursos necessários à sua sobrevivência e pela demanda mundial por padrões mais elevados de vida.

Para serem efetivos na avaliação da influência das atividades industriais contemporâneas, os mapas geoquímicos devem, preferencialmente, mostrar não apenas os padrões de variação dos metais naturais, mas também aqueles resultantes de atividades humanas. A identificação de passivos ambientais é uma das aplicações concretas dos levantamentos geoquímicos. Appleton e Ridgway (1993) mostraram que mapas geoquímicos regionais podem ser utilizados para identificar os riscos potenciais, associados com a implantação de uma mina de ouro, pela identificação de um nível de referência de As anterior à implantação da lavra. Os efeitos decorrentes da exploração poderão ser monitorados com base nesse mapa referencial. O mapeamento geoquímico regional na Bolívia oriental, baseado numa densidade média de amostragem de 1 amostra/7 km² (Appleton e Llanos, 1985, *apud* Appleton e Ridgway, 1993), forneceu dados de referência geoquímica pré-avaliação e pré-exploração para o *greenstone belt* mineralizado a ouro de San Ramón (Biste, 1985, *apud* Appleton e Ridgway, 1993). A mineralização aurífera ocorre principalmente numa formação ferrífera, expressa em amostras de sedimentos de drenagem por teores elevados de As, Cu e Fe. As ocorrências mais importantes de Au estão relacionadas aos teores mais elevados de As. Levantamentos mais detalhados, baseados em 1 amostra/2 km² (Bennm, 1986, *apud* Appleton e Ridgway, 1993), confirmaram os níveis de referência regionais, ilustrando assim o potencial da amostragem de baixa densidade para determinar referências ambientais. Ainda segundo Appleton e Ridgway (1993), avaliações de maior detalhe - envolvendo a coleta de amostras de solos, águas e solo - são certamente necessárias antes do início das atividades de lavra, mas os mapas geoquímicos de baixa densidade fornecem uma indicação segura acerca dos níveis de referência regionais.

A presença do homem e suas atividades produzem impactos geoquímicos sensíveis no ambiente natural, identificáveis de forma muito clara nos sedimentos de fundo da rede hidrográfica, mesmo que os componentes tecnogênicos sejam muito variados. Osovetskiy (1996) identificou a presença de fragmentos clásticos metálicos, materiais de construção civil, vidro, escórias, carvão, cinzas, fertilizantes, etc. Esta lista pode ser acrescida de outros produtos, dependendo da área fonte e de sua proximidade. Por outro lado, tão ou mais importantes que os constituintes clásticos,

são os constituintes químicos, cuja forma de ocorrência e dispersão estão fundamentalmente relacionadas aos processos de sorção em argilas, óxidos hidratados de Al, Fe e Mn e matéria orgânica. Princípios de hidrodinâmica, transporte e deposição, fazem com que haja acumulação desses resíduos em determinadas posições dos canais da rede de drenagem natural. A região dos Montes Urais é uma das mais vastas regiões onde ocorre uma intensa pressão tecnogênica sobre o ecossistema, já que existem muitas aglomerações urbanas-industriais, centros industriais e intensa e prolongada atividade mineira (Osovetskiy, 1996). Amostras de silte e argila de pequenas bacias hidrográficas, mostraram uma associação elementar composta por Mn, P, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Bi, Ba, W, Co e Mo, considerada por Osovetskiy (1996) como indicadores de poluição. O mesmo autor utilizou técnicas de separação gravimétrica (separadores em espiral) nos mesmos sedimentos de fundo e encontrou a associação Cr-Pb-Sn-Cu-W como típica para a fração densa dos sedimentos dos rios dos Montes Urais. A migração desses componentes químicos está francamente condicionada à presença e atuação de barreiras geoquímicas que podem interromper bruscamente o deslocamento, provocando uma rápida deposição e concentração. Sob essas condições ambientais, novos compostos poderão se formar e até mesmo cristalizar. Shimanovich e Matveyeva (1996), estudando essas condições em regiões urbanizadas da Bielorrússia, encontraram uma ampla diversidade de minerais neo-formados (*ecominerals*): *Ferruginosos* (óxidos de ferro, pirita, jarosita, siderita, limonita, goethita, hidrogoethita e hidrotroilita); *Carbonáticos* (calcita e dolomita); *Silicosos* (calcedônia, quartzo e opala), *agregados consolidados de argila*, etc. Também encontraram silicatos de cálcio (allita e belita) inexistentes nos litotipos locais, aluminosilicatos de composição variável (brownmillerita) e três espécies (wavellita, fluorapatita e fosfoferrita) atribuídas exclusivamente ao impacto industrial.

A coleta e análise de amostras de precipitação e de drenagem pluvial, constituem uma técnica segura para a identificação dos poluentes em suspensão na atmosfera. Por meio de 23 estações e cinquenta campanhas semanais de coleta, De Luca *et al* (1990) caracterizaram quimicamente a poluição atmosférica da Grande Porto Alegre, Rio Grande do Sul, região onde existe uma refinaria de petróleo, um polo petroquímico, siderúrgicas e metalúrgicas, cimenteiras, fabricas de celulose e papel, têxteis, curtumes e regiões densamente povoadas. Constataram a significativa ocorrência de chuvas químicas e de chuvas ácidas, com o pH atingindo valores menores que 4,0 e identificaram sulfatos, cloretos e amônio como os principais poluentes atmosféricos, superiores aos valores médios encontrados nas regiões industrializadas da América do Norte e da Europa.

1.3.11.2.5.1 Poluição urbana

A diversidade de ações empreendidas pelo homem no ambiente urbano é responsável pela produção e pela emissão de incontáveis, complexos e pouco conhecidos resíduos sólidos e principalmente efluentes líquidos e gasosos.

Os depósitos de resíduos sólidos urbanos constituem concentrações excepcionais de materiais orgânicos ou inorgânicos, industrializados ou em bruto que, ao longo do tempo, são capazes de produzir efluentes líquidos (*chorume*) e depósitos sólidos de composição química complexa. Esses depósitos de resíduos são muitas vezes construídos sem qualquer critério técnico de isolamento dos aquíferos superficiais ou profundos, aos quais inevitavelmente irão contaminar. O aterro Metropolitano de Lixo do Rio de Janeiro, conhecido como Aterro do Gramacho, por exemplo, produz um chorume com pH alcalino e alcalinidade elevada (COPPE/UFRJ, 1992, *apud* COMEC, 1996) (Tabela 1.14).

TABELA 1.14 - CARACTERIZAÇÃO DO CHORUME DO ATERRO METROPOLITANO DO RIO DE JANEIRO.

Parâmetro analítico	Valor médio	Parâmetro analítico	Valor médio
pH	8,2	Mg	150,7 mg/L
Alcalinidade	0,11mg/L	Mn	0,25 mg/L
Cd	0,09 mg/L	Ni	0,74 mg/L
Cu	0,25 mg/L	Zn	0,5 mg/L
Cr	1,6 mg/L	cloretos	9090 mg/L
Fe	15,3 mg/L	sulfatos	1855 mg/L

Fonte : modificado de COPPE/UFRJ, 1992 (*apud* COMEC, 1996).

Uma análise da série histórica disponível sobre o quimismo do antigo *lixão* da Lamenha Pequena, em Curitiba, mostra que as investigações foram realizadas de forma incompleta e assistemática. Em certos momentos, diversos metais foram analisados, e em outros, apenas os parâmetros utilizados para estabelecer o Índice de Qualidade da Água - IQA, como nitritos, nitratos, DBO e DQO. Em nenhuma ocasião as análises das águas dos rios, dos chorumes e efluentes das lagoas de decantação foram acompanhados de coleta e análise dos sedimentos e material em suspensão, nem investigada a especiação dos metais. Nas análises disponíveis de metais, nas águas e mesmo nos chorumes, verifica-se que os teores estão muito abaixo dos esperados para os efluentes de um depósito de resíduos mistos (residenciais e industriais), antigo e mal construído (Tabela 1.15). No entanto, um fato que deve ser considerado, é que no *lixão* da Lamenha Pequena não foi construído um sistema de drenagem, o que provocava uma grande circulação das águas da chuva através do corpo do depósito. Antes da construção do sistema de lagoas de decantação, essas águas, percolaram livremente, descarregando sua carga iônica na bacia do rio Passaúna.

TABELA 1.15 - ANÁLISES QUÍMICAS NA BACIA DO RIO PASSAÚNA A MONTANTE E JUSANTE DO PONTO DE DESCARGA DOS EFLUENTES DO ANTIGO DEPÓSITO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS DE CURITIBA.

Ponto	1A	1		2	Cho- rume	Eflu- ente	Eflu- ente	3	4	5		6
Período ou data	7/92 a 8/93	7/92 a 8/93	8/96 a 9/96	18/95	até 12/85	25/02/85	10/86 a 12/86	8/96 a 9/96	9/96	7/92 a 8/93	8/96	8/96 a 9/96
Parâmetro analítico	Valor médio (quantidade de medidas)				Máxi- mo	Valor médio (quantidade de medidas)						
pH	7,78 (13)	8,13 (14)	7,8 (2)	6,9 (1)	6,9			7,6 (2)	8,3 (2)	7,85 (13)	7,9 (1)	8,2 (3)
turbidez ntu	1,9 (13)	7,9 (14)	25 (1)	-				229 (1)	88 (1)	3,88 (13)	-	186 (1)
alcalinidade mg/L	118,1 (13)	123,7 (14)	118,7 (2)	-				300,3 (2)	578,2 (2)	117,5 (12)	115,6 (1)	2843 (3)
PO ₄ mg/L	0,021 (13)	0,028 (14)	0,065 (2)	-				1,87 (2)	1,08 (2)	0,100 (11)	-	14,54 (3)
Cloretos mg/L	1 (13)	1 (13)	10 (2)	-				465,8 6 (2)	454,5 (1)	3,69 (13)	0,91 (1)	1363 (2)
Fluoretos mg/L	0,1 (13)	0,1 (13)	-	-				-	-	0,1 (13)	-	-
Sulfato mg/L	2,28 (13)	3,47 (14)	-	-				-	-	3,75 (13)	-	-
Al mg/L	-		0,925 (2)	-		2,13 (4)	0,856 (3)	0,23 (2)	ND (1)	-	ND (1)	10,33 (2)
Fe mg/L	-	0,95 (6)	20,8 (2)	-				138 (2)	20 (1)	21,43 (5)	4,4 (1)	121 (2)
Cu mg/L	-	-	0,025 (2)	0,075 (2)	0,10	0,152 (4)	0,049 (3)	0,017 5 (2)	0,031 (1)	-	0,017 (1)	0,497 (2)
Pb mg/L	-	-	ND (2)	7,2 (2)	11,40	0,096 (4)	0,101 (3)	ND (2)	ND (1)	-	ND (1)	0,2 (2)
Hg mg/L	-	ND (1)	10,28 (2)	0,625 (2)	0,0002	ND (4)	ND (4)	0,5 (2)	0,032 (1)	-	1,43 (1)	1,131 (2)
Cr mg/L	-	<0,05 (1)	ND (2)	0,2 (2)	0,25	0,181 (4)	0,056 (4)	0,105 (2)	0,062 (1)	-	0,006 (1)	1,549 (2)
Zn mg/L	-	< 0,05 (1)	0,255 (2)	0,33 (2)	0,40	0,335 (4)	0,498 (4)	0,33 (2)	3,14 (1)	-	0,485 (1)	1,326 (2)
Ag mg/L	-	-	-	-		0,036 (4)	0,074 (2)	-	-	-	-	-
Mg mg/L	14,24 (13)	15,96 (14)	-	-		-	-	-	-	15,13 (12)	-	-
As mg/L	-	ND (1)	-	-		ND (4)	ND (1)	-	-	-	-	-
Ba mg/L	-	ND (1)	-	-		1,75 (4)	2,465 (3)	-	-	-	-	-
Cd mg/L	-	-	-	-		0,027 (4)	0,009 (3)	-	-	-	-	-
Mn mg/L	-	0,03 (1)	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Ni mg/L	-	< 0,10 (1)	-	-		-	-	-	-	-	-	-
Ca mg/L	24,76	26,34 (14)	-	-		-	-	-	-	23,54 (6)	-	-
K mg/L	0,88	0,92 (14)	-	-		-	-	-	-	2,51 (6)	-	-
Na mg/L	0,78	1,47 (14)	-	-		-	-	-	-	2,97 (12)	-	-
SiO ₂ mg/L	6,02	-	-	-		-	-	-	-	7,85 (12)	-	-

Fonte : dados das colunas 1a 4 e 8 a 12 (COMEC, 1996); colunas 6 e 7 (Aisse e Santos, 1988); coluna 5, (SUREHMA *apud* Aisse e Santos, 1988). Observações : nascente do Rio Passaúna (Pontos 1 e 1A); imediatamente a montante do lixão da Lamenha Pequena, (Ponto 2), imediatamente a jusante do ponto de descarga dos efluentes do lixão (Ponto 3), cerca de 600 m a jusante do ponto de descarga (Ponto 4). Os dados indicados como Chorume referem-se a descarga do chorume a montante da bacia de decantação. As colunas de Efluentes referem-se à descarga no Rio Passaúna. Os pontos 5 e 6 se localizam fora da influência do lixão, na bacia do Rio Cachoeirinha.

O pH extremamente alcalino do chorume, situando-se sempre acima de 7, ultrapassa o pH de hidrólise da maioria dos cátions analisados, o que provoca a deposição dos metais na lama das lagoas de decantação e nos sedimentos de fundo do Rio Passaúna. Além disso, a abundância de matéria orgânica nos efluentes desse tipo de depósito atua de maneira preponderante na quelação dos metais. No entanto, não estão disponíveis quaisquer dados acerca da especiação metálica, quais sejam as fases sorvidas, co-precipitadas ou inclusas na matéria orgânica, hidróxidos de Fe, Mn e Al ou argilas e mesmo minerais neo-formados.

Nos sedimentos dos rios contaminados por chorumes, o enriquecimento dos metais sempre ocorre nas frações de granulometria fina. Mantei e Sappington (1994) utilizaram as frações <0,0625 mm (silte ou mais fino que silte) e <0,25 >0,149mm (areia fina) para investigar a distribuição do Cu, Pb, Zn e Cr no aterro sanitário de Wright County, Missouri, EUA (Tabela 1.16). Concluíram que o pH não desempenhava qualquer papel na concentração dos metais, visto que era neutro a alcalino tanto na drenagem afetada quanto na drenagem de controle, variando entre 7,11 a 7,63. A concentração dos metais, principalmente do cobre, nos sedimentos do rio que recebe os efluentes ocorreu em ambas as frações granulométricas estudadas, sendo muito mais altos na fração fina comparada à grossa.

TABELA 1.16 – TEORES MÉDIOS DE METAIS EM DUAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA DRENAGEM IMPACTADA PELO ATERRO SANITÁRIO DE WRIGHT COUNTY, MISSOURI, EUA E DA DRENAGEM DE CONTROLE.

Elemento	Silte ou mais fino (<0,0625 mm)		Areia fina (<0,25 >0,149mm)	
	Rio impactado	Rio de controle	Rio impactado	Rio de controle
Cu (µg/g)	139	52,5	11,2	5,7
Zn (µg/g)	59,9	28,0	41,6	17,9
Pb (µg/g)	66,9	46,0	50,1	43,1
Cr (µg/g)	14	8,5	12	8,5

Fonte : modif. Mantei e Sappington (1994).

As lamas de esgoto podem ser enriquecidas em metais nobres, com teores que atingem até 56 ppm Au, tendo sido também detectadas altas concentrações de Pd, conforme relatado por Lottermoser (1993, *apud* Lottermoser e Morteani, 1993). Outros metais nobres detectados mas em baixas concentrações, incluem Pt, Ru, Rh, Os e Ir (Tabela 1.17).

As fontes mais importantes de metais nobres nas lamas de esgoto urbanas, incluem descargas industriais, gabinetes odontológicos, indústria de jóias, catalizadores a base de platina para redução das emissões em automóveis, e, em menor grau, a corrosão das tubulações da rede de abastecimento de água, águas de infiltração dos sistemas de esgoto cloacal, águas de escoamento superficial e os baixíssimos teores (ultra-traço) das próprias águas para abastecimento doméstico.

TABELA 1.17 - VARIAÇÃO DOS TEORES EM METAIS NOBRES NAS LAMAS DE ESGOTO URBANO NOS ESTADOS UNIDOS E NA REPÚBLICA FEDERAL DA ALEMANHA.

Elemento	EUA			Alemanha		
	Mínimo	Máximo	N	Mínimo	Máximo	N
Au	0,08	12,90	87	0,28	56,00	26
Pt	0,05	0,4	15	< 0,01	1,07	26
Pd	0,23	16,20	44	0,04	4,70	26
Ru	0,05	7,05	44	< 0,01	0,39	13
Rh	0,08	2,70	31	< 0,01	0,35	13
Os	0,06	3,18	15	< 0,01	0,05	13
Ir	0,05	0,46	15	< 0,01	0,03	13

Fonte : Furr *et al* (1976), Mumm *et al* (1983, 1984, 1988) e Lottermoser (1993), citados por Lottermoser e Morteani (1993). A unidade é mg/kg de matéria seca.

Gabinetes odontológicos que usam ouro, mercúrio e prata para a restauração dentária, podem liberar importantes quantidades desses metais, acompanhando seus efluentes líquidos, apesar dos sifões de segurança instalados nos pontos de descarga.

Tubos de lâmpadas fluorescentes ou lâmpadas de vapor de mercúrio, liberam significativas quantidades de mercúrio para os aterros sanitários. Estimativas da National Electrical Manufacturers Association mostram que 600 milhões de lâmpadas fluorescentes são descartadas anualmente nos Estados Unidos, produzindo cerca de 30.000 toneladas de resíduos contaminados com mercúrio (Mason, 1991, *apud* Envirosense, 1997).

Rajwanshi *et al* (1997) apresentaram uma completa revisão do conhecimento disponível sobre a lixiviação do alumínio, a partir de utensílios domésticos, principalmente de cozinha. Apesar das severas críticas apresentadas à metodologia e abordagem utilizadas pelos autores pesquisados por Rajwanshi *et al* (1997), alguns dados podem ser utilizados, mesmo que com alguma reserva, como por exemplo:

- águas originalmente de-ionizadas acrescidas de ácido cítrico (pH = 3,0) após fervura por 10 a 30 minutos em panelas de alumínio, apresentaram teores que variaram entre 4,5 a 63,0 ppm Al^{3+} (Rajwanshi *et al*, 1997);
- panelas com água - originalmente de-ionizada - com pH = 3.0 por 10 minutos e na presença de $1\mu g/ml F^-$, apresentaram teores de 200, 18,2, 4,9, 8,1, 16,8 e 8,0 $\mu g/ml Al^{3+}$ (respectivamente Tennakone e Wickramanayake, 1987; Savory *et al*, 1987; Tennakone *et al*, 1988; Watanabe e Dawes, 1988; Rao e Radhakrishnamurty, 1990; Moody *et al*, 1990; *apud* Rajwanshi *et al*, 1997).

O transporte desses metais pode ocorrer sob a forma de partículas sólidas - transporte clástico - ou então como elementos adsorvidos ao material particulado em suspensão, como colóides ou como complexos orgânicos ou inorgânicos dissolvidos - transporte hidromórfico. (Lottermoser e Morteani, 1993) (Tabela 1.18).

A produção média de dejetos é estimada em 180 gramas de matéria seca por pessoa, por dia. Considerando uma população de 5 bilhões de pessoas, das quais

25% pertencem ao ambiente industrializado e servidos por rede de coleta de esgotos, a produção estimada de lama de esgoto seca é de aproximadamente 82 milhões de toneladas/ano (Bowen, 1985, *apud* Lottermoser e Morteani, 1993). Segundo os teores de metais nobres, publicados por diversos autores, Lottermoser e Morteani (1993) estimaram que o conteúdo nesse material, implicaria em 100 t Au, 8 t Pt, e 80 t Pd, acumulando-se anualmente e passíveis de recuperação por processos industriais. Isso seria viabilizado pelo fato desse material não exigir operações de lavra, britagem, moagem e transporte, constituindo-se num minério de metais nobres bastante atrativo. No entanto, todas as investigações realizadas na obtenção de metais a partir das lamas de esgoto, ainda se revelam anti-econômicas.

TABELA 1.18 - CONTEÚDO MÉDIO DE METAIS PESADOS EM LAMAS DE ESGOTO.

Elemento	EUA	Grã Bretanha	Suécia	Itália
Pb	1.380	820	281	210
Cd	74	----	13	2
Cr	2.031	980	872	62
Cu	1.024	970	791	360
Ni	371	510	121	42
Zn	3.315	4.100	2.055	1.540
Hg	----	----	----	4

Fonte : Lottermoser e Morteani (1993).

Apesar desses fatos, Lottermoser e Morteani (1993) indicam que a produção de lixo e de lamas de esgoto não são as fontes mais importantes de poluição por metais pesados, mas sim a deposição atmosférica, já que na Alemanha, Häni (1991, *apud* Lottermoser e Morteani, 1993) caracterizou que a deposição atmosférica de Cd é da ordem de 90 t/ano, enquanto as lamas de esgoto contribuem com apenas 13 t/ano. Em ambientes urbanos, a poluição atmosférica é um problema complexo, em primeiro lugar porque se deve à incontrolável atividade humana e em segundo lugar porque é difícil identificar e caracterizar a fonte de poluição. Shrivastava e Tripathi (1996) mostram que o Fe pode estar presente nos particulados sólidos atmosféricos, em diferentes espécies e formas. Pode se originar de fontes geológicas ou de atividades humanas, como a indústria cimenteira, metalúrgicas, emissões dos veículos, plantas de termo-eletricidade, entre outras. O Fe tem sido identificado nos particulados aéreos sob várias formas, como α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, magnetita, hidróxidos ou ferritas. Essa variedade de formas vai depender diretamente da fonte contaminante. Assim, ferro compondo minerais silicatados, sugeriria uma origem geológica, enquanto que óxidos, hidróxidos ou ferro metálico, indicariam uma fonte antropogênica. Entretanto, o ferro pode desempenhar um papel importante na acumulação de outros elementos, tais como V, Ti, Pb e Se que acumulam-se de cinco a dez vezes mais na presença do Fe.

O material particulado e os aerossóis atmosféricos produzidos em áreas urbanas, foram incluídos numa investigação realizada por Fiedler e Solari (1991) no Estado do Rio Grande do Sul. Dentre os locais selecionados para coleta de dados, sobressai a estação rodoviária da cidade de Porto Alegre, onde o impacto ambiental é representado apenas pelo tráfego rodoviário urbano intenso e distante de emissões industriais. Essa estação de amostragem foi a que apresentou os teores mais elevados, igualando e até mesmo superando as amostras coletadas no Polo Petroquímico de Triunfo e na região industrializada de Caxias do Sul. Esses resultados (Tabela 1.19), segundo os autores, evidenciam a poluição do ar proveniente de veículos automotores, e que se encontra freqüentemente fora dos padrões brasileiros de qualidade do ar, quanto ao material particulado em suspensão, estabelecidos na Portaria N° 231 (27/4/1976) do Ministério do Interior brasileiro.

TABELA 1.19 - CONCENTRAÇÃO DE METAIS NO MATERIAL PARTICULADO AÉREO NA ESTAÇÃO RODOVIÁRIA DE PORTO ALEGRE.

Elemento	Data de coleta das amostras		
	10/12/1984	16/12/1984	22/12/1984
Fe	6790	3480	5450
Ca	27000	28200	28400
Al	22100	18000	26200
Mn	73	51	60
Cu	47	37	63
Co	24	13	18
Cd	ND	ND	ND
Cr	20	16	23
Ni	43	19	8
Pb	23	9	5
Zn	157	90	69
Zr	50	38	51

Fonte : modif. Fiedler e Solari (1991). Nota : teores em ng/m³.

Investigações realizadas em Richmond upon Thames, nas proximidades de Londres, Inglaterra, mostraram uma forte correlação entre anomalias positivas de Pb nos horizontes superficiais do solo e de Pt na poeira da estrada e nos solos superficiais com o traçado da rede rodoviária, principalmente com as interseções rodoviárias principais (Richmond e Kew, *apud* Simpson, 1995). Esses resultados foram atribuídos tanto ao impacto ambiental das antigas emissões de motores à explosão contendo chumbo, utilizado na gasolina como anti-detonante, quanto das modernas emissões com EGP (Elementos do Grupo da Platina), utilizados na manufatura dos catalisadores (Simpson, 1995).

Johnson *et al* (1996) mostraram que teores elevados de chumbo nos solos superficiais e sedimentos de drenagem da Jamaica, podem estar relacionados a fontes antropogênicas importantes, devidas à precipitação de Pb “atmosférico”, produzido pela combustão de gasolina com chumbo anti-detonante. Salminen (1976,

apud Tarvainen, 1996) também mostrou que nas proximidades da cidade de Kuopio, Finlândia, o intenso tráfego rodoviário e marítimo provocou anomalias antropogênicas de Pb, Zn e Cu, detectadas por um levantamento geoquímico baseado em amostras de material orgânico, contido nos sedimentos de drenagens naturais.

1.3.11.2.5.2 Poluição industrial

As atividades industriais são responsáveis por alterações no panorama geoquímico, pela atuação de processos projetados para transformação de insumos ou produção de bens de consumo. Nesses processos - onde a matéria prima pode ser constituída por minérios de composições variadas, subprodutos de outras operações industriais ou mesmo detritos e resíduos urbanos - são utilizados compostos químicos orgânicos e/ou inorgânico, em ambientes de extrema acidez ou alcalinidade, que geram efluentes líquidos ou gasosos, ou resíduos sólidos de composição química complexa e alta periculosidade aos seres vivos. Pequenas unidades industriais de reciclagem de materiais industriais, como baterias e acumuladores de energia, metalúrgicas, oficinas mecânicas, postos de abastecimentos de combustíveis, operando sem controle ambiental rígido, liberam efluentes enriquecidos em metais e resíduos de hidrocarbonetos.

Salminen (1981, *apud* Tarvainen, 1996) mostrou que elevadas concentrações de Cu em Outokumpu e Zn em Vihanti, na Finlândia, estavam relacionadas a efluentes líquidos liberados durante décadas pelas atividades de mineração.

Pires e Teixeira (1991) identificaram a presença de Al, Fe, Ca, Ti, Mg, K, Co, Mn, Ni e V associados à fração mineral (inorgânica) e elementos traço como As, Cd, Mo, Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni e Co associados à fração orgânica e sulfetada dos carvões da jazida do Leão, Rio Grande do Sul (Tabela 1.20). Os teores elevados de As, Cd, Cr, Cu, Mo, Pb e Zn nas frações sulfetada e orgânica, sugerem uma volatilidade importante, já que também há um enriquecimento desses elementos nas partículas mais finas, produzidas no processo de queima do carvão. Desse modo, recomendaram a instalação de precipitadores eletrostáticos, que teriam capacidade de reter 99,9% da emissão de 7.200 t/ano de particulados sólidos produzidas pela Usina Termoelétrica Jacuí I.

TABELA 1.20 - CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TRAÇO NO CARVÃO DA JAZIDA DO LEÃO, RIO GRANDE DO SUL, BRASIL.

Elemento	Fração orgânica	Fração sulfeto	Fração inorgânica
As (ppm)	15.3	624.0	1.2
Cd (ppm)	0.10	29.85	0.02
Co (ppm)	10.2	-	12.2
Cr (ppm)	28.2	844.6	34.5
Cu (ppm)	62.9	3522.2	9.4
Mo (ppm)	1.6	217	1.4
Mn (ppm)	33.9	-	62.4
Ni (ppm)	26.4	-	29.2
Pb (ppm)	0.6	1198.5	2.9
V (ppm)	71.3	-	122.0
Zn (ppm)	55.7	855.3	46.4

Fonte : modif. Pires e Teixeira (1991).

Fernandez-Turiel *et al* (1994) realizaram investigações sobre as características mineralógicas e geoquímicas dos particulados sólidos, capturados nos precipitadores eletrostáticos das usinas termoelétricas de Candiota, Charqueadas, Jorge Lacerda no Brasil, Dou He e New District, ambas na China, e Teruel na Espanha. Seis unidades industriais utilizam carvão mineral proveniente de fontes diversas. A mineralogia das cinzas foi identificada por difratometria de raios X, acompanhando as técnicas de extração seqüencial empregadas para identificar a quantidade de Cd, Cu, Pb, Sb, Zn, Co e Ni extraível por água (extração com água destilada), cátions trocáveis (extração por acetato de amônio em pH 7,0), cátions sorvidos à superfície dos óxidos (extração por acetato de amônio em pH 5,0), cátions ligados aos óxidos de Fe (extração em cloreto de amônio e ácido acético) e cátions residuais (digestão com ácido fluorídrico, ácido perclórico e ácido nítrico). A técnica de extração seqüencial foi empregada no sentido de simular os processos naturais a que estão submetidas as cinzas quando depositadas e avaliar o potencial de mobilização e de biodisponibilização dos metais (Tabela 1.21). Os autores observaram que a composição dos particulados sólidos aéreos depende, não só da composição do carvão, mas também da tecnologia de combustão empregada na usina. Sobretudo a associação dos metais pesados, estudados com as diferentes fases minerais, deve estar relacionada à tecnologia de combustão, principalmente com a temperatura da caldeira que controla a volatilização dos metais e com o resfriamento dos gases no processo de descarga da caldeira.

Sobre o comportamento dos metais pesados, Fernandez-Turiel *et al* (1994) concluíram que: (a) Cd, Cu, Co e Zn são os elementos que apresentam as maiores proporções trocáveis; (b) o Cd é o elemento mais mobilizável (extração com água) à medida que as cinzas se depositam no solo ou em depósitos específicos; (c) Cu, Co e Zn aumentam sua mobilidade ou disponibilidade à medida que a severidade do meio aumenta (pH progressivamente mais ácido); (d) Ni e Pb tem baixas taxas de

mobilização principalmente sob extração por água; (e) Sb apresenta comportamento similar ao do Ni e Pb mas com disponibilização um pouco mais elevada; (f) Co, Ni, Pb e Zn são principalmente sorvidos à superfície dos óxidos ou ligados aos óxidos de Fe.

TABELA 1.21 - TEORES OBTIDOS PELO EMPREGO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL NAS AMOSTRAS DE PARTICULADOS SÓLIDOS AÉREOS PRODUZIDOS POR USINAS TERMOELÉTRICAS A CARVÃO MINERAL NO BRASIL.

Usina	Tipo de amostra	Elementos analisados						
		Cd (ppm)	Co (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Sb (ppm)	Zn (ppm)
Jorge Lacerda, Brasil	extraível por água	24	7	133	42	124	38	113
	cátions trocáveis	40	9	1.189	151	126	4	687
	cátions sorvidos à superfície dos óxidos	50	35	1.415	281	222	7	2.046
	cátions ligados aos óxidos de Fe	43	86	607	305	514	3	1.215
	cátions residuais	1.152	8.467	24.851	15.673	34.368	2.230	63.786
	Total	1.309	8.604	28.195	16.451	35.355	2.281	67.847
Charqueadas, Brasil	extraível por água	113	7	33	31	237	5	225
	cátions trocáveis	40	2.596	1.397	213	85	11	562
	cátions sorvidos à superfície dos óxidos	108	3.490	2.684	3.776	1.095	11	4.347
	cátions ligados aos óxidos de Fe	163	3.588	823	566	1.112	3	850
	cátions residuais	3.402	11.625	32.265	60.693	38.358	1.899	34.192
	Total	3.825	21.207	37.201	65.279	40.887	1.929	40.176
Candiota, Brasil	extraível por água	34	273	2.651	565	69	90	2.266
	cátions trocáveis	36	9	291	42	53	6	363
	cátions sorvidos à superfície dos óxidos	27	7	310	46	378	19	701
	cátions ligados aos óxidos de Fe	42	34	394	114	456	10	383
	cátions residuais	635	7.232	22.198	29.524	22.234	1.888	35.841
	Total	774	7.555	25.844	30.291	23.189	2.012	39.554

Fonte : modif. Fernandez-Turiel *et al* (1994).

Efluentes de depósitos de rejeito de atividades de mineração também produzem impactos geoquímicos ambientais significativos. Entretanto, simples ações como a neutralização do pH, imobilizando os elementos numa bacia de decantação que receba os efluentes, antes que sejam lançados no ambiente, produz reduções significativas, em certos casos anulando os efeitos perniciosos (Tabela 1.22). É evidente que se não forem tomadas medidas corretivas paralelas, como um selamento dos depósitos de rejeito piritoso, restringindo sua exposição às águas superficiais e freáticas, com a subsequente produção abundante de H_2SO_4 , a medida de neutralização do pH exigirá cada vez maiores recursos para que venha a ser efetiva. Essas medidas de isolamento dos rejeitos piritosos são fundamentais, pois os recursos minerais são finitos e no momento da exaustão da jazida, a empresa mineradora retira-se de cena, não existindo mais qualquer responsável que promova as operações paliativas de neutralização da acidez dos efluentes.

TABELA 1.22 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO QUÍMICAS DA DRENAGEM NATURAL (1) E DOS EFLUENTES DOS DEPÓSITOS DE REJEITO DA MINA DE CARVÃO DE FIGUEIRA, ESTADO DO PARANÁ, ANTES (2) E DEPOIS (3) DA ADIÇÃO DE CAL PARA NEUTRALIZAÇÃO DO pH.

Parâmetro físico / químico	Rio das Pedras (1)	Poço tubular na Mina (2)	Efluente Neutralizado (3)
pH	7,7	N.A.	8,5
Sólidos totais	125,5	N.A.	882,5
Nitratos	0,6	N.A.	4,0
Sílica solúvel	19,8	N.A.	7,8
Cu	0,02	N.A.	0,014
K	3,9	N.A.	4,9
Zn	0,062	3,50	1,28
Al	0,62	40,00	1,66
Fe	0,48	165,15	0,54
Ca	17,4	N.A.	171,1
Mg	3,5	N.A.	10,0
PO ₄ ²⁻	< 0,2	N.A.	< 0,2
Ag	< 0,04	N.A.	< 0,04
As	< 0,05	N.A.	< 0,05
Cr	< 0,02	N.A.	< 0,02
Ba	< 0,1	N.A.	0,14
Se	< 0,02	N.A.	< 0,02
Cd	< 0,01	< 0,01	0,024
NO ₂ ⁻	< 0,1	N.A.	< 0,1

Fonte : Companhia Carbonífera do Cambuí (dados inéditos). As análises foram realizadas em laboratórios diversos. Todos os valores, exceto o pH, estão expressos em mg/L.

O Atlas Geoquímico Wolfson (Howarth e Thornthorn, 1983) salientou na Inglaterra e no País de Gales, extensas áreas agricultadas contaminadas por Pb, relacionadas às mineralizações de Derbyshire, no centro da Escócia, onde os solos contém até 3% Pb nas proximidades de antigas minas e fundições, contrastando com o conteúdo normal de Pb dos solos não contaminados da Grã Bretanha, que situa-se na faixa de 10-150 ppm Pb.

1.3.11.2.5.3 Poluição rural

As atividades do homem, visando atender às exigências crescentes de maior produtividade agrícola, são responsáveis por intensos e extensos impactos geoquímicos ambientais. Isso ocorre pela adição de fertilizantes para suprimento de carências específicas em micro e macronutrientes, pelo uso de calcário visando a neutralização do pH e imobilização do Al³⁺, e pelo uso de agrotóxicos clorados, fosforados, mercuriais e bromados, entre outros, para controle e eliminação de pragas, para acelerar a colheita pela secagem das plantas e para preservação dos produtos armazenados.

O tratamento de sementes por pesticidas metil-mercuriais foi muito comum em décadas passadas. Na Suécia, essa técnica foi utilizada desde 1940. Na década seguinte, foram identificados teores elevados de mercúrio em aves e outros animais mortos, bem como foram detectados teores de 0,029 ppm Hg em ovos produzidos na Suécia, contra 0,007 ppm Hg nos produzidos em países vizinhos (Taylor, 1978 *apud*

Eysink *et al*, 1988). Após a proibição do tratamento de sementes por esses pesticidas, ocorrida em 1966, o nível de mercúrio nas aves decresceu sensivelmente (Peterson, 1973, *apud* Eysink *et al*, 1988).

No Brasil, a despeito das Portarias do Ministério da Agricultura nº 393 (05/10/1972), nº 2 (06/01/1975) e nº 357 (14/10/1971) que proibiram o uso de pesticidas organo-clorados na cultura do fumo, dos pesticidas contendo etil- e metil-mercúrio e dos pesticidas organo-clorados nas pastagens, e do avanço das pesquisas de técnicas biológicas de controle de pragas, a agricultura ainda continua aplicando desses compostos. O controle da aplicação dessas substâncias só foi possível no Brasil em 1989, com a Lei nº 7802 (11/07/1989) que entre outras medidas (Artigo 13), implantou o Receituário Agrônômico. Antes dessa data, a comercialização e aplicação dessas substâncias ocorria livremente ou com controle incipiente. Até hoje não existem bases de dados confiáveis que agreguem a informação contida nos receituários agrônômicos, documentos obrigatórios pela legislação brasileira para a comercialização desses produtos. Estimativas conservadoras - baseadas apenas nos dados dos receituários agrônômicos - indicam que a agricultura do Estado do Paraná já consumiu cerca de 20.000 toneladas/ano de pesticidas dentre os quais se incluem organo-clorados e organo-fosforados (Reinaldo Skalisz, com. pessoal, 1997; Andreoli *et al*, 1997). Organo-clorados como o BHC, DDT e Paration, sozinhos ou combinados, foram utilizados extensivamente no combate às pragas das culturas do soja e do algodão; a cultura do café consumiu em épocas passadas, grandes quantidades de BHC em pó.

A identificação de áreas contaminadas por pesticidas é algo que preocupa a todos os que se envolvem nas questões ambientais. No entanto, a coleta de amostras de solos, sedimentos de fundo e águas com essa finalidade, é extremamente complexa e delicada. Isso porque alguns ingredientes ativos (principalmente os organo-fosforados) sofrem uma rápida degradação e até mesmo foto-decomposição. O material construtivo do recipiente para armazenagem da amostra, a preservação imediata em condições de baixa temperatura e a remessa imediata ao laboratório, são exigências que muitas vezes inviabilizam investigações desse tipo. No entanto, muitos dos agrotóxicos contêm na molécula elementos como Cl, F, Na, B, Br, Sn, Mg, Al, Cu, K, I, Mn e Zn (Tabela 1.23), que podem ser perfeitamente identificados através de análises químicas instrumentais, como a espectrofotometria de absorção atômica, cromatografia iônica e espectrometria de plasma induzido. Isso permite que numa primeira abordagem do problema, a análise específica de alguns princípios ativos orgânicos seja evitada e substituída por técnicas mais simples e de menor custo. Certamente, esta abordagem preliminar e simplificada não substitui a identificação

direta do ingrediente ativo - mais sofisticada e completa - mas é uma alternativa operacional para uma primeira caracterização do problema e para delimitação geográfica da área impactada. A persistência temporal dos princípios ativos organo-clorados e organo-fosforados é bastante diferente. Enquanto os organo-fosforados degradam-se rapidamente em questão de horas, os organo-clorados persistem íntegros por décadas. No entanto, os elementos que participam da composição do ingrediente ativo, permanecerão no ambiente, seja na molécula original, seja nas substâncias secundárias ou mesmo sorvidos à matéria orgânica, óxidos hidratados de Fe, Mn ou Al e argilo-minerais do solo ou dos sedimentos de fundo da rede hidrográfica. Análises desses materiais e da água superficial, poderão apresentar teores desses elementos. A questão diz respeito à interpretação dos resultados, já que esses elementos também podem ocorrer isolados ou associados também na natureza, originados por exemplo por fatores geológicos, como jazimentos minerais ou rochas enriquecidas, ou pedológicos como solos ricos em matéria orgânica.

A Portaria nº 10 (08/03/1985) do Ministério da Saúde - Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, relaciona as substâncias com ação tóxica sobre animais e plantas. Um resumo da composição dos princípios ativos constantes dessa Portaria, apresentada à Tabela 1.23, ilustra claramente a possibilidade de identificação de áreas contaminadas por pesticidas, por meio de técnicas analíticas alternativas. É evidente que a Tabela 1.23 tem uma condição apenas qualitativa, visto que na maioria dos estados brasileiros, na qual se inclui o Paraná, não existe um controle rígido da distribuição geográfica da comercialização e da aplicação desses agroquímicos.

TABELA 1.23 - ELEMENTOS QUE COMPÕEM A MOLÉCULA DOS PRINCÍPIOS ATIVOS UTILIZADOS COMO PESTICIDAS, HERBICIDAS, FUNGICIDAS, ANTI-BROTANTES, REGULADORES DO CRESCIMENTO VEGETAL E DESSECANTES.

Elemento	N	Elemento	N	Elemento	N
C	224	F	12	Cu	7
H	228	Na	3	K	1
N	155	B	1	I	2
O	195	Br	11	Mn	2
P	56	Sn	4	Zn	5
S	96	Mg	1		
Cl	87	Al	1		

Fonte : Portaria nº 10 (08/03/1985) do Ministério da Saúde - Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. A coluna N identifica a quantidade de vezes que o elemento é citado.

Apesar do receituário agrônomo ter como um de seus objetivos o suporte à fiscalização sobre os insumos prescritos e comercializados, esse importante documento vem sendo descartado, sem arquivamento de seus dados, visando a identificação e caracterização das regiões onde são aplicadas as maiores quantidades. O Centro Nacional de Meio Ambiente – CNMA/EMBRAPA, desenvolveu um sistema computacional destinado a essa finalidade, que vem sendo aplicado ao

cadastro dos dados contidos nos receituários agrônômicos do Estado de São Paulo (Cláudio Spadotto, com. pessoal, 1995).

Uma observação mais detalhada apenas dos princípios ativos que contêm bromo, é apresentada à Tabela 1.24. O bromo é aqui salientado por ser um elemento relativamente raro na natureza, mostrar uma grande mobilidade e possibilidade de dispersão, sob quaisquer condições ambientais sejam redutoras ou oxidantes e, principalmente, por apresentar toxidez elevada.

TABELA 1.24 - PRODUTOS EMPREGADOS NA AGRICULTURA CUJO PRINCÍPIO ATIVO CONTÉM BROMO.

Nome técnico ou comum	Sinonímia	Fórmula bruta	Classe	Emprego
Brodifacum	Klerat	$C_{13}H_{23}BrO_3$	raticida do grupo das cumarinas	Domissanitário
Bromacil	Hyvar	$C_9H_{13}BrN_2O_2$	herbicida do grupo das uracilas	Abacaxi, citros e áreas não cultivadas
Bromofós	Nexion 40 EC, Nexion	$C_8H_8BrO_3PS$	inseticida fitossanitário organo-fosforado	Algodão, cebola, milho e trigo. Armazenamento do milho
Bromofós etílico	Unexan	$C_{10}H_{12}Cl_2BrO_3PS$	inseticida fitossanitário organo-fosforado	Algodão, arroz, café, milho e soja
Bromoxinil	Brittox, Brominal, Brominex, Bucril	$C_7H_5Br_2ON$	herbicida do tipo HBN	Algodão
Bromopropylate	Neoron 500CE, Acarol	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	acaricida do grupo dos benzilatos	Citros, algodão, mamão e beringela
Brometo de metila	Brometila, Bromo Flora	CH_3Br	inseticida, fungicida, nematocida	Abacaxi, ameixa, café, citros, maçã, mamão, manga, pêssego, uva, dentre outros. Canteiros de fumo e como formicida.
Deltametrina	Decis, K-obiol, K-othrine	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	inseticida fitossanitário do grupo dos piretróides sintéticos	Algodão, alho, beringela, café, cebola, citros, soja, tomate, trigo, dentre outros
Diquat	Reglone	$C_{12}H_{12}Br_2N_2$	herbicida e dessecante do grupo do dipiridílio	Abacaxi, banana, beterraba, café, cebola, citros, feijão, dentre outros
Naled	Dibrom	$C_4H_7Br_2Cl_2O_4P$	inseticida acaricida fitossanitário halógeno fosforado	Algodão, alfafa, arroz, batata, cebola, citros, feijão, fumo, pastagens, soja dentre outros.
Profenós	Curacron	$C_{11}H_{15}ClBrO_3PS$	inseticida acaricida fitossanitário halógeno fosforado	Algodão e soja.

Fonte : Portaria nº 10 (08/03/1985) do Ministério da Saúde - Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária.

As normas brasileiras que definem a especificação dos calcários agrícolas utilizados na correção da acidez e neutralização do alumínio trocável dos solos, não dão atenção à presença de elementos em quantidades traço. Isso ocorre por diversos motivos, como o fato da legislação ser de uma época em que as questões ambientais ainda não estavam muito claras, as técnicas analíticas eram de baixa sensibilidade para elementos traço e o conhecimento da ação dos elementos traço na fisiologia vegetal era ainda muito incipiente. Por esse motivo, as especificações estabelecidas na Portaria Nº 03 (12/06/1986) da Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária para corretivos de acidez do solo, restringem-se à granulometria, teor de MgO e PRNT (capacidade de neutralização do pH e Al^{3+}). Esta especificação não condiz com a complexidade geoquímica dos calcários, empregados como corretivos, como mostrado na Tabela 1.25, o que permite que metais de alta toxidez como o Pb e Cd sejam

adicionados ao solos das lavouras sem qualquer controle. Mais recentemente, na redação do Decreto nº 86.955 (18/02/1982), algum cuidado foi adotado, já que a definição para corretivo agrícola é a de um “*produto que promova a modificação da acidez ou alcalinidade do solo, sem trazer nenhuma característica prejudicial*”. É evidente que enquanto o pH se mantiver alcalino, pela ação do calcário magnesiano (dolomítico), isso fará com que os elementos fiquem imobilizados. Entretanto, à medida que os processos vitais ocorrerem, a acidez aumentará, provocando como consequência uma maior mobilização e bio-disponibilização, não só dos cátions considerados como macro e micro-nutrientes, mas também dos elementos tóxicos.

TABELA 1.25 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UMA AMOSTRA DE CALCÁRIO MAGNESIANO COMERCIALIZADO COMO CORRETIVO AGRÍCOLA.

Constituinte	Teor	Constituinte	Teor
CaO (%)	25,8	Cr (ppm)	0,0
MgO (%)	18,8	Cu (ppm)	66,3
Fe (%)	0,2	Ni (ppm)	1,4
Al (%)	0,3	V (ppm)	0,0
Ti (ppm)	44,9	Sr (ppm)	444,5
Mo (ppm)	79,6	P (ppm)	481,0
Zn (ppm)	157,9	Ba (ppm)	108,5
Pb (ppm)	102,1	Cd (ppm)	33,8
Co (ppm)	0,0	B (ppm)	114,5
Mn (ppm)	1154,6		

Fonte : EMBRACAL (dados inéditos).

Os instrumentos legais existentes também restringem-se a alguns poucos elementos, ao se referirem aos fertilizantes e seus constituintes. O Decreto nº 86.955 (18/02/1982), em seu Artigo 3º, considera como fertilizante a *substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes às plantas*, dividindo-os conforme sua origem e complexidade, em fertilizantes simples, mistos, orgânicos, organominerais, compostos e complexos. Os elementos são identificados como macronutrientes primários (N, P, K), macronutrientes secundários (Ca, Mg, S) e micronutrientes (B, Co, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu). Entretanto, os fertilizantes se constituem também em importantes fontes de contaminação ambiental. Materiais naturais ricos em potássio, como salitre do Chile e trona, utilizados como matéria prima desses fertilizantes, são enriquecidos em Ba, Pb, Na, Rb, Cs e Tl. Os fosfatos, também utilizados na manufatura desses produtos, provém de carbonatitos que são naturalmente enriquecidos em Al, Na, Zr, Ti, Nb, Ta, F, P e ETR ou de depósitos sedimentares de fosforitas (Rose *et al*, 1979). Nas fosforitas, pode ocorrer o enriquecimento em diversos elementos como V, As, Si, Mn, Cr, U e ETR. Algumas dessas concentrações pode até apresentar interesse econômico, já que os teores elevados justificam a obtenção dos elementos em escala comercial como produto ou sub-produto.

A substituição pelo F é uma feição importante das apatitas sedimentares, já que na fórmula $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$, os íons flúor, cloro e hidroxila podem substituir-se mutuamente de modo a constituir os membros terminais puros da série isomorfa fluor-apatita, cloro-apatita, hidroxí-apatita e carbonato-apatita. (Deer *et al*, 1961; 1992). De fato, a cela unitária da fluor-apatita é levemente menor e mais estável que a da hidroxí-apatita, sendo um precipitado natural. Assim, a apatita dos ossos dos animais superiores é rapidamente convertida a fluor-apatita em qualquer sistema aberto com presença de flúor.

Para Krauskopf (1972), a abundância de elementos traço nas rochas fosfáticas, pode ser explicada pela associação com a matéria orgânica ou pela interação desses elementos com a estrutura da apatita. As concentrações de Ag, As, Mo, Ni, Zn, Cr, Cu, Sb, Se e Cd são principalmente atribuídas à matéria orgânica, enquanto que as de Sr, Th e ETR são atribuídas ao retículo da apatita. O V e o U podem estar associados tanto ao retículo das apatitas, quanto à matéria orgânica. Prevot e Lucas (1980) apontam ainda para uma possível associação entre o Ti e as argilas associadas às rochas fosfáticas. Deer *et al* (1992) mostram que na série isomórfica das apatitas, flúor, cloro e hidroxila podem substituir-se mutuamente para formar os membros puros da série. Ainda mais, teores de Sr e ETR substituem comumente o Ca com predomínio do grupo do Y, e os teores dos ETR leves podem ser elevados em apatitas de rochas alcalinas e carbonatitos.

TABELA 1.26 - TEORES MÉDIOS E AMPLITUDE DA VARIAÇÃO DE ALGUNS ELEMENTO TRAÇO EM AMOSTRAS DE FOSFATITOS PERMIANOS DAS MONTANHAS ROCHOSAS, EUA.

teor (ppm)				teor (ppm)			
Elemento	mínimo	médio	máximo	Elemento	mínimo	médio	máximo
Ag	0,1	3	10	Nd	-	300	-
As	< 10	40	200	Ni	30	100	300
B	-	< 50	-	Pb	-	< 10	> 30
Ba	-	100	300	Sb	-	7	> 15
Be	-	< 0,5	30	Sc	< 5	10	30
Cd	-	< 50	300	Se	1	13	70
Co	< 10	< 10	30	Sr	300	1.000	-
Cr	30	1.000	3000	U	30	90	130
Cu	10	100	300	V	100	300	1.000
Ga	-	< 10	10	Y	300	1.000	-
La	30	300	1.000	Yb	3	10	30
Mn	-	30	300	Zn	-	300	-
Mo	-	30	100 - 300	Zr	10	30	100

Fonte : modif. Guldbrandsen (1966). O traço indica valores não apresentados pelo autor.

Os teores de U podem atingir valores elevados, tais como os encontrados na Formação Phosphoria (Permiano das Montanhas Rochosas dos Estado Unidos) (Tabela 1.26). As grandes dimensões desse cinturão fosfatado-uranífero, que se estende por cerca de 1.500 km, com espessura que varia entre 100 e 300 metros, com

teores de urânio entre 0,0001% U e 0,01% U, dão origem a acumulações de cerca de 600.000 toneladas de urânio (Guldbransen, 1966).

Para Prevot e Lucas (1980), os elementos traço habituais nos fosfatos marroquinos, são essencialmente Sr, Ba, V, Ni, Cr, Zn, Cu, Mo, Ag, Se, U e ETR (Tabela 1.27).

TABELA 1.27 - VARIAÇÃO DOS TEORES DE ALGUNS ELEMENTOS TRAÇO NAS FOSFORITAS DO MARROCOS.

Elemento	teor (ppm)			Elemento	teor (ppm)		
	mínimo	médio	máximo		mínimo	médio	máximo
Sr	617	974	1288	Cr	149	220	298
Ba	64	104	155	Zn	144	213	279
V	42	98	191	Cu	22	39	56
Ni	21	43	64				

Fonte : modif. Prevot e Lucas (1980).

A análise química de sete amostras do minério (fosforita) de Tariba, Senegal, forneceu resultados semelhantes para Cr, Cu, Ni, U e Co, e mais altos para Pb (260 a 320 ppm) e para Zn (500 a 1.000 ppm) (Prevot *et al*, 1979).

Lotspeich (1958, *apud* Rose *et al*, 1979) observou um enriquecimento em Zn, Cr, P e V no colúvio de 0,5 a 1,3 metros de espessura, que recobria camadas de fosfato com teores elevados nesses metais, quando comparado com o colúvio sobre áreas não mineralizadas (Tabela 1.28).

TABELA 1.28 - COMPARAÇÃO DOS TEORES DE ALGUNS ELEMENTOS TRAÇO NOS COLÚVIOS DE ÁREAS ESTÉREIS E MINERALIZADAS A FOSFATO.

Elemento	Rocha fosfática	Colúvio		
		ambiente árido	ambiente sub-úmido	estéril
V (ppm)	5.000	800	150	65
Cr (ppm)	5.000	500	200	35
Zn (ppm)	3.500	500	500	100
P (ppm)	10.000	7.000	12.000	1.000

Fonte : dados de Lotspeich (1958, *apud* Rose *et al*, 1979).

Roquin e Zeegers (1987) mostraram que os solos cultivados de algumas áreas da Bretanha, França, são geralmente muito enriquecidos em P. Na região de Loudeac, o teor médio em solos não cultivados é de 315 ppm P, contra 770 ppm P nos solos cultivados, o que evidencia a contaminação por fertilizantes.

Fertilizantes fosfatados têm sido considerados como uma fonte importante de contaminação ambiental de elementos traço, presentes em teores elevados na matéria prima fosfática. Na região de Araras, São Paulo, Souza (1998) identificou importantes enriquecimentos que alcançam cerca de 3,5 vezes o teor de fundo em urânio, dos solos formados às expensas das rochas vulcânicas básicas do Grupo São Bento. Como U e Th são facilmente adsorvidos nos minerais de argila e também co-precipitados nos óxidos de ferro durante o intemperismo das soleiras de diabásio, as

anomalias encontradas são a resposta desses processos, somados à aplicação dos fertilizantes fosfatados, uma vez que os teores médios nos solos, decorrentes da alteração das rochas vulcânicas máficas (aproximadamente 2 ppm U), são inferiores à média dos teores dos latossolos roxos analisados (aproximadamente 7 ppm U) que sofreram adição de fertilizantes fosfatados (Souza, 1998).

A constituição multielementar dos fertilizantes fosfáticos é bem salientada por Malavolta (1994) (Tabela 1.29). No entanto, o autor minimiza o problema, mostrando que os teores de elementos tóxicos são baixos e muito inferiores aos limites legais e aos próprios limites de toxidez dos vegetais. Essa abordagem é parcialmente correta, mesmo considerando que os teores sejam baixos e que o período entre plantio e colheita não permita a bio-acumulação em teores maiores que os limites de toxidez. É necessário considerar, porém, que a aplicação dos fertilizantes numa lavoura repete-se anualmente e a soma dos processos vitais e dos físico-químicos inerentes ao solo, vai gradativamente aumentar a bio-disponibilidade dos elementos. Adicionalmente, os processos erosivos que atuam sobre as camadas aráveis e cultiváveis dos solos, transportarão nas águas superficiais uma grande carga de elementos químicos em suspensão ou na forma iônica, que irão se concentrar nos sedimentos dos locais onde ocorra quebra da energia de transporte ou mudança das condições de pH e Eh, como acontece nos lagos das barragens e nos estuários.

TABELA 1.29 - TEORES DE MICRONUTRIENTES E ALGUNS METAIS EM ALGUNS ADUBOS COMERCIALIZADOS NO BRASIL.

Produto	B	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Zn	As	Cd	Cr	Hg	Pb
Sulfato de amônio	45	3	12	-	26	1,1	-	5	-	-	-	-	-
Uréia	74	3	< 1	-	26	3,4	-	2	-	-	-	-	-
Fosfato diamônico	100	11	7	-	235	11	-	122	-	-	-	-	-
Fosfato monoamônico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	-	-	-
RF. Araxá (MG)	-	-	72	29.590	3.915	-	117	740	-	6,7	1,9	-	36
RF. Catalão (GO)	-	23	30	-	449	-	26	40	2	< 2	14	< 0,05	36
RF. Jacupiranga (SP)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,03	-	-	-
RF. Patos (MG)	-	22	30	-	529	-	26	82	2	< 2	26	0,26	30
RF. Tapira (MG)	-	21	13	-	328	-	14	22	2	2	4	< 0,05	28
Superf. simples Araxá (MG)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-
Superfosfato simples Jacupiranga (SP)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,003	-	-	-
Superfosfato triplo	-	-	-	6.565	300	-	24	810	-	4,4	0,9	-	18
Termofosfato Yoorin	-	-	44	38.410	2.220	-	3.300	374	-	3,1	10	-	65
Cloreto de potássio	44-204	8-9	4-17	-	22-32	0,2-1,4	-	11-26	-	-	-	-	-

Fonte : modif. Malavolta (1994). Nota : RF. = rocha fosfática. Teores em ppm.

Os solos cultivados têm normalmente um pH alcalinizado pela adição de calcário, visando neutralizar o alumínio trocável e reduzir a lixiviação e mobilidade dos nutrientes, tornando-os disponíveis para os vegetais. Entretanto, o pH alcalinizado desses solos é gradativamente neutralizado e até acidificado pelos processos biológicos, pela decomposição da matéria orgânica e pela adição de ácido carbônico

pela chuva, além de outros ácidos que, em certas regiões submetidas aos efeitos adicionais da poluição industrial adquirem importância. Esses processos podem promover uma efetiva mobilização e transporte iônico da maioria dos átomos presentes, como elementos traço nos corretivos e fertilizantes, tais como Ag, As, Zn, Pb, Cu, Ni e Co, já que a maioria dos elementos é móvel ou muito móvel sob condições ambientais ácidas. Essa característica de mobilidade, regida pela relação carga/raio iônico, faz com que elementos se dispersem nas águas superficiais e subterrâneas, promovendo anomalias artificiais (antropogênicas) de grandes dimensões e elevados teores. No entanto, mesmo sob condições ambientais de pH alcalino, outros elementos também presentes em insumos agrícolas, são facilmente mobilizados e transportados, como é o caso do Mo e do F. Entretanto, as anomalias produzidas pela dispersão desses elementos móveis em condições alcalinas, podem ser minimizadas pela condições de acidez natural, pelo menos naqueles ambientes onde há abundância de chuva e de matéria orgânica.

Uma das mais importantes alternativas para a destinação dos resíduos sólidos urbanos é a compostagem: processo biológico de características anaeróbicas que visa promover a estabilização da matéria orgânica contida para uso como insumo agrícola. O composto orgânico utilizado no aproveitamento agrícola é considerado um fertilizante orgânico e como tal, deve obedecer os limites estabelecidos para a comercialização e inspeção de fertilizantes na Lei 8695/82 e na Portaria 01 de 04/03/83, do Ministério da Agricultura. Entretanto, esta regulamentação foi estabelecida considerando apenas o aproveitamento da matéria orgânica proveniente dos resíduos agrícolas, ou da agroindústria, e não aos resíduos domiciliares urbanos, muito mais ricos em metais pesados. A Portaria 84 (29/03/1982) do Ministério da Agricultura, diz somente que no requerimento de registro, o produto (fertilizante) deverá apresentar declaração expressa de ausência de agentes fitotóxicos, agentes patogênicos ao homem, animais e plantas, assim como metais pesados, agentes poluentes, pragas e ervas daninhas, sem estabelecer limites toleráveis para sua aplicação no solo, onde podem ter efeito cumulativo (Pressinotti e Fernandes Jr., 1995).

Pressinotti e Fernandes Jr. (1995) investigaram o quimismo dos compostos orgânicos produzidos por 13 usinas localizadas no Estado de São Paulo, das quais 11 praticavam compostagem pelo método natural. Dessas, 5 tinham capacidade nominal de processamento de lixo de 50 t/dia, 3 estavam entre 60 e 100 t/dia e 3 acima de 100 t/dia mas operando abaixo desse nível. A análise das amostras de composto orgânico produzido pelas 13 usinas, mostrou teores elevados de muitos metais com alto grau

de toxidez como o mercúrio e fortes tendências à acumulação nos organismos (Tabela 1.30).

TABELA 1.30 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AMOSTRAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA USO AGRÍCOLA.

Parâmetro analítico	Média	Faixa de variação	Legislação brasileira (1)
Umidade (%)	42,0	14,8 - 58,8	Até 40
Matéria Orgânica (%)	18,7	8,9 - 30,4	Mínimo 40
Teor de cinzas (%)	39,3	18,6 - 63,4	-
Carbono total (%)	9,9	4,9 - 16,9	-
Nitrogênio total (%)	0,63	0,20 - 1,15	Mínimo 1,0
C / N	15,3	11 - 22	Até 18
pH	7,6	7,2 - 8,0	Mínimo 6,0
Fósforo total (% P_2O_5)	0,37	0,24 - 0,60	-
Potássio total (% K_2O)	0,28	0,18 - 0,51	-
Enxofre total (%)	0,16	0,11 - 0,23	-
Cálcio (%)	1,11	0,64 - 1,67	-
Magnésio (%)	0,12	0,09 - 0,18	-
Cobre (mg/Kg)	106	43 - 264	-
Zinco (mg/Kg)	262	145 - 499	-
Chumbo (mg/Kg)	112	37 - 246	-
Cromo (mg/Kg)	35	11 - 87	-
Níquel (mg/Kg)	12,7	6 - 24	-
Mercúrio (mg/Kg)	2,2	0,34 - 5,7	-
Inertes (%)	6,5	0 - 21,0	-

Fonte : modif. Pressinotti e Fernandes Jr. (1995). Nota : Material "in natura", após separação dos inertes; (1) limites especificados pela legislação para comercialização e inspeção de compostos orgânicos.

A média dos teores dos metais analisados nessas usinas, ultrapassa os limites legais de outros países para alguns metais pesados e considerados como tóxicos (Tabela 1.31).

TABELA 1.31 - TEORES DE METAIS NAS AMOSTRAS DE COMPOSTO ORGÂNICO PRODUZIDO A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS.

Elemento	Média	Faixa de variação	Limites legais				
			França	Austrália	Itália	Suiça	Alemanha
Cu	190	103 - 310		1000	600	150	100
Zn	431	257 - 976		1500	2500	500	400
Pb	184	89 - 289	800	900	500	150	150
Cr	59	20 - 124		300	500		100
Ni	23	8 - 42	200	200	200		50
Hg	4	0,5 - 11	8	4	10	3	1,5

Fonte : modif. Pressinotti e Fernandes Jr. (1995). Nota : Teores expressos em mg/kg (ppm), em base seca a 100°C

A busca de alternativas viáveis para a disposição final do lodo de esgoto urbano, está entre as preocupações mundiais, no que se refere à gestão adequada de resíduos. Andreoli *et al* (1997) estimam que o Estado do Paraná produza cerca de 54 t/mês de lodo de esgoto (base seca) e indicam que o lodo de esgoto tem grande interesse agrícola, não só em função de seu conteúdo em macronutrientes, principalmente fósforo e nitrogênio e micro-nutrientes, mas principalmente pelo teor de matéria orgânica. Os teores em metais são considerados baixos por Andreoli *et al*

(1997), quando comparados com os limites estabelecidos pela Espanha com base na regulamentação da Comunidade Econômica Européia (Tabela 1.32).

TABELA 1.32 - COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS LODOS DE ESGOTO URBANO DO ESTADO DO PARANÁ E AS CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS ADMISSÍVEIS PARA A RECICLAGEM AGRÍCOLA PELA COMUNIDADE ECONÔMICA EUROPÉIA (CEE).

Variável analítica	Lodo		Valor limite (CEE)	
	aeróbico	anaeróbico	pH < 7	pH > 7
pH	5,9	6,1	-	-
Matéria orgânica (%)	69,4	36,2	-	-
C (%)	32,1	20,1	-	-
N total (%)	4,91	2,22	-	-
P ₂ O ₅ total (%)	3,70	0,95	-	-
K ₂ O (%)	0,36	0,34	-	-
Ca (%)	1,59	0,83	-	-
Mg (%)	0,60	0,30	-	-
Cd (mg/kg)	nd	nd	20	40
Cu (mg/kg)	439	89	1.000	1.750
Cr (mg/kg)	178	58	1.000	1.500
Hg (mg/kg)	1,0	0,5	16	25
Ni (mg/kg)	73	40	300	400
Pb (mg/kg)	123	64	750	1.200
Zn (mg/kg)	824	456	2.500	4.000

Fonte : modif. Andreoli *et al* (1997).

Sígolo e Assunção (1995) caracterizaram o produto (*torta*) da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE- Barueri) da cidade de São Paulo, bem como a contaminação provocada por esse material no solo subjacente (Tabela 1.33). "Os metais Pb, Cd, Ni, Cr, Zn, Ag, Cu e Mn foram quantificados por meio de extração com água deionizada e por ataque ácido à quente. Os resultados obtidos mostraram que existe um evidente comportamento de migração de metais para o solo (no caso aterro) com consequente contaminação do mesmo. Ficou também claro que nos primeiros 45 cm do material (*torta seca arenizada*), há lixiviação de todos os metais da superfície, exceto o chumbo, os quais vão concentrar-se na base, em proporções de cerca de 50% do valor inicial. No caso da *torta úmida*, há uma concentração crescente de todos os metais, exceto o Mn, desde a profundidade 0,70 m até a de 1,70 m. Após esta profundidade, os valores de concentração de todos os metais estabilizam-se, exceto o Zn que cresce até quase 100% de seu valor." (Sígolo e Assunção, 1995). Os autores concluem que não há a menor dúvida de que a disposição da torta em superfície, mesmo sobre aterro impermeável, promove a contaminação do substrato com aporte de metais pesados. Adicionalmente, concluem que a identificação de mobilidade e disponibilidade de metais pesados, neste tipo de material, quando dosados com emprego de água deionizada, portanto inerte, demonstram o grau de possibilidade de contaminação do solo subjacente, e o quanto é fundamental a escolha do ataque para análises químicas em problemas deste tipo, envolvendo metais pesados com possibilidade de contaminação do substrato.

TABELA 1.33 - ANÁLISES QUÍMICAS NO ATERRO DA TORTA PRODUZIDA PELA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTOS (ETE) - BARUERI, SÃO PAULO.

Prof. (m)	Tipo	pH	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	Ag	Cd	Fe	Mn
0,10	Torta	7,51	606,67	166,67	1.645,00	312,83	646,17	24,58	9,02	41.983,33	483,33
- 2,90											
2,90	Solo	5,83	66,20	21,53	35,47	9,93	19,00	0,60	0,00	10.193,33	21,33
- 6,10											

Fonte : Sígolo e Assunção (1995). Nota : Tempo de exposição da torta e contato torta-solo 16 meses. Ataques ácidos fortes a quente e determinação por absorção atômica; teores em ppm.

1.3.11.2.6 Planejamento do uso do solo urbano

As atividades de planejamento do uso e ocupação do solo urbano, devem sempre estar subsidiadas por uma grande quantidade de informações acerca das características do meio físico. Dentre essas, a geoquímica das águas e dos solos constituem-se em dados da mais alta importância. A identificação de áreas com formações superficiais inconsolidadas, submetidas a enriquecimentos geoquímicos naturais, caracterizando passivos ambientais possibilitam a restrição dessas regiões para atividades de alta sensibilidade, como horticultura ou as bacias hidrográficas que atuarão como mananciais para consumo humano e/ou animal.

Johnson *et al* (1996) apresentaram teores de As, Cd, Hg, Pb e Cu, obtidos no horizonte A dos solos da Jamaica, observando que, como a análise multielementar é dispendiosa, esses elementos poderiam agir como *filtros geográficos*, indicando as regiões merecedoras de maior atenção. Os valores consistentemente elevados nos solos da Jamaica, parecem estar associados aos solos bauxíticos que compreendem cerca de 60% dos solos daquele país. Excetuando o Cu, a distribuição dos metais pesados está intimamente associada com a ocorrência de bauxita (Tabela 1.34).

TABELA 1.34 - TEORES DE AS, CD, HG, PB E CU, NO HORIZONTE A DOS SOLOS DA JAMAICA.

Elemento	Amplitude	Média	Mediana	Média mundial
As (mg/kg)	3,5 - 373,4	25	16,2	5
Cd (mg/kg)	0,2 - 408,9	19,9	3,9	0,5
Cu (mg/kg)	20 - 657	96	80	20
Hg (mg/kg)	0,04 - 0,83	0,22	0,20	0,01
Pb (mg/kg)	10 - 897	44,5	36	10

Fonte : Johnson *et al* (1996).

Os maiores teores de As acompanham as ocorrências de bauxita. Embora os calcários sejam tipicamente pobres em As, os solos sobre os calcários são mais ricos que a média mundial de 1,8 mg/kg. Valores maiores que 30 mg/kg cobrem áreas extensas no centro da Jamaica, sobressaindo uma área na paróquia de St. Elizabeth, junto a uma comunidade agrícola. As razões para isso não são conhecidas, embora a

área esteja próxima de uma grande linha de falha. O grupo de dados maiores que o percentil 98 (2% mais altos) tem teores excepcionalmente elevados. As duas maiores concentrações (307 e 409 ppm Cd) nas paróquias de Trelawny e Manchester, estão associadas ao principal cinturão de bauxita, sem qualquer mineralização de Cd conhecida. Altos níveis de Cd estão associados à mineralizações de galena, na antiga Hope Mine, região de St Andrew, que tornou-se um distrito residencial. Todos os teores elevados de Cu estão associados a mineralizações e ocorrências de Cu, que foram objeto de mineração no século passado. Amostras de sedimentos ativos de drenagem nessas regiões, também indicaram teores elevados de Cu. Praticamente todos os teores elevados de mercúrio e chumbo estão associados a depósitos de bauxita. Entretanto, existem teores altos de Pb associados à antiga Hope Mine em St. Andrews, com teores entre 6 e 38.000 mg/kg, que por sua vez se refletem nos teores de Pb no sangue de crianças residentes na área.

1.3.11.2.7 Abastecimento de água para consumo humano e animal

A proteção dos aquíferos representam uma exigência relacionada ao suprimento de água para o abastecimento doméstico, industrial e de irrigação para a agricultura. Assim, o conteúdo em metais pesados representa um importante aspecto da qualidade da água (Durcová, 1996).

Durcová (1996), estudando a região das montanhas Nízke Tatry, Eslováquia, identificou a elevação dos teores de metais pesados nos aquíferos profundos, provocado pela percolação das águas através de depósitos minerais. Esses teores elevados mostraram tendência de decréscimo com o aumento da distância das fontes de contaminação.

A legislação brasileira (p.ex. Resolução nº 20 - CONAMA, 18/06/1986) que define padrões de qualidade da água para consumo humano, estabelece limites para a presença e concentração de microorganismos, de alguns cátions e ânions e de substâncias tóxicas utilizadas na agricultura e hidrocarbonetos. Segundo essa resolução, águas da Classe Especial destinam-se ao abastecimento doméstico, sem prévia ou com simples desinfecção, e águas da Classe 1 destinam-se ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado. A água fornecida pelas empresas de tratamento e abastecimento público, segue um controle rígido, no entanto, no que diz respeito às águas subterrâneas, a legislação raramente é seguida. A água de poços artesianos raramente recebe uma caracterização completa, conforme determina a legislação para uma água de Classe Especial. Isso ocorre por vários motivos, entre os quais a escassez de recursos laboratoriais capacitados, custos

analíticos extremamente elevados se forem seguidas as especificações legais, e a crença popular de que a água subterrânea é totalmente isenta de impurezas e contaminantes. Além do mais, a qualidade da água produzida por um poço, raramente é monitorada, já que isso implica em custos elevados com análises químicas, somado a crença de que a pureza da água perdura eternamente, independente das oscilações provocadas pelo ciclo hidrogeológico, contaminação das áreas de realimentação dos aquíferos e rebaixamento do lençol pela abertura de outros poços nas proximidades. Assim, as águas subterrâneas são caracterizadas e liberadas para o abastecimento por meio de uma análise simplificada, que verifica apenas pH, cor, turbidez, DBO (demanda biológica de oxigênio), OD (oxigênio dissolvido), cloreto, fosfato, sulfato, nitrito e nitrato, ao invés da análise legalmente especificada (Tabela 1.35).

TABELA 1.35 - LIMITES MÁXIMOS ESTABELECIDOS PARA ELEMENTOS OU ÍONS EM ÁGUAS DA CLASSE 1 DESTINADAS AO ABASTECIMENTO DOMÉSTICO APÓS TRATAMENTO SIMPLIFICADO.

Elemento ou íon	Limite máximo	Elemento ou íon	Limite máximo
Alumínio	0,1 mg/L Al	Fosfato total	0,025 mg/L P
Arsênio	0,05 mg/L As	Lítio	2,5 mg/L Li
Bário	1,0 mg/L Ba	Manganês	0,1 mg/L Mn
Berílio	0,1 mg/L Be	Mercurio	0,0002 mg/L Hg
Boro	0,75 mg/L B	Níquel	0,025 mg/L Ni
Cádmio	0,001 mg/L Cd	Nitrato	10 mg/L N
Chumbo	0,03 mg/L Pb	Nitrito	1,0 mg/L N
Cloretos	250 mg/L Cl	Prata	0,01 mg/L Ag
Cloro residual	0,01 mg/L Cl	Selênio	0,01 mg/L Se
Cromo Trivalente	0,5 mg/L Cr	Sulfatos	250 mg/L SO ₄
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L Cr	Urânio total	0,02 mg/L U
Estanho	2,0 mg/L Sn	Vanádio	0,1 mg/L V
Ferro solúvel	0,3 mg/L Fe	Zinco	0,18 mg/L Zn
Fluoretos	1,4 mg/L F		

Fonte : Resolução nº 20 (CONAMA, 18/06/1986).

1.3.11.2.8 Planejamento da produção agrícola

As técnicas tradicionais de estabelecimento dos níveis de abundância e de carência de elementos químicos, visando a prescrição de neutralizadores de acidez ou fertilizantes, se baseiam em uma gama relativamente estreita de parâmetros analíticos. Além das características físicas, são quantificados os macronutrientes Ca, Mg, K, P e N e micronutrientes como Zn, Mn, Fe, Mo e B.

Apenas recentemente as investigações voltadas ao aumento da fertilidade e, por conseguinte, da produtividade agrícola, voltaram-se para a quantificação de uma gama maior de microelementos (Sillanpää, 1982), apesar da importância dos elementos traço na nutrição do gado e das culturas vegetais ter sido reconhecida há muitos anos. As amplitudes ótimas de variação dos teores no solo ou nas pastagens, são normalmente muito estreitas, e a deficiência e/ou excesso de metais como o cobre,

zinco, molibdênio, cobalto, selênio, ferro, manganês e cromo, podem levar ao fracasso do plantio ou à morte dos animais. Essas condições extremas geralmente são reconhecidas e tratadas adequadamente (Webb, 1975).

Existem, porém, aquelas áreas onde um equilíbrio tênue e marginal é responsável por condições sub-clínicas que resultam na infertilidade, perda de produção e redução da lucratividade. Nessas circunstâncias, o problema pode não ser reconhecido, com sérias conseqüências não apenas para os agricultores isoladamente, mas também para a economia agrícola numa escala regional ou nacional, dependendo das dimensões das áreas afetadas. Existem, além disso, os problemas potenciais ou latentes, onde o status dos elementos traço no solo é tal, que os distúrbios clínicos ou sub-clínicos podem se tornar aparentes apenas quando ocorrerem mudanças nas práticas da gestão da fazenda ou das técnicas agrícolas. Além do mais, a importância das interações multielementares em relação à produtividade agrícola, está também recebendo cada vez maior atenção. O valor da produção de mapas multielementares apenas para propósitos agrícolas é evidente em si mesmo (Webb, 1975).

Na mesma direção, Sillanpää (1982) identifica que as deficiências não aparentes em micronutrientes, são muito mais disseminadas e comuns do que se possa imaginar. O caso comum é que, mesmo que as necessidades dos cultivares sejam altas, os teores em micronutrientes são normalmente mais que suficientes. Casos de *deficiências primárias*, causadas principalmente por baixos teores totais de micronutrientes, e por isso muito raros em solos agrícolas normais, podem ocorrer, entretanto, em solos severamente lixiviados ou em alguns solos turfosos. Já as *deficiências secundárias* em micronutrientes são muito mais comuns e causadas por fatores pedológicos que reduzem a disponibilidade desses elementos para as plantas. Enquanto as deficiências primárias podem ser corrigidas pela aplicação de sais contendo os micronutrientes deficientes, a correção das deficiências secundárias é muito mais complicada. A aplicação direta dos sais pode não trazer a solução, pois o problema original persiste e faz com que o elemento adicionado permaneça indisponível. A menos que se conheçam perfeitamente as causas da deficiência, será impossível minorar seus efeitos. Os fatores pedológicos podem atuar de modo inverso sobre certos micronutrientes, como por exemplo a textura e capacidade de troca de cátions (CTC) sobre o Cu. O aumento do índice da textura aumenta a disponibilidade do cobre; já o aumento da CTC provoca uma redução da disponibilidade do elemento. Por outro lado, o mesmo fator pedológico poderá afetar de maneira diversa a disponibilidade de dois micronutrientes diferentes, como é o caso do efeito do pH sobre o Mn e o Mo. A disponibilidade do Mo aumenta em solos alcalinos, enquanto

que a do Mn é maior nos ácidos. Xuejing e Tianxiang (1993) mostraram que a produção de soja e amendoim na Província de Hebei, República Popular da China, independente do substrato geológico, é bastante influenciada pelos teores de molibdênio, pois regiões com Mo < 0,65 ppm nos sedimentos de drenagem, apresentam baixa produtividade dessas culturas.

1.3.12 SISTEMAS DE INFORMAÇÕES GEOGRÁFICAS - SIG

A investigação baseada na superposição de mapas transparentes (*overlays*) é uma fronteira na análise de dados multivariados (Mellanger *et al*, 1984). Isso está diretamente relacionado com o limite da capacidade humana em combinar os dados necessários para a construção de modelos interpretativos complexos. O tratamento da informação na forma analógica é assim limitado por condicionantes simplórios, tal como a transparência de um conjunto de mapas desenhados em papel vegetal. Além disso, para que a interpretação multivariada de um certo espaço geográfico seja efetiva, é necessário que os dados tabulares sejam espacializados, de modo que se torne clara a regionalização das variáveis relacionadas aos processos investigados.

Sob essas exigências, o tratamento dos dados multivariados e a subsequente produção da informação, têm que ser feitos em ambiente de Sistemas de Informações Geográficas – SIG. Esses sistemas constituem uma tecnologia computacional destinada à captura, arquivamento, recuperação, modelagem e representação de dados geo-referenciados, visando a obtenção de informações que subsidiem a tomada de decisões. Em virtude desses atributos e características, um SIG pode fornecer as ferramentas analíticas necessárias à gestão, manipulação e avaliação de grupos complexos (multivariados) de dados geo-referenciados (com referência espacial). Dados geo-referenciados podem ser genericamente considerados como contendo três diferentes componentes: espacial ou de localização, temático ou de conteúdo e temporal.

1.3.12.1 BASES DE DADOS GEO-REFERENCIADOS

Um *software* SIG tem a capacidade de espacializar dados e de promover a conexão entre os dados espaciais (gráficos) com os atributos descritivos (tabulares). Segundo ESRI (1992), existem três características notáveis nessa conexão:

- a. relacionamento um para um ou um para vários, entre as entidades geográficas do mapa digital e os registros da tabela de atributos;
- b. a ligação entre a feição e os registros correspondentes é mantida por meio de um identificador único atribuído a cada feição geográfica;
- c. um identificador único é arquivado fisicamente em dois lugares: nos arquivos contendo os pares de coordenadas x, y e nos correspondentes registros na tabela de atributos.

O projeto da estrutura do banco de dados depende tanto das necessidades identificadas de informação, quanto da base de informações existente. Os dados na

base de dados do SIG consistem de informações espaciais e atributos interconectados. Para produzir um SIG eficaz, é necessário projetar e desenvolver cuidadosamente a estrutura de atributos e o estilo da componente espacial (Dangermond e Harnden, 1990).

1.3.12.2 BASES CARTOGRÁFICAS DIGITAIS

A base cartográfica digital é a unidade básica para o georeferenciamento das entidades geográficas de um SIG. O estabelecimento do sistema de coordenadas, o modelo estrutural (vetorial ou raster) da base e a escala básica para captura de dados (que estabelece o detalhe e a resolução dos dados) são atributos conceituais da base cartográfica de um SIG.

1.3.12.2.1 Estrutura de dados vetoriais

Quando um mapa desenhado em papel (formato analógico) é convertido para o formato digital, o arquivo resultante será composto por um conjunto complexo de pares de coordenadas. Esses pares de coordenadas poderão representar pontos se estiverem isolados, arcos se estiverem conectados, ou polígonos se delimitarem o espaço por meio de um conjunto fechado de arcos. Quando as coordenadas de um dos pontos de um arco forem alteradas, além de ser alterada a sua própria posição, será também alterada a forma da linha ou do polígono do qual aquele ponto faz parte. Esta é a característica fundamental dos arquivos vetoriais. Esse tipo de arquivo é denominado vetorial porque todas as entidades lineares georeferenciadas apresentam as propriedades fundamentais dos vetores, quais sejam: módulo (comprimento), direção (orientação espacial) e sentido (sentido da digitalização).

1.3.12.2.2 Estrutura de dados em matriz de pontos - *lattice*

Arquivos matriciais formados por uma malha regular de pontos são denominados de *lattice*. Cada ponto da matriz representa um local com posicionamento conhecido na superfície terrestre, referenciado a um sistema de coordenadas.

O ponto assume um valor único para cada variável medida na área investigada. Dessa maneira, os arquivos de matriz de pontos podem representar diversos **níveis de informação temática**, sendo cada nível a expressão quantitativa ou qualitativa de uma variável, como o teor de um determinado elemento ou substância, a unidade geológica, a intensidade de uma variável sócio-econômica, ou novos temas criados pelo usuário pela combinação dos níveis originais com dados provenientes de diversas fontes.

Com base nessa estrutura de arquivamento de dados, matrizes regulares de pontos podem ser manipuladas por meio de diversos operadores:

- aritméticos (soma, subtração, multiplicação, etc.);
- booleanos (verdadeiro ou falso);
- relacionais (maior que, menor que, igual, diferente, etc.);
- combinatórios (superposição de arquivos considerando os valores digitais).

1.3.12.3 FUNDAMENTOS DE UM SIG

Um SIG é totalmente baseado no conceito de relacionamento. Esse conceito de relacionamento pode dizer respeito ao relacionamento espacial, expresso na adoção de um sistema homogêneo de coordenadas que identificam a posição dos objetos numa porção do espaço. Pode também referir-se ao relacionamento que existe entre objetos geo-referenciados e seus atributos básicos, arquivados na forma de tabelas. Expressa também o relacionamento entre as tabelas contendo atributos básicos dos objetos georeferenciados, com outras tabelas contendo dados complexos que descrevem as características daqueles objetos. Finalmente, expressa o relacionamento topológico, presente na forma de procedimentos matemáticos que definem as conexões entre as entidades como a adjacência (vizinhança e proximidade), conectividade e pertinência (Rubio, 1990, Câmara, 1994 e ESRI,1997).

O conceito da topologia está estruturado na seguinte seqüência básica: pontos têm pares de **coordenadas**, uma seqüência de **pontos** conectados define um **arco** e arcos podem definir **polígonos**.

Criar e arquivar os relacionamentos topológicos tem diversas vantagens. Uma delas é a forma eficiente de arquivamento de dados, bem como processamentos mais rápidos e com grandes massas de dados. Quando existe o relacionamento topológico, é possível ainda executar funções de análise tais como combinar polígonos adjacentes com características similares e superpor entidades geográficas variadas. (ESRI,1997).

Um Sistema de Informações Geográficas - SIG tem a capacidade de responder às seguintes questões:

- **localização** : descobrir o que existe em uma determinada posição;
- **condição** : encontrar uma localização onde uma certa condição seja satisfeita;
- **padrões** : identificar padrões para a distribuição espacial da variável;
- **tendências** : verificar as alterações numa área, pela análise de séries históricas de dados;
- **modelagem** : determinar o que aconteceria se um grupo de condições fosse alterado ou se uma nova variável fosse acrescentada ao sistema.

1.3.13 CARTOGRAFIA DE DADOS GEOQUÍMICOS

A identificação de anomalias geoquímicas tem relação direta com a escala da investigação. Assim, levantamentos geoquímicos regionais de baixa densidade de amostragem, podem ser incapazes de identificar anomalias locais, relacionadas a fontes restritas. Por outro lado, um levantamento geoquímico de detalhe, executado no domínio de uma anomalia de expressão regional ou de uma província geoquímica, pode ser incapaz de discriminar-lhes os contornos.

Xuejing (1996) classificou as feições geoquímicas segundo suas dimensões, como apresentado na Tabela 1.36.

TABELA 1.36 - DIMENSÕES E FAIXAS DE VARIAÇÃO DOS TEORES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NAS FEIÇÕES GEOQUÍMICAS.

Dimensões	Feição geoquímica	Teores
0,n km ² a n 10 ⁰ km ²	Anomalia local	n10 ³ ppm a n10 ¹ %
n 10 ¹ km ² a n 10 ² km ²		n10 ² ppm
n 10 ³ km ² a n 10 ⁴ km ²	Anomalia regional	n 10 ¹ ppm
n 10 ⁵ km ² a n 10 ⁶ km ²		n 10 ⁰ ppm
n 10 ⁷ km ² a n 10 ⁸ km ²	Província geoquímica	n 10 ⁰ ppb
n 10 ⁹ km ² a n 10 ¹⁰ km ²		n 10 ⁰ ppt
n 10 ¹¹ km ² a n 10 ¹² km ²	Mega província geoquímica	n 10 ⁰ ppt
n 10 ¹³ km ² a n 10 ¹⁴ km ²		n 10 ⁰ ppt
n 10 ¹⁵ km ² a n 10 ¹⁶ km ²	Padrão global	n 10 ⁰ ppt
n 10 ¹⁷ km ² a n 10 ¹⁸ km ²		n 10 ⁰ ppt

Fonte : modif. Xuejing (1996).

Essas feições geoquímicas expressam cartograficamente a distribuição e os padrões de variação espacial de abundância dos elementos, possibilitando o reconhecimento de feições incomuns que possam estar geograficamente associadas com litotipos, mineralizações ou fontes de contaminação. Assim, a construção de mapas de distribuição das variáveis é uma exigência nas investigações de geoquímica aplicada, como bem salientado por diversos autores, dentre os quais Howarth e Thornthorn (1983).

Em levantamentos geoquímicos baseados na amostragem de linhas d'água, a distribuição espacial dos pontos de coleta de amostras não obedece a um padrão regular. A aplicação de processos matemáticos permite que sejam estimados valores em pontos não amostrados e obtidas representações gráficas da distribuição da variável no espaço amostral como mapas de iso-concentração onde, à semelhança dos mapas topográficos, curvas de isovalores representam elevações (abundância) e vales (escassez) da variável analítica. Tais mapas constituem-se em ferramentas de grande utilidade na delimitação de regiões onde existam concentrações diferenciadas

de determinados elementos, constituindo anomalias relacionadas a corpos mineralizados ou litologias de diferentes composições químicas ou refletindo o impacto da intervenção humana.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

Território com uma ocupação iniciada em 1565, mas que se consolidou de maneira efetiva apenas na primeira metade do século XX, o Estado do Paraná é hoje um dos maiores produtores agrícolas do País. As condições atuais de ocupação e uso do solo, são baseadas na atividade agro-pastoril que se implantou há cinco décadas, acompanhada pela indústria de transformação e de produção de bens de consumo que começou a se impor nos meados da década de 90. Além disso, uma malha bem distribuída de núcleos urbanos com mais de 200.000 habitantes, vem imprimindo a esse território um forte *stress* ambiental.

2.1 LOCALIZAÇÃO

O Estado do Paraná situa-se na Região Sul do Brasil e ocupa uma superfície de 199.575 km² (ITCF, 1987). Ao norte limita-se com o Estado de São Paulo; a leste com o Oceano Atlântico; ao sul com o Estado de Santa Catarina; a sudoeste com a República da Argentina; a oeste com a República do Paraguai e a noroeste com o Estado de Mato Grosso do Sul (Figuras 2.1.a, 2.1.b e 2.2).

Os pontos extremos desse território ocupam as coordenadas geográficas apresentadas na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 - COORDENADAS GEOGRÁFICAS DOS PONTOS EXTREMOS DO ESTADO DO PARANÁ.

Extremo	Município	Latitude	Longitude
Norte	Jardim Olinda	22° 30' 58" S	52° 06' 47" W
Leste	Guaraqueçaba	25° 19' 07" S	48° 05' 37" W
Sul	General Carneiro	26° 43' 00" S	51° 24' 35" W
Oeste	Foz do Iguaçu	25° 27' 16" S	54° 37' 08" W

Fonte : ITCF (1987).

2.2 GEOMORFOLOGIA, GEOLOGIA E SOLOS

O território do Estado do Paraná é caracterizado por um relevo de planaltos sucessivos (Figura 2.3). De leste para oeste, exhibe quatro compartimentos: Planície Litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos (Maack, 1968). A caracterização

suscinta dessas quatro províncias que será feita a seguir, será baseada na geomorfologia de ITCF (1987), geologia de MINEROPAR (1989) geologia econômica (autores indicados no texto) e pedologia de ITCF (1987).

Planície Litorânea é uma região rebaixada situada entre o Oceano Atlântico e os contrafortes da Serra do Mar, com altitudes médias de 200 metros. Exibe uma largura média de 10 a 20 km, atingindo o máximo de 50 km na zona da baía de Paranaguá. A orla marítima é recortada por duas baías, a de Paranaguá e a de Guaratuba. Nesta província podem ser estabelecidas duas subdivisões – (1) a zona montanhosa litorânea, relacionada à porção mais interior, marcada pela presença de planícies interrompidas por morros cristalinos, em forma de "meias laranjas"; (2) a planície litorânea relacionada às áreas mais rebaixadas e mais próximas ao mar, formada por uma sucessão de manguezais, antigas restingas, terraços, praias e cordões arenosos, holocênicos, de origem fluvial e marinha. Concentrações de minerais pesados como ilmenita e rutilo em cordões de areia dispostos ao longo de antigas linhas de costa e depósitos de ouro encaixados em veios de quartzo (*shear zones*) e em aluviões fluviais (Salazar Jr., 1992) são os recursos minerais mais importantes dessa província. Os solos são principalmente podzólicos e ao "pé dos morros" encontram-se os solos mais férteis do litoral, os hidromórficos.

A transição da Planície Litorânea para o Primeiro Planalto é feita pela Serra do Mar que destaca-se como uma escarpa abrupta, com altitudes compreendidas entre 1.000 metros e a cota máxima de 1.922 metros do Pico Paraná, formando um conjunto de blocos isolados com diferentes altitudes. Estes blocos são designados localmente como serras, de diferentes denominações, como do Capivari Grande, da Virgem Maria, Ibitiraquira (Serra Verde); da Graciosa, da Farinha Seca, do Marumbi (onde se destaca o Pico Marumbi, com 1.547 metros); da Igreja, dos Castelhanos, Araçatuba e Iqueririm. A Serra do Mar é composta por rochas arqueanas (Complexo Serra Negra) e proterozóicas (Complexo Pré Setuva), principalmente granulitos, noritos, migmatitos, gnaisses, magnetita quartzitos, mármore dolomíticos, xistos magnesianos, anfibolitos, metabasitos, metapiroxenitos, granitos e granodioritos de anatexia (Figura 2.4). Alguns depósitos de ouro encaixados em veios de quartzo (*shear zones*) com sulfetos complexos (Salazar Jr., 1992) além da brita para construção civil e rochas ornamentais constituem os recursos minerais conhecidos na Serra do Mar. Nela predominam os cambissolos, litossolos e afloramentos rochosos.

O Primeiro Planalto ou Planalto de Curitiba, mostra um predomínio de terras altas, com cotas variando entre 800 e 1000 metros. Limita-se a leste com a Planície Litorânea, a oeste com a *escarpa Devoniana*, a sul-sudoeste, desaparece sob a seqüência de rochas sedimentares paleozóicas da bacia do Paraná e a norte-

nordeste, tem continuidade no Estado de São Paulo. O Primeiro Planalto é composto por unidades do Proterozóico Inferior (Grupo Setuva) como migmatitos e gnaisses, xistos pelíticos, cálcio-xistos e mármore, quartzitos e metabasitos, do Proterozóico Superior (Grupo Açungui) como metaconglomerados, metarenitos, quartzitos, filitos, metacalcários e metadolomitos, metabasitos e anfibolitos e lavas e tufos básicos metamorfisados. São conspícuos os corpos anatécicos de grandes dimensões, graníticos, granitóides alcalinos, granodioríticos, monzoníticos e alasquíticos de idade brasileira. Do Paleozóico, os ambientes sedimentares da Formação Camarinha são representados por siltitos, arenitos e conglomerados, e os vulcano-sedimentares da Formação Guaratubinha e do Grupo Castro por siltitos, arenitos e conglomerados, andesitos, riolitos maciços e fluidais, ignimbritos, piroclastitos e tufos cineríticos, brechas e aglomerados vulcânicos. A Bacia de Curitiba é preenchida pelos sedimentos clásticos terciários da Formação Guabirotuba, representada por cascalhos, areias, arcósios, siltes e argilas (Figura 2.4).

O Escudo Paranaense, exposto na Serra do Mar e no Primeiro Planalto, compreende a “ *porção mais meridional do Cinturão Móvel Ribeira, formado durante o Ciclo Brasileiro, de Cordani e Britto Neves (1982) ou a faixa de dobramentos Apiaí de Hasui et al (1975) da região sul-sudeste do Brasil*” (Soares, 1987). A principal estruturação tectônica obedece a uma tendência nordeste (Figura 2.5). A feição mais proeminente é a Falha Transcorrente da Lancinha, à qual estão associados eventos de granitogênese e mineralizações importantes a F, Sn, W e Au. É considerado como o compartimento de maiores potencialidade minerais do Estado do Paraná, com ocorrências, jazimentos minerais e minas, incluindo Au em veios de quartzo sulfetados no Povinho de São João (Piekarz, 1992) e em Marquês de Abrantes (Biondi, 1985; Ribas, 1986), Au em níveis de *chert* na seqüência vulcânica do Grupo Castro (Diógenes Vial, com. pessoal, 1999), depósitos de sulfetos de Pb-Zn-Cu-Ag-Cd em rochas meta-carbonáticas na região do Vale do Ribeira (minas do Perau, Pannels, Barrinha, Paqueiro e Rocha) (JICA, 1983; Daitx *et al*, 1997), mineralizações de Sn-W em rochas graníticas greisenizadas nas bacias dos rios Capivari e Pardo, nas localidades do Paraíso, Cantagalo e Nagib Silva (Fritzons *et al*, 1985; Licht e Oliveira, 1989), minas e ocorrências de talco em dolomitos em Castro e Itaiacoca (Lima, 1993; Ribas *et al*, 1999) e fluorita em rochas metacarbonáticas encaixadas como *roof pendant* no granito Três Córregos em Cerro Azul (Biondi e Felipe, 1984). Na região metropolitana de Curitiba, nos municípios de Almirante Tamandaré, Rio Branco do Sul e Campo Largo, uma intensa atividade mineral está apoiada na exploração de metadolomitos proterozóicos, utilizados na produção de corretivos agrícolas e metacalcários calcíticos proterozóicos, empregados na fabricação de cal e cimento (Oliveira

et al, 1999). Na região do Vale do Ribeira ocorrem inúmeros corpos e plugs de rochas alcalinas, de dimensões variadas, compostos por sienitos, álcali-sienitos, pulaskitos, nordmarkitos, gabros alcalinos, foiaítos, ijolitos, malignitos, urtidos e fonolitos (Vasconcelos, 1995), por vezes acompanhados de manifestações carbonatíticas, como nos maços de Itapirapuã e de Mato Preto, com mineralizações de Fe, F, P e ETR (Silva e Oliveira, 1984). Na borda setentrional da Bacia de Curitiba, na Formação Guabirotuba, ocorrem concentrações supérgenas de carbonato de neodímio e lantânio, cimentando arenitos de grão grosso e em gretas de contração dos níveis argilosos (Coutinho, 1955; Fortin, 1989).

No Primeiro Planalto os solos mostram um perfil profundo, maduro e fértil. Em alguns locais, o manto de intemperismo pode atingir dezenas de metros, com a ocorrência de solos podzólicos e latossolos vermelhos mas também cambissolos e litossolos (Figura 3.2).

O Segundo Planalto ou Planalto de Ponta Grossa apresenta um predomínio de cotas entre 600 e 800 metros. A leste, alcança altitudes de 1.100 a 1.200 metros, inclinando-se suavemente para o oeste em altitudes médias de 700 a 800 metros. Este compartimento é constituído pela seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná, na forma de camadas sub-horizontais, com inclinação geral para oeste. Na base da seqüência, o Grupo Paraná (Devoniano) é representado por conglomerados, arenitos e siltitos e folhelhos. É coberto pelo Grupo Itararé, composto por arenitos grossos, siltitos, folhelhos, ritmitos e diamictitos, apresentando raras camadas de carvão. É seguido pelo Grupo Guatá composto por arenitos, siltitos, folhelhos, com intercalações de calcários, folhelhos carbonosos e camadas de carvão. Segue o Grupo Passa Dois, com sedimentos clásticos finos e químicos, como arenitos, siltitos, folhelhos, argilitos, calcários e calcarenitos e folhelhos piro-betuminosos (Figura 2.4). Os recursos minerais incluem calcários (Formação Irati nas proximidades de Guapirama) (Lima e Falcade, 1992), carvão (Formação Rio Bonito nas proximidades das cidades de Joaquim Távora, Figueira, Telêmaco Borba) (Cava, 1981), folhelhos piro-betuminosos (com unidade industrial da Petróleo Brasileiro S/A, para recuperação de óleo, na cidade de São Mateus do Sul) e urânio (jazida de Figueira) (Saad, 1974). Os solos apresentam um perfil pouco profundo e de baixa fertilidade, com predomínio dos litossolos, cambissolos, podzols e latossolos, desenvolvidos na sua grande maioria às expensas de rochas sedimentares.

O Terceiro Planalto ou Planalto de Guarapuava, tem a atitude geral de um plano inclinado para oeste, com altitudes próximas dos 1.200 metros na Serra da Esperança, até as margens do Rio Paraná onde predominam altitudes próximas dos 300 metros. O substrato geológico é composto pelo Grupo São Bento, constituído por arenitos

conglomeráticos, arenitos e siltitos, intercalados em espessos derrames de rochas efusivas básicas a intermediárias com exposições de diferenciados ácidos (dacitos, riódacitos e riolitos) da Bacia do Paraná. A noroeste, ocorrem os arenitos finos, siltitos e lamitos da Formação Caiuá (Grupo Bauru) de idade cretácica (Figura 2.4). As ocorrências minerais restringem-se a ametistas, zeólitas e cobre nativo (Arioli, 1980), na forma de geodos e amígdalas incluídas nas rochas vulcânicas, principalmente na região de Mangueirinha e Laranjeiras do Sul. Diversas fontes termais, as vezes sulfurosas, ocorrem no Terceiro Planalto com aproveitamento econômico na forma de estações balneárias (Licht *et al*, 1999). O Terceiro Planalto apresenta solos profundos, desenvolvidos às expensas de rochas vulcânicas básicas e com alta fertilidade. São os latossolos vermelho-escuros, roxos e brunos, a terra roxa estruturada e os podzols vermelho/amarelos (Figura 3.2). É a região onde está desenvolvida a agropecuária de alta produtividade, apoiada em tecnologia moderna de plantio e conservação do solo.

Todos esses compartimentos estão cortados por um denso enxame de diques de quimismo básico (diabásios), de direção geral SE-NW, relacionados com o Arco de Ponta Grossa e com o vulcanismo continental, toleítico e alcalino da Bacia do Paraná.

O arcabouço tectônico do Paraná, definido por magnetometria é composto por duas direções principais: SE-NW e SW-NE (Zalán *et al*, 1987). São estruturas de grande porte, verdadeiras geosuturas, com reativações sucessivas desde o Arqueano até o Cretáceo. A direção SE-NW dessas linhas de fraqueza crustal, provavelmente de idade arqueana, é representada pela falha de Guaxupé, falha da Jacutinga, zona de falha de Taxaquara e zona de falha da Lancinha-Cubatão com movimentação transcorrente. A direção SW-NE, de idade Brasileira (Proterozóico Superior até o Ordoviciano), é representada pela zona de falha de Guapiara, falha de Santo Anastácio, falha de São Jerônimo – Curiúva, falha do Rio Alonso, zona de falha de Cândido de Abreu – Campo Mourão e lineamento do Piquiri (Figura 2.5).

2.3 CLIMA

O clima predominante é sub-tropical, com a temperatura média do mês mais frio, menor que 18° C, exceção ao litoral e a certas porções do extremo norte do estado, onde as temperaturas médias anuais são superiores a 22°C. O volume das chuvas diminui para o norte, com médias situadas entre 1.200 e 1.300 mm anuais. A região mais chuvosa situa-se na vertente oriental da Serra do Mar, com média de 4.000 mm anuais (ITCF, 1987).

ITCF (1987) e Corrêa *et al* (1994) seguindo a classificação de Köppen, identificaram no Estado do Paraná (Figura 2.6) os seguintes tipos climáticos:

O clima Cfa (C = chuvoso com inverno frio, f = precipitações pluviométricas durante o ano todo; a = verões quentes) - subtropical úmido mesotérmico, com verões quentes e geadas pouco freqüentes, com tendência de concentração das chuvas nos meses de verão, porém sem estação seca definida. Predomina no norte, oeste e sudoeste, o que equivale a quase todo o Terceiro Planalto, a Serra do Mar e o vale do Ribeira. A média das temperaturas dos meses mais quentes é superior a 22°C, e a dos meses mais frios é inferior a 18°C.

O clima Cfb (C = chuvoso com inverno frio, f = precipitações pluviométricas durante o ano todo; b = verões amenos) - subtropical úmido mesotérmico, com verões frescos e com ocorrência de geadas severas e freqüentes, sem estação seca, ocorre no Primeiro, Segundo e parte do Terceiro Planaltos. A média das temperaturas dos meses mais quentes é inferior a 22°C, e as dos meses mais frios é inferior a 18°C, com média da umidade relativa do ar entre 80% e 85%. As chuvas diminuem nos meses de inverno (maio a agosto) e são mais intensas nos meses de verão (novembro a fevereiro). Em linhas gerais, o volume das chuvas diminui do sul para o norte, com médias pluviométricas situadas entre 1.200 mm e 1.300 mm anuais

O clima Af (A = chuvoso sem estação fria; f = precipitações pluviométricas durante o ano todo) - tropical superúmido, sem estação seca e geadas, predomina na Planície Litorânea. A média das temperaturas dos meses mais quentes é superior a 22°C e a dos meses mais frios é superior a 18°C, com média da umidade relativa do ar superior a 85%. É a região mais chuvosa do estado com aproximadamente 4.000 mm anuais.

2.4 HIDROGRAFIA

O Paraná contém uma rede hidrográfica densa e perene. O mega divisor de águas é a Serra do Mar que separa as bacias da Planície Litorânea dos outros compartimentos geomorfológicos do estado. Essa estrutura associada à tendência geral de caimento de leste para oeste, faz com que a maioria dos rios como Iguaçu, Ivaí, Piquiri e Tibagi e seus afluentes tenham esse curso e sejam afluentes diretos ou indiretos do Rio Paraná. As exceções são as bacias Ribeira e Litoral, cujos rios deságuam nas baías de Guaratuba e de Paranaguá ou diretamente no Oceano Atlântico (Figura 2.7).

A interferência humana na rede hidrográfica é notável, pela construção de um “colar” de grandes barragens para geração de energia, como Guaricana e Vossoroca na bacia do Litoral, Capivari na bacia do Ribeira, Foz do Areia, Salto Santiago e Salto Osório na bacia do Iguaçu, Xavantes, Capivara e Rosana na bacia do Paranapanema

e Itaipu na bacia do Paraná. Além dessas, há as represas para abastecimento d'água dentre as quais salientam-se as de Piraquara, Iraí, Passaúna e Verde na bacia do Iguaçu e de Alagados na bacia do Tibagi.

2.5 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

A ocupação do território paranaense pelo colonizador europeu, iniciou-se pelo litoral já no século XVI, a partir da vila de Cananéia, em São Paulo com expedição enviada por Martim Afonso de Souza em busca de ouro aluvionar (Carneiro, 1962; Martins, 1969). A fundação das cidades de Antonina, Morretes e Paranaguá está relacionada com as minas e garimpos de Pantanal, Panajóias, Limoeiro, Tagaçaba, Serra Negra, etc. Ainda no século XVII, a penetração em direção ao Primeiro Planalto foi feita pelos caminhos da Graciosa, de Itupava e do Arraial que, desde o litoral cruzam a Serra do Mar. A cidade de Curitiba foi originada dos garimpos do Barigui e Atuba, a de Bocaiúva do Sul dos garimpos do Arraial Queimado e a de São José dos Pinhais das minas do Arraial Grande. Além dessas, havia os garimpos e minas do rio Tibagi e dos rios Açungui e Ribeirinha (Negrão, 1920; Wachowicz, 1988).

O interior foi “desbravado” pela expedição de Don Alvaro Nuñez Cabeza de Vaca em 1541, que por duas vezes, usando o caminho do Peabiru, atravessou o Paraná e chegou até Assunção. Diversas vilas e cidades foram criadas pelos espanhóis, como a Ciudad Real del Guayra (a atual cidade de Guaíra) em 1557 e a Villa Rica del Espiritu Santo em 1576 (situada entre as atuais cidades de Barbosa Ferraz e São João do Ivaí). A presença dos padres jesuítas espanhóis na primeira metade do século XVII, criou nas regiões central, norte e oeste as reduções de Loreto, S. Ignacio, S. Jose, S. Francisco Javier, Encarnación, S. Antonio, S. Miguel, Jesus Maria, dentre outras.

No século XVIII, a abertura do Caminho de Viamão que ligava Viamão, na Província de São Pedro do Rio Grande do Sul à Sorocaba na Província de São Paulo, passando por Lages, Lapa, Castro, Piraí, Jaguariaíva e Itapetininga, possibilitou o comércio de mercadorias e o desenvolvimento da atividade econômica.

Até o século XX, a ocupação territorial restringiu-se timidamente ao Primeiro e Segundo Planaltos, delimitada pelas cidades de Palmas, Chopim, Laranjeiras do Sul, Pitanga, Jataizinho e Jacarezinho, apoiada pelo fluxo migratório de ucranianos, poloneses, franceses, alemães e italianos

O norte do estado foi ocupado no final do século XIX, com migrações dos Estados de São Paulo e Minas Gerais, visando a implantação de grandes plantações de café, assim como nas primeiras décadas do século XX, as regiões norte e noroeste receberam importantes fluxos migratórios de japoneses. A criação de empresas de

colonização que receberam concessão de terras devolutas é outro fato importante. A criação de cidades como Cianorte, Londrina, Maringá e Paranavaí, está relacionada com esse ciclo. Na década de 1950, migrações provenientes dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina produziram no sul e no sudoeste, uma agricultura diversificada e o surgimento de cidades como Pato Branco, Francisco Beltrão, Cascavel e Toledo (Figuras 2.8 e 2.9).

A região central do estado, delimitada pelas cidades de Guarapuava, Laranjeiras do Sul, Cascavel, Campo Mourão, Ivaiporã e Ponta Grossa, permanece com uma baixa densidade populacional, e atividades econômicas relacionadas principalmente com a pecuária (Figuras 2.8 e 2.9).

De acordo com Carneiro (1962) no período colonial, a atividade econômica esteve baseada nas fases do ouro, da agricultura de subsistência baseada no trigo e do transporte de mercadorias por tropas de mulas. No período monárquico iniciou-se o predomínio do Primeiro Planalto sobre o Litoral, com as fases da erva-mate, a criação de pequenos centros urbanos e do início do extrativismo florestal. Já no período republicano, a fase do café no norte do estado, marca o início a preponderância econômica do interior com a implantação e desenvolvimento de uma poderosa agro-indústria.

O Paraná é um estado de economia predominantemente agrícola, em função da fertilidade natural de seus solos, que em razão do clima, em grande parte quente e úmido, são originados por intemperismo químico de natureza laterítica. Excetuando-se as regiões das serras, praticamente todo território é agricultável (Figura 2.8). O Paraná se destaca no cenário nacional por ser o maior produtor de grãos, ter o sétimo maior rebanho do país e ser responsável por 10% da produção nacional de leite, ser o terceiro produtor brasileiro de carne de frango e ovos e o terceiro produtor brasileiro de suínos. No setor industrial há uma forte concentração na agro-indústria (óleo bruto, farelo de soja, álcool e fertilizantes), de produtos alimentares, da metal mecânica e no complexo da madeira (madeira e mobiliário). Destacam-se também as indústrias papeleira, têxtil e mecânica. A indústria mineral se destaca pelo talco (maior produtor nacional), mármore para fins ornamentais (terceiro produtor nacional) brita (quarto produtor nacional), granito ornamental (quinto produtor brasileiro), cerâmica vermelha, calcário, folhelho pirobetuminoso, dolomita e água mineral (SEID, 1999).

O Paraná possuía, até fins do século passado, uma cobertura vegetal exuberante, onde destacavam-se florestas ricas em espécies como o pinheiro, imbuia, perobas, cedros, canelas, ipês e paus-marfins. Essas florestas abrigavam uma fauna riquíssima, tanto em quantidade como em variedade de espécies como antas, caitetus, capivaras, veados, onças, pacas, papagaios e araras (ITCF, 1987).

A cobertura vegetal primitiva do Paraná obedecia a distribuição das principais zonas climáticas e era constituída pelas seguintes formações florísticas (ITCF, 1987):

Matas Pluviais Tropical acompanhando as zonas de clima Tropical Superúmido (Af) e Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa);

Matas de Araucária, nos Planaltos e na região da Mata Subtropical dos 500 m de altitude, coincidente com a zona de clima Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfb);

Campos Limpos e Campos Cerrados;

Vegetação das Várzeas e Pântanos,

Vegetação das Praias, Ilhas, Restingas e Vegetação das Regiões Altas da Serra;

Vegetação Mangrófila das Orlas das Praias.

A vegetação dos campos limpos e cerrados, naturais e primitivos, ocorre ainda na região centro-sul do Segundo Planalto, e na região de Guarapuava, no Terceiro Planalto.

A influência que o relevo do Paraná exerce pode ser observada não só sobre os demais aspectos naturais do estado, como também nos de ordem cultural. Há uma estreita relação entre determinadas zonas de mesma altitude, com zonas de mesmas temperaturas, chuvas e cobertura florestal. Coincidentes, também, são os aspectos de que as zonas de menores altitudes correspondem às zonas de maiores temperaturas, onde estão implantadas as culturas agrícolas de clima tropical, como o café, a cana-de-açúcar, o algodão, identificando uma região de características sócio-econômicas diferentes das outras existentes no estado. De certa forma, o relevo exerceu influência, também na organização social do espaço paranaense (ITCF, 1987).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na elaboração desta tese foram obtidos por compilação de bases cartográficas e temáticas, e de bases de dados alfanuméricas disponíveis em meio digital, em instituições públicas federais e do sistema estadual do Paraná. A dificuldade de integrar uma base de dados de grande complexidade foi equacionada com a constituição de um Sistema de Informações Geográficas e com a adoção de uma estrutura mista vetor – matriz de pontos (*lattice*). Essa solução permitiu a integração de bases de dados tabulares espacializadas na forma de temas vetoriais de pontos, linhas e polígonos, com dados em estrutura matricial de pontos.

O processamento dos dados foi realizado com os seguintes sistemas computacionais comerciais: *ArcView GIS v 3.1*, *ARC/INFO Workstation v 7.03*, *Statistica for Windows v 5.1-D*, *Geo-EAS v 1.2.1*, *SAEG v 5.0*, *SAS v 6.12*, *Surfer v 6.04*, *ProbPlot v 1.01 CO*, com suporte de aplicativos específicos desenvolvidos nas linguagens de programação e desenvolvimento *QuickBasic v 4.0*, *Clipper V* com *Nantucket Tools II*, *Avenue* e *GS-Scripter v 2.01*.

3.1 BASE CARTOGRÁFICA

Considerando a abrangência geográfica da investigação, foi selecionada a base cartográfica em escala 1:250.000 produzida pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, dividida nas cartas SF-22YA (Loanda), SF-22YB (Presidente Prudente), SF-22ZA (Marília), SF-21ZD (Amambai), SF-22YC (Umuarama), SF-22YD (Londrina), SF-22ZC (Cornélio Procopio), SG-21XB (Guaíra), SG-22VA (Cascavel), SG-22VB (Campo Mourão), SG-22XA (Telêmaco Borba), SG-22XB (Itararé), SG-21XD (Foz do Iguaçu), SG-22VC (Guaraniaçu), SG-22VD (Guarapuava), SG-22XC (Ponta Grossa), SG-22XD (Curitiba), SG-22YA (Pato Branco), SG-22YB (Porto União), SG-22ZA (Mafra) e SG-22ZB (Joinville).

A base cartográfica digital, foi cedida pelo Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES, sendo composta pelos seguintes níveis temáticos:

- contorno do estado;

- rodovias principais;
- rodovias secundárias;
- cidades;
- localidades;
- hidrografia.

Foi adotado o sistema de coordenadas planas UTM (Universal Transversa de Mercator), agregando-se a malha de coordenadas geográficas constantes das cartas originais do IBGE como simples referência. Para facilitar o tratamento dos dados, considerando que o Estado do Paraná é abrangido pelas zonas (fusos) 22 e 21, com meridianos centrais 51° W e 57° W respectivamente, as coordenadas planas UTM foram expandidas com os parâmetros cartográficos da zona 22 (meridiano central 51° W) que abrange praticamente 90% do território considerado. Dessa forma, para toda a área de investigação foi adotado um único sistema de coordenadas planas, o que facilitou a integração dos dados e a interpretação dos resultados (Figura 2.2).

3.2 NIVEIS TEMÁTICOS VETORIAIS

3.2.1 GEOLOGIA

Pela compatibilidade do detalhe com a escala de trabalho da presente tese, foi adotado o mapa geológico do Estado do Paraná em escala 1:1.400.000 (MINEROPAR, 1986) (Figura 2.4). Pequenas alterações foram introduzidas a partir de Sartori (1984), no que diz respeito ao traçado das ocorrências do Membro Nova Prata (Formação Serra Geral, Grupo São Bento). No entanto, foram mantidas as denominações constantes da coluna estratigráfica apresentada junto ao mapa geológico do Estado do Paraná (MINEROPAR, 1986), sendo consideradas as seguintes unidades litoestratigráficas:

- Qs – Aluviões (Quaternário);
- Qg – Formação Guabirotuba (Quaternário);
- Kb – Grupo Bauru (Cretáceo);
- Kls – Intrusões de rochas alcalinas (Cretáceo);
- JKnp – Grupo São Bento (Membro Nova Prata) (Jurássico-Cretáceo);
- JKsg – Grupo São Bento (Formação Serra Geral) (Jurássico-Cretáceo);
- Pb – Gabros alcalinos (Permiano);
- Ppd – Grupo Passa Dois (Permiano);
- Pg – Grupo Guatá (Permiano);

Pi – Grupo Itararé (Carbonífero);

Dp – Grupo Paraná (Devoniano);

Oc – Grupo Castro (Ordoviciano);

Cg – Formação Guaratubinha (Cambriano);

Cc – Formação Camarinha (Cambriano);

CPsg – Granitóides (agrupamento, em função da escala de trabalho, dos granitos-gnáissicos de anatexia (Ps) e dos batólitos graníticos, granitos alcalinos, granodioritos e monzonitos (C);

Psa – Grupo Açungui (Proterozóico superior);

Pis – Grupo Setuva (Proterozóico inferior);

Pips – Complexo Pré Setuva (Proterozóico inferior);

Asn – Complexo Serra Negra (Arqueano).

3.2.2 ARCABOUÇO ESTRUTURAL

Os lineamentos apresentados por Zalán *et al* (1987) como elementos fundamentais do arcabouço estrutural da Bacia do Paraná, foram digitalizados em ambiente *ArcView* (Figura 2.5), apenas no domínio do território paranaense.

3.2.3 RIFT DA BACIA DO PARANÁ

A estrutura de *rift* do embasamento da Bacia do Paraná, com escalonamento de blocos tectônicos crustais, em uma seqüência de horsts e grabens, proposta por Milani (1997) para a porção nordeste do território paranaense, foi digitalizada em ambiente *ArcView* (Figura 3.1).

3.2.4 ANOMALIAS DE MAGNETISMO RESIDUAL

As estruturas circulares identificadas por Ferreira *et al* (1996) como anomalias de magnetismo residual na região do Norte Pioneiro do Paraná, foram digitalizadas em ambiente *ArcView* (Figuras 4.110 e 4.111).

3.2.5 TIPOS DE SOLOS

O mapa de solos do Estado do Paraná em escala 1: 600.000 produzido em 1981 pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA e Fundação Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR (Larach *et al*, 1984), foi utilizado como base para digitalização e conversão para *shapefile* do *ArcView* 3.0, pela equipe do IAPAR. Para compatibilização das unidades pedológicas com a escala 1: 5.000.000, foram

necessárias algumas generalizações e agrupamentos realizadas pela equipe daquele instituto de pesquisas. A denominação adotada para as onze unidades resultantes (Terra roxa, Latossolo argiloso norte, Latossolo sul, Latossolo textura média, Podzólico norte, Cambissolo, Litólico, Litólico bom, Orgânico, Sedimentar eutrófico) não obedece a nomenclatura oficial, já que foi estabelecida para finalidades agronômicas (Figura 3.2). Os tipos de solos agrupados nessa simplificação estão identificados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – CATEGORIAS DO MAPA DE SOLOS SIMPLIFICADO (IAPAR, INÉDITO) E OS TIPOS DE SOLO AGREGADOS NO PROCESSO DE SIMPLIFICAÇÃO.

Mapa de solos simplificado	Tipos de solos agregados
Terra roxa	LRe1; TRe1-9; TRd1-5; Re9; Re11; TRe3LEd2; LEe12; PV3
Latossolo argiloso norte	LRe1; TRe2-3; LRe1-2; LRd2; LRa1-6; LRd1-8; Lre1-3; Re9-11; TRe1-7
Latossolo sul	LEe1-16; PVa9; PVa13-14; LBa1-2; LBa3-4; LVa4; PVa24; Cd2; LVa1-14; HO; HG1-5; PVa12; LEe3-9; LEa10-14; Ca1-39
Latossolo textura média	LEd2; PV3; PE2; LEa1-5; PV2-4
Podzólico arenoso	PV3; LEd2
Podzólico norte	P, PE2-3; PV2-5; PE3-4; PV8-9; PVa1-27; RE1-13; RA2-3
Cambissolo	Ca1-39; TBA2; PVA21; PV8-9; TRd5; TRa1-2; LEd4
Litólico	AR2; Ra1-19; Rd1-4; SM
Litólico bom	RE13; LRd1-8; PVa1-27; TBSa2; PVa10-15
Orgânico	HO
Sedimentar eutrófico	Ae; Ad

Nota : LVa – Latossolo vermelho-amarelo álico; LEe – Latossolo vermelho escuro eutrófico; LRe – Latossolo roxo eutrófico; LRd – Latossolo roxo distrófico; LRa – Latossolo roxo álico; LBa – latossolo bruno álico; TRe – Terra roxa estruturada eutrófica; TRd – Terra roxa estruturada distrófica; TRa – Terra roxa estruturada álica; TBe – Terra bruna estruturada eutrófica; TBd – Terra bruna estruturada distrófica; TBA – Terra bruna estruturada álica; TBSa – Terra bruna estruturada similar álica; PE – Podzólico vermelho-amarelo eutrófico; PV – Podzólico vermelho-amarelo distrófico; PVA – Podzólico vermelho-amarelo álico; Ce – Cambissolo eutrófico; Cd – Cambissolo distrófico; Ca – Cambissolo álico; AQA – Areia quartzosa álica; P – Podzol; HG – Hidromórficos gleyzados indiscriminados; SM – Solos indiscriminados de manguezais; HO – Solos orgânicos; HOa – Solos orgânicos álicos; Ae – Solos aluviais eutrófico; Ad – Solos aluviais distrófico; Re – Litólicos eutrófico; Rd – Litólicos distrófico; Ra – Litólicos álicos; AR – Afloramento de rocha. O algarismo identifica as várias ocorrências do mesmo tipo de solo (Larach et al, 1984).

3.2.6 USO DO SOLO

O mapa de uso do solo do Estado do Paraná foi produzido pelo Laboratório de Sensoriamento Remoto - LISERP do Instituto Ambiental do Paraná - IAP em 1994 (SEMA, 1995). Sobre reproduções fotográficas em escala 1:100.000 das imagens do satélite LANDSAT IV, foram identificados visualmente e os polígonos de contorno das classes de uso do solo digitalizados em sistema *CartoCAD*. O arquivo digital foi convertido para o formato de *coverage (ARC/INFO)* pelo Setor de Geoprocessamento da Companhia de Saneamento do Paraná - SANEPAR. Esse arquivo digital, convertido para *shapefile* do *ArcView*, foi utilizado como base para as generalizações e simplificações exigidas pela escala de trabalho da presente tese (Figura 2.8). As 33 classes e sub-classes caracterizadas no mapa original, foram agrupadas em sete categorias segundo o uso predominante e estão identificadas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 – CATEGORIAS DO MAPA DE USO DO SOLO SIMPLIFICADO E OS TIPOS DE USO DO SOLO AGREGADOS NO PROCESSO DE SIMPLIFICAÇÃO.

Mapa de uso do solo simplificado	Tipos de uso do solo agregados
Manguezais	M
Restinga	F+VS; F+R; F+R+RE; F+VS+AC
Vegetação secundária	VS+F; VS+R; VS+P; VS+AC; VS+F+R+; VS+F+P; VS+F+AC; VS+P+AC; VS+AC+F; VS+AC+R; VS+AC+P
Reflorestamento	R+VS
Pastagem	P+VS; P+AC; P+F+AC; P+VS+AC; P+AC+VS
Agricultura cíclica	AC+VS; AC+P; AC+VS+P; AC+P+VS

Nota : M = manguezais; F = floresta; RE = restinga; VS = vegetação secundária; R = reflorestamento; P = pastagem; AC = agricultura cíclica, (SEMA, 1995).

3.2.7 BACIAS HIDROGRÁFICAS

A rede hidrográfica, obtida pela digitalização das cartas em escala 1:250.000 do IBGE (Figura 2.7), foi utilizada como base para a delimitação das macro e microbacias hidrográficas (Figuras 3.3 e 3.4) e para o planejamento da coleta das amostras de água e de sedimentos ativos de drenagem do Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade realizado pelo Sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná – SIGEP.

3.2.8 SUB-CÉLULAS GGRN - IGCP 360 UNESCO/IUGS

Para produção desse nível temático o Sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná – SIGEP adotou os padrões estabelecidos pelo Comitê Coordenador do Projeto IGCP – 360 UNESCO / IUGS (Darnley *et al*, 1995), que tratam da divisão das células denominadas *Global Geochemical Reference Network - GGRN* para obtenção dos Níveis Geoquímicos de Referência Global (*Global Geochemical Baselines*) e elaboração da Carta Geoquímica do Mundo. No entanto, as células de 1° 30' de lado (aproximadamente 160 km, na latitude da área de estudo) dimensionadas para uma escala global, foram consideradas muito amplas para representar adequadamente os padrões geoquímicos do território paranaense. Desse modo, cada célula GGRN, foi subdividida em quatro sub-células analíticas de 45' de lado (aproximadamente 80 km), perfazendo um total de 39 sub-células (SIGEP, inédito) (Figura 3.5).

3.2.9 LIMITES POLÍTICOS MUNICIPAIS

O mapa da divisão política (limites municipais) vigente em 1996, época dos trabalhos de campo para coleta das amostras, digitalizado pelo Setor de

Geoprocessamento do Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social – IPARDES (Figura 2.9), foi utilizado para espacialização dos dados sócio – econômicos e sanitários.

3.3 BASE DE DADOS TABULARES

3.3.1 GEOQUÍMICA DE BACIAS HIDROGRÁFICAS

Os dados analíticos que compõem essa base de dados foram cedidos pela Minerais do Paraná S.A., MINEROPAR, entidade gestora do Sistema de Informações Geoquímicas do Paraná – SIGEP. A amostragem foi planejada pela equipe de geoquímica da MINEROPAR, de modo a proporcionar uma completa cobertura do Estado do Paraná - com cerca de 200.000 km². As equipes dos escritórios da EMATER/PR após treinamento e sob coordenação da equipe da MINEROPAR, e de posse dos materiais necessários, realizaram os trabalhos de campo num período aproximado de 45 dias. A coleta das amostras foi realizada em duas campanhas: a primeira, executada pelos escritórios da EMATER/PR aconteceu entre 15/outubro/1995 e 15/dezembro/1995, produziu cerca de 90% das amostras; a segunda, foi realizada por equipe da MINEROPAR entre 28/abril/1997 e 24/maio/1997 para complementação da amostragem. A área total amostrada foi de 165.646 km², correspondendo a 83% do território do Paraná. A área das bacias amostradas variou de 26,48 km² até 940,81 km² com média de 222,87 km² (Licht, inédito).

3.3.1.1 HIDROGEOQUÍMICA

A base de dados de hidrogeoquímica foi constituída por meio de coleta e análise química de amostras de água de drenagens naturais superficiais. As amostras foram obtidas com uma única coleta no local de maior fluxo da calha dos rios, onde a água está sujeita a uma constante homogeneização. As amostras foram acondicionadas sem acidulação, em recipiente de polietileno de um litro com tampas de pressão e de rosca. No laboratório, foram filtradas em milipore (abertura de 90 µm) analisadas por leitura direta em espectrômetro de plasma induzido – ICP-ES e cromatógrafo iônico (Tabela 3.3 e Figura 3.11).

TABELA 3.3 – RESUMO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS OBTIDOS NAS 697 AMOSTRAS DE ÁGUA DA REDE HIDROGRÁFICA SUPERFICIAL DO ESTADO DO PARANÁ.

Íon	Método analítico	Limite de detecção (mg/L)	L (menor que o LD)	H (interferência)	N (não detectado)	Não analisadas	Valores válidos
Al ³⁺	ICP-ES	0,02 0,25	79 463	-	-	-	155
Ba ²⁺	ICP-ES	0,05	429	-	-	-	268
Br ⁻	CI	0,02	217	1	69	-	410
Ca ²⁺	ICP-ES	0,20	1	-	-	-	696
Cl ⁻	CI	0,02	9	-	-	-	688
F ⁻	CI	0,001 0,02	230 8	2	-	-	457
Fe ³⁺	ICP-ES	0,005 0,02	37 208	-	-	-	452
In ³⁺	ICP-ES	0,02 0,05 0,10	11 442 81	38	-	46	79
K ⁺	ICP-ES	0,10	1	-	-	-	696
Li ⁺	ICP-ES	0,001 0,01 0,05	29 514 118	-	-	-	36
Mg ²⁺	ICP-ES	0,05	1	-	-	-	696
Mn ²⁺	ICP-ES	0,001 0,002 0,02	45 114 359	-	-	-	179
Na ⁺	ICP-ES	0,25	3	-	-	-	694
NO ₂ ⁻	CI	0,02	444	3	153	-	97
NO ₃ ⁻	CI	0,02	7	-	3	-	687
PO ₄ ²⁻	CI	0,02	106	3	455	-	133
SO ₄ ²⁻	CI	0,02	37	-	3	-	657
Sr ²⁺	ICP-ES	0,01 0,1	29 15	-	-	-	653
Zn ²⁺	ICP-ES	0,002 0,02 0,01	4 505 113	-	-	-	75
pH	Milivoltímetro						697
Condutividade elétrica	Milivoltímetro						697

Fonte: Licht (inédito). Nota : Análises realizadas em 1996, no Laboratório de Análises Minerais - LAMIN / CPRM; leitura direta em amostras de água, após filtragem em milipore. ICP-ES = espectrometria de plasma induzido; CI = cromatografia de íons.

No cálculo dos estimadores estatísticos, as interferências analíticas e os teores menores que o limite de detecção dos métodos analíticos não foram considerados., Entretanto, para a produção dos mapas geoquímicos, às amostras com interferências e teores menores que o limite de detecção, foram arbitrados valores equivalentes à metade do limite de detecção, o que significa atribuir 0,05 mg/L a uma amostra onde a rotina analítica determinou < 0,1 mg/L. Com esse procedimento, foram eliminadas do processo de elaboração dos mapas, apenas as estações sem amostras coletadas, não analisadas ou com teores não detectados.

À época das análises, o Laboratório LAMIN/CPRM estava buscando melhorar as marchas analíticas de amostras de água no equipamento de espectrometria de plasma – ICP, recém instalado. Isso justifica a existência de dois ou três limites de detecção. para alguns íons.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Minerais – LAMIN / CPRM, por meio de convênio firmado entre a Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR e a Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais – CPRM.

3.3.1.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM

As amostras de sedimentos ativos de drenagem foram coletadas na calha dos rios, onde o fluxo d'água submete o material transportado a uma constante homogeneização. Foram obtidas nos mesmos pontos utilizados para coleta de água, pelas mesmas equipes e no mesmo período. Para aumentar a homogeneidade e representatividade, as amostras foram compostas por no mínimo cinco tomadas, espaçadas de alguns metros, totalizando dez litros de material. As amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas em almofariz de porcelana e pistilo de borracha e peneiradas em malha 80 mesh (0,162 mm) de náilon, tendo sido adotados procedimentos para proteção das amostras e para eliminar as possibilidades de contaminação.

Pelo padrão estabelecido pelo Comitê Coordenador do Projeto IGCP-360 - *Global Geochemical Baselines* (Darnley *et al*, 1995), as amostras de sedimentos ativos de drenagem devem ser representativas de células com 1° 30' geográficos de lado. Buscando uma resolução espacial que representasse de forma mais acurada os 200.000 km² do território paranaense, as células GGRN foram sub-divididas em sub-células de 45' de lado, totalizando 39 sub-células (Figura 3.5).

TABELA 3.4 - QUANTIDADE DE BACIAS UTILIZADAS PARA A COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS REPRESENTATIVAS DE CADA SUB-CÉLULA GGRN.

Sub-célula	Quantidade de bacias	Sub-célula	Quantidade de bacias	Sub-célula	Quantidade de bacias	Sub-célula	Quantidade de bacias
312 A	3	314 C	29	322 C	32	326 B	18
312 B	12	314 D	23	322 D	22	327 A	22
312 C	12	320 B	7	323 A	20	327 B	23
312 D	17	320 D	11	323 B	11	327 C	6
313 A	18	321 A	17	323 C	22	327 D	9
313 B	21	321 B	15	323 D	20	328 A	14
313 C	19	321 C	18	324 A	6	328 B	22
313 D	25	321 D	23	324 C	28	329 A	22
314 A	17	322 A	24	324 D	12	329 B	3
314 B	6	322 B	26	326 A	17		

As amostras de 100 g, representativas das 39 sub-células, resultaram da soma de porções iguais das amostras das bacias contida na sub-célula (Figura 3.6). Assim, por exemplo, para a sub-célula 312-B (Tabela 3.4), cada uma das 12 bacias contidas contribuiu com 8,33 g de fração peneirada (< 80 mesh).

As 39 amostras compostas de sedimentos ativos de drenagem foram submetidas a procedimentos de laboratório (Desun, 1996; Daxing, 1996; Jufen, 1996; Juncheng, 1996; Fanglun e Yichiang, 1996; Guohui, 1996; Xunzhen, 1996; Zipei e Longmao, 1996), no Laboratório do Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica - IGGE, localizado na cidade de Langfang, República Popular da China, laboratório de referência do Projeto IGCP-360 – UNESCO-IUGS (Tabela 3.4 e Figura 3.12) sob contrato com a Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR. Os padrões analíticos utilizados pelo laboratório contratado foram os constantes da série GSD 9-12 (MGMR, 1986). Os dados analíticos que compõem essa base de dados foram cedidos pela Minerais do Paraná S.A., entidade gestora do Sistema de Informações Geoquímicas do Paraná - SIGEP.

TABELA 3.5 – METODOLOGIA ANALÍTICA EMPREGADA NAS AMOSTRAS COMPOSTAS DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM REPRESENTATIVAS DAS SUB-CÉLULAS GGRN.

Elementos / compostos	Digestão / técnica analítica
Ba, Co, Cr, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V, Zn, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, Rb, Br, Ce, Ga, Cl	Pastilha de pó prensado Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)
Ag, Cd, Tl	HF-HNO ₃ -HClO ₄ Forno de grafite, Espectrofotometria de absorção atômica (GF-AAS)
Cs	HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄ Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS)
Cu, Li	HF-HNO ₃ -HClO ₄ Espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS)
U	HF-HNO ₃ -HClO ₄ Colorimetria (COL)
I	Fusão (ZnO-Na ₂ CO ₃) Colorimetria (COL)
As, Sb, Bi	Água-Regia Geração de hidretos, Espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS)
Hg	Água-Regia Espectrometria de fluorescência atômica de vapor frio (CV-AFS)
Se	Fusão (C-MgO-NaCO ₃) Geração de hidretos, Espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS)
Te	HF-HNO ₃ -HClO ₄ Geração de hidretos, Espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS)
Ge	HF-HNO ₃ -H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄ Geração de hidretos, Espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS)
W, Mo	Fusão (Na ₂ O ₂) Polarografia de catálise de onda (CWPOL)
F	Fusão (Na ₂ O ₂) Eletrodo de íon específico (SIE)
B, Be, Sn	Espectrometria atômica de emissão quantitativa de pó (QA-AES)
N	Volumetria com digestão ácida (VOL)
S	Volumetria ao fogo (VOL)
CO ₂ , C _{org}	Analizador de carbono em pó (CANA)
Au, Pt, Pd	Água-Régia Espectrometria quantitativa de emissão atômica (QA-AES)
La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc	Fusão (Na ₂ O ₂) Espectrometria de plasma induzido (ICP-ES)

Nota : Análises realizadas em 1997, no Laboratório do Instituto de Exploração Geofísica e Geoquímica - IGGE, Langfang, República Popular da China.

Para a obtenção dos valores dos elementos, a partir dos teores reportados na forma de óxidos, foram empregadas as correções de massa apresentadas à Tabela 3.6.

TABELA 3.6 – FATORES DE CONVERSÃO DE MASSA PARA OS TEORES REPORTADOS NA FORMA DE ÓXIDOS.

Al = $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,52913$	Fe = $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,69944$	Mg = $\text{MgO} \times 0,60317$	Si = $\text{SiO}_2 \times 0,46720$
Ca = $\text{CaO} \times 0,71469$	K = $\text{K}_2\text{O} \times 0,83013$	Na = $\text{Na}_2\text{O} \times 0,74191$	

Fonte: Rankama e Sahama (1954).

Os teores dos Elementos Terras Raras - ETR - foram utilizados sem normalização pelos condritos ou pelos folhelhos, já que os valores foram obtidos em amostras de sedimentos ativos de drenagem, tendo sofrido diluições e concentrações pela atuação dos processos intempéricos, incompatíveis com os valores de referência dos meteoritos ou de rochas sedimentares. Humphris (1984), já salientou que o comportamento dos ETR é bastante modificado sob atuação dos processos de intemperismo que envolvem reações químicas sob baixas temperatura e pressão. Com relação ao comportamento dos ETR no ambiente superficial poucos trabalhos tem sido feitos, no entanto Balashov *et al* (1964, *apud* Humphris, 1984) afirmam que os lantanídeos dissolvidos são transportados principalmente na forma de carbonatos e talvez complexos orgânicos. Segundo Hermann (1978, *apud* Humphris, 1984), elevados teores de HCO_3^- em águas naturais causarão uma elevada solubilidade dos ETR pesados, relativamente aos ETR leves. O pH também desempenha um papel predominante no comportamento dos ETR. O pH da água da chuva associado ao CO_2 atmosférico é de 5,7. Um decréscimo do pH favorecerá a solução e o transporte dos ETR, seja na forma complexada, seja na forma iônica.

Para algumas interpretações e visões de conjunto, os dados analíticos dos ETR foram agrupados utilizando-se os somatórios dos teores dos ETR leves (La ao Eu com massas atômicas variando entre 138,905 e 141,96) e dos ETR pesados (Gd ao Lu com massas atômicas compreendidas entre 157,2 e 174,97):

$$\Sigma \text{ ETR leves (céricas)} = \text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd} + \text{Sm} + \text{Eu}$$

$$\Sigma \text{ ETR pesadas (ítricas)} = \text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy} + \text{Ho} + \text{Er} + \text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}$$

3.3.2 PRODUÇÃO AGRÍCOLA

Os dados de produção agrícola foram obtidos junto ao Departamento de Economia Rural, Divisão de Estatísticas Básicas da Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Foi selecionada a safra do período 1995/1996 para que houvesse concordância entre os dados produzidos pelo

levantamento geoquímico (coleta de amostras no final de 1995) e os efeitos da agricultura.

3.3.3 DADOS CENSITÁRIOS – SÓCIOECONÔMICOS

Os dados populacionais por município - projeções com base nos censos de 1980 e 1990 e da amostragem por domicílio de 1996 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, foram obtidos junto ao Instituto Paranaense de Planejamento Econômico e Social – IPARDES.

3.3.4 MORTALIDADE HUMANA

Os dados relativos à mortalidade humana foram obtidos junto ao Departamento de Sistemas de Informação em Saúde da Secretaria de Estado da Saúde do Paraná, extraídos da base de dados do Ministério da Saúde. Dessa base de dados foi selecionada a causa de óbito por câncer de fígado (Neoplasma Maligno do Fígado e das Vias Biliares Intra-Hepáticas), com o Código Internacional de Doenças (CID) 9ª Revisão para a seleção no período 1979 a 1995, e o CID 10ª Revisão para os anos 1996 e 1997. Os dados de 1979-95 foram corrigidos pelo Ministério da Saúde com exclusão dos óbitos ocorridos fora do Paraná. Já o período de 1996-1997 refere-se a dados parciais da Secretaria de Saúde do Paraná, aguardando a mesma correção do Ministério da Saúde. Foi considerada a média anual dos óbitos por município no período de 1979 a 1997 relativamente à população média anual do município no período considerado, com padronização por 100.000 habitantes.

3.3.5 APLICAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Com base nos dados históricos de aplicação de agrotóxicos (herbicidas, nematicidas, fungicidas e inseticidas) e nos dados de produção agrícola do período 1995/1996, foram identificadas qualitativamente as regiões de aplicação mais intensiva desses produtos. As informações qualitativas foram obtidas junto ao Departamento de Fiscalização – DEFIS da Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná – SEAB, com dados complementares do levantamento realizado por Medeiros *et al* (1984).

3.4 A IMPLEMENTAÇÃO DO SIG

3.4.1 HOMOGENEIZAÇÃO DA BASE DE DADOS

Um fato a ser considerado com relação aos dados compilados, é a sua diversidade de origem, formato, dimensão e representatividade espacial. Dados obtidos por levantamentos geoquímicos em bacias hidrográficas, representam a composição química média das águas e dos sedimentos de fundo, já as células regulares do *Global Geochemical Reference Network - GGRN* foram obtidas pela mistura de amostras das micro-bacias nelas contidas, e os dados sócioeconômicos e sanitários estão relacionados a polígonos que representam municípios, setores censitários ou divisões operacionais das Secretarias de Saúde e da Agricultura.

No caso das amostras que representam bacias hidrográficas, há dois pontos a considerar. O primeiro é que, por força do padrão da rede hidrográfica natural, as estações de amostragem concentram-se ao longo dos grandes cursos d'água, o que constitui um fator complicador no tratamento dos dados (Figura 3.4). O segundo é que conceitualmente, o teor determinado para uma variável analítica numa amostra de água ou de sedimento de fundo de drenagem, não representa apenas o ponto amostrado mas sim um polígono, composto por todos os pontos à montante e que compõem a bacia de captação. Assim, do segundo enunciado acima, fica claro que a disposição dos pontos de coleta de amostras pode ser alterada, respeitados os limites da bacia hidrográfica, sem prejuízo dos resultados finais. Desse modo, cada ponto de coleta de amostras de água e de sedimentos ativos de drenagem foi deslocado de sua posição real para o baricentro (centro geográfico) da bacia hidrográfica correspondente, produzindo uma distribuição espacial mais homogênea para os pontos (Figura 3.7). Esse conceito foi aplicado generalizadamente, tanto aos dados geoquímicos (polígonos representando bacias hidrográficas) quanto aos sócio, econômicos e sanitários (polígonos representando municípios ou setores censitários).

Além disso, em função da diversidade de características amostrais, houve a necessidade de representar a base de dados em uma resolução espacial homogênea, ou **matriz de pontos (lattice)** (Bonham-Carter, 1996) (Figura 3.8). Para isso, os valores desconhecidos dos pontos da estrutura matricial foram calculados (estimados) por meio de funções de interpolação a partir dos valores conhecidos nos pontos da malha de amostragem original. Para que o processo de estimação seja efetivo, o ajuste da superfície matemática aos pontos da malha original deve ser o melhor

possível (os resíduos entre o valor real e o calculado devem ser mínimos), preservando os contrastes. Dentre as técnicas disponíveis, a krigagem e as funções multiquádricas atendem a essas exigências.

É uma exigência para a aplicação da krigagem, que a variável estudada possua estacionaridade (Clark, 1979), isto é, que seja representada por uma população normal ou log-normal unimodal, ou melhor, que os dados representem um único processo. No caso da presente pesquisa, os dados geoquímicos, sócioeconômicos e sanitários são todos compostos por mais de uma população (cada qual representando um ambiente geológico ou geoquímico ou uma realidade social específica). Esse fato acarreta a ausência de estacionaridade dos dados, impedindo a utilização da krigagem.

Já a interpolação de superfícies por meio de equações multiquádricas proporciona um ajuste exato pois as funções passam exatamente sobre os pontos de dados (Hardy, 1971 *apud* Yamamoto, 1996). Segundo Yamamoto (1996) *“a hipótese básica da análise multiquádrica é que qualquer (...) superfície arbitrária suave pode ser aproximada (...) pela soma de uma grande variedade de superfícies regulares matematicamente definidas (...)”*. Devido a essas considerações, a técnica de interpolação por funções multiquádricas foi selecionada para a estimação dos valores das variáveis, nos pontos da estrutura matricial de pontos.

Além disso, considerando que na área de estudo, as variáveis geoquímicas, sócio econômicas e sanitárias representam uma grande quantidade de fenômenos - naturais ou artificiais, com orientações espaciais variadas, foi adotado um raio de busca circular ou busca isótropa. Com isso, procurou-se não conferir qualquer tendência espacial ao processo de interpolação, evitando assim mascarar qualquer fenômeno natural ou antropogênico, de dimensão local ou regional.

O parâmetro de suavização da função multiquádrica foi obtido, caso a caso, como o valor intermediário entre o espaçamento médio e a metade do espaçamento médio das amostras originais conforme estabelecido por Carlson e Foley (1991, *apud* Golden Software, 1997).

Ao final do processo de estimação dos valores geoquímicos, sócio – econômicos e sanitários, a base de dados foi reduzida a um suporte homogêneo e representada como uma matriz de dados tridimensional, o que possibilitou a comparação entre as variáveis (Figura 3.13).

Pormenores com relação às bases teóricas do método das equações multiquádricas, e procedimentos para sua utilização, pode ser obtidos em Yamamoto (1996), onde se encontra também a bibliografia pertinente ao assunto.

3.4.1.1 Resolução espacial da matriz de dados

O espaçamento dos pontos da matriz regular contendo os dados estimados, foi estabelecido arbitrariamente com base na área do polígono da menor bacia hidrográfica amostrada. Como a área da menor bacia amostrada foi de 26,47 km², ficou estabelecido que o espaçamento dos pontos deveria ser o mais próximo possível de 5.000 x 5.000 metros, cada qual representando uma área de 25 km² (Figuras 3.8, 3.9 e 3.10). Ao final do processo, e devido aos ajustes necessários para compatibilizar os limites geográficos da área de estudo com o espaçamento entre os pontos, as características da matriz de pontos são as resumidas na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – PARÂMETROS NUMÉRICOS EMPREGADOS NA INTERPOLAÇÃO DOS DADOS PARA CONSTITUIÇÃO DA MATRIZ REGULAR DE PONTOS.

Limites do Paraná - coordenadas UTM				Interpolação e estimação		Matriz de pontos					
E (m)	W (m)	S (m)	N (m)	Algoritmo	Anisotropia	Leste (m)	Norte (m)	Leste	Norte	Total	Contidos no Paraná
136.000	800.000	7.040.000	7.512.000	Funções multiquadráticas	Isotrópica	4.955,22	5.021,28	135	95	12.825	7.874

O raio de busca foi estabelecido a partir da exploração da estrutura variográfica dos logaritmos de algumas variáveis analíticas. Clark (1979) recomenda a adoção de 2/3 da medida obtida para o alcance do semi-variograma para o raio de busca a ser empregado no processo de interpolação e estimação de valores por krigagem.

No caso da hidrogeoquímica, exemplificada com o Ba²⁺, F⁻, NO₃⁻, Cl⁻ e Br⁻ (Figura 3.14), os alcances são sempre maiores que 120 quilômetros. Segundo a regra estabelecida por Clark (1979), o raio de busca não deve exceder 80 km. Assim, a adoção de um raio de busca de 35 km fica justificada e encontra suporte nos variogramas omnidirecionais

Para os dados geoquímicos obtidos nas sub-células GGRN, exemplificado com Mo, Se e W (Figura 3.15), os alcances estão situados próximo dos 300 quilômetros. Desse modo, comparado com a regra de Clark (1979), o raio de busca adotado de 150 quilômetros é conservador e adequado.

3.4.1.2 Conversão de dados vetoriais (polígonos) para a matriz raster

A necessidade de constituir uma estrutura de dados em matriz de pontos, exigiu que algumas estruturas de dados vetoriais fossem convertidas para matriciais (*lattice*). Entidades espaciais expressas no modelo vetorial como polígonos representando unidades geológicas, pedológicas ou do uso do solo, foram reestruturados na forma de grupos de pontos contidos no polígono considerado. Essa transformação foi efetuada

com emprego da função *junção espacial* (*spatial join*) do sistema *ArcView 3.1*, como apresentado na Figura 3.16.

3.4.1.3 Seleção espacial por proximidade

Para a avaliação do comportamento das variáveis analíticas com relação ao arcabouço estrutural da área de estudo (Zalán *et al*, 1987) e das anomalias magnéticas do Norte Pioneiro (Ferreira *et al*, 1996), foi utilizada a função *seleção por tema* (*select by theme*) do sistema *ArcView* para estabelecimento de uma zona de abrangência ou *buffer*. Usando como referência o nível temático dos lineamentos do arcabouço estrutural ou dos contornos das anomalias de magnetismo residual, foram selecionados os pontos da matriz regular, contidos a uma distância determinada a partir dos lineamentos ou contornos.

3.5. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

3.5.1 ESTIMADORES ESTATÍSTICOS

Na análise dos dados obtidos, principalmente nas comparações com índices estabelecidos na literatura, como o Clarke, que mede a abundância média dos elementos nos materiais crustais, foram adotados os estimadores estatísticos média aritmética e desvio padrão (Davis, 1973; Coppens, 1977). Em virtude desses estimadores serem muito influenciados pela presença de valores aberrantes (*outliers*), foram adotadas as medidas de posição mediana, quartis e percentis, menos sensíveis a essas influências, visando identificar as relações entre as variáveis geoquímicas, ou entre essas e as variáveis sócio econômicas ou epidemiológicas.

3.5.2 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

“A Análise Estatística Multivariada é aquela que se ocupa de conjuntos de dados oriundos de diversas medidas obtidas sobre uma mesma amostra, e leva em conta, na busca de seus resultados, não somente as características individuais de cada uma das medidas obtidas sobre uma dada amostra, mas também as relações porventura existentes entre as diversas variáveis utilizadas na investigação. Pressupõe, pois, a existência de diversas observações e, nelas, diversas variáveis.” (Andriotti, 1997).

Quando são buscadas associações de elementos de modo a caracterizar o ambiente geoquímico, Andriotti (1997) recomenda o uso da análise fatorial, já que essa técnica é orientada para a correlação entre as variáveis. Melhor explicando, a análise fatorial trabalha com a comunalidade das variáveis envolvidas, o que vale dizer é a variância que elas partilham em comum. Assim, excetua-se a variância de mensuração e a variância específica de cada variável (Menezes *et al*, 1978).

3.5.2.1 Análise fatorial

A análise fatorial tem como objetivo principal a redução das dimensões de uma matriz que contenha todos os dados analíticos, obtidos em todas as amostras, investigando suas estruturas de relacionamento. Para isso, a técnica reduz a quantidade de variáveis originais a um número muito menor de fatores (que expressam combinações lineares das variáveis), que resumem as características de variância do grupo amostral original (Menezes *et al*, 1978).

A análise fatorial exige um grupo homogêneo de dados, assim, a presença de *outliers* é um problema que deve ser considerado com muito cuidado, pois eles podem mascarar os resultados e prejudicar as interpretações. Uma observação cuidadosa da distribuição de frequência dos grupos amostrais com eliminação de *outliers*, por meio de filtragens ou transformações, é o primeiro passo para uma análise fatorial consistente e bem executada (Lindqvist *et al*, 1987). Menezes *et al* (1978), recomendam a padronização das variáveis que serão submetidas à análise fatorial por meio da unidade padrão reduzida (Z_i). Entretanto, quando a análise fatorial é realizada sobre a matriz de correlação, procedimento adotado na presente tese, essa necessidade fica atendida, visto que os coeficientes de correlação são valores adimensionais e padronizados.

Na execução de uma análise fatorial, os pontos representativos das m observações - as amostras - são colocados num sistema complexo de n eixos (espaço de n dimensões ou *hiperespaço*), sendo n a quantidade de variáveis. Resulta que a nuvem de m pontos define um hiper-elipsóide, cujos eixos são colocados ortogonalmente entre si, por meio de uma rotação da matriz de dados, aplicada para maximizar as variâncias (rotação Varimax). Cada eixo desse hiper-elipsóide ou fator, resume ou explica uma parte da variância comum ao grupo de dados (comunalidade), e é expresso sob a forma de uma equação matemática, onde cada termo é a proporção com que cada variável contribui para o fator (carga ou *loading*). Para efeitos de interpretação, os fatores são ordenados numa série decrescente, de acordo com a proporção (expressa em porcentagem) da variância total que cada um explica. De posse desse modelo, para cada ponto é calculado um escore fatorial, que resume a informação do fator correspondente no ponto dado.

Entretanto, apesar de uma significativa redução das dimensões da matriz de dados, ao final do processo permanecem algumas novas variáveis - os fatores - que mesmo resumindo as informações e a variância dos dados, ainda podem dificultar a tarefa de compartimentação. Para equacionar esse impasse, mas buscando uma solução simples, no sentido de hierarquizar os 371 municípios paranaenses com 67 variáveis sócio-econômicas, Ignácio (1998) construiu um único índice a partir de uma ponderação dos escores fatoriais, resumindo a informação multivariada num único valor em cada ponto de coleta de dados. Esse índice, **escore fatorial final**, que permitiu agregar os municípios em grupos homogêneos com critérios sócioeconômico, é obtido da seguinte maneira :

a) execução de análise fatorial com todas as variáveis, sendo eliminadas aquelas cuja comunalidade (proporção da variância total de cada variável que é explicada pelo conjunto de fatores comuns) seja menor que 0,60 (valor arbitrário);

b) execução de nova análise fatorial, apenas com as variáveis selecionadas no passo (a);

c) cálculo dos escores fatoriais para cada ponto da malha regular, através da matriz dos fatores;

d) cálculo do **escore fatorial final** para cada ponto da malha regular, obtido da ponderação dos escores fatoriais pela proporção da variância explicada um a um.

A compartimentação do território investigado foi estabelecida com o escore fatorial final, dividido em quatro faixas de valores, delimitadas pelo 1º quartil, mediana e 3º quartil. A interpretação foi feita com auxílio dos escores fatoriais, dos mapas geoquímicos das variáveis individuais, com o mapa geológico e o de uso e ocupação do solo.

3.5.3 ESCALAS NUMÉRICAS-CROMÁTICAS PARA CARTOGRAFIA DAS VARIÁVEIS

Para diferenciar e salientar as áreas com valores altos nos mapas geoquímicos, sócioeconômicos e sanitários, foram selecionados os percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98 e os valores mínimo e máximo do conjunto de células. O emprego de escalas de valores com base nos percentis, foi adotado e recomendado por Weaver *et al* (1983), Bølviken *et al* (1986), Björklund e Gustavsson (1987) e BGS (1991). A vantagem da utilização desse procedimento é que a escala de valores não sofre a influência de valores excepcionalmente elevados, porventura existentes no grupo amostral, já que conceitualmente os percentis são calculados e comportam-se de forma semelhante à mediana. Para salientar as áreas anômalas negativas e positivas, foi adotada uma escala cromática variando desde cores frias (cinza, preto e azul escuro) até cores quentes (amarelo, laranja e vermelho), correspondendo à variação dos valores baixos até altos, respectivamente. Para automatizar o processo de elaboração da escala para todas as variáveis analíticas, bem como para os dados sócio econômicos e sanitários, foi desenvolvido um aplicativo em linguagem *Clipper V*.

3.6 METODOLOGIA PARA O PROCESSAMENTO DOS DADOS

A seqüência da metodologia adotada para a integração dos dados de diversos formatos e origens, e para o tratamento numérico, estatístico e gráfico desses dados está resumida na Tabela 3.8.

TABELA 3.8 – RESUMO DA METODOLOGIA ADOTADA PARA O PROCESSAMENTO DOS DADOS.

Procedimento	Tipo de arquivo	Ambiente computacional
1. Aquisição de níveis temáticos: contorno do estado, hidrografia, centros urbanos, estrutura viária.	Vetoriais (pontos, linhas e polígonos)	MaxiCAD, AutoCAD, ARC/INFO e ArcView 3.1
2. Digitalização do contorno das bacias hidrográficas e estações de amostragem.	Vetorial (pontos e polígonos)	MaxiCAD, AutoCAD, ARC/INFO e ArcView 3.1
3. Agregação dos dados analíticos à tabela de atributos do shapefile das bacias hidrográficas.	Shapefile (tabela de atributos)	ArcView 3.1
4. Seleção das variáveis analíticas a serem utilizadas.	Shapefile (tabela de atributos)	ArcView 3.1
5. Conversão dos dados alfanuméricos para numéricos.	Shapefile (tabela de atributos)	ArcView 3.1
6. Cálculo das coordenadas dos baricentros das bacias hidrográficas, das células GGRN e dos municípios.	Shapefile e macro Avenue	ArcView 3.1
7. Exportação de arquivos para elaboração de semi-variogramas experimentais.	ASCII	ArcView 3.1
8. Elaboração de semi-variogramas experimentais, omnidirecionais.	.PCF	GEOEAS
9. Exportação de arquivos para tratamento estatístico (gráfico e numérico).	ASCII	ArcView 3.1
10. Elaboração das tabelas resumo dos estimadores estatísticos e histogramas.	.STA	STATISTICA
11. Elaboração de histogramas de distribuição das variáveis físico-químicas.	.DBF e .DAT	Aplicativo CLIPPER, Harward Graphics
12. Elaboração e interpretação dos gráficos de probabilidade.	.DAT	ProbPlot
13. Formatação de arquivos para o processo de interpolação e estimação.	ASCII	ArcView 3.1
14. Aplicação do processo de interpolação e estimação das variáveis em matriz raster por equações multiquádricas	.GRD	SURFER
15. Aplicação de filtro geográfico para eliminação das células localizadas fora da área de trabalho.	.GRD e .DXF	SURFER
16. Cálculo dos percentis dos arquivos matriciais para elaboração da escala de valores / cores.	.DBF	Aplicativo CLIPPER
17. Importação dos arquivos matriciais com os valores estimados.	.DBF	ArcView 3.1
18. Constituição de uma única base de dados numéricos pela agregação das variáveis estimadas, com emprego da função <i>spatial join</i> .	Shapefile	ArcView 3.1
19. Conversão dos arquivos vetoriais de geologia, pedologia, uso do solo, arcabouço estrutural e anomalias geofísicas para uma estrutura matricial compatível com a base de dados numéricos.	Vetoriais (pontos, linhas e polígonos)	MaxiCAD, AutoCAD, ARC/INFO e ArcView 3.1
20. Categorização dos pontos da matriz regular (<i>lattice</i>), segundo as unidades geológicas, pedológicas, de uso do solo, e direções estruturais, com uso das funções <i>spatial join</i> e seleção por tema.	Shapefile	ArcView 3.1
21. Cálculo dos estimadores estatísticos das variáveis numéricas e identificação das assinaturas geoquímicas das províncias geológicas-geomorfológicas, do arcabouço estrutural e das anomalias de magnetismo residual.	.STA e .WKS	STATISTICA e Excel
22. Delimitação dos compartimentos geoquímicos da área de trabalho, com aplicação de análise de componentes principais sobre os pontos do <i>lattice</i> .	.DBF	SAS
23. Cartografia e interpretação dos compartimentos geoquímicos, com os escores fatoriais, escore fatorial final e mapas geoquímicos individuais.	Shapefile	ArcView

CAPÍTULO 4

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos serão apresentados partindo da situação global para a particular, buscando discriminar, sob a ótica geoquímica, não só as características originais dos ambientes e feições naturais, como também os efeitos da ação antrópica.

Numa primeira abordagem, as variáveis analíticas serão caracterizadas numericamente por meio de seus estimadores estatísticos, e graficamente com histogramas e gráficos de probabilidade mostrando a distribuição dos dados.

A abundância média das variáveis analíticas no território investigado será comparada com o índice Clarke, identificando as abundantes, as carentes e as de abundância normal na área estudada, com relação à média das rochas da crosta terrestre.

Com base em técnicas de análise espacial em ambiente SIG e de estatística univariada, algumas feições conhecidas e identificadas no mapa de províncias geológico-geomorfológicas, de estruturas lineares do arcabouço estrutural, de anomalias de magnetismo residual e de densidade populacional, terão suas assinaturas geoquímicas caracterizadas.

Com os resultados obtidos pela aplicação da técnica estatística multivariada de análise fatorial, é proposta uma compartimentação geoquímica do território paranaense. A delimitação desses compartimentos - províncias geoquímicas ou anomalias geoquímicas regionais - estatisticamente homogêneos, não considerou *a priori* qualquer divisão existente nos mapas geológicos, pedológicos ou de uso do solo. Já o diagnóstico e a interpretação desses compartimentos são feitos com base não só no conhecimento geológico mas também com o apoio de outros dados que possibilitam identificar o impacto antrópico (urbano, agrícola ou industrial).

Relacionamentos importantes e até inequívocos, entre os dados geoquímicos e feições naturais e antrópicas, e até mesmo algumas relações de causa-efeito entre a geoquímica e a saúde humana, surgiram no decorrer da pesquisa. Alguns deles já foram comprovados e estão sendo estudados, e outros estão à espera de investigações de maior detalhe. Por outro lado, resultados expressos nos mapas de distribuição das variáveis analíticas isoladas, como por exemplo a estrutura geoquímica de dimensões regionais evidenciada no mapa de distribuição do mercúrio

em sedimentos ativos de drenagem (Figura 4.51), não encontram explicação ou justificativa no conhecimento disponível. Isso se deve não só à escassez de trabalhos geológicos de detalhe na região coberta pelas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná, como também à atividade agrícola intensa e implantada há cerca de 50 anos, acompanhada pela aplicação de fertilizantes, corretivos, inseticidas, fungicidas e herbicidas, ricos em elementos-traço estranhos ao ambiente natural, aos quais podem ser imputados o surgimento de algumas anomalias mono e multi-elementares.

Considerados sob o interesse da exploração mineral, os elementos indicadores ou farejadores de depósitos minerais poderão ser identificados não só de acordo com modelos exploratórios conhecidos e comprovados na região, mas também com alguns não considerados. *“A finalidade básica de um mapa previsional é a de limitar, sobre um determinado território, áreas favoráveis à presença de um elemento – ou um conjunto de elementos de interesse econômico, ou seja limitar áreas sobre as quais é aconselhado o desenvolvimento posterior da prospecção mineral ”* (Ribeiro, 1978). No entendimento do autor, é perfeitamente viável adequar o conceito acima, ampliando-lhe a abrangência, de forma a interpretar mapas geoquímicos com propósitos diversos e mais abrangentes que a exploração mineral, com o seguinte enunciado: *um mapa geoquímico é capaz de indicar e caracterizar as relações (geográficas e numéricas) entre variáveis (geoquímicas, geológicas, sociais, econômicas e sanitárias), servindo como documento básico para a realização de investigações que busquem comprovações e o detalhamento dessas relações.*

Sob o ponto de vista da cartografia geológica, a presença ou associação de alguns elementos pode ser de grande valia na compartimentação de regiões que, pela ausência de afloramentos, densa cobertura vegetal ou manto de intemperismo, são equivocadamente consideradas como homogêneas.

Regiões com abundância ou carência de macro ou micronutrientes podem ser identificadas para que a atividade agrícola promova o aproveitamento de vocações naturais, ou para a prescrição de corretivos ou fertilizantes com formulação adequada.

Observados sob a perspectiva da saúde humana e dos animais, a presença de elementos potencialmente tóxicos pode delimitar regiões de risco para a realização de investigações epidemiológicas que identifiquem os efeitos e deem o embasamento à proposição de medidas para minimizá-los.

Sob a ótica do monitoramento e fiscalização ambiental, algumas regiões podem ser delimitadas em virtude de sua fragilidade geoquímica, já que os ecossistemas de regiões com baixos teores são mais sensíveis a impactos do que aquelas com teores naturalmente elevados.

4.1 COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS ANALISADAS

A avaliação estatística das variáveis geoquímicas com mais de 30 valores válidos (entendendo-se como válidos, os valores maiores que o limite inferior de detecção analítica), foi feita com base nos estimadores de tendência central média aritmética e mediana, nos estimadores de dispersão variância e desvio padrão, nas medidas de posição percentis e nos teores máximo e mínimo (Tabelas 4.1 e 4.2).

Essa avaliação foi realizada apenas para definição de uma referência, pela impossibilidade de considerar de maneira uniforme, massas de dados geoquímicos tão heterogêneas, já que representam ambientes geológicos diversos, mesclados a influências antrópicas das mais variadas origens. A estatística univariada possibilita calcular estimadores da série de dados, baseados no pressuposto fundamental da unimodalidade, característica essa praticamente ausente nos dados geoquímicos da presente tese.

TABELA 4.1 - ESTIMADORES ESTATÍSTICOS DAS VARIÁVEIS ANALISADAS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA REDE HIDROGRÁFICA DO ESTADO DO PARANÁ.

Variável físico-química	N	Mínimo	1° Quartil	Mediana	Média	3° Quartil	Máximo	Variância	Desvio Padrão
Al ³⁺ (mg/L)	155	0,02	0,0400	0,1200	0,3424	0,4100	3,86	0,3592	0,5993
Ba ²⁺ (mg/L)	268	0,007	0,0150	0,0245	0,0508	0,0800	0,27	0,0022	0,0473
Br (mg/L)	410	0,02	0,0200	0,0300	0,0687	0,0400	8,50	0,2615	0,5114
Ca ²⁺ (mg/L)	696	0,41	2,3150	3,8250	6,0373	7,2100	48,61	39,963	6,3217
Cl (mg/L)	688	0,008	0,4500	0,8100	7,8203	1,5000	2530,0	14091,06	118,706
F (mg/L)	457	0,001	0,0300	0,0460	0,2937	0,0880	0,98	21,857	4,6752
Fe ³⁺ (mg/L)	452	0,01	0,0400	0,0900	0,1568	0,2000	2,35	0,0464	0,2154
K ⁺ (mg/L)	696	0,11	0,6000	0,8900	1,3335	1,3300	102,6	18,682	4,3223
Mg ²⁺ (mg/L)	696	0,18	1,2100	1,8400	3,0347	3,2950	159,3	59,7809	7,7318
Mn ²⁺ (mg/L)	179	0,001	0,0200	0,0300	0,0706	0,0600	1,44	0,0308	0,1756
Na ⁺ (mg/L)	694	0,29	1,0100	1,6800	5,6950	2,8300	1244,0	3396,265	58,278
NO ₂ ⁻ (mg/L)	97	0,02	0,0200	0,0300	0,0345	0,0400	0,23	0,00060	0,0245
NO ₃ ⁻ (mg/L)	687	0,02	0,5900	1,3100	2,0536	2,5000	32,40	6,0375	2,4571
PO ₄ ²⁻ (mg/L)	133	0,02	0,0200	0,0300	0,0759	0,0700	0,83	0,0146	0,1209
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	657	0,02	0,1600	0,3700	2,0563	0,7400	330,0	321,868	17,941
Sr ²⁺ (mg/L)	653	0,006	0,020	0,030	0,0423	0,050	0,70	0,00269	0,0519
pH	697	3,30	6,30	6,70	6,59	6,90	7,70	0,1692	0,4113
Condutividade (μS)	697	7,40	30,800	45,100	83,464	79,80	7540,0	126529,8	355,710

Nota : Consideradas apenas as amostras com teores maiores que o limite de detecção analítico. Análises realizadas no Laboratório LAMIN / CPRM.

Todas as variáveis analíticas determinadas nas águas superficiais, exceto o pH, mostram forte assimetria positiva, comportando-se como log-normais. Esse comportamento assimétrico, expresso pelo grande afastamento entre a mediana e a média aritmética, aquela sempre maior que esta, é provocado pela abundância de baixos teores e escassez dos elevados. Esse fato, comum em dados geoquímicos (Lepeltier, 1969; Koch e Link, 1971; Sinclair, 1976), é também responsável pela

presença constante de uma moda, significativamente elevada, no primeiro intervalo de classe da maioria dos histogramas.

Os histogramas (Figura 4.1) apresentam, na maioria dos casos, uma sutil bimodalidade, que reflete não só a heterogeneidade na composição química do material amostrado, como sugere também a existência de locais com ocorrência de concentrações anormais desses elementos. Essa característica de bimodalidade é bem exemplificada pelo histograma do Ba^{2+} .

Os gráficos de probabilidade, interpretados segundo a técnica de Sinclair (1976) tornam mais evidente essa característica de bi e polimodalidade dos dados, como bem mostram os gráficos do Al^{3+} , F^- e K^+ – bimodais- (Figura 4.2 a, b, c), e Ba^{2+} , Cl^- e Mg^{2+} – polimodais (Figura 4.2 d, e, f).

O comportamento das variáveis analíticas determinadas nas 39 amostras de sedimentos ativos de drenagem representando as sub-células GGRN, é bastante heterogêneo, refletindo a complexidade do quadro geológico do território investigado.

TABELA 4.2 - ESTIMADORES ESTATÍSTICOS DAS VARIÁVEIS ANALISADAS NAS 39 AMOSTRAS COMPOSTAS DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM (SUB-CÉLULAS GGRN).

Variável	Unidade	Mínimo	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máximo	Variância	Desvio Padrão
Ag	(ppb)	31,00	53,00	62,00	62,487	70,00	94,00	219,362	14,811
Al ₂ O ₃	(%)	0,94	6,98	12,29	10,893	14,43	20,35	26,577	5,155
As	(ppm)	1,00	1,13	1,91	2,019	2,60	4,65	0,842	0,9173
Au	(ppb)	0,00	1,44	2,26	2,992	3,90	14,56	8,027	2,833
B	(ppm)	3,30	8,70	23,40	31,733	43,20	206,60	1358,016	36,851
Ba	(ppm)	94,00	169,00	264,00	311,153	320,00	1064,00	50744,555	225,265
Be	(ppm)	0,98	1,27	1,69	1,812	2,25	3,40	0,369	0,607
Bi	(ppm)	0,05	0,10	0,14	0,137	0,16	0,31	0,003	0,058
Br	(ppm)	1,00	2,90	6,10	6,287	9,40	16,50	16,748	4,092
CaO	(%)	0,14	0,34	0,68	0,689	0,96	1,47	0,160	0,400
Cd	(ppb)	10,00	41,00	69,00	74,846	104,00	300,00	2600,870	50,998
Ce	(ppm)	6,70	29,30	48,80	67,136	82,40	373,70	4256,929	65,245
Cl	(ppm)	5,00	21,00	42,00	44,538	49,00	391,00	3550,887	59,589
Co	(ppm)	1,70	11,60	43,00	63,754	118,70	172,20	3403,751	58,341
Cr	(ppm)	14,00	39,00	78,00	92,641	134,00	213,00	3946,447	62,820
Cs	(ppm)	1,00	2,50	4,10	4,767	7,30	10,40	7,691	2,773
Cu	(ppm)	5,30	18,30	110,70	163,785	303,40	491,40	26050,273	161,401
Dy	(ppm)	0,67	3,82	5,15	5,167	5,82	19,70	9,508	3,083
Er	(ppm)	0,62	2,40	3,07	3,176	3,48	12,90	3,602	1,897
Eu	(ppm)	0,10	0,92	1,33	1,311	1,79	3,10	0,441	0,664
F	(ppm)	100,00	134,00	174,00	185,128	220,00	322,00	3392,536	58,245
Fe ₂ O ₃	(%)	0,83	5,14	11,54	12,047	19,76	24,61	63,925	7,995
Ga	(ppm)	3,50	10,20	18,60	19,338	29,20	38,40	112,303	10,597
Gd	(ppm)	0,45	4,08	5,55	5,595	6,66	19,00	10,386	3,223
Ge	(ppm)	0,70	0,83	0,87	0,923	0,96	1,46	0,028	0,168
Hg	(ppb)	4,10	23,90	35,60	33,338	40,80	56,50	186,485	13,656
Ho	(ppm)	0,18	0,83	1,09	1,109	1,23	4,38	0,435	0,659
I	(ppm)	0,40	1,60	3,00	3,385	5,30	8,40	4,699	2,167
K ₂ O	(%)	0,12	0,28	0,40	0,695	0,90	3,98	0,539	0,734
La	(ppm)	1,90	23,70	29,30	35,577	37,70	139,00	728,372	26,988
Li	(ppm)	3,60	12,70	14,90	18,269	21,70	53,00	114,345	10,693
Lu	(ppm)	0,16	0,42	0,47	0,531	0,55	2,09	0,092	0,304
MgO	(%)	0,04	0,35	0,56	0,522	0,66	1,22	,069	0,263
Mn	(ppm)	161,00	578,00	1883,00	1761,846	2665,00	4755,00	1323584,976	1150,471

(continua)

(continuação)

Variável	Unidade	Mínimo	1º Quartil	Mediana	Média	3º Quartil	Máximo	Variância	Desvio Padrão
Mo	(ppm)	0,30	0,60	0,86	0,890	1,14	1,61	0,120	0,346
Na ₂ O	(%)	0,04	0,10	0,15	0,201	0,24	0,70	0,026	0,161
Nb	(ppm)	4,70	18,40	42,50	39,620	53,50	82,20	462,147	21,497
Nd	(ppm)	2,20	21,80	27,90	30,731	34,30	110,00	382,772	19,564
Ni	(ppm)	4,40	13,30	31,20	39,931	59,40	108,10	942,597	30,702
P	(ppm)	57,00	367,00	807,00	799,154	1210,00	1664,00	230284,081	479,879
Pb	(ppm)	4,60	14,30	20,80	20,682	28,20	52,00	104,860	10,240
Pd	(ppb)	0,00	0,23	1,12	2,593	5,19	11,73	8,523	2,919
Pr	(ppm)	0,74	5,72	7,14	8,026	8,66	28,90	26,106	5,109
Pt	(ppb)	0,00	0,62	1,12	3,297	5,38	14,01	15,706	3,963
Rb	(ppm)	4,10	14,10	24,10	29,695	41,10	148,40	625,157	25,003
S	(ppm)	0,01	0,01	0,02	0,023	0,03	0,05	0,0001	0,011
Sb	(ppm)	0,12	0,23	0,35	0,329	0,41	0,60	0,013	0,116
Sc	(ppm)	1,10	8,30	20,50	22,915	37,80	48,30	251,340	15,854
Se	(ppm)	0,04	0,13	0,28	0,260	0,37	0,49	0,020	0,143
SiO ₂	(%)	30,89	41,19	57,36	59,945	79,63	90,86	431,891	20,782
Sm	(ppm)	0,39	4,22	5,62	5,927	6,76	20,40	12,694	3,563
Sn	(ppm)	0,59	2,06	2,56	2,820	3,16	7,63	2,244	1,498
Sr	(ppm)	11,00	31,00	45,00	54,589	64,00	200,00	1679,248	40,978
Tb	(ppm)	0,14	0,73	0,92	0,946	1,07	3,35	0,280	0,529
Te	(ppm)	10,00	16,00	24,00	27,077	35,00	69,00	181,862	13,485
Th	(ppm)	0,00	7,70	10,20	13,231	12,50	74,40	169,664	13,025
Ti	(ppm)	0,22	1,31	2,74	2,827	4,26	6,17	2,814	1,677
Tl	(ppm)	0,04	0,13	0,22	0,288	0,37	1,12	0,049	0,221
Tm	(ppm)	0,13	0,39	0,47	0,514	0,53	2,09	0,093	0,305
U	(ppm)	0,50	0,80	1,30	1,797	2,00	10,00	2,956	1,719
V	(ppm)	33,00	120,00	491,00	576,538	1004,00	1509,00	233063,045	482,766
W	(ppm)	0,32	0,42	0,70	0,807436	0,98	2,60	0,242	0,492
Y	(ppm)	4,60	20,80	25,70	26,513	29,10	116,00	293,282	17,125
Yb	(ppm)	0,88	2,59	3,08	3,297	3,45	13,40	3,715	1,927
Zn	(ppm)	4,10	38,20	121,80	128,151	192,20	280,70	8316,486	91,195
Zr	(ppm)	280,00	444,00	662,00	948,667	1002,00	4175,00	777354,281	881,677

Nota : Análises executadas no Laboratório do IGGE, R.P. China.

Os histogramas mostram que nenhuma das variáveis analisadas é unimodal. Algumas caracterizam um comportamento claramente log-normal, com forte assimetria e uma clara moda concentrada nos três primeiros intervalos de classe, como é o caso do K₂O (Figura 4.4.l), Pt (Figura 4.5.h), Th (Figura 4.6.b) e Zr (Figura 4.6.m).

Todas apresentam, no mínimo, duas modas como o Rb (Figura 4.5.i), Tm (Figura 4.6.e), Y (Figura 4.6.i) e Yb (Figura 4.6.j) ou são polimodais, como é o caso do Eu (Figura 4.4.b), Ni (Figura 4.5.c), Pd (Figura 4.5.f), Sm (Figura 4.5.p) e Tb (Figura 4.5.s) ou então como o Ga (Figura 4.4.e), Mo (Figura 4.4.r), P (Figura 4.5.d) e Ti (Figura 4.6.c) mostram uma distribuição pouco clara pela presença de diversas modas dispersas no histograma.

Entretanto, os gráficos de probabilidade enfatizam a complexidade do sinal geoquímico, provocada pela diversidade de ambientes naturais, principalmente os geológicos. Essa resultante geoquímica provoca a polimodalidade em praticamente todas as variáveis analíticas, como exemplificado pelo Rb (Figura 4.7.a), Tm (Figura 4.7.b), Yb (Figura 4.7.c), Sm (Figura 4.7.d), Ni (Figura 4.7.e), Eu (Figura 4.7.f), P (Figura 4.7.g), Ti (Figura 4.7.h) e Ga (Figura 4.7.i).

4.2 MAPAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS VARIÁVEIS FÍSICO-QUÍMICAS ANALISADAS

A distribuição geográfica das variáveis analisadas nas águas e nos sedimentos ativos das bacias hidrográficas, após a aplicação dos algoritmos de regularização de malha e estimação dos teores, foi expressa na forma de mapas geoquímicos. Os mapas geoquímicos dos íons, elementos e outras variáveis analisadas na rede hidrográfica do território investigado, estão apresentados nas Figuras 4.8 a 4.25 para a água e nas Figuras 4.26 a 4.91 para os sedimentos ativos de drenagem (sub-células GGRN).

São claramente identificáveis alguns relacionamentos entre o padrão de distribuição geográfica de variáveis analíticas isoladas com feições naturais ou originadas da presença do homem. Entretanto, a interpretação das estruturas e anomalias geoquímicas, será feita de forma integrada à luz das feições naturais e antropogênicas e quantificada numericamente nos itens 4.3 – Abundância dos elementos com relação ao Clarke, 4.4 – Assinaturas geoquímicas, 4.5 – Compartimentos geoquímicos do Estado do Paraná, 4.6 – Áreas favoráveis à prospecção mineral no Terceiro Planalto e 4.7 – Geoquímica e doenças. Paralelamente, na medida da necessidade e buscando a clareza da interpretação, o texto poderá conter referências aos mapas de algumas variáveis analíticas isoladas.

4.3 ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS COM RELAÇÃO AO CLARKE

A distribuição dos elementos químicos no planeta está condicionada aos processos geoquímicos de migração, dispersão e redistribuição dos elementos no ambiente profundo e no superficial. A unidade *Clarke* foi proposta por A. E. Fersman (1883-1945) em homenagem ao geoquímico americano F.W. Clarke (1847-1934), para estabelecer uma linha de referência para a abundância dos elementos nos materiais crustais. Fortescue (1985) apresentou valores para o Clarke baseados nos dados de abundância crustal de Ronov e Yaroshevsky (1972), e Bowen (1979), e que foram adotados na presente tese como referência para os níveis de abundância dos teores dos elementos determinados nos sedimentos de fundo na área investigada (Tabela 1.1). O *Clarke de concentração (K)* é um índice obtido pela divisão do valor médio do elemento no ambiente considerado (Clarke local) pelo valor do Clarke, ou seja uma padronização das determinações analíticas, relativamente aos níveis médios de abundância crustal. Desse modo, esse índice possibilita a identificação de enriquecimentos ou carências (anomalias positivas ou negativas, respectivamente) com relação aos padrões globais. Os valores do Clarke local e do Clarke de concentração (Tabela 4.3) não devem ser tomados como absolutos, mas considerados como referenciais, já que o Clarke foi estabelecido a partir de resultados analíticos em amostras de rocha e os valores obtidos para a presente tese por terem sido obtidos em amostras de sedimentos ativos de drenagem - certamente sofreram a influência dos processos de migração e dispersão atuantes no ambiente superficial.

TABELA 4.3 – TEORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS OBTIDAS NAS AMOSTRAS COMPOSTAS DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM (SUB-CÉLULAS GGRN), O ÍNDICE CLARKE E O CLARKE DE CONCENTRAÇÃO (*K*) PARA A ÁREA DE TRABALHO.

Teores reportados	Teores calculados	Clarke local (ppm) (*)	Clarke (ppm) (**)	<i>K</i> (***)
Ag ppb	Ag	0,06249	0,08	0,78
Al ₂ O ₃ %	Al	57622,7	83600	0,69
As ppm	As	2,02	1,8	1,12
Au ppb	Au	0,00345	0,0040	0,8
B ppm	B	31,73	9	3,52
Ba ppm	Ba	311,15	390	0,79
Be ppm	Be	1,81	2	0,91
Bi ppm	Bi	0,14	0,0082	17,07
Br ppm	Br	6,29	2,5	2,52
CaO %	Ca	4917,09	46600	0,11
Cd ppb	Cd	0,07485	0,16	0,49
Ce ppm	Ce	67,14	66	1,01
Cl ppm	Cl	44,54	126	0,35
Co ppm	Co	63,75	29	2,19
Cr ppm	Cr	92,64	122	0,76
Cs ppm	Cs	4,77	2,6	1,83

Teores reportados	Teores calculados	Clarke local (ppm) (*)	Clarke (ppm) (**)	<i>K</i> (***)
Mn ppm	Mn	1761,85	1060	1,66
Mo ppm	Mo	0,89	1,2	0,74
Na ₂ O %	Na	1483,8	22700	0,06
Nb ppm	Nb	39,62	20	1,98
Nd ppm	Nd	30,73	40	0,77
Ni ppm	Ni	39,93	99	0,40
P ppm	P	799,15	1120	0,71
Pb ppm	Pb	20,68	13	1,59
Pd ppb	Pd	0,00299	0,02	0,15
Pr ppm	Pr	8,03	9,1	0,88
Pt ppb	Pt	0,00380	0,0005	7,6
Rb ppm	Rb	26,69	78	0,34
S %	S	200	340	0,59
Sb ppm	Sb	0,33	0,20	1,65
Sc ppm	Sc	22,92	25	0,92
Se ppm	Se	0,26	0,05	5,2

(continua)

(continuação)

Teores reportados	Teores calculados	Clarke local (ppm) (*)	Clarke (ppm) (**)	$\bar{K}$ (***)
Cu ppm	Cu	163,78	68	2,41
Dy ppm	Dy	5,17	5,0	1,03
Er ppm	Er	3,18	3,5	0,91
Eu ppm	Eu	1,31	2,1	0,62
F ppm	F	185,13	544	0,34
Fe ₂ O ₃ %	Fe	84282,2	62200	1,35
Ga ppm	Ga	19,34	19	1,01
Gd ppm	Gd	5,60	6,1	0,92
Ge ppm	Ge	0,92	1,5	0,61
Hg ppb	Hg	0,03334	0,09	0,37
Ho ppm	Ho	1,11	1,3	0,85
I ppm	I	3,38	0,46	7,35
K ₂ O %	K	5810,9	18400	0,32
La ppm	La	35,58	35	1,02
Li ppm	Li	18,27	18	1,01
Lu ppm	Lu	0,53	0,54	0,98
MgO %	Mg	3136,5	27640	0,11

Teores reportados	Teores calculados	Clarke local (ppm) (*)	Clarke (ppm) (**)	$\bar{K}$ (***)
SiO ₂ %	Si	280086,5	273000	1,03
Sm ppm	Sm	5,93	7	0,85
Sn ppm	Sn	2,82	2,1	1,34
Sr ppm	Sr	54,59	384	0,14
Tb ppm	Tb	0,95	1,2	0,79
Te ppb	Te	0,027	0,0040	6,77
Th ppm	Th	13,23	8,1	1,63
Ti %	Ti	28300	6320	4,48
Tl ppm	Tl	0,29	0,72	0,40
Tm ppm	Tm	0,51	0,5	1,02
U ppm	U	1,80	2,3	0,78
V ppm	V	576,54	136	4,24
W ppm	W	0,81	1,2	0,68
Y ppm	Y	26,51	31	0,86
Yb ppm	Yb	3,30	3,1	1,06
Zn ppm	Zn	128,16	76	1,68
Zr ppm	Zr	948,67	162	5,86

(*) – média aritmética. Os teores dos elementos reportados na forma de óxidos foram recalculados pela aplicação dos fatores de conversão gravimétrica (Rankama e Sahama, 1954); (**) Clarke com valores expressos em ppm (segundo Fortescue, 1985); (***) Clarke de concentração ($\bar{K}$) obtido pela divisão do Clarke local pelo Clarke.

A abundância dos elementos determinados nos sedimentos de fundo da rede hidrográfica do território investigado, foi dividida em três categorias arbitrárias segundo o valor do Clarke de concentração ($\bar{K}$) (Tabela 4.4 e Figura 4.92).

TABELA 4.4 – CATEGORIZAÇÃO DOS ELEMENTOS ANALISADOS EM AMOSTRAS COMPOSTAS DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM (SUB-CÉLULAS GGRN), SEGUNDO O CLARKE DE CONCENTRAÇÃO ($\bar{K}$).

Carentes $\bar{K} < 0,25$		Normalidade $0,25 < \bar{K} < 5,0$		Abundantes $\bar{K} > 5,0$	
Na	0,06	K	0,32	Se	5,2
Mg	0,11	Rb	0,34	Zr	5,86
Ca	0,11	F	0,34	Te	6,77
Sr	0,14	Cl	0,35	I	7,35
Pd	0,15	Hg	0,37	Pt	7,6
		Ni	0,40	Bi	17,07
		Tl	0,40		
		Cd	0,49		
		S	0,59		
		Ge	0,61		
		Eu	0,62		
		W	0,68		
		Al	0,69		
		P	0,71		
		Mo	0,74		
		Cr	0,76		
		Nd	0,77		
		Ag	0,78		
		U	0,78		
		Ba	0,79		
		Tb	0,79		
		Au	0,8		
		Sm	0,85		
		Ho	0,85		
		Y	0,86		
		Pr	0,88		
		Be	0,91		
		Er	0,91		
		Gd	0,92		
		Sc	0,92		
		Lu	0,98		
		Ce	1,01		
		Ga	1,01		
		Li	1,01		
		La	1,02		
		Tm	1,02		
		Si	1,03		
		Dy	1,03		
		Yb	1,06		
		As	1,12		
		Sn	1,34		
		Fe	1,35		
		Pb	1,59		
		Th	1,63		
		Sb	1,65		
		Mn	1,66		
		Zn	1,68		
		Cs	1,83		
		Nb	1,98		
		Co	2,19		
		Cu	2,41		
		Br	2,52		
		B	3,52		
		V	4,24		
		Ti	4,48		

Na primeira categoria, encontram-se o Na, Mg, Ca, Sr e Pd, elementos considerados como carentes, já que têm valores de $\underline{K}$ menores que 0,25, ou seja 5 vezes menores que o valor estabelecido para o Clarke. A inclusão do Ca, Mg e Na no grupo dos elementos carentes, desperta a atenção, visto a abundância de rochas carbonáticas proterozóicas e paleozóicas e a presença conspícua de calcita e de outros minerais cálcicos (calcita e zeolitas) e sódicos (zeolitas) preenchendo amígdalas nas rochas vulcânicas do Grupo São Bento. No entanto, a solubilidade dos carbonatos e a lixiviação do cálcio e magnésio pela atuação dos processos do intemperismo, são intensas e assim, a despeito da abundância de fontes primárias, os sedimentos de fundo das drenagens são pobres nesses elementos. O segundo grupo, com valores de $\underline{K}$ variando entre 0,25 e 5, ou seja, compreendendo uma faixa de valores cinco vezes menor e maior que o Clarke respectivamente, foi considerado como de abundância normal. O menor Clarke de concentração desse grupo é o do potássio, um dos primeiros elemento a sofrer lixiviação e mobilização pela atuação dos processos do intemperismo. Os maiores valores de $\underline{K}$, desse grupo de elementos considerados de abundância normal, são os do V e do Ti, que por efeito dos processos de migração secundária sofrem enriquecimentos significativos, na forma de concentrações de minerais resistatos como a ilmenita, a magnetita e a titano-magnetita. Esses minerais são abundantes no território estudado, não só como constituintes de rochas de filiação básica arqueanas e proterozóicas, mas também das rochas vulcânicas básicas paleozóicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), expressas como derrames, diques e soleiras. Zn, Co e Cu, constituintes importantes de minerais máficos como elementos maiores, menores ou traço, estão também vinculados a esses ambientes geológicos. O grupo dos ETR está colocado na faixa de normalidade do Clarke de concentração, variando entre 0,62 (Eu) até 1,06 (Yb), a despeito das ocorrências de rochas alcalinas e de complexos alcalino-carbonatíticos que ocorrem na região do Vale do Ribeira. As mineralizações de fluorita, também na região do Vale do Ribeira, associadas a metassedimentos carbonáticos (Volta Grande) ou a complexos alcalino-carbonatíticos (Mato Preto), foram incapazes de elevar o Clarke de concentração do F, que é três vezes menor que o Clarke. Na porção superior desse grupo, estão alguns elementos presentes ou associados a mineralizações conhecidas, como é o caso do Nb ($\underline{K}=1,98$) e Sn ($\underline{K}=1,32$) ligados aos fenômenos de greisenização dos vales dos rios Capivari e Pardo (Fritzens *et al*, 1985; Licht e Oliveira, 1989).

O terceiro grupo, aqui identificado como de elementos abundantes, já que o valor de $\underline{K}$ é maior que 5, significando concentrações cinco vezes maiores que o Clarke, agrupa elementos de interesse econômico, cuja ocorrência na região investigada ainda não é conhecida de forma a justificar essa abundância. Exemplifica-se com o Se

e Te, elementos freqüentemente associados à mineralizações epitermais de metais preciosos (Rose *et al*, 1979), porém nas mineralizações dessa tipologia, conhecidas na região de Castro, não estão disponíveis dados sobre a presença ou abundância desses elementos. Por outro lado, sabe-se que o Bi está associado às mineralizações plumbo-zincíferas do Vale do Ribeira em teores que não ultrapassam 10 ppm (Daitx *et al*, 1997) e também aos fenômenos de greisenização conhecidos nos vales dos rios Capivari e Pardo, em teores que atingem até 6 ppm nos solos (Licht, 1986). Apesar de baixos e associados a fenômenos geograficamente bem localizados, esses teores são suficientes para situar o bismuto como elemento abundante no Paraná. A classificação do Zr como elemento abundante, se explica pelos teores elevados encontrados nas rochas vulcânicas da Bacia do Paraná, onde Rüegg (1975) determinou teores médios de 254 ppm Zr mas que atingem até 700 ppm Zr, e por Piccirillo e Melfi (1988) com teores maiores que 200 ppm Zr nos litotipos básicos e maiores que 400 ppm Zr nos ácidos. A elevada abundância da Pt ($K = 7,6$) não encontra explicação no conhecimento geológico atual, porém, em itens subseqüentes, será examinada a associação encontrada entre a platina e algumas regiões de exposição de rochas vulcânicas básicas da Bacia do Paraná. Salienta-se que esse é um fato novo e que pode ter grandes implicações e reflexos econômicos, merecendo por isso, investigações mais detalhadas. Com relação ao iodo, também não existem dados que permitam uma tentativa de relacionamento da abundância desse halogênio ($K = 7,35$) com qualquer feição, seja natural, seja vinculada à atividade humana no Paraná. Entretanto, a correlação espacial observável nos mapas do F (Figura 4.46), Cl (Figura 4.38), Br (Figura 4.34) e I (Figura 4.53) em sedimentos ativos de drenagem, sugere a ocorrência de processos tardios de migração de fluidos, associados aos litotipos ácidos do vulcanismo da Bacia do Paraná, com participação dos halogênios.

Para os resultados analíticos das amostras de água, o mesmo conceito de Clarke de concentração foi utilizado, porém com dados de referência obtidos de UNEP (2000) para a média dos teores obtidos na bacia do Rio Paraná (Tabela 4.5).

TABELA 4.5 - TEORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS OBTIDOS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA, O VALOR MÉDIO DAS ÁGUAS DA BACIA DO RIO PARANÁ E O RESPECTIVO CONTRASTE.

Íon	N	Teor médio (mg/L)	Valor de referência (mg/L)	Contraste	Íon	N	Teor médio (mg/L)	Valor de referência (mg/L)	Contraste
Ca ²⁺ (mg/L)	696	6,0373	5,4	1,12	Na ⁺ (mg/L)	694	5,6950	10,4	0,55
Cl ⁻ (mg/L)	688	7,8203	14,3	0,55	NO ₃ ⁻ (mg/L)	687	2,0536	0,30	6,85
K ⁺ (mg/L)	696	1,3335	2,5	0,53	PO ₄ ²⁻ (mg/L)	133	0,0759	0,07	1,08
Mg ²⁺ (mg/L)	696	3,0347	3,4	0,89	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	657	2,0563	4,1	0,50

Notas : valor de referência das águas da bacia do Rio Paraná, seg. UNEP (2000); o contraste foi obtido pela divisão do teor médio do elemento pelo valor de referência; N.D. = não disponível.

A comparação dos teores médios - obtidos nos rios paranaenses - com a média dos teores das águas da bacia do rio Paraná, mostra uma boa coerência pois, apenas PO_4^{2-} , Ca^{2+} e NO_3^- sobressaem, com contrastes maiores que 1 (Tabela 4.5). Todos os outros íons comparados, apesar da elevada solubilidade sob a atuação dos processos intempéricos, mostram teores menores que os valores de referência (contraste <1). Essa carga iônica baseada no fosfato, cálcio e nitrato, está indicando uma ocupação humana iniciada há cerca de cinco décadas e distribuída de forma relativamente homogênea. A atividade agrícola e a distribuição dos núcleos urbanos contribuem para a elevação da concentração média desses três íons (ver item 4.4.4 - O impacto da ocupação humana)

Quando são comparados os contrastes entre as determinações na água dos íons com os respectivos elementos analisados nos sedimentos ativos de drenagem (Tabela 4.6), é notável a coerência dos dados. Os elementos considerados nos sedimentos ativos de drenagem estão abaixo dos níveis médios de abundância crustal, e em decorrência desse fato, as águas também apresentam cargas iônicas abaixo dos valores médios de referência considerados, sendo essas relações alteradas, apenas no caso do P e Ca como decorrência da interferência antrópica.

TABELA 4.6 – COMPARAÇÃO ENTRE O CONTRASTE DOS ÍONS DETERMINADOS NA ÁGUA E O CLARKE DE CONCENTRAÇÃO DOS RESPECTIVOS ELEMENTOS DETERMINADOS NOS SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM.

Elemento	Água	Sedimentos ativos de drenagem
	Contraste	Clarke de concentração
S	0,50	0,59
K	0,53	0,32
Cl	0,55	0,35
Na	0,55	0,06
Mg	0,89	0,11
P	1,08	0,71
Ca	1,12	0,11

4.4 ASSINATURAS GEOQUÍMICAS

4.4.1 AS PROVÍNCIAS GEOLÓGICO-GEOMORFOLÓGICAS

As quatro grandes províncias do Estado do Paraná - Planície Litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos - apresentam características geológicas e geomorfológicas singulares, que foram consideradas por Maack (1968) na sua delimitação. Às características geoquímicas originais dessas macro-unidades, superpõem-se as decorrentes de uma ocupação humana com densidades populacionais e uso do solo diversificados (ver itens 4.4.4.1 – A densidade populacional; 4.4.4.2 – As fontes urbanas; 4.4.4.3 – As fontes industriais; 4.4.4.4 - As fontes rurais). Será visto que cada unidade apresenta uma assinatura geoquímica bastante característica e coerente com essa complexidade (Tabelas 4.7).

TABELA 4.7 – ASSINATURAS GEOQUÍMICAS DAS PROVÍNCIAS GEOLÓGICO-GEOMORFOLÓGICAS DO PARANÁ.

Província geológico-geomorfológica	Assinatura geoquímica
Planície	<i>Br⁻, Ca²⁺, Cl⁻, condutividade, Fe³⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Sr²⁺</i>
Litorânea	Al ₂ O ₃ , Au, B, Ba, Be, Bi, Cl, Cr, F, Ge, Hg, K ₂ O, Li, MgO, Na ₂ O, Nb, Pb, Rb, S, Sn, Sr, Th, Tl.
Primeiro Planalto	<i>F⁻</i> Ce, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, U, W, Y, Yb, Zr, Σ ETR leves, Σ ETR pesadas
Segundo Planalto	<i>Al³⁺</i> As, SiO ₂
Terceiro Planalto	<i>NO₃⁻, pH, PO₄³⁻</i> Ag, Br, CaO, Cd, Co, Cs, Cu, Dy, Eu, Fe ₂ O ₃ , Ga, I, Mn, Mo, Ni, P, Pd, Pt, Sb, Sc, Se, Te, Ti, V, Zn.

Nota : (a) Assinaturas geoquímicas construídas com as maiores medianas dos teores estimados; (b) as variáveis analisadas na água estão indicadas em *itálico*.

Para obtenção da assinatura geoquímica dessas quatro grandes unidades, foi adotado um critério qualitativo de forma a eliminar ruídos criados artificialmente pelo processo matemático de interpolação e estimação, com a preservação do sinal geoquímico e evidenciando os componentes mais representativos da assinatura de cada província.

Os componentes das assinaturas geoquímicas foram selecionados de acordo com o critério exposto a seguir :

1. Categorização dos 7.874 pontos da malha regular utilizados para estimação dos teores no território do Paraná, em Planície Litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos;
2. Cálculo da mediana das variáveis analíticas para cada província;
3. Seleção do maior valor da mediana para cada variável analisada;

4. Adoção do grupo de variáveis analíticas com os maiores valores da mediana (elementos naturalmente abundantes ou artificialmente enriquecidos), como a assinatura geoquímica de cada província geológico-geomorfológica. Na constituição da assinatura geoquímica, não foram considerados as variáveis analíticas com valores baixos para a mediana (elementos carentes ou empobrecidos). Para a lista completa dos valores, sugere-se ao leitor consultar o Anexo 1.

4.4.1.1 Planície Litorânea

A Planície Litorânea (Figura 2.3), desde o limite com o Estado de São Paulo, passando pelas cidades de Guaraqueçaba, Antonina, Morretes, Paranaguá, até o limite com o Estado de Santa Catarina e o sopé da Serra do Mar, é identificada por uma assinatura hidrogeoquímica fortemente marcada pela proximidade das águas do Oceano Atlântico, com a participação dos manguezais e dos aerossóis marinhos com a devida diluição promovida pelas águas doces do sistema fluvial continental (Tabela 4.7). Teores elevados de Br^- (Mediana=0,1964 mg/L) (Figura 4.10), Ca^{2+} (Md=6,0445 mg/L) (Figura 4.11), Cl^- (Md=48,369 mg/L) (Figura 4.12), K^+ (Md=2,2456 mg/L) (Figura 4.16), Mg^{2+} (Md=5,4196 mg/L) (Figura 4.17), Na^+ (Md=26,078 mg/L) (Figura 4.19), SO_4^{2-} (Md=7,2983 mg/L) (Figura 4.24), Mn^{2+} (Md= 0,0760 mg/L) (Figura 4.18), e Sr^{2+} (Md=0,0476 mg/L) (Figura 4.25), acompanhados por alta condutividade elétrica (Md=223,34 μS) (Figura 4.13), podem ser considerados como característicos da interface ambiente marinho - ambiente fluvial, como mostram os teores médios da água do mar apresentados por Rösler et al (1972) : Br^- = 65 ppm, Ca^{2+} = 400, Cl^- = 18.980 ppm, K^+ = 380 ppm, Mg^{2+} = 1.272 ppm, Na^+ = 10.561 ppm, S = 884 ppm, Sr^{2+} = 13 ppm. Os perfis geoquímicos do Ca^{2+} e do Mg^{2+} (Figura 4.94) ilustram claramente esse enriquecimento da Planície Litorânea relativamente aos outros componentes.

No entanto, a assinatura geoquímica obtida com as variáveis determinadas nos sedimentos de fundo, encerra alguns componentes que identificam situações muito características da Planície Litorânea. Um dos exemplos mais evidentes é o Au (Md=5,12 ppb) (Figura 4.29), motivo da ocupação humana do litoral paranaense que se iniciou no século XVI, (ver ítem 2.5 – Uso e ocupação do solo), fundada na garimpagem do ouro de ocorrências e jazimentos de ouro primário e aluvionar tais como São João, Pantanal, Faisqueira e Anhaia, nas proximidades de Antonina e Morretes. Compondo também a assinatura geoquímica da Planície Litorânea, está o Hg (Md=39,7 ppb) (Figura 4.51), utilizado pelos garimpeiros no processo de recuperação do ouro por amalgamação. Somando-se a esse passivo ambiental, construído ao longo de praticamente 350 anos, a atividade garimpeira ainda hoje é

exercida de maneira localizada e esporádica por alguns habitantes da região, o que contribui para manter elevados os teores de mercúrio no ambiente.

A maioria dos outros componentes da assinatura geoquímica da Planície Litorânea, como Al_2O_3 (Md=13,72 %) (Figura 4.27), B (Md=106,66 ppm) (Figura 4.30), Ba (Md=877,92 ppm) (Figura 4.31), Be (Md=2,97 ppm) (Figura 4.32), F (Md=313,56 ppm) (Figura 4.46), K_2O (Md=3,09 %) (Figura 4.54), Li (Md=32,14 ppm) (Figura 4.56), Na_2O (Md=0,67 %) (Figura 4.61), Nb (Md=52,72 ppm) (Figura 4.62), Pb (Md=35,85 ppm) (Figura 4.66), Sn (Md=5,12 ppm) (Figura 4.77) e Th (Md=28,89 ppm) (Figura 4.81), indicam a preponderância de rochas de filiação granítica. Os conhecimentos disponíveis não permitem explicar a inclusão de alguns elementos como o Pb, F, Sn, Tl e Nb na assinatura da Planície Litorânea, já que seria admissível que estivessem caracterizando o Primeiro Planalto, o Pb e o Tl relacionados com as minas e ocorrências de Pb-Zn e o F com as mineralizações de fluorita de Cerro Azul e com os complexos alcalino-carbonatíticos, todos situados no Vale do Ribeira. Por sua vez, Sn e Nb estão presentes nos greisens do vale dos rios Capivari e Pardo, nas ocorrências do Cantagalo, Paraíso e Nagib Silva todos no Primeiro Planalto. Entretanto, a atividade nos portos de Paranaguá e Antaonina podem produzir impactos geoquímicos consideráveis.

O Cr (Md=120,40 ppm) (Figura 4.40) e o MgO (Md=0,83 %) (Figura 4.58) estão indicando a contribuição de rochas de filiação básica e ultrabásica como noritos, charnockitos, kinzigitos, xistos magnesianos, anfibolitos, metabasitos e metapiroxenitos do Complexo Serra Negra (MINEROPAR, 1989), conhecidas no extremo norte da Serra do Mar no limite com o Estado de São Paulo, na região de Morretes e no extremo sul do Primeiro Planalto, na região de Piên (Girardi, 1974), como bem ilustra o perfil geoquímico dos elementos associados a esses tipos litológicos (Figura 4.97).

Em virtude da proximidade do ambiente marinho, alguns elementos podem estar enriquecidos nos sedimentos ativos de drenagem na forma de sais reprecipitados a partir dos aerossóis marinhos, salinos. Nesse grupo se incluem o B (Figura 4.30), Ba (Figura 4.31), Cl (Figura 4.38), F (Figura 4.46), K_2O (Figura 4.54), Li (Figura 4.56), MgO (Figura 4.58), Na_2O (Figura 4.61), S (Figura 4.71) e Sr (Figura 4.78).

4.4.1.2 Primeiro Planalto

A assinatura hidrogeoquímica do Primeiro Planalto (Tabela 4.7) é marcada pela presença das mineralizações à fluorita da região do Vale do Ribeira. Os teores elevados de F^- (Md=0,043 mg/L) (Figura 4.46) são devidos principalmente à

intemperização da fluorita, mineral de baixa resistência aos agentes do ambiente superficial (Andrews-Jones, 1968). Entretanto, fontes de impacto geoquímico significativas são geradas pela população da região metropolitana e da conurbação de Curitiba, estimada em 1997 em cerca de 3.000.000 habitantes. As águas fluoretadas para abastecimento público e os resíduos de produtos dentifrícios utilizados pela população, se constituem em fontes importantes de contaminação das águas superficiais visto que dentifrícios fluoretados contém cerca de 1.300 ppm F⁻ e o consumo de flúor - na forma de flúor-silicato de sódio - pela SANEPAR no processo de tratamento das águas da região metropolitana de Curitiba, é aproximadamente 200 toneladas/ano (Heloise Motter, com. pessoal, 1999)

Os componentes da assinatura geoquímica do Primeiro Planalto, obtida a partir das amostras de sedimentos ativos de drenagem – U (Md=3,03 ppm) (Figura 4.85), W (Md=1,58 ppm) (Figura 4.87) e Zr (Md=1,58 ppm) (Figura 4.91), mais a maioria dos ETR como Ce (Md=131,01 ppm) (Figura 4.37), Er (Md=3,85 ppm) (Figura 4.44), Gd (Md=6,42 ppm) (Figura 4.49), Ho (Md=1,26 ppm) (Figura 4.52), La (Md=73,48 ppm) (Figura 4.55), Lu (Md=0,77 ppm) (Figura 4.57), Nd (Md=48,22 ppm) (Figura 4.63), Pr (Md=12,78 ppm) (Figura 4.68), Sm (Md=7,95 ppm) (Figura 4.76), Tb (Md=1,17 ppm) (Figura 4.79), Tm (Md=0,71 ppm) (Figura 4.84) e Yb (Md=4,43 ppm) (Figura 4.89) - expressam um sinal geoquímico composto pela influência dos corpos granitídeos, dos complexos alcalino-carbonatíticos e as mineralizações de carbonatos de La e Nd da bacia de Curitiba, hospedadas nos sedimentos areno-argilosos da Formação Guabirotuba. Essas relações geográficas estão bem caracterizadas nos perfis geoquímicos apresentados nas Figura 4.98, Figura 4.99 e Figura 4.100.

No Primeiro Planalto são conhecidos diversos corpos e complexos alcalinos, compostos por sienitos, álcali-sienitos, pulaskitos, nordmarkitos, gabros alcalinos, foiaítos, malignitos, ijolitos, essexitos, urtitos, fonolitos, tinguaitos, nefelina-sienitos, fenitos e lamprófiros. Em alguns deles ocorrem fases carbonatíticas mineralizadas a fluorita, ETR, fosfato, e vermiculita. Nesses diques e “plugs” alcalinos localizados na região do Vale do Ribeira, os teores médios são: 115,07 ppm La; 183,03 ppm Ce; 52,77 ppm Nd; 6,07 ppm Sm; 2,52 ppm Eu; 1,27 ppm Tb; 4,74 ppm Dy; 1,00 ppm Ho; 2,82 ppm Er; 0,64 ppm Tm; 2,45 ppm Yb; 0,56 ppm Lu (médias dos valores apresentados por Vasconcellos, 1995). Além disso, nos carbonatitos do complexo alcalino do Mato Preto, os teores alcançam 9.545 ppm Sr e 285 ppm Y (Ruberti *et al*, 1997). Já no complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga, São Paulo, nas proximidades do Primeiro Planalto Paranaense, foram identificados por Cullen e Paschoa (1978 *apud* Souza, 1998) teores que alcançam 30 ppm U₃O₈.

A Formação Guabirotuba, de idade Cenozóica, composta por argilitos, arcósios, margas, areias e cascalhos que preenchem a Bacia de Curitiba, contém níveis mineralizados a carbonato hidratado de Nd e La (*Lantanita-(Nd)*, Fortin, 1989) que proporcionam teores de até 16,99% La_2O_3 , 15,41% Nd_2O_3 , 0,088% CeO_2 , 2,81% Sm_2O_3 , 0,55% Eu_2O_3 , 1,30% Gd_2O_3 e 5.360 ppm Y em amostras de rocha (MINEROPAR, dados inéditos). Esses teores elevados contribuem de modo significativo para a elevação dos teores de fundo em ETR no Primeiro Planalto e inclusão desses elementos como componentes da assinatura geoquímica desse compartimento.

Além desses, os processos de metassomatismo que ocorreram nos vales dos rios Capivari e Pardo, com a ocorrência de greisens, albitos e granitos albitizados mineralizados a Sn-Nb-W das localidades do Paraíso, Cantagalo e Nagib Silva (Fritzens *et al*, 1985), devem ter contribuído para que os ETR compusessem a assinatura geoquímica do Primeiro Planalto.

4.4.1.3 Segundo Planalto

A assinatura geoquímica do Segundo Planalto é caracterizada por um escasso conjunto de componentes, restrito ao Al^{3+} nas águas e As e SiO_2 nos sedimentos de drenagem (Tabela 4.7).

A faixa de ocorrência das unidades sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná é bem caracterizada pelo Al^{3+} nas águas ($\text{Md}=0,16 \text{ mg/L}$) (Figura 4.8), que mostra uma concentração de valores elevados concordantes com a faixa de ocorrência dessas unidades geológicas. Dos poucos dados disponíveis, Anjos (1991) indica para os calcários da Formação Irati (Grupo Passa Dois) em São Mateus do Sul, o valor médio de 3,82 % Al_2O_3 obtidos em amostras de rocha.

O arsênio ($\text{Md}=2,41 \text{ ppm}$) (Figura 4.28) foi incluído na assinatura dos sedimentos ativos de drenagem, provavelmente pela influência das rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná, principalmente as do Permiano Superior (Grupo Passa Dois), ricas em material carbonoso e piritoso. Poucas determinações de arsênio nessas litologias estão disponíveis, mas Porto Alegre (1995) indica que os folhelhos piro-betuminosos da região de São Mateus do Sul, contém até 70 ppm As, o que pode ser considerado como uma indicação para a anomalia positiva deste elemento na faixa das rochas sedimentares ricas em material carbonoso. Na região de Telêmaco Borba e Figueira, uma anomalia positiva coincide com a ocorrência de mineralizações e atividades mineiras de carvão, cujos teores variam entre 2,28 e 3,02 ppm As. Essa anomalia estende-se em direção ao sul com teores de 2,49 a 2,72 ppm As,

acompanhando a exposição das rochas sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná e chegando à região de São Mateus do Sul, com teores de até 3,3 ppm As. A relação existente entre o arsênio e as áreas de mineração de carvão e de folhelho pirobetuminoso, concordam com a literatura, que indica para os folhelhos os maiores teores médios, de 12 ppm As (Rose *et al*, 1979). Além disso, a característica fortemente calcófila do arsênio, faz com que os teores desse elemento sejam mais elevados onde as formações paleozóicas são mais ricas em enxôfre.

O componente SiO_2 (Md=78,97 %) (Figura 4.75), por outro lado, está identificando a presença das rochas sedimentares clásticas, conspícuas na seqüência paleozóica como arenitos médios, grossos e conglomeráticos, folhelhos e siltitos cinzentos escuro, localmente betuminosos do Grupo Paraná; arenitos finos a grossos, siltitos, ritmitos, diamictitos, folhelhos e siltitos cinzentos do Grupo Itararé; arenitos finos e grossos, conglomerados, siltitos e folhelhos do Grupo Guatá e argilitos e folhelhos cinzento a cinzento escuros, maciços a microlaminados do Grupo Passa Dois (MINEROPAR, 1986; MINEROPAR, 1989).

4.4.1.4 Terceiro Planalto

A assinatura hidrogeoquímica do Terceiro Planalto está indicando a extensão e a intensidade do uso do solo voltado para a agricultura, já que nitrato, fosfato e pH alcalino estão relacionados e são decorrentes dessa atividade (Tabela 4.7). O NO_3^- (Md=1,68 mg/L) (Figura 4.21) e o PO_4^{2-} (Md=0,021 mg/L) (Figura 4.23), produzidos pela atividade orgânica em si, somam-se à porção adicionada artificialmente na forma de fertilizantes nitrogenados e fosfatados. Regiões de pH (Md=6,70) alcalino são oriundas do processo de calagem (adição de calcário magnesiano em pó), promovido pela intensa e extensiva atividade agrícola, visando a neutralização da acidez do solo e a imobilização do alumínio trocável.

O robusto conjunto representado por CaO (Md=0,83 %) (Figura 4.35), Co (Md=93,38 ppm) (Figura 4.39), Cu (Md=246,91 ppm) (Figura 4.42), Fe_2O_3 (Md=17,86 %) (Figura 4.47), Mn (Md=2.395,49 ppm) (Figura 4.59), Ni (Md=49,85 ppm) (Figura 4.64), P (Md=1.092,78 ppm) (Figura 4.65), Pd (Md=4,69 ppb) (Figura 4.67), Pt (Md=4,59 ppb) (Figura 4.69), Sc (Md=35,21 ppm) (Figura 4.73), Ti (Md=3,99 %) (Figura 4.82), V (Md=851,19 ppm) (Figura 4.86), e Zn (Md=193,33 ppm) (Figura 4.90), é coerente com as rochas ígneas de filiação básica da Bacia do Paraná. Dos dados litogeoquímicos fornecidos por Piccirillo e Melfi (1988) para os litotipos básicos (basaltos andesítico, toleítico e transicional) das vulcânicas da Bacia do Paraná, são obtidos os seguintes valores médios 8,88 % CaO, 13,40 % $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$, 0,20% MnO ,

2,55 % TiO_2 , 0,45 % P_2O_5 e 52 ppm Ni. Os valores de CaO e P são, respectivamente, 10 e 40 vezes menores nos sedimentos de drenagem com relação à litogeoquímica, refletindo os processos de dissolução dos minerais cálcicos e fosfáticos, sob a atuação dos processos intempéricos. Já a magnificação de cerca de 2 vezes dos teores de Ti, expressa a concentração de minerais como titanita, titano-magnetita e ilmenita nos sedimentos de drenagem, durante os processos de erosão e transporte. Os perfis geoquímicos desses elementos bem caracterizam esses relacionamentos como ilustrado nas Figura 4.96, Figura 4.97, Figura 4.102 e Figura 4.103.

O antigo Membro Nova Prata (Formação Serra Geral, Grupo São Bento) composto por dacitos, riodacitos e riolitos foi subdividido por Piccirillo e Melfi (1988) em *ácidas tipo Chapecó* (ATC) e *ácidas tipo Palmas* (ATP). Essa denominação foi adotada também por Nardy (1996) que propôs para a Formação Serra Geral, uma sub-divisão em Membro Palmas e Membro Chapecó, ambos de natureza ácida. A análise dos dados litogeoquímicos permitiu a Nardy (1996) distinguir na porção meridional do Estado do Paraná e na ocidental do Estado de Santa Catarina (Região Central da Bacia do Paraná), duas associações distintas de rochas: Associação Toleiítica (caracterizada por rochas básicas-intermediárias com $\text{TiO}_2 < 2\%$ e rochas ácidas do tipo Palmas) e Toleiítica-Transicional (representada por rochas básicas com $\text{TiO}_2 > 2\%$ e litotipos ácidos do tipo Chapecó) que se mostra, no geral, mais enriquecida em elementos incompatíveis (Nardy, 1996).

A inclusão do Eu (Md=1,59 ppm) (Figura 4.45) na assinatura geoquímica do Terceiro Planalto encontra suporte nos dados apresentados por Piccirillo e Melfi (1988) que afirmam não existir anomalia negativa de európio nos dados litogeoquímicos obtidos nos *basaltos de alto titânio* (HTiB) da Bacia do Paraná. Segundo os mesmos autores, mesmo nas rochas vulcânicas de filiação ácida do tipo Chapecó, a anomalia negativa de európio é muito sutil. Desse modo, o contraste dos teores de európio com as litologias que ocorrem nas outras províncias, parece ser suficiente para incluí-lo como componente dessa assinatura geoquímica. O mesmo fato ocorre com o Dy (Md=5,35 ppm) (Figura 4.43).

Os componentes Ag (Md=64,83 ppb) (Figura 4.26), Cd (Md=97,15 ppb) (Figura 4.36), I (Md=4,18 ppm) (Figura 4.53), Sb (Md=0,37 ppm) (Figura 4.72), Se (Md=0,35 ppm) (Figura 4.74) e Te (Md=31,95 ppm) (Figura 4.80) não encontram explicação no conhecimento geológico e exigem investigações mais detalhadas, já que revestem-se de especial interesse vinculado à exploração mineral pois são elementos indicadores ou farejadores de depósitos minerais de metais preciosos. Entretanto o Cd, pode ser, em parte, devido a presença nos fertilizantes fosfatados sendo assim um reflexo da ocupação humana.

Além dos teores elevados, inerentes ao próprio quimismo dos litotipos básicos, deve ser considerada a ocorrência bastante comum de cobre nativo, na forma de amígdalas e como dendritos preenchendo fraturas das rochas ígneas básicas da Bacia do Paraná. Essas mineralizações cupríferas, acompanhadas de teores de Au e Ag (Luciano Cordeiro de Loyola, com. pessoal, 1999) são freqüentes na região sul, sudoeste e oeste do estado, contribuindo para a inclusão do Cu e Ag na assinatura geoquímica do Terceiro Planalto.

4.4.2 O ARCABOUÇO ESTRUTURAL

Os lineamentos do arcabouço estrutural do território paranaense podem ser reunidos em duas direções principais : NE-SW (N40°-50°E) e NW-SE (N30°-50°W).

A direção nordeste inclui os grandes lineamentos do pré-Cambiano paranaense, com extensões de centenas de quilômetros e de idade brasileira superior, já que afeta os granitos intrudidos nesse período. As falhas principais do sistema nordeste, tipicamente anastomosadas, são transcorrentes com movimentos da ordem da centena de quilômetros, o que teria provocado o desenvolvimento de cataclasitos e lenticularização de corpos geológicos e formas estreitas e alongadas dos granitos sin e tardi-tectônicos, intrusivos nas imediações (Fiori *et al*, 1984; Fiori, 1985). A direção noroeste, apesar de ocupada pelos diques de diabásio, deve constituir zonas de fraqueza antigas, reativadas no mesozóico. Seriam fraturas tensionais proterozóicas, originadas concomitantemente com o desenvolvimento do sistema nordeste, sem atingir, porém, níveis crustais profundos, o que justificaria a ausência de intrusões graníticas (Fiori *et al*, 1984; Fiori, 1985). Esses autores, também caracterizaram, para o sistema nordeste, falhas sintéticas (N60°-70°E), sub-paralelas à zona de falha, o que dá ao conjunto um caráter anastomosado, e falhas antitéticas (N30°-50°W), de ângulos altos em relação a falha principal, com direção coincidente com os diques mesozóicos.

Nos lineamentos visíveis na Bacia do Paraná *“Um marcante padrão de feições lineares em forma de X pode ser observado. Estas feições podem ser divididas em três grupos de acordo com suas orientações (NW-SE, NE-SW e E-W). As duas mais importantes são as orientações NW-SE e NE-SW, que podem constituir falhas simples ou extensas zonas de falha (centenas de quilômetros de comprimento e poucas dezenas de quilômetros de largura). (...) são zonas de fraqueza antigas que foram recorrentemente ativas durante a evolução da bacia.”* (Zalán *et al*, 1987) (Figura 2.5). Segundo Soares *et al* (1982, *apud* Zalán *et al*, 1987) essas zonas estruturais representariam áreas de maior mobilidade tectônica, com a presença conspícua de diques de diabásio associados à direção NW-SE, enquanto o *trend* NE-SW é notavelmente carente dessas litologias. Ainda segundo Zalán *et al* (1987), as falhas de direção NE-SW são geralmente constituídas por uma única falha larga ou uma zona de falha retilínea, com freqüentes evidências de movimentações transcorrentes. Já os milhares de lineamentos de direção NW-SE associados à zona de falha Curitiba / Maringá estão normalmente preenchidos por diques de diabásio do arqueamento de Ponta Grossa, relacionados ao vulcanismo fissural continental da Bacia do Paraná.

Quanto às mineralizações vinculadas a processos hidrotermais, Fiori *et al* (1984) enfatizam que as áreas mais favoráveis situam-se nas intersecções dos lineamentos NE (profundo) com os do NW (tensional), especialmente nas vizinhanças de intrusões graníticas. Os mesmos autores dividiram o pré-Cambriano paranaense em oito compartimentos ou blocos tectônicos, relacionando-os com intrusões de granitóides, diques de diabásio e complexos alcalinos mesozóicos e mineralizações.

Alguns lineamentos ficam perfeitamente individualizados nos mapas de distribuição de alguns elementos isolados, como é o caso da porção nordeste da Falha da Jacutinga nos mapas hidrogeoquímicos de Ba^{2+} (Figura 4.9), F^- (Figura 4.14) e Sr^{2+} (Figura 4.25). Por outro lado, a simples superposição do mapa do arcabouço estrutural (Zalán *et al*, 1987) com o mapa hidrogeoquímico de flúor (Figura 4.107) mostra uma robusta e consistente associação dos lineamentos estruturais com as áreas flúor-anômalas e, como bem salientado por Fiori *et al* (1984), com alguns pontos de intersecção entre lineamentos de direção NE com os NW.

Em virtude dessas marcantes diferenças tectônicas, litológicas, geoquímicas e de mineralizações associadas, foi adotado o seguinte critério para a selecionar os componentes da assinatura geoquímica de cada um dos *trends*, visando salientar suas diferenças geoquímicas:

1. Seleção dos pontos da malha regular atingidos por um *buffer* de 3.000 metros centrado nos lineamentos das duas direções principais (NW-SE e NE-SW) do arcabouço estrutural do mapa de Zalán *et al* (1987) (Figura 4.108);
2. Categorização dos pontos selecionados, relacionando-os à uma dessas direções;
3. Cálculo da mediana das variáveis analíticas para os pontos abrangidos pelo *buffer* para cada direção (NW-SE e NE-SW);
4. Cálculo do contraste entre os valores medianos das duas direções, obtido pela divisão da mediana da direção NE-SW pela mediana da direção NW-SE;
5. Seleção das variáveis analíticas em três grupos (Tabela 4.8), segundo o valor do contraste:
 - a. assinatura geoquímica dos lineamentos de direção NW-SE, composta pelas variáveis com valor de contraste menor que 0,90;
 - b. assinatura geoquímica dos lineamentos de direção NE-SW, composta pelas variáveis com contraste maior que 1,10;
 - c. grupo de variáveis analíticas incapazes de discriminar ou caracterizar as duas direções consideradas, com contrastes variando entre 0,90 e 1,10;

6. Adoção de assinatura geoquímica dos lineamentos NW-SE e NE-SW pela seleção das variáveis analíticas com contrastes mais elevados para cada direção (Tabela 4.9).

TABELA 4.8 – CONTRASTE ENTRE O TEOR DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS CONSIDERANDO AS DUAS DIREÇÕES PRINCIPAIS DO ARCABOUÇO ESTRUTURAL DO PARANÁ.

Assinatura geoquímica dos lineamentos NW-SE		Variáveis não características		Assinatura geoquímica dos lineamentos NE-SW	
Variável	Contraste	Variável	Contraste	Variável	Contraste
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,55	Sr ²⁺ (mg/L)	0,92	As (ppm)	1,10
Fe (mg/L)	0,62	SiO ₂ (%)	0,97	Fe ₂ O ₃ (%)	1,10
PO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,74	Lu (ppm)	0,99	P (ppm)	1,10
B (ppm)	0,75	Al ³⁺ (mg/L)	1,00	Sm (ppm)	1,10
Br ⁻ (mg/L)	0,79	Ba ²⁺ (mg/L)	1,00	Ho (ppm)	1,10
Cl ⁻ (mg/L)	0,83	Mn (mg/L)	1,00	Ba (ppm)	1,11
Zr (ppm)	0,89	NO ₂ ⁻ (mg/L)	1,00	Pt (ppb)	1,12
		Au (ppb)	1,00	Na ₂ O (%)	1,12
		Tm (ppm)	1,01	Dy (ppm)	1,12
		Mo (ppm)	1,01	Gd (ppm)	1,12
		W (ppm)	1,01	Rb (ppm)	1,12
		Be (ppm)	1,01	Al ₂ O ₃ (%)	1,13
		Ge (ppm)	1,01	K ₂ O (%)	1,13
		Yb (ppm)	1,02	Σ ETR leves	1,13
		Na (mg/L)	1,02	Ti (%)	1,13
		K ⁺ (mg/L)	1,02	Co (ppm)	1,14
		Condutividade	1,03	Sc (ppm)	1,14
		pH	1,03	Sn (ppm)	1,15
		Te (ppm)	1,03	Pd (ppb)	1,16
		Ag (ppb)	1,05	MgO (%)	1,16
		Ca ²⁺ (mg/L)	1,05	Bi (ppm)	1,16
		Sb (ppm)	1,05	F (ppm)	1,16
		Mg ²⁺ (mg/L)	1,06	Cs (ppm)	1,19
		La (ppm)	1,06	Sr (ppm)	1,19
		Tb (ppm)	1,06	Ga (ppm)	1,20
		SO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,07	Nb (ppm)	1,20
		Er (ppm)	1,07	Tl (ppm)	1,21
		Pr (ppm)	1,07	V (ppm)	1,24
		Nd (ppm)	1,07	Hg (ppb)	1,24
		Th (ppm)	1,08	Pb (ppm)	1,25
		Y (ppm)	1,08	I (ppm)	1,26
		Li (ppm)	1,08	S (%)	1,26
		Σ ETR pesadas	1,09	U (ppm)	1,27
				Cl (ppm)	1,29
				Mn (ppm)	1,30
				Eu (ppm)	1,30
				CaO (%)	1,33
				Se (ppm)	1,34
				Cr (ppm)	1,37
				Br (ppm)	1,38
				Ni (ppm)	1,39
				Ce (ppm)	1,39
				Cd (ppb)	1,43
				Zn (ppm)	1,43
				F ⁻ (mg/L)	1,46
				Cu (ppm)	1,55

Observação : Contraste = mediana do teor estimado dos lineamentos NE-SW / mediana do teor estimado dos lineamentos NW-SE

Na constituição das assinaturas geoquímicas, não foram considerados os elementos com valores baixos para a mediana (elementos carentes ou empobrecidos). Para a lista completa dos valores, indica-se ao leitor a consulta ao Anexo 2.

As diferenças bem marcadas entre as assinaturas geoquímicas das duas direções, assim como a complexidade da assinatura geoquímica dos lineamentos que seguem a direção NE-SW, é coerente com a atualidade do conhecimento geológico e estrutural.

TABELA 4.9 – ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS LINEAMENTOS DO ARCABOUÇO ESTRUTURAL DO PARANÁ.

Estruturas de direção NW-SE	Estruturas de direção NE-SW
<i>NO₃⁻, Fe³⁺, PO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻</i>	<i>F⁻</i>
B, Zr	As, Fe ₂ O ₃ , P, Sm, Ho, Ba, Pt, Na ₂ O, Dy, Gd, Rb, Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Σ ETR leves, Ti, Co, Sc, Sn, Pd, MgO, Bi, F, Cs, Sr, Ga, Nb, Tl, V, Hg, Pb, I, S, U, Cl, Mn, Eu, CaO, Se, Cr, Br, Ni, Ce, Cd, Zn, Cu

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em *itálico*.

Os lineamentos orientados segundo a direção NW-SE, de natureza distensional, estão na grande maioria das situações preenchidos com diques de diabásio. Os processos envolvidos nesse preenchimento parecem ter sido suficientes para tamponar a maioria dessas estruturas NW-SE, reduzindo a migração de fluidos e a carga iônica já que a assinatura geoquímica é restrita a poucos elementos, alguns dos quais podem ser também relacionados à atividade antrópica, como o Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ e PO₄²⁻, como será visto adiante (ver item 4.4.4 - O impacto da ocupação humana).

Já à direção NE-SW, do sistema da Falha da Lancinha/Cubatão, estão associados os fenômenos de granitogênese, acompanhados ou não de mineralizações, como a fluorita do Vale do Ribeira, greisens mineralizados à Sn-W dos vales dos rios Capivari e Pardo e *shear zones* auríferas situados no Primeiro Planalto e na interface Serra do Mar-Planície Litorânea. Essa abundância de eventos mineralizadores e o fato dos lineamentos com essa direção estarem relativamente permeáveis, o que facilita a circulação de fluidos acompanhados de carga iônica, como salientado por Fiori *et al* (1984) e Zalán *et al* (1987), concorda com a complexa assinatura geoquímica dos lineamentos associados à essa direção.

Os contrastes de alguns elementos selecionados por se relacionarem com mineralizações conhecidas (Cu, F, Cd, Zn, Ni, Se, S, Pb, Nb, Sn) e com a granitogênese ou corpos e plugs alcalinos (U, Na₂O, Σ ETR leves), salientam o enriquecimento geoquímico dos falhamentos antigos e profundos NE-SW e suas reativações, com relação aos lineamentos de direção NW-SE (Tabela 4.9).

É importante enfatizar que os contrastes apresentados à Tabela 4.8, dizem respeito à toda a área investigada, não se restringindo ao Primeiro Planalto, onde a

associação dos lineamentos NE-SW com mineralizações e com a granitogênese é notável.

4.4.3 AS ANOMALIAS MAGNÉTICAS DO NORTE PIONEIRO

Como produto do reprocessamento dos dados magnéticos, oriundos dos levantamentos aerogeofísicos - Projetos Botucatu e Rio Ivaí - dirigidos à exploração de petróleo da Bacia do Paraná, realizados em 1981 pela empresa Paulipetro, Ferreira *et al* (1996) identificaram algumas anomalias de magnetismo residual na região do Norte Pioneiro (Figuras 4.110). Essas anomalias de dimensões regionais abrangem, entre outras, as cidades de Cornélio Procopio, Jacarezinho, Joaquim Távora e Figueira, próximas do domo de Quatiguá. Tais estruturas circulares não são controladas nem limitadas por qualquer unidade ou estrutura geológica aflorante, e além disso *“A análise da distribuição circular ou radial de diques mapeados, em correspondência aos dados magnéticos, leva à interpretação de que esses diques podem representar cúpulas de estruturas dômicas em subsuperfície.”* (Ferreira *et al*, 1996) .

Nos mapas hidrogeoquímicos de alguns elementos ou compostos isolados, ficou claramente evidenciada uma região com teores elevados de Ba^{2+} (Figura 4.9), F^- (Figura 4.14), Ca^{2+} (Figura 4.11), Sr^{2+} (Figura 4.25), K^+ (Figura 4.16), Na^+ (Figura 4.19) e SO_4^{2-} (Figura 4.24). Por suas dimensões e segundo os critérios de Xuejin (1996) (Tabela 1.36), essa grande área anômala foi classificada como Província Geoquímica A-6 (ver capítulo 4.5 - Compartimentos Geoquímicos do Estado do Paraná).

Licht *et al* (1997) mostraram a robusta correlação espacial entre a anomalia hidrogeoquímica multielementar do Norte Pioneiro e as anomalias de magnetismo residual identificadas por Ferreira *et al* (1996), e sugeriram como fonte para ambas, intrusões de rochas alcalinas, não aflorantes.

Licht (1998 b), mostrou que apesar das diferenças notáveis entre os Grupos Passa Dois e São Bento, o comportamento geoquímico das águas superficiais que drenam essas unidades geológicas expostas na região anômala é muito semelhante. Concluiu que *“(...) um evento geológico extensivo tenha sido responsável pela distribuição anômala dos elementos químicos na região do Norte-Norte Pioneiro no Estado do Paraná. A assinatura geoquímica dessa anomalia que pode ser resumida a Ba-Sr-Ca-Mg-K-F, indica que as águas superficiais estejam recebendo uma carga iônica sugestiva de rochas de filiação alcalina não aflorantes.”*

Para melhor identificar a expressão geoquímica à superfície das anomalias magnéticas residuais da região do Norte Pioneiro, e salientar as diferenças com relação ao restante do território investigado, foi adotado o seguinte procedimento para a seleção dos componentes da assinatura geoquímica:

1. Seleção dos pontos da malha regular atingidos por um *buffer* de 20.000 metros centrado nos lineamentos das anomalias magnéticas (Figura 4.111);
2. Cálculo da mediana das variáveis analíticas para os pontos relacionados às anomalias e os restantes;
3. Identificação dos maiores valores da mediana para cada variável analítica, para os pontos relacionados e não relacionados às anomalias magnéticas;
4. Cálculo do contraste entre os valores medianos dos pontos relacionados e não relacionados às anomalias magnéticas (Tabela 4.10);

TABELA 4.10 – CONTRASTE ENTRE O TEOR ESTIMADO DAS VARIÁVEIS, CONSIDERANDO OS PONTOS DA MALHA REGULAR CONTIDOS E NÃO CONTIDOS NO BUFFER DE 20.000 METROS CENTRADO NOS CONTORNOS DAS ANOMALIAS DE MAGNETISMO RESIDUAL DA REGIÃO DO NORTE PIONEIRO.

Outros ambientes naturais e antrópicos		Variáveis não características		Anomalias magnéticas	
Pd (ppb)	0,16	Sb (ppm)	0,90	Be (ppm)	1,10
Pt (ppb)	0,26	Mn (ppm)	0,90	La (ppm)	1,10
Fe (mg/L)	0,32	P (ppm)	0,92	Bi (ppm)	1,15
Cu (ppm)	0,42	Dy (ppm)	0,92	Nd (ppm)	1,16
Ni (ppm)	0,54	Ag (ppb)	0,93	SiO ₂ (%)	1,17
Co (ppm)	0,55	Ho (ppm)	0,93	Pr (ppm)	1,18
Au (ppb)	0,58	Er (ppm)	0,94	B (ppm)	1,18
Sc (ppm)	0,62	Y (ppm)	0,94	Σ ETR leves	1,22
Cr (ppm)	0,63	Σ ETR pesadas	0,94	Ti (ppm)	1,25
Fe ₂ O ₃ (%)	0,66	Sn (ppm)	0,95	Zr (ppm)	1,26
Br (ppm)	0,67	Yb (ppm)	0,96	U (ppm)	1,27
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,68	Mo (ppm)	0,97	Ba (ppm)	1,30
V (ppm)	0,69	Lu (ppm)	0,98	Ce (ppm)	1,34
Ga (ppm)	0,70	Tm (ppm)	0,98	S (%)	1,35
CaO (%)	0,71	Gd (ppm)	0,98	Rb (ppm)	1,40
I (ppm)	0,71	Ti (%)	0,98	Mn (mg/L)	1,43
Al ₂ O ₃ (%)	0,75	pH	0,99	K ⁺ (mg/L)	1,49
Cl (ppm)	0,75	Al ³⁺ (mg/L)	1,00	Br ⁻ (mg/L)	1,58
Te (ppm)	0,80	Ba ²⁺ (mg/L)	1,00	Na ₂ O (%)	1,65
Eu (ppm)	0,85	NO ₂ ⁻ (mg/L)	1,00	Cd (ppb)	1,85
MgO (%)	0,85	Se (ppm)	1,00	PO ₄ ²⁻ (mg/L)	1,89
Zn (ppm)	0,86	Tb (ppm)	1,01	K ₂ O (%)	1,95
Pb (ppm)	0,87	Cs (ppm)	1,01	Sr ²⁺ (mg/L)	2,16
Nb (ppm)	0,87	As (ppm)	1,01	Cl ⁻ (mg/L)	2,26
Sr (ppm)	0,89	Li (ppm)	1,02	Mg ²⁺ (mg/L)	2,38
		Ge (ppm)	1,02	Condutividade	2,52
		F (ppm)	1,04	Ca ²⁺ (mg/L)	2,73
		Hg (ppb)	1,06	Na (mg/L)	2,80
		Th (ppm)	1,06	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3,62
		W (ppm)	1,06	F ⁻ (mg/L)	4,48
		Sm (ppm)	1,06		

Observação : Contraste = mediana do teor estimado dos lineamentos NE-SW / mediana do teor estimado dos lineamentos NW-SE

5. Seleção das variáveis analíticas em três grupos, segundo o valor do contraste:
 - a. assinatura geoquímica dos pontos não relacionados às anomalias magnéticas composta pelas variáveis com valor de contraste menor que 0,90;
 - b. assinatura geoquímica dos pontos relacionados às anomalias magnéticas, composta pelas variáveis com contraste maior que 1,10;

c. grupo de variáveis analíticas incapazes de discriminar as anomalias magnéticas dos outros ambientes naturais e antrópicos, com contrastes variando entre 0,90 e 1,10 (Tabela 4.11 e Figura 4.112).

Na constituição da assinatura geoquímica, não foram considerados os elementos com valores baixos para o contraste (elementos carentes ou empobrecidos). Para a lista completa dos valores, indica-se ao leitor a consulta ao Anexo 3.

TABELA 4.11 – ASSINATURA GEOQUÍMICA DA REGIÃO LOCALIZADA SOBRE AS ANOMALIAS DE MAGNETISMO RESIDUAL IDENTIFICADAS POR FERREIRA *ET AL* (1996), COMPARADA COM O CONJUNTO DOS OUTROS AMBIENTES NATURAIS E INFLUÊNCIAS ANTRÓPICAS DO RESTANTE DO TERRITÓRIO INVESTIGADO.

Conjunto dos outros ambientes naturais e influências antrópicas	Assinatura geoquímica das anomalias magnéticas
<i>Fe²⁺, NO₃⁻</i>	<i>Mn²⁺, K⁺, Br⁻, PO₄²⁻, Sr²⁺, Cl⁻, Mg²⁺, condutividade, Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, F⁻</i>
Pd, Pt, Cu, Ni, Co, Au, Sc, Cr, Fe ₂ O ₃ , Br, V, Ga, CaO, I, Al ₂ O ₃ , Cl, Te, Eu, MgO, Zn, Pb, Nb, Sr	Be, La, Bi, Nd, SiO ₂ , Pr, B, Σ ETR leves, Ti, Zr, U, Ba, Ce, S, Rb, Na ₂ O, Cd, K ₂ O

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em *itálico*.

A partir do exame da Tabela 4.11, ficam evidentes as diferenças entre as duas áreas, no que tange principalmente à hidrogeoquímica de superfície. Na região coincidente com as anomalias de magnetismo residual, os contrastes geoquímicos apresentados pelas águas de superfície, situam-se entre 1,4 até 4,5 vezes relativamente ao restante do território investigado, englobando Mn²⁺ (Figura 4.18), K⁺ (Figura 4.16), Br⁻ (Figura 4.10), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Sr²⁺ (Figura 4.25), Cl⁻ (Figura 4.12), Mg²⁺ (Figura 4.17), condutividade (Figura 4.13), Ca²⁺ (Figura 4.11), Na⁺ (Figura 4.19), SO₄²⁻ (Figura 4.24) e F⁻ (Figura 4.14). Nos sedimentos ativos de drenagem, os contrastes são algo menores, mas atingem 1,95 e agrupam Be (Figura 4.32), La (Figura 4.55), Bi (Figura 4.33), Nd (Figura 4.63), SiO₂ (Figura 4.75), Pr (Figura 4.68), B (Figura 4.30), Σ ETR leves, Ti (Figura 4.83), Zr (Figura 4.91), U (Figura 4.85), Ba (Figura 4.31), Ce (Figura 4.37), S (Figura 4.71), Rb (Figura 4.70), Na₂O (Figura 4.61), Cd (Figura 4.36) e K₂O (Figura 4.54).

A “*elevada concentração em solo e mesmo a mineralização em rocha para Zn, Pb, Mo, V e eventualmente U que ocorre (...) entre Ortigueira e Sarutaiá.*”, citadas por Soares *et al* (1996), não se manifesta na assinatura geoquímica dos sedimentos de corrente exceção feita ao urânio.

Até o momento, não foram realizados trabalhos de geologia na região do Norte Pioneiro, que tivessem evidenciado alterações hidrotermais, ocorrências minerais ou mineralizações.

Na observação do mapa geológico simplificado (MINEROPAR, 1986) (Figura 2.4), despertam a atenção a grande quantidade de estruturas de tectonismo rúptil que afetam as unidades do topo da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná

e o próprio domo de Quatiguá, este, uma estrutura circular com cerca de 10 km de diâmetro, construído pela exposição do Grupo Itararé, contornado pelas Formações Rio Bonito e Palermo (Grupo Passa Dois).

A geologia exposta à superfície, não impõe qualquer limitação nem solução de continuidade às estruturas circulares, que circunscrevem as anomalias magnéticas interpretadas por Ferreira *et al* (1996) como cúpulas de estruturas dômicas em subsuperfície (Figura 4.113).

Dardenne e Savi (1984), estudando as mineralizações do distrito de fluorita de Santa Catarina, apresentaram dados acerca da distribuição e padrões de ETR, isótopos de S e O, bem como estudos das inclusões fluidas, discordando da fonte mineralizadora relacionada a fases finais alcalino-carbonatíticas, como proposto por outros autores. Os dados estariam evidenciando, segundo Dardenne e Savi (1984), que os fluidos mineralizadores seriam águas meteóricas, após percolarem profundamente na crosta teriam sido aquecidos por granitos cálcio-alcalinos e retornado à superfície enriquecidos em F, Ba e Si, e provocado as mineralizações à fluorita, barita e calcedônia. Os padrões de ETR apresentados por Dardenne e Savi (1984) não mostram nenhuma semelhança com padrões clássicos de ETR em rochas alcalinas ou carbonatitos, já que são enriquecidos nos Σ ETR pesados relativamente aos Σ ETR leves. Pelo contrário, se assemelhariam com os padrões apresentados por granitos cálcio-alcalinos existentes na literatura.

Scheibe e Formoso (1982) enfatizaram que os carbonatitos se caracterizam por abrigar os maiores teores de ETR, superiores a quaisquer rochas conhecidas. Concluíram, com base na dosagem de ETR em amostras do carbonatito da Fazenda Varela em Lages, Estado de Santa Catarina, que os elevados teores absolutos e relativos de ETR céricas, junto a outras características geoquímicas e mineralógicas, sugerem que aquelas litologias representem os estágios finais de um fracionamento da fase carbonatítica. Os autores indicam que os dados sugerem a existência, em profundidade, de carbonatitos representativos das fases iniciais da diferenciação no distrito alcalino de Lages.

A concentração dos ETR, La, Nd, Pr, Ce e Σ ETR leves, indicam, na região do Norte Pioneiro, a existência de fontes relacionadas a rochas alcalinas com possibilidade de ocorrência de carbonatitos. Os dados analíticos das águas de fontes termais e atermas do maciço alcalino de Poços de Caldas, servem como referência para delinear a assinatura hidrogeoquímica desse contexto geológico. Mesmo considerando que os teores são bastante diversos, as águas da anomalia magnética do Norte Pioneiro seguem uma tendência geral como apresentada na Tabela 4.12.

TABELA 4.12 – RESULTADOS DE ANÁLISES DE AMOSTRAS DE ÁGUA DE FONTES TERMAIS E ATERMAIS DE POÇOS DE CALDAS.

Fonte	Temperatura °C	Ca ²⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	pH	Condutividade (μS)
Pedro Botelho	45	1,1	6,8	210,7	56,2	5,6	24,4	9,75	985
Macacos	37	1,2	7,2	214,9	65,5	4,0	24,8	9,77	1010
Quississana sulfurosa	27	2,6	5,0	137,9	43,1	2,6	17,0	9,51	505
Frahya	22	2,4	1,4	0,9	0,5	0,7	0,1	6,02	10
Sinhazinha	23	4,2	6,0	217,5	77,0	4,3	33,1	9,60	830
Quississana ferruginosa	20	1,3	5,5	6,5	< 0,1	5,3	0,1	5,17	120

Fonte : Bonotto (1996).

O esclarecimento desse problema não foi alcançado com a metodologia utilizada na presente investigação, já que a constituição das assinaturas geoquímicas em ambos os meios amostrais, não mostra uma relação clara que permita caracterizar com segurança a composição ou filiação das litologias constituintes das estruturas dômicas subsuperficiais. No entanto, a associação de fatores, como a composição da assinatura geoquímica nos sedimentos ativos de drenagem e nas águas superficiais, os contrastes geoquímicos e a não obediência aos limites da geologia exposta, reforçam a hipótese dessas feições circulares de magnetismo residual, serem a expressão de corpos de rochas alcalinas, que à exemplo dos maciços de Jacupiranga, Lages e Anitápolis, estão posicionadas na borda da Bacia do Paraná. Além disso, a presença relativamente próxima de *plugs* e intrusões alcalino-carbonatíticas, como Tunas, Mato Preto e Barra do Itapirapuã, localizadas na região do Vale do Ribeira, servem para dar ênfase a essa hipótese.

4.4.4 O IMPACTO DA OCUPAÇÃO HUMANA

A ocupação e o uso do solo pelo homem são capazes de provocar intensos impactos geoquímicos ambientais. Isso ocorre pela produção de resíduos orgânicos, relacionados com os processos vitais, domésticos, urbanos, industriais e agrícolas. Por exemplo, o aumento dos teores de fósforo e nitrogênio nas águas, acompanhando a atividade humana, é um fato normal e conhecido, tanto que o UNEP (2000), considera que as formas oxidadas, fosfato (PO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-) podem ser utilizadas como indicadores dos impactos populacional e agrícola no ambiente.

Nunca desconsiderando as limitações inerentes ao processo de produção dos dados utilizados na presente tese, que representam um momento único de coleta e não uma série histórica, que permitiria evidenciar as alterações sazonais, relacionadas com os períodos de safra agrícola, no presente capítulo serão apresentados alguns exemplos de aplicação da geoquímica multielementar na identificação e na caracterização de impactos antropogênicos.

4.4.4.1 A densidade populacional

O mapa de densidade populacional do Estado do Paraná (Figura 4.114), construído com os dados de estimativa populacional de 1995, fornecidos pelo Instituto de Pesquisas e Desenvolvimento Econômico e Social - IPARDES, mostra uma mediana de 20,62 habitantes/km². As densidades populacionais mais elevadas estão concentradas na região metropolitana de Curitiba, na região de Londrina e Maringá e, na região do sudoeste, Toledo, Cascavel e Foz do Iguaçu. As regiões menos povoadas são o vale do Ribeira, a Serra do Mar, o extremo norte da Planície Litorânea, a região de Palmas – Mangueirinha, a de Laranjeiras – Pitanga – Figueira e o noroeste do estado, onde estão as cidades de Paranavaí, Umuarama e Loanda. É razoável supor que haja uma associação direta entre a distribuição geográfica dos valores elevados da carga iônica nas águas superficiais, com o aumento da densidade populacional. Para selecionar os componentes da assinatura geoquímica que registrassem a ocupação humana, identificada pela densidade populacional (habitantes/km²), foi adotado o seguinte critério:

1. Categorização dos 7.874 pontos da malha regular em quatro grupos de densidade populacional:

- (a) < 1º quartil (13,113 hab/km²);
- (b) >= 1º quartil (13,113 hab/km²) e < mediana (20,619 hab/km²);
- (c) >= mediana (20,619 hab/km²); e < 3º quartil (31,154 hab/km²);

(d) $\geq 3^{\circ}$ quartil (31,154 hab/km²);

2. Cálculo da mediana das variáveis analíticas para cada categoria de densidade populacional;

3. Identificação do conjunto de variáveis analíticas cujas medianas acompanham o crescimento da densidade populacional.

Para a lista completa dos valores das medianas, independente do comportamento, indica-se ao leitor a consulta ao Anexo 4.

O resultado desse processo está apresentado na Tabela 4.13.

TABELA 4.13 – ASSINATURA GEOQUÍMICA DA DENSIDADE POPULACIONAL (HABITANTES / KM²).

Variáveis analíticas cujos valores crescem regularmente com a densidade populacional
<i>Ca²⁺, Cl⁻, condutividade, Mg²⁺, NO₃⁻, PO₄²⁻</i>
Ag, Br, Co, Cr, Cs, Cu, Fe ₂ O ₃ , Hg, Mn, Ni, P, Pd, Sc, Se, Ti, V, Zn

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em itálico.

O aumento da ocupação humana (habitantes/km²) (Figura 4.114), mostra uma relação direta com os teores de Br⁻ (Figura 4.10), Ca²⁺ (Figura 4.11), Cl⁻ (Figura 4.12), Mg²⁺ (Figura 4.17), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23) nas águas e Ag (Figura 4.26), Br (Figura 4.34), Co (Figura 4.39), Cr (Figura 4.40), Cs (Figura 4.41), Cu (Figura 4.42), Fe₂O₃ (Figura 4.47), Hg (Figura 4.51), Mn (Figura 4.59), Ni (Figura 4.64), P (Figura 4.65), Pd (Figura 4.67), Sc (Figura 4.73), Se (Figura 4.74), Ti (Figura 4.82), V (Figura 4.86) e Zn (Figura 4.90) nos sedimentos de fundo.

O aumento dos teores de NO₃⁻ (Figuras 4.115 e 4.116) e PO₄²⁻ (Figura 4.116) nas águas, acompanhando a atividade humana, é um fato normal e conhecido. A distribuição geográfica do nitrato (Figura 4.21) evidencia os processos biológicos que ocorrem tanto na área urbana quanto na rural: as concentrações urbanas e também as regiões agrícolas, onde são aplicadas grandes quantidades de produtos químicos e orgânicos nitrogenados para a fertilização do solo.

O ciclo do nitrogênio é dominado pelos processos biológicos, que transformam o nitrogênio (N₂) em compostos orgânicos nitrogenados, como amônio (NH₃), nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), aminoácidos e proteínas. Esse ciclo ocorre tanto nesse sentido quanto no reverso, desde a decomposição das proteínas, reestabelecendo o nitrogênio (N₂) originalmente utilizado. A conversão do íon amônio em nitrato é fundamental para o desenvolvimento vegetal, já que as plantas são capazes de absorver nitrato mas não o amônio ou a amônia. Entretanto, como o nitrato é muito solúvel em água, é facilmente lixiviado, o que impede a formação de um estoque de nitrato nos solos (O'Neill, 1993). Ainda que a aplicação de nitrato seja drasticamente

reduzida, altas concentrações de NO_3^- continuarão a ser medidas por 10 a 20 anos, antes que um decréscimo notável seja observado (UNEP, 2000).

A poluição por fosfato ocorre como resultado da lixiviação de fertilizantes (NPK), de pesticidas (organo-fosforados) agrícolas, de muitos detergentes e dos processos de fosfatização para proteção de superfícies metálicas. Cerca da metade do fosfato nos esgotos urbanos é produzido pelos detergentes fosfatados e a outra metade pelos detritos humanos e animais (UNEP, 2000). Os fosfatos são também usados na fabricação de vidros especiais, como os usados nas lâmpadas de vapor de sódio para iluminação urbana e rodoviária (Winter, 1998).

O aumento dos teores do cloro está relacionado no ambiente urbano com o processo de tratamento de água para abastecimento público. É também muito empregado como agente na produção de papéis, têxteis, produtos do petróleo, antissépticos, solventes, tintas, agentes clorados de limpeza, desinfetantes, clorofórmio, plásticos e em tubos de PVC. Na área rural, foi muito empregado na forma de inseticidas organoclorados, hoje proibidos, mas cujos resíduos estão ainda presentes no ambiente.

O cálcio é empregado em processos industriais na desulfurização e decarbonização de ligas ferrosas e não ferrosas (Winter, 1998). A cal (CaO) é usada na construção civil, tratamento de água e muitos outros processos industriais. O cálcio obtido de calcários é um componente importante do cimento Portland. Na área rural, o cálcio é empregado na forma de calcário aplicado como corretivo agrícola.

Por sua vez, o bromo pode estar relacionado com o emprego de pesticidas organoclorados diretamente na lavoura ou na preservação de grãos durante a armazenagem (brometo de metila). Também é utilizado na produção de inibidores de chama em plásticos, produtos fotográficos e medicamentos (Winter, 1998).

Alguns dos metais presentes nos sedimentos de fundo, tanto na forma clástica quanto hidromórfica como Co, Cr, Sc, Ni, Ti, V e Zn, devem estar relacionados com insumos e resíduos de atividades industriais.

O cobalto é bastante empregado na produção de aço inoxidável (Co-Cr-Fe), magnetos permanentes (Al-Ni-Co e Sm-Co), para a sinterização de carbeto de W utilizado no aumento da resistência de aço de ferramentas, para usos químicos e cerâmicos (Koljonen, 1992).

O cromo é usado na produção de aço inoxidável, no endurecimento do aço e na cobertura de superfícies metálicas para evitar a corrosão, na indústria têxtil e como agente oxidante nos processos de curtimento de couros. Devido ao seu elevado ponto de fusão, pequena expansão sob o calor e estrutura cristalina estável, a cromita é

utilizada na indústria de refratários para a produção de tijolos e revestimentos, (Winter, 1998).

O iodeto de escândio é um componente das lâmpadas de vapor de mercúrio, adicionado para a produção de uma luz mais intensa e eficiente (Winter, 1998).

O níquel é principalmente empregado em aços inoxidáveis, ligas não ferrosas, aços especiais para ferramentas e materiais para a indústria automotiva. É importante por causa de sua resistência à corrosão e por sua qualidade de aumentar a resistência à corrosão, dureza e propriedades específicas das ligas em que participa (Koljonen, 1992).

Tintas domésticas e industriais com pigmento de óxido de titânio, são responsáveis pela maior aplicação desse elemento. Ligas de titânio com outros metais são usadas na indústria automotiva, por terem peso reduzido e capacidade de resistir a elevadas temperaturas.

Cerca de 80% do vanádio produzido é usado como ferrovanádio ou como aditivo de aços, sendo um estabilizador importante dos carbeto para a manufatura de ferramentas. O pentóxido de vanádio é usado na indústria cerâmica, também como mordente na indústria gráfica e na manufatura da anilina negra (Winter, 1998).

O zinco tem uma grande variedade de usos, sendo o mais importante deles a galvanização, a produção do latão e o óxido para pigmentos brancos. A pasta de zinco tem sido muito usada em produtos médicos, como desinfetante e como forma de aumentar a produção de células em ferimentos.

A prata pode estar presente na forma clástica, proveniente da indústria joalheira ou de gabinetes odontológicos. Sais de prata são empregados pela indústria fotográfica, química e farmacêutica.

O mercúrio tem como fonte artificial as atividades industriais, relacionadas à reciclagem de acumuladores de energia, aparelhos elétricos, tintas anti-mofo, fungicidas mercuriais (hoje proibidos), garimpos de ouro e alguns produtos médicos e odontológicos. Gabinetes dentários manipulam mercúrio metálico em razoáveis quantidades na obtenção de amálgama de prata e/ou ouro durante os procedimentos de restauração e obturação.

O ferro é o principal metal industrial, sendo destinado à metalurgia de ferro e aço. O Fe_2O_3 , pode compor os resíduos de diversas atividades como indústrias metal-mecânicas ou pelo simples desgaste, oxidação e transporte de resíduos de ferramentas industriais e utensílios domésticos ou urbanos.

O fósforo também tem origem complexa, podendo ser originado da atividade da indústria metalúrgica ou até de simples resíduos alimentares. O fósforo é importante na metalurgia do aço e do bronze, na produção de palitos de fósforo e fogos de

artifício. Os fosfatos são usados na fabricação de vidros especiais, como os usados nas lâmpadas de vapor de sódio. A farinha de osso é usada para produzir porcelana de qualidade e na obtenção de fosfato monocálcico, usado na indústria cervejira (Winter, 1998).

A utilização principal do cobre continua sendo a indústria eletro-eletrônica mas seu uso em moedas, indústria química e pigmentos também é importante (Koljonen, 1992).

O manganês é um constituinte importante de quase todos os aços e utilizado nas ligas de alumínio, além de ser empregado na indústria do vidro (Koljonen, 1992).

A inclusão do Pd, Se e Cs não pode ser explicada com os dados disponíveis, merecendo investigações de maior detalhe.

4.4.4.2 As fontes urbanas

No exame dos mapas hidrogeoquímicos do NO_3^- (Figura 4.21), K^+ (Figura 4.16), Br^- (Figura 4.10), Cl^- (Figura 4.12), é notável a coincidência geográfica de anomalias geoquímicas com a região de alta densidade populacional de Curitiba e municípios vizinhos. Esse fato é também observável nas cidades de Cambará, Bandeirantes, Cornélio Procopio, Jataizinho, Londrina, Cambé, Rolândia, Araçongas, Mandaguari e Maringá, alinhadas ao longo das rodovias BR-369, PR-444 e BR-376. Essas anomalias hidrogeoquímicas multielementares refletem o impacto das atividades humanas com uso extensivo e intensivo de produtos de variados empregos domésticos e industriais anteriormente citados.

4.4.4.3 As fontes industriais

Na constituição das anomalias multi-elementares associadas às concentrações urbanas, as fontes industriais desempenham um papel importante. Além disso, algumas anomalias isoladas, mono ou multielementares, podem ser correlacionadas e atribuídas à influência direta de unidades industriais de grande porte, responsáveis por emissões de quimismo conhecido.

A maior fonte de poluição de cádmio provém da queima de combustíveis fósseis (tais como carvão ou óleo), da incineração de resíduos sólidos urbanos e de emissões aéreas de fundições de zinco, chumbo e cobre. (ATSDR, 1995). Como foi apresentado à Tabela 1.20, o cádmio é um componente metálico importante das cinzas volantes de usinas termo-elétricas a carvão. No mapa de distribuição do cádmio em sedimentos de drenagem (Figura 4.36), salienta-se a intensidade dos teores que alcançam 299,76 ppb Cd, a anomalia positiva localizada no norte do estado, entre as cidades de

Figueira, Telêmaco Borba, Londrina, Cornélio Procópio e Joaquim Távora. Essa feição anômala mostra uma estreita correlação geográfica com as principais minas de carvão do estado, localizadas em Figueira, Cambuí, Curiúva, Telêmaco Borba e Joaquim Távora, e com a usina termoeletrica de Figueira que consome exclusivamente carvão local. Essa anomalia parece estar geneticamente relacionada com os resíduos provenientes dos depósitos de rejeito e do transporte da matéria prima, mas principalmente com os particulados sólidos (cinzas volantes - *“flying ashes”*) que acompanham as emissões aéreas da chaminé da usina termoeletrica de Figueira em operação há mais de 40 anos. Precipitadores eletrostáticos e filtros manga, recentemente instalados e que fazem parte do plano de redução de impacto ambiental, elaborado pela Companhia Carbonífera do Cambuí, operadora da usina, retém grande parte das cinzas volantes produzidas na combustão do carvão. Análises feitas nas cinzas retidas nesses equipamentos, não detectaram cádmio (% CdO), porém na fuligem das caldeiras foram determinados teores de 0,002% CdO (Nilo Schneider, com. pessoal, 2000) o que equivale a 20.000 ppb CdO, justificando plenamente a existência e a intensidade da anomalia identificada nos sedimentos de fundo das bacias hidrográficas.

Acompanhando e superpondo-se ao impacto originado na queima do carvão para geração de energia, o sulfato também é responsável por uma mancha de grandes proporções que atinge as cidades de Reserva, Ortigueira, Sapopema, Curiúva, Figueira e Joaquim Távora, todas conhecidas pelas ocorrências e depósitos de carvão (Figura 4.24). Os carvões das jazidas e ocorrências da Formação Rio Bonito (Grupo Passa Dois) contêm quantidades significativas de pirita que variam de 5 a 10% (Gilmar Paiva Lima, com. pessoal, 2000) e necessitam de processos de separação gravimétrica para seu beneficiamento. A pirita atacada pelos agentes do intemperismo, seja associada ao carvão ainda no jazimento, seja concentrada nos depósitos de rejeito originados do processo de beneficiamento do carvão, libera grandes quantidades de SO_4^{2-} . Em decorrência disso, a anomalia mais intensa que atinge até 234 mg/L SO_4^{2-} , relaciona-se com a atividade mineira da Companhia Carbonífera do Cambuí, no município de Figueira, onde os processos naturais do intemperismo dos níveis carbonosos e piritosos foram acelerados e concentrados pela ação do homem. O mapa geoquímico do S nos sedimentos ativos de drenagem (Figura 4.71), reflete claramente esse impacto industrial com uma anomalia que atinge 0,05 ppm S. Dando suporte a esse fato, estão os teores de 1% S determinados na fuligem das caldeiras e 1,44% SO_3^- no material retido nos filtros manga (Nilo Schneider, com. pessoal, 2000).

Acompanhando esse impacto ambiental, uma intensa anomalia de arsênio atinge 2,98 ppm As nos sedimentos de drenagem na região de Figueira (Figura 4.28). Esses

teores elevados representam passivos ambientais relacionados com as cinzas volantes emitidas pela chaminé da Usina Termoeletrica de Figueira, durante a operação nas últimas cinco décadas. Análises das cinzas retidas nos filtros manga instalados em 1998, mostram teores de 500 ppm As (Nilo Schneider, com. pessoal, 2000).

Outra intensa anomalia hidrogeoquímica de cálcio (Figura 4.11) e magnésio (Figura 4.17) marca as unidades carbonáticas do Grupo Açungui, proterozóico do Escudo Paranaense, localizadas entre as cidades de Adrianópolis, Cerro Azul, Rio Branco do Sul e Curitiba. Essa faixa de rochas calcárias vem sendo submetida há décadas a uma intensa atividade de lavra, transporte, e beneficiamento (moagem, pulverização, calcinação e fabricação do cimento) de calcário calcítico e magnesiano, e é responsável pela produção de grandes volumes de cal e cimento e de corretivos agrícolas. No ano de 1997, foram lavradas nessa região cerca de 6×10^6 t de rochas calcárias para produção de cimento, $4,5 \times 10^6$ t para fabrico de cal e $4,8 \times 10^6$ t para corretivos agrícolas (Oliveira *et al*, 1999). Em resposta a esse impacto, a mancha anômala localizada a norte de Curitiba, atinge valores de 10,49 mg/L Mg^{2+} e de 25,53 mg/L Ca^{2+} nas águas superficiais.

Já a anomalia de ouro (Figura 4.29) e mercúrio (Figura 4.51), localizada na região litorânea, que alcança valores de 40,56 ppb Hg e 11,35 ppb Au nos sedimentos de fundo, é interessante sob o ponto de vista histórico mas preocupante sob o ponto de vista ambiental. Como salientado no item 2.5 – Uso e ocupação do solo, a penetração e ocupação pelos colonizadores europeus no território paranaense iniciou-se no século XVI, com expedições portuguesas baseadas na vila de Cananéia em busca do ouro de Morretes e Antonina. Também a penetração da Serra do Mar e a fundação da vila de Nossa Senhora da Luz dos Pinhais, atual Curitiba, foi baseada nos garimpos dos rios Barigui e Atuba. A técnica de recuperação do ouro por amalgamação com mercúrio, empregada durante muito tempo e perdurando até hoje, deixou a sua marca na forma de uma intensa anomalia de mercúrio, cujos efeitos sobre a biota são pouco conhecidos.

4.4.4.4 As fontes rurais

Os mapas geoquímicos do cálcio nas águas (Figura 4.11) e nos sedimentos ativos de drenagem (Figura 4.35), são capazes de identificar algumas características das rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), e dividí-las em três compartimentos distintos: a norte, delimitado pelas cidades de Porecatu, Cornélio Procopio, Londrina, Apucarana, Campo Mourão, Cianorte e Maringá, teores medianos

de cálcio nos sedimentos de drenagem variando desde 0,91 até 1,29 % CaO são acompanhados por teores elevados nas águas, que atingem até 31,3 mg/L Ca^{2+} ; no centro-sul e sudoeste, teores mais elevados que oscilam entre 0,92 e 1,59 % CaO, são acompanhados por teores nas águas que variam entre 0,45 e 12,85 mg/L Ca^{2+} . Já na região sul, delimitada pelas cidades de Laranjeiras do Sul, Guarapuava, União da Vitória, Palmas e Francisco Beltrão, uma depressão na superfície geoquímica do cálcio, tanto na água - variando entre 0,45 e 4,76 mg/L Ca^{2+} -, quanto nos sedimentos de drenagem - oscilando entre 0,48 e 1,21 % CaO - , coincide com a presença de rochas de filiação ácida (riolitos granofíricos), identificadas por Sartori (1984). No entanto, apesar da correlação robusta entre a abundância de cálcio e as rochas vulcânicas de tipos básicos no centro-sul e sudoeste, e dos teores mais baixos com os litotipos ácidos, também é necessário considerar que no compartimento norte, além da ocorrência de litotipos básicos e intermediários (José Paulo Pinese, com. pessoal, 1999) a atividade agrícola vem sendo exercida há pelo menos quatro décadas de forma extensiva. Assim, grandes quantidades de calcário em pó, utilizado como corretivo da acidez do solo, vêm sendo repetidamente adicionadas ao ambiente, provocando uma elevação do teor de fundo em cálcio.

Já o mapa hidrogeoquímico do cloro (Figura 4.12) delimita e identifica com bastante nitidez o impacto provocado pela atividade agrícola. Pesticidas organoclorados, agora com uso proibido, tiveram aplicação continuada e intensiva por quatro a cinco décadas, principalmente nas lavouras do café e do algodão. Resíduos desses produtos permanecem no ambiente por décadas, na forma de um estoque geoquímico que é lenta e progressivamente liberado durante o processo de degradação dessas moléculas orgânicas. Apesar da proibição de aplicação de compostos organoclorados na agricultura, estabelecida na legislação brasileira, é necessário considerar que esses compostos apresentam características de elevada persistência no ambiente (Tabela 4.14).

TABELA 4.14 – PERSISTÊNCIA DOS PESTICIDAS CLORADOS NO SOLO (TEMPO PARA ELIMINAÇÃO DE 95% DOS RESÍDUOS).

Produto	Tempo (anos)	Tempo médio (anos)
DDT	4 – 30	10
BHC	-	3,5
ALDRIN	1 – 6	3,0
DIELDRIN	2 – 25	8,0
LINDANE	3 – 10	6,0
HEPTACLORO	3 - 5	3,0

Fonte : Larini (1975, *apud* Marzochi *et al*, 1976)

Por outro lado, a liberação dos componentes dos princípios ativos de pesticidas organoclorados acumulados durante anos de aplicação na agricultura, é feita

lentamente a partir do estoque armazenado nos sedimentos de fundo dos cursos d'água, onde tais compostos orgânicos se fixam às argilas por mecanismos de sorção (Tabela 4.15). Os teores dos pesticidas analisados (SUREHMA, 1984) são magnificados nos sedimentos de fundo e nos sedimentos retidos nas estações de tratamento, deixando muito evidente que o processo de liberação dos compostos perniciosos é feito a partir de um estoque geoquímico, vinculado aos suspensóides de argilas, óxidos hidratados de ferro, manganês e alumínio e matéria orgânica.

TABELA 4.15 – TEORES DE RESÍDUOS DE INSETICIDAS ANALISADOS NO PERÍODO MARÇO – ABRIL – MAIO DE 1983 (EXPRESSOS EM µG/L) EM TRÊS MUNICÍPIOS SELECIONADOS.

Pesticida	Bandeirantes				Campo Mourão				Umuarama			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
BHC	0,0048	2,040	0,560	0,0027	0,0043	1,020	0,480	0,0025	0,005	1,020	1,790	0,0028
DDT	0,0055	28,600	254,10	ND	0,0047	8,800	8,800	0,0003	0,0013	46,200	49,500	ND
Lindane	0,0135	ND	ND	0,0007	0,003	ND	ND	0,0013	0,0046	0,350	ND	0,0013
Clordane	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	0,0007	0,900	1,180	0,0005	ND	0,760	0,670	0,0003	ND	0,420	0,340	0,0003
DDE	0,0005	3,460	2,590	ND	0,0013	2,360	0,940	ND	ND	2,120	2,510	ND
Endrin	ND	0,770	1,870	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,880	1,050	ND
Dieldrin	ND	4,160	2,290	ND	ND	3,940	1,970	ND	ND	2,790	2,300	ND
TDE	ND	9,050	6,670	ND	ND	3,600	4,230	ND	ND	1,800	7,190	ND
Heptachlor	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,0002	0,0023	ND	ND	0,0023

Notas: 1=água bruta; 2=lodo in natura; 3=lodo ETA; 4=água tratada. As colunas 1 e 4 representam médias dos teores de quatro amostras quinzenais (1ª quinzena de abril/83; 2ª quinzena de abril/83; 1ª quinzena de maio/83; 2ª quinzena de maio/83). Limite de detecção = 0,001 µg/l. Fonte : modif. SUREHMA (1984).

O passivo ambiental provocado pelos resíduos desses compostos organoclorados, é expresso na forma de teores de cloretos que atingem 7,77 mg/L Cl⁻ e coincidem com as regiões do Norte Pioneiro, Norte Novo, Noroeste, Costa Oeste e Sudoeste (Figura 4.12), relacionadas com uma intensa atividade agrícola.

Deve, porém, ser considerada outra fonte importante para os elevados teores de cloro nas águas, relacionada com a aplicação de cloreto de potássio na atividade agrícola.

A principal anomalia positiva identificada nas análises de bromo nas águas (Figura 4.10), coincide com a região de atividade agrícola tradicional e contorna o território paranaense desde o limite de nordeste (rio Itararé e barragem de Xavantes), passando pelas regiões do Norte Pioneiro, Norte Novo, Noroeste, Costa Oeste e Sudoeste (Figura 2.8). Os teores dessa grande anomalia atingem 0,16 mg/L Br⁻, concentrados principalmente na região norte, coincidindo com as cidades de Paranavaí, Cianorte, Campo Mourão, Apucarana, Londrina, Cornélio Procópio, Jacarezinho e Porecatu. A continuidade dessa anomalia, porém com teores mais baixos, atingindo apenas 0,051 mg/L Br⁻, é a região sul, onde se situam as cidades de União da Vitória e São Mateus do Sul.

As regiões bromo-anômalas evidenciadas pela hidrogeoquímica, encontram explicação adequada quando associadas e interpretadas com dados relativos a ocupação e uso do solo e principalmente à atividade agrícola. A coincidência desta anomalia com a região da agricultura, sugere que seja a expressão do impacto ambiental de produtos usados nessa atividade e que contém bromo na molécula do princípio ativo. A elevada concentração no norte do estado, coincide com a região de plantio de algodão, em cuja cultura grandes quantidades de organoclorados bromados foram aplicados legalmente no passado, principalmente para combater a broca-da-raiz-do-algodoeiro (*Eutinobothrus brasiliensis*) que ataca a raízes e as partes inferiores do caule, e o bicudo (*Antononus grandis*), responsável por grandes quebras de safra por atacar e destruir as flores. Dentre esses produtos, destacam-se o Bromofós, Bromofós etílico, Bromoxinil, Bromopropylate, Deltametrina, Naled e Profenós (Ministério da Saúde, 1985) comercializados sob outras denominações, específicas de cada fabricante. Outro produto bromado é o brometo de metila, utilizado principalmente como formicida (Reinaldo Skalisz e Mário Niewglowski, com. pessoais, 1999) mas também na preparação dos canteiros de mudas de fumo.

Corroborando esse relacionamento geográfico, é significativa a coincidência nas regiões central e sul do estado, de baixos teores de bromo nas águas com uma atividade agrícola menos intensa e, em decorrência, com menor aplicação de agrotóxicos (Figuras 4.117, 4.118, 4.119, 4.120).

4.5 COMPARTIMENTOS GEOQUÍMICOS DO ESTADO DO PARANÁ

Por necessidades surgidas nos trabalhos de cartografia geoquímica, A.E.Fersman estabeleceu na década de 1930, o seguinte conceito de províncias geoquímicas: *áreas quimicamente homogêneas e com uma certa associação de elementos químicos*. Essa conceituação foi ampliada por Beus (1976, *apud* Fortescue, 1992), de forma a englobar as províncias metalogenéticas e petrogenéticas, racionalizando o relacionamento natural na distribuição dos elementos formadores de rocha e de minérios e elementos-traço na crosta terrestre. Mais recentemente, Xuejing (1996) atribuiu critérios numéricos arbitrários para a categorização dos compartimentos, que podem ser definidos em investigações geoquímicas em diversas escalas de trabalho (Tabela 1.36). Com essa abordagem, uma **província geoquímica** abrange áreas que variam entre milhares e dezenas de milhares de quilômetros quadrados, sendo expressa por teores medidos em ppm ou ppb, como é o caso da maioria dos compartimentos geoquímicos definidos na presente tese.

Em razão da escala de investigação, não foram considerados os resultados obtidos em bacias hidrográficas isoladas - que teriam condições de identificar anomalias locais - já que um dos objetivos da pesquisa foi o de caracterizar padrões regionais de distribuição e de associação, estabelecendo a extensão e a magnitude das variações regionais dos elementos maiores e traço.

A individualização e caracterização dos compartimentos geoquímicos no território investigado, fundamentou-se em dois pressupostos :

a) o espaço geográfico é multivariado por natureza e as covariações entre variáveis e amostras refletem os diversos processos ativos na área sob investigação (Mellanger *et al*, , 1984);

b) um compartimento geoquímico, independente de suas dimensões, deve ser estatisticamente homogêneo e caracterizado por um grupo de elementos que definam a sua assinatura geoquímica.

Para essa caracterização, foram utilizados os valores estimados por interpolação, pela técnica de equações multiquádricas normalizadas, nos 7.874 pontos da malha regular, contidos nos limites do Estado do Paraná (ver capítulo 3 - Materiais e Métodos). Por esse motivo, é necessário enfatizar que os teores das variáveis analíticas provém de um processo de estimação matemática, devendo por isso ser considerados como referenciais e não como valores absolutos.

A assinatura geoquímica - mormente a hidrogeoquímica - de alguns compartimentos, é de grande complexidade, já que foi construída pela interação e

superposição de fatores naturais e antrópicos. Isso significa que o sinal geoquímico num certo local, é a resultante do somatório de um complexo e variado conjunto de formas de ocorrência do elemento, oriundas de fontes naturais: litotipos, estruturas geológicas, ocorrências minerais, tipos de solo, vegetação; ou artificiais: depósitos de resíduos sólidos urbanos, efluentes industriais, resíduos de pesticidas e outros insumos agrícolas.

Os compartimentos caracterizados pela hidrogeoquímica adquirem especial interesse, pois representam os domínios da fração passível de agregação imediata ao ciclo biológico, refletindo a composição ou identificando as possibilidades de contaminação de aquíferos superficiais ou subterrâneos. Apesar dos resultados hidrogeoquímicos terem a capacidade de identificar variações na composição química dos solos e rochas, com aplicações no planejamento agrícola e na indústria mineral, essas são melhor definidas pelos mapas geoquímicos produzidos pela análise das amostras de sedimentos ativos de drenagem.

A identificação e caracterização dos compartimentos geoquímicos devem ser feitas sem qualquer hipótese *a priori*, não levando em consideração qualquer divisão prévia, como os limites de unidades geológicas, pedológicas ou de uso do solo. Isso se justifica pelo fato de que unidades geológicas macroscópica ou petrograficamente assemelhadas, podem ter uma expressão diferente num mapa geoquímico. Vice versa, unidades macroscópica ou petrograficamente diferentes podem, num mapa geoquímico, ser expressas de modo muito semelhante. Por esse motivo, a compartimentação geoquímica do território investigado foi obtida pela aplicação da técnica estatística multivariada de análise fatorial sobre os dois grandes grupos de dados analíticos - águas e sedimentos ativos de drenagem.

4.5.1 GEOQUÍMICA DE ÁGUA

Nessa compartimentação do Estado do Paraná, foram consideradas 16 variáveis exceto NO_2^- e pH, eliminadas do processo por terem valor de comunalidade menor que 0,6. Com a aplicação do critério de exclusão dos autovalores menores que 1,00, foram retidos 5 fatores que explicam em conjunto, 86,75 % da variância total (Tabela 4.16 e Figura 4.121).

O primeiro fator, composto por 8 variáveis - Br^- , Cl^- , condutividade, K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Mn e Sr^{2+} - todas com cargas (*loadings*) maiores que 0,7, explica 50,24 % da variância total do grupo de dados (Tabela 4.17).

TABELA 4.16 – AUTOVALORES (*EIGENVALUES*) E PERCENTAGENS DA VARIÂNCIA TOTAL EXPLICADA PELOS FATORES OBTIDOS COM A GEOQUÍMICA DE ÁGUA.

Fator	Quantidade de variáveis	Autovalores	Percentagem da variância total	Percentagem acumulada
1	8	8,0376	50,24	50,24
2	2	1,9543	12,21	62,45
3	2	1,6742	10,46	72,91
4	2	1,1667	7,29	80,21
5	1	1,0475	6,55	86,75

O segundo fator, composto por duas variáveis, Ca^{2+} e F^- , explica 12,21 % da variância, com ambas variáveis mostrando cargas elevadas, maiores que 0,7, sobre esse fator (Tabela 4.17).

O terceiro fator, composto também por duas variáveis - Al^{3+} e Fe^{3+} - explica 10,46 % da variância. As cargas das duas variáveis, maiores que 0,90, são elevadas (Tabela 4.17).

O quarto fator, composto por duas variáveis - PO_4^{2-} e NO_3^- - explica 7,29 % da variância. Ambas variáveis mostram cargas elevadas, maiores que 0,80 (Tabela 4.17).

O quinto fator é composto por apenas uma variável - Ba^{2+} - e explica 6,55 % da variância com carga elevada de 0,96 (Tabela 4.17).

TABELA 4.17 – COMUNALIDADE E COMPOSIÇÃO DOS FATORES OBTIDOS COM A GEOQUÍMICA DE ÁGUA, APÓS ROTAÇÃO VARIMAX.

Variável	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
Al^{3+} (mg/L)	0,897114	0,00689	0,09569	0,94124	0,00408	-0,04424
Ba^{2+} (mg/L)	0,942041	-0,00664	0,04866	-0,02334	0,03607	0,96839
Br^- (mg/L)	0,910887	0,95326	-0,03229	-0,01441	-0,02703	-0,01420
Ca^{2+} (mg/L)	0,819356	0,39560	0,78789	-0,11076	0,17241	-0,00974
Cl^- (mg/L)	0,981295	0,98949	-0,02527	-0,01368	-0,03228	-0,01847
Condutividade (μS)	0,982617	0,98818	0,06864	-0,03253	-0,00866	-0,01676
F^- (mg/L)	0,754491	-0,06694	0,86391	0,02271	0,04365	0,03541
Fe^{3+} (mg/L)	0,851922	0,03419	-0,15436	0,90879	-0,02440	0,02061
K^+ (mg/L)	0,940234	0,96667	0,03709	-0,00153	0,02445	0,06170
Mg^{2+} (mg/L)	0,970185	0,96413	0,19344	-0,04988	0,01859	-0,01970
Mn^{2+} (mg/L)	0,616981	0,74182	0,21769	0,12423	0,06031	-0,01476
Na^+ (mg/L)	0,983365	0,99105	-0,00026	-0,01161	-0,02702	-0,01805
NO_3^- (mg/L)	0,753267	-0,02681	-0,00255	0,01993	0,82710	0,26087
PO_4^{2-} (mg/L)	0,741485	0,00028	0,17056	-0,04001	0,81695	-0,20828
SO_4^{2-} (mg/L)	0,891312	0,92851	0,13305	0,09808	-0,03837	-0,01955
Sr^{2+} (mg/L)	0,843807	0,72833	0,55014	-0,03313	0,00556	0,09777
Explicação (%)		50,24	12,21	10,46	7,29	6,55

Observação : estão salientadas as variáveis que compõem cada fator.

Com os coeficientes padronizados para cada variável nos cinco fatores, foram calculados o escore fatorial e o escore fatorial final, considerando a soma das variâncias explicadas pelos cinco fatores - 86,75 % - como a variância do sistema.

A Tabela 4.18 apresenta uma amostra dos escores fatoriais e o escore fatorial final calculado para os 7.874 pontos da malha regular.

TABELA 4.18 - ESCORES FATORIAIS E ESCORE FATORIAL FINAL CALCULADOS PARA OS PONTOS DA MALHA REGULAR, COM A GEOQUÍMICA DE ÁGUA (PARCIAL).

Observação	Escore do fator 1	Escore do fator 2	Escore do fator 3	Escore do fator 4	Escore do fator 5	Escore fatorial final
1	2,5992	-2,6022	0,3032	0,3289	-0,0754	1,1976
2	2,5802	-2,5507	-0,0569	-0,2417	-0,2703	1,0877
3	-0,0656	-0,4573	0,3360	-0,2186	-0,0887	-0,0869
4	-0,0543	-0,4781	0,4274	0,0976	0,0170	-0,0377
5	-0,0510	-0,5367	0,4287	0,3877	0,1035	-0,0130
6	-0,0512	-0,5834	0,3375	0,5698	0,1525	-0,0117
7	-0,1210	-0,7061	-0,4305	-0,6828	-0,5065	-0,3170
(...)						
7868	0,0133	-0,1514	-0,2022	0,9182	3,2141	0,2818
7869	-0,0735	-0,4800	-0,0240	-0,7999	1,7863	-0,0453
7870	-0,0828	-0,4714	-0,0058	-0,8936	1,7924	-0,0548
7871	-0,0954	-0,5562	0,0688	-0,9421	1,8611	-0,0639
7872	-0,1107	-0,6413	0,0952	-0,9446	2,0207	-0,0697
7873	-0,0836	-0,5248	0,0239	-0,8770	1,8187	-0,0558
7874	-0,0936	-0,5746	0,0740	-0,9406	1,8578	-0,0649

As variáveis correlacionadas com os cinco fatores, sugerem a ocorrência e a superposição de fenômenos com gênese e significado bastante diverso (Tabela 4.17 e Figura 4.121). Alguns fatores ou grupos de variáveis, relacionadas com um dado fator, expressam o quimismo de unidades litológicas que, sob ação do intemperismo, liberam significativas cargas iônicas para as águas superficiais. Outros expressam os processos que se desenvolvem no ambiente urbano, sejam relacionados aos processos vitais, sejam às atividades industriais ou, no ambiente rural, evidenciam os impactos provocados pela agricultura.

Os compartimentos geoquímicos – províncias e anomalias geoquímicas regionais (Figura 4.122) – foram obtidos pela classificação dos escores fatoriais finais em quatro categorias (<1º quartil, >= 1º quartil e < Mediana, >= Mediana e <3º Quartil, >= 3º Quartil) e serão descritos a seguir, relativamente à sua localização e composição (assinatura geoquímica) e interpretados à luz do conhecimento disponível. As tabelas resumem os riscos e impactos geoquímicos delineados pela análise dos fatores, no entanto algumas variáveis foram interpretadas isoladamente, quando padrões de distribuição delineados nos seus mapas geoquímicos ficaram mascarados pela análise fatorial. A leitura das tabelas deve ser acompanhada do mapa dos compartimentos geoquímicos (Figura 4.122) e pelos mapas geoquímicos das variáveis analíticas isoladas, indicados no respectivo rodapé.

4.5.1.1 Província geoquímica A-1

Está localizada na região norte – noroeste do estado, ocupa uma grande superfície de 46.556 km² e engloba cidades como Cornélio Procopio, Cianorte, Londrina, Maringá, Paranavaí e Umuarama (Figura 4.122). Abrange usos de solo

diversificados, principalmente pastagens, agricultura e vegetação secundária e pequenas manchas remanescentes de florestas nativas. Situa-se sobre unidades geológicas bastante diversas sob a ótica geoquímica, como a seqüência de rochas sedimentares clásticas da Formação Caiuá e as rochas vulcânicas básicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento).

TABELA 4.19 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-1 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Cl ⁻ , Br ⁻	Atividade agrícola : resíduos de pesticidas	Norte Pioneiro, Norte Novo e Noroeste
1	Condutividade, K ⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : fertilizantes e corretivos	Norte Pioneiro, Norte Novo e Noroeste
2	Ca ²⁺	Atividade agrícola : resíduos de corretivos agrícolas	Norte Pioneiro, Norte Novo e Noroeste
3	Al ³⁺	Fonte natural : matriz argilosa da seqüência sedimentar clástica do Grupo Bauru	Paranavaí, Umuarama, Cianorte
4	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : atividade orgânica e fertilizantes	Norte Pioneiro, Norte Novo e Noroeste: Londrina, Maringá, Apucarana, Cornélio Procopio, Paranavaí.
5	Ba ²⁺	Fonte natural : seqüência sedimentar da Formação Caiuá	Noroeste
5	Ba ²⁺	Fonte desconhecida	Norte Pioneiro e Norte Novo: Londrina, Maringá, Arapongas, Cornélio Procopio

Observação : Cl⁻ (Figura 4.12), Br⁻ (Figura 4.10), Condutividade (Figura 4.13), K⁺ (Figura 4.16), Mg²⁺ (Figura 4.17), SO₄²⁻ (Figura 4.24), Ca²⁺ (Figura 4.11), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Ba²⁺ (Figura 4.9).

4.5.1.2 Província geoquímica A-2

Essa província, de forma alongada e orientação geral NE-SW, atravessa o Estado do Paraná desde o limite com Santa Catarina até São Paulo, ocupando uma área de 19.832 km² (Figura 4.122). Bandeirantes, Itambaracá, Nova Tebas, Realeza e Quedas do Iguaçu, são algumas das cidades situadas nessa província hidrogeoquímica. O uso do solo é bastante variado, predominando a agricultura, e subsidiariamente com vegetação secundária, manchas de pastagens e remanescentes de florestas nativas.

TABELA 4.20 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-2 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Condutividade, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Fonte natural : Falhas de Guaxupé e da Jacutinga	Coincidente com o lineamento das Falhas de Guaxupé e da Jacutinga
2	F ⁻	Fonte natural : Falhas de Guaxupé e da Jacutinga	Coincidente com o lineamento das Falhas de Guaxupé e da Jacutinga

Observação : Condutividade (Figura 4.13), Cl⁻ (Figura 4.12), SO₄²⁻ (Figura 4.24), F⁻ (Figura 4.14)

Milani (1997), interpretou o embasamento da Bacia do Paraná na porção centro noroeste do território investigado, como um grande *rift* de orientação geral NE-SW, constituído por uma seqüência de grabens e horsts (Figura 3.1). Dentre essas estruturas tectônicas, o gráben de Foz do Iguaçu – Araçatuba, salienta-se pela notável coincidência com a Província Geoquímica A-2 (Figura 4.122) e mesmo com as

estruturas geoquímicas regionais salientes nos mapas do Ca^{2+} (Figura 4.11), condutividade (Figura 4.13), F^- (Figura 4.14), K^+ (Figura 4.16), Mg^{2+} (Figura 4.17), Na^+ (Figura 4.19) e Sr^{2+} (Figura 4.25) que contribuíram para delinear essa província.

4.4.1.3 Província geoquímica A-3

A província A-3, de grandes dimensões, está situada na porção central, oeste e sul e ocupa uma superfície de 36.749 km² (Figura 4.122). Na região sul predomina a vegetação secundária, com manchas de florestas nativas e pequena atividade agrícola, porém no oeste a agricultura é predominante, com pequenas ilhas de vegetação nativa e secundária. Assis Chateaubriand, Candói, Clevelândia, Coronel Vivida, Guaíra, Guarapuava, Palmas e União da Vitória são algumas das cidades incluídas nessa província hidrogeoquímica.

TABELA 4.21 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-3 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
3	Al^{3+}	Fonte natural : litotipos aluminosos da seqüência vulcânica ácida do Grupo São Bento	Centro e Sul : General Carneiro, Palmas, Mangueirinha e Guarapuava
4	NO_3^- , PO_4^{2-}	Atividade agrícola : atividade orgânica e fertilizantes	Centro : Cascavel, Toledo, Umuarama, Guarapuava
5	Ba^{2+}	Fonte desconhecida	Sudoeste : Marechal Cândido Rondon, Laranjeiras do Sul

Observação : Al^{3+} (Figura 4.8), NO_3^- (Figura 4.21), PO_4^{2-} (Figura 4.23), Ba^{2+} (Figura 4.9)

4.5.1.4 Província geoquímica A-4

Essa província, de 13.820 km², tem forma alongada e está orientada segundo NW-SE (Figura 4.122). Está localizada na região sudoeste do estado e abrange os municípios de General Carneiro, Laranjeiras do Sul, Cascavel, Toledo, e Marechal Cândido Rondon, entre outros. Abrange as seguintes classes de uso do solo: agricultura, vegetação secundária e florestas.

TABELA 4.22 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-4 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	K^+	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Centro sul
1	Br^- , Cl^- , SO_4^{2-}	Fonte natural : Zona de Falha de Caçador e o Lineamento do Rio Iguaçu	Centro-sul e Oeste
3	Al^{3+}	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Centro sul
4	NO_3^- e PO_4^{2-}	Fonte artificial : atividade agrícola	Oeste
-	NO_2^-	Fonte artificial : atividade agrícola	Centro-sul e Oeste

Observação : K^+ (Figura 4.16), Br^- (Figura 4.10), Cl^- (Figura 4.12), SO_4^{2-} (Figura 4.24), Al^{3+} (Figura 4.8), NO_3^- (Figura 4.21), PO_4^{2-} (Figura 4.23), NO_2^- (Figura 4.20)

Está localizada integralmente sobre litologias do Grupo São Bento, sobretudo ígneas básicas, mas englobando também algumas exposições de rochas vulcânicas ácidas nas proximidades dos municípios de Candói e Pinhão. Mostra uma perfeita coincidência espacial com a Zona de Falha de Caçador e com o Lineamento do Rio Iguaçu

4.5.1.5 Província geoquímica A-5

Essa província ocupa o extremo sudoeste do estado e tem uma área de 11.175 km² (Figura 4.122). Abrange 34 municípios, como Capanema, Capitão Leônidas Marques, Francisco Beltrão, Medianeira e Foz do Iguaçu, entre outros. Agricultura, vegetação secundária e o Parque Nacional do Iguaçu, são as unidades de uso do solo abrangidas por esse compartimento, posicionado exclusivamente sobre as rochas vulcânicas básicas do Grupo São Bento.

TABELA 4.23 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-5 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Cl ⁻ , Br ⁻	Atividade agrícola : resíduos de pesticidas	Sudoeste
1	Condutividade, K ⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : fertilizantes e corretivos	Sudoeste
2	Ca ²⁺	Atividade agrícola : resíduos de corretivos agrícolas	Sudoeste
4	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : atividade orgânica e fertilizantes	Sudoeste : São Miguel do Iguaçu, Medianeira, Pato Branco, Francisco Beltrão
5	Ba ²⁺	Fonte desconhecida	Sudoeste : Marechal Cândido Rondon, Santa Helena, Missal, Capanema, Francisco Beltrão

Observação : Cl⁻ (Figura 4.12), Br⁻ (Figura 4.10), Condutividade (Figura 4.13), K⁺ (Figura 4.16), Mg²⁺ (Figura 4.17), SO₄²⁻ (Figura 4.24), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Ba²⁺ (Figura 4.9)

4.5.1.6 Anomalia regional geoquímica A-6

Esse compartimento foi considerado como uma anomalia regional de acordo com os critérios estabelecidos por Xuejing (1996), já que ocupa uma área de 9.715 km² (Figura 4.122). Está localizada na região do Norte Pioneiro, numa área essencialmente agrícola e engloba municípios como Figueira, Quatiguá, Ibaíti, Jacarezinho, Joaquim Távora, Santo Antônio da Platina e Wenceslau Braz.

Mostra uma perfeita coincidência com as anomalias de magnetismo residual identificadas nessa região por Ferreira *et al* (1996) (ver item 4.4.3 – As anomalias magnéticas do Norte Pioneiro).

TABELA 4.24 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA ANOMALIA HIDROGEOQUÍMICA REGIONAL A-6 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
2	F ⁻ , Ca ²⁺	Fonte natural : estruturas magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Norte Pioneiro e Norte Novo : Londrina, Figueira, Cornélio Procópio, Jacarezinho
4	PO ₄ ²⁻	Fonte natural : limite norte das estruturas magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Norte Pioneiro : Cornélio Procópio, Jacarezinho
5	Ba ²⁺	Fonte natural : estruturas magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Norte Pioneiro e Norte Novo : Londrina, Figueira, Cornélio Procópio, Jacarezinho

Observação : F⁻ (Figura 4.14), Ca²⁺ (Figura 4.11), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Ba²⁺ (Figura 4.9)

4.5.1.7 Província geoquímica A-7

A província hidrogeoquímica A-7 se estende por aproximadamente 20.140 km² (Figura 4.122), desde o limite com o estado de Santa Catarina, passando pelas cidades de Prudentópolis, São João do Triunfo, Cândido de Abreu e Ortigueira, e chega até São Jerônimo da Serra e Sapopema com predominância da vegetação secundária e com atividade agrícola reduzida. Seus limites mostram uma boa concordância com os contatos das unidades do topo da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná, como os Grupos Guatá (Fm. Rio Bonito), Passa Dois (Fm. Teresina e Fm. Rio do Rasto) e a base do Grupo São Bento (Fm. Botucatu e Fm. Serra Geral).

TABELA 4.25 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-7 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Condutividade e SO ₄ ²⁻	Fonte natural : camadas carbonosas com pirita e de folhelhos betuminosos	2º Planalto: Ortigueira, Figueira, Irati
1	Condutividade e Mg ²⁺	Fonte natural : rochas sedimentares químicas do Grupo Passa Dois	2º Planalto
1	Condutividade e SO ₄ ²⁻	Atividade industrial : mineração de carvão e depósitos de rejeitos piritosos	2º Planalto : Figueira, Telêmaco Borba
2	Ca ²⁺	Fonte natural : rochas sedimentares químicas do Grupo Passa Dois	2º Planalto
3	Al ³⁺	Fonte natural : rochas sedimentares clásticas dos Grupos Guatá e Passa Dois.	2º Planalto
5	Ba ²⁺	Fonte natural : rochas sedimentares químicas dos Grupos Passa Dois e Guatá	2º Planalto

Observação : Condutividade (Figura 4.13), SO₄²⁻ (Figura 4.24), Mg²⁺ (Figura 4.17), Ca²⁺ (Figura 4.11), Al³⁺ (Figura 4.8), Ba²⁺ (Figura 4.9)

4.5.1.8 Província geoquímica A-8

Essa província geoquímica ocupa uma área de 14.658 km² (Figura 4.122), desde o limite com o Estado de Santa Catarina, começando nas cidades de Rio Negro e Piên, passando por Campo do Tenente e Ponta Grossa, chegando até Telêmaco Borba e Curiúva. O uso do solo é baseado na agricultura, porém são comuns os reflorestamentos e as manchas de vegetação secundária. Inclui predominantemente o

Grupo Itararé, porém atinge pequenas porções dos Grupos Guatá (Fm. Rio Bonito) e Passa Dois (Fm. Teresina).

TABELA 4.26 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-8 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
3	Al ³⁺	Fonte natural : rochas sedimentares clásticas dos Grupos Itararé e Paraná	2º Planalto
4	PO ₄ ²⁻	Fonte natural : rochas sedimentares químicas do Grupo Itararé	2º Planalto : Lapa, Palmeira, Telêmaco Borba e Wenceslau Brás
5	Ba ²⁺	Fonte natural : rochas sedimentares químicas dos Grupo Itararé	2º Planalto

Observação : Al³⁺ (Figura 4.8), PO₄²⁻ (Figura 4.24), Ba²⁺ (Figura 4.9)

4.5.1.9 Província geoquímica A-9

Essa província, com área de 23.624 km², abrange todo o Primeiro Planalto Paranaense, englobando cidades como Agudos do Sul, Tijucas do Sul, Curitiba, Rio Branco do Sul, São José dos Pinhais, Pinhais, Colombo, Castro, Adrianópolis e Cerro Azul (Figura 4.122).

TABELA 4.27 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA HIDROGEOQUÍMICA A-9 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Condutividade e Mg ²⁺	Fonte natural : corpos de calcário magnesiano do Grupo Açungui	Vale do Ribeira, Castro-Itaiacoca, Almirante Tamandaré – Rio Branco do Sul
1	Cl ⁻ , Br ⁻	Atividade agrícola : resíduos de pesticidas	Castro e Ponta Grossa
1	Condutividade, K ⁺ , Mg ²⁺ , SO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : fertilizantes e corretivos	Castro e Ponta Grossa
1	Condutividade e Mg ²⁺	Atividade industrial : lavra, beneficiamento e transporte de calcário magnesiano	Castro-Itaiacoca, Campo Largo, Almirante Tamandaré – Rio Branco do Sul
2	Ca ²⁺	Fonte natural : corpos de calcário magnesiano do Grupo Açungui	Vale do Ribeira, Castro-Itaiacoca, Almirante Tamandaré – Rio Branco do Sul
2	F ⁻ , Ca ²⁺	Fonte natural : mineralizações de fluorita do Vale do Ribeira associadas a rochas metacarbonáticas e a carbonatitos	Cerro Azul, Adrianópolis
2	Ca ²⁺	Atividade agrícola : resíduos de corretivos agrícolas	Castro e Ponta Grossa
2	Ca ²⁺	Atividade industrial : lavra, beneficiamento e transporte de calcário calcítico	Castro-Itaiacoca, Campo Largo, Almirante Tamandaré – Rio Branco do Sul
3	Fe ³⁺	Fonte natural : anfíbolitos do Complexo Pré-Setuva, metabásicas dos Grupos Setuva e Açungui e máficas-ultramáficas de Piên	Planície Litorânea, Serra do Mar e extremo sul do Primeiro Planalto
3	Al ³⁺	Fonte natural : sedimentos argilosos da Formação Guabirotuba	Bacia de Curitiba
4	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻	Atividade agrícola : atividade orgânica e fertilizantes	Ponta Grossa, Castrolanda
5	Ba ²⁺	Fonte natural : sequência sedimentar da Formação Guabirotuba	Curitiba, São José dos Pinhais, Pinhais
5	Ba ²⁺	Fonte natural : mineralizações filonianas a barita e fluorita em rochas metacarbonáticas do Grupo Açungui	Vale do Ribeira, Cerro Azul e Adrianópolis

Observação : Cl⁻ (Figura 4.12), Br⁻ (Figura 4.10), Condutividade (Figura 4.13), K⁺ (Figura 4.16), Mg²⁺ (Figura 4.17), SO₄²⁻ (Figura 4.24), Ca²⁺ (Figura 4.11), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Ba²⁺ (Figura 4.9), Fe³⁺ (Figura 4.15).

A geologia é representada pelo Complexo Pré-Setuva, Complexo Serra Negra (Complexo máfico-ultramáfico de Piên e Complexo Serra Negra), Grupo Açungui, Grupo Setuva, os granitóides alcalinos, subalcalinos e sieno-granitos, o Grupo Castro, Grupo Camarinha, a Formação Guabirotuba, os complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos e o Grupo Paraná (Fm. Furnas e Fm. Ponta Grossa). O uso do solo, além da intensa urbanização, é representado pela vegetação secundária, pela agricultura e por florestas naturais situadas na face oeste da Serra do Mar.

4.5.1.10 Anomalia geoquímica regional A-10

A anomalia regional A-10 ocupa uma pequena área de 4.153 km², praticamente restrita à Planície Litorânea (Figura 4.122), abrangendo as cidades de Antonina, Matinhos, Morretes, Paranaguá e Guaratuba. A geologia é representada pelos Complexo Pré Setuva, Complexo Serra Negra, Grupo Setuva (Fm. Perau) e Grupo Açungui, de idades arqueanas e proterozóicas.

As florestas nativas da Serra do Mar são a feição predominante, com agricultura pouco expressiva, restingas e manguezais.

TABELA 4.28 – FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DA ANOMALIA HIDROGEOQUÍMICA REGIONAL A-10 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ condutividade	Fonte natural : influência do ambiente marinho	Baías de Paranaguá e Guaratuba
2	Ca ²⁺	Fonte natural : influência do ambiente marinho	Baías de Paranaguá e Guaratuba
4	PO ₄ ²⁻	Fonte natural : influência do ambiente marinho	Baías de Paranaguá e Guaratuba

Observação : Cl⁻ (Figura 4.12), Br⁻ (Figura 4.10), Condutividade (Figura 4.13), K⁺ (Figura 4.16), Mg²⁺ (Figura 4.17), SO₄²⁻ (Figura 4.24), Ca²⁺ (Figura 4.11), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23), Ba²⁺ (Figura 4.9), Mn²⁺ (Figura 4.18)

4.5.1.11 Feições anômalas isoladas

Além das províncias e anomalias regionais acima descritas, são notáveis alguns fortes relacionamentos de teores elevados de elementos isolados ou agrupados, com as áreas de densa ocupação humana, especialmente com núcleos urbanos. Em função da ampla distribuição dessas áreas urbanizadas, não é possível vincular essa associação a qualquer província ou anomalia geoquímica regional, por esse motivo, essas correlações geográficas estão apresentadas à Tabela 4.29.

TABELA 4.29 - FATORES E ÍONS CONSTITUINTES DE ALGUMAS ASSOCIAÇÕES IÔNICAS RELACIONADAS COM A DENSIDADE DA OCUPAÇÃO HUMANA, ESPECIALMENTE NÚCLEOS URBANOS.

Fator	Variáveis	Interpretação genética	Localização
1	Cl ⁻ , Br ⁻ , SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Na ⁺ condutividade	Atividade urbana : águas cloradas, desinfetantes, dejetos animais e humanos, construção civil, combustíveis, medicamentos, pesticidas, conservantes de madeira	Curitiba, Londrina, Maringá, Ponta Grossa, Apucarana, Mafra, Cascavel, Toledo, Paranavaí
2	Ca ²⁺ , F ⁻	Atividade urbana : águas fluoretadas, dentifrícios, construção civil, medicamentos	Curitiba, Londrina, Maringá, Ponta Grossa, Apucarana, Cornélio Procopio, Paranavaí
4	NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻	Atividade urbana : atividade biológica, detergentes	Curitiba, Londrina, Maringá, Ponta Grossa, Apucarana, Cornélio Procopio, Paranavaí, Cascavel, Toledo, São Miguel do Iguacu, Medianeira, Umuarama, Pato Branco, Francisco Beltrão, Guarapuava

Observação : Cl⁻ (Figura 4.12), Br⁻ (Figura 4.10), SO₄²⁻ (Figura 4.24), K⁺ (Figura 4.16), Mg²⁺ (Figura 4.17), Mn²⁺ (Figura 4.18), Na⁺ (Figura 4.19), Condutividade (Figura 4.13), Ca²⁺ (Figura 4.11), F⁻ (Figura 4.14), NO₃⁻ (Figura 4.21), PO₄²⁻ (Figura 4.23).

4.5.2 GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM

Na compartimentação geoquímica do território paranaense proposta com base nos dados analíticos de sedimentos ativos de drenagem, foram consideradas todas as variáveis, inclusive o Cd, com um valor limítrofe para a comunalidade de 0,5804. Com a aplicação do critério de 1,00 para mínimo autovalor, foram retidos 6 fatores, que explicaram mais que 90 % da variância total dos dados (Tabela 4.30).

TABELA 4.30 – AUTOVALORES (*EIGENVALUES*) E PERCENTAGENS DA VARIÂNCIA TOTAL EXPLICADA PELOS FATORES OBTIDOS COM A GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM.

Fator	Quantidade de variáveis	Autovalores	Explicação da variância total (%)	Explicação acumulada da variância (%)
1	30	28.6642	43,43	43,43
2	18	19.2867	29,22	72,65
3	11	5.0451	7,64	80,30
4	4	3.8612	5,85	86,15
5	2	1.7481	2,65	88,80
6	1	1.1415	1,73	90,53

O primeiro fator, composto por 30 variáveis - Zn, Fe₂O₃, Sc, Ga, Co, V, Ti, P, Ni, Mn, Se, Cu, I, Cs, Al₂O₃, CaO, Br, Mo, Pd, Cr, Hg, Nb, Eu, Pt, Cd, Te, Sb e mais SiO₂, B e Zr com carga negativa no fator - explica ou resume 44,43 % da variância total desse sistema geoquímico.

O segundo fator, composto por 18 variáveis - Tm, Yb, Er, Lu, Y, Ho, Tb, Pr, Nd, Th, Sm, Dy, Ce, Gd, La, U, W e Bi - explica 29,22 % da variância. Os ETR homogeneamente, contribuem com valores elevados de correlação com o fator 2, todos maiores que 0,86.

O terceiro fator, composto por 11 variáveis - Na₂O, Sr, K₂O, Ba, Rb, F, Cl, MgO, Sn, Pb e S - resume 7,64 % da variância.

O quarto fator, composto por 4 variáveis - As, Li, Tl e Be - explica 5,85 % da variância.

O quinto fator é composto por 2 variáveis - Ag e Au - explica 2,65 % da variância.

O sexto fator é composto apenas pelo Ge e resume 1,73 % da variância.

A Tabela 4.31 e a Figura 4.123 apresentam um resumo dos resultados numéricos do processo.

TABELA 4.31 – COMUNALIDADE E CARGA DAS VARIÁVEIS NOS FATORES OBTIDOS COM A GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS ATIVOS DE DRENAGEM, APÓS ROTAÇÃO VARIMAX.

	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
Ag (ppb)	0.816392	0,34832	-0,00724	-0,17852	-0,23362	0,72189	0,29571
Al ₂ O ₃ (%)	0.951603	0,87261	0,19240	0,11017	0,35377	-0,02595	0,12317
As (ppm)	0.892830	0,23057	0,31065	0,07290	0,84916	-0,07848	-0,10308
Au (ppb)	0.708246	0,23238	0,08585	0,37813	0,02462	0,70761	-0,05068
B (ppm)	0.760681	-0,82008	0,25021	0,02879	-0,13209	0,08529	0,00078
Ba (ppm)	0.970345	-0,25128	0,31415	0,82702	0,07535	0,11624	0,32460
Be (ppm)	0.896024	-0,22785	0,43850	0,41993	0,62172	-0,25307	0,15781
Bi (ppm)	0.752920	0,16295	0,51252	0,23446	0,45417	-0,01108	0,44981
Br (ppm)	0.909855	0,86866	0,18738	0,04412	0,32265	-0,09708	0,06852
CaO (%)	0.926831	0,86917	0,11834	0,34828	-0,13413	0,10877	-0,07908
Cd (ppb)	0.580487	0,67384	0,03524	0,13411	0,26317	-0,14152	-0,13384
Ce (ppm)	0.953577	-0,25195	0,87480	0,30426	0,10269	-0,12479	0,07830
Cl (ppm)	0.611826	0,27548	0,14962	0,70850	0,02388	0,03204	-0,09991
Co (ppm)	0.985265	0,96335	-0,00258	-0,09500	-0,08820	0,18113	-0,08716
Cr (ppm)	0.949323	0,84122	0,08662	0,29835	-0,30734	0,22492	-0,01021
Cs (ppm)	0.888518	0,89290	0,10143	0,01949	0,27670	-0,06230	0,01167
Cu (ppm)	0.974881	0,91125	-0,08044	-0,17167	-0,17381	0,25777	-0,10915
Dy (ppm)	0.982431	0,37459	0,88880	0,01108	0,22624	0,02895	-0,00289
Er (ppm)	0.993099	0,17620	0,97161	0,05580	0,09286	0,07692	0,01935
Eu (ppm)	0.963731	0,81486	0,41159	0,05327	0,31300	-0,12475	0,11815
F (ppm)	0.798583	0,21450	0,40704	0,73001	0,22896	0,02096	-0,03342
Fe ₂ O ₃ (%)	0.992916	0,98133	0,04136	-0,08821	-0,01236	0,14179	-0,01255
Ga (ppm)	0.980565	0,96448	0,12362	-0,00974	0,17497	0,04237	0,05053
Gd (ppm)	0.984666	0,38522	0,87003	0,11436	0,25342	-0,03995	0,02036
Ge (ppm)	0.766251	0,01017	0,28512	0,32026	0,08842	0,10582	0,75052
Hg (ppb)	0.850548	0,82408	0,20760	0,19068	0,30171	-0,01675	0,02610
Ho (ppm)	0.990879	0,25905	0,94736	0,03949	0,14455	0,06192	0,00012
I (ppm)	0.926211	0,89787	0,18592	-0,01410	0,25990	-0,03303	0,12898
K ₂ O (%)	0.941330	-0,35111	0,24400	0,86376	0,05735	-0,02697	0,09174
La (ppm)	0.979405	-0,01546	0,85966	0,47396	0,08950	-0,03799	0,07782
Li (ppm)	0.798090	0,47991	0,15846	0,06884	0,72357	-0,04047	0,11287
Lu (ppm)	0.985848	-0,07060	0,96677	0,15171	-0,07233	0,09112	0,09829
MgO (%)	0.930179	0,59546	0,25561	0,69802	0,01308	0,12330	-0,08754
Mn (ppm)	0.892344	0,91751	0,03998	0,02173	0,03148	0,20266	0,07989
Mo (ppm)	0.847244	0,86485	0,12177	-0,13916	0,21713	-0,07126	0,11340
Na ₂ O (%)	0.945720	-0,24050	0,22942	0,90849	0,05027	-0,02873	0,08084
Nb (ppm)	0.909049	0,81892	0,33151	0,24669	0,14878	-0,08163	0,19715
Nd (ppm)	0.987218	0,16399	0,89966	0,30858	0,21034	-0,08786	0,06131
Ni (ppm)	0.973321	0,92600	-0,00920	0,07393	-0,17199	0,26257	-0,10852
P (ppm)	0.963401	0,93957	0,13453	0,04143	0,19342	-0,14081	0,05967
Pb (ppm)	0.924639	0,43628	0,45199	0,49804	0,26080	0,28929	0,36091
Pd (ppb)	0.866731	0,84966	-0,07414	-0,17514	-0,16517	0,28487	-0,01453
Pr (ppm)	0.985609	0,12199	0,90625	0,32488	0,19000	-0,07742	0,04242
Pt (ppb)	0.920364	0,80997	-0,05510	-0,15328	-0,20857	0,41348	-0,15268
Rb (ppm)	0.892212	-0,27577	0,31881	0,80470	0,25502	-0,03869	0,02128
S (ppm)	0.634426	0,44068	0,27273	0,47377	0,32234	0,18283	-0,06368
Sb (ppm)	0.878988	0,55002	0,34313	-0,05589	0,57184	0,35640	0,03979
Sc (ppm)	0.993560	0,97677	0,04315	-0,14765	0,03509	0,11937	0,01850
Se (ppm)	0.935449	0,91525	0,04578	0,03175	0,29029	-0,09671	-0,03238

(continua)

(continuação)

	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
SiO ₂ (%)	0.987298	-0,98489	-0,06745	0,02248	-0,08269	-0,06365	-0,03660
Sm (ppm)	0.985524	0,27366	0,88922	0,21863	0,25608	-0,07425	0,03205
Sn (ppm)	0.906649	0,41310	0,44109	0,54890	0,32085	-0,09660	0,35759
Sr (ppm)	0.941115	0,08608	0,33174	0,87894	-0,07835	0,00129	0,21209
Tb (ppm)	0.994016	0,26265	0,92828	0,13067	0,21003	-0,02519	0,03876
Te (ppb)	0.649607	0,63551	0,06548	-0,42292	0,14530	0,20291	0,01732
Th (ppm)	0.966967	-0,12235	0,89712	0,37334	-0,02227	0,08474	0,01085
Ti (ppm)	0.916030	0,94769	0,11174	0,01030	-0,04014	0,00530	0,06071
Tl (ppm)	0.883250	0,07165	0,26724	0,50382	0,70530	-0,08857	0,21812
Tm (ppm)	0.994521	0,01109	0,98583	0,11502	0,00393	0,07915	0,05506
U (ppm)	0.804028	-0,17235	0,76220	0,35335	-0,09122	-0,19012	0,15508
V (ppm)	0.983535	0,95444	-0,03052	-0,11432	-0,14156	0,16721	-0,10286
W (ppm)	0.899877	-0,19342	0,63999	0,37461	0,35055	0,20184	0,38590
Y (ppm)	0.984551	0,17931	0,96182	0,02779	0,12929	0,09513	-0,02779
Yb (ppm)	0.991427	0,02168	0,98494	0,09011	-0,00977	0,09018	0,06705
Zn (ppm)	0.980767	0,98452	0,07749	0,04310	-0,00017	0,05769	-0,01718
Zr (ppm)	0.932967	-0,59511	0,61317	0,34388	-0,25193	-0,02388	0,14332
Explicação (%)	-	43,43	29,22	7,64	5,85	2,65	1,73

Observação : estão sombreadas as células das variáveis com maior carga em cada fator.

Com os coeficiente padronizados para cada variável, foram calculados os seis escores fatoriais e o escore fatorial final. Esse, resume a informação multivariada considerando 90,53 % da variância como a variância total do sistema. A Tabela 4.32 apresenta uma amostra dos escores fatoriais e do escore fatorial final, calculados para os 7.874 pontos da malha regular.

TABELA 4.32 - ESCORES FATORIAIS E ESCORE FATORIAL FINAL CALCULADOS PARA OS PONTOS DA MALHA REGULAR, COM A GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE DRENAGEM (PARCIAL).

Ponto	Escore do fator 1	Escore do fator 2	Escore do fator 3	Escore do fator 4	Escore do fator 5	Escore do fator 6	Escore fatorial final
1	0.5452	0.6626	-0.4670	2.3389	-0.0961	0.5159	0.5942
2	0.5738	0.6739	-0.4960	2.4106	-0.1519	0.6298	0.6143
3	0.5590	0.6489	-0.4625	2.2835	-0.0954	0.4365	0.5917
4	0.5342	0.6211	-0.4299	2.1695	-0.0523	0.2754	0.5644
5	0.4989	0.5907	-0.3984	2.0696	-0.0238	0.1485	0.5323
6	0.4542	0.5582	-0.3680	1.9827	-0.0092	0.0535	0.4959
7	0.4993	0.8232	-0.8063	3.6832	-0.8902	2.8297	0.7032
(...)							
7867	-1.3506	-0.9979	-1.0889	-1.0295	-0.5512	0.1772	-1.1411
7868	-1.3374	-1.0172	-1.0752	-1.0366	-0.5786	0.1823	-1.1411
7869	-1.0722	-1.0814	-0.9414	-1.0808	-0.6639	0.2229	-1.0279
7870	-1.0172	-1.0572	-0.9309	-1.0960	-0.6389	0.2407	-0.9927
7871	-0.9569	-1.0257	-0.9215	-1.1141	-0.6063	0.2621	-0.9526
7872	-0.8922	-0.9875	-0.9130	-1.1346	-0.5673	0.2865	-0.9083
7873	-1.0702	-1.0647	-0.9496	-1.0906	-0.6456	0.2164	-1.0224
7874	-1.0175	-1.0415	-0.9390	-1.1063	-0.6227	0.2340	-0.9888

Os mapas de distribuição dos escores fatoriais delimitam principalmente compartimentos, que descrevem as influências preponderantes do substrato geológico e de ocorrências minerais. Entretanto, interferências antrópicas são também identificáveis. As Tabelas 4.33, 4.34, 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38, apresentam um resumo da distribuição geográfica desses compartimentos, as variáveis analíticas que delimitam e uma interpretação genética com base no conhecimento disponível sobre o

meio físico e de ocupação humana. Nessas tabelas, algumas variáveis foram interpretadas isoladamente, visto que alguns padrões geoquímicos delineados nos seus mapas geoquímicos ficaram mascarados pela análise fatorial, por esse motivo, a leitura das tabelas deve ser acompanhada dos mapas indicados no respectivo rodapé.

Os compartimentos geoquímicos – províncias geoquímicas e anomalias geoquímicas regionais - (Figura 4.124), foram obtidos pela classificação dos escores fatoriais final em quatro categorias ($< 1^{\circ}$ quartil, $\geq 1^{\circ}$ quartil e $<$ Mediana, $\geq$ Mediana e $< 3^{\circ}$ Quartil, $\geq 3^{\circ}$ Quartil) e serão descritos a seguir quanto à localização e estrutura (assinatura geoquímica) e interpretados com base no conhecimento disponível. A leitura das tabelas deve ser acompanhada do mapa dos compartimentos geoquímicos (Figura 4.124) e pelos mapas geoquímicos das variáveis analíticas isolados indicados no respectivo rodapé.

4.5.2.1 Província geoquímica S-1

Ocupa uma área de 31.453 km² (Figura 4.124), restrita à região noroeste do estado, relacionando-se exclusivamente com a sequência sedimentar do Grupo Bauru (Formação Caiuá). Abrange as cidades de Cianorte, Goio-erê, Loanda, Paranavaí, Terra Rica e Umuarama. O uso do solo tem a pecuária e as pastagens como atividades predominantes. A atividade agrícola é restrita e pouco desenvolvida, ocorrendo ainda pequenas manchas de vegetação secundária e de matas nativas.

TABELA 4.33 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-1 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	Zr (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : arenitos da Formação Caiuá (Grupo Bauru)	Loanda, Umuarama, Paranavaí
1	SiO ₂ (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : arenitos da Formação Caiuá (Grupo Bauru)	Loanda, Umuarama, Paranavaí
1	B (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : arenitos da Formação Caiuá (Grupo Bauru)	Loanda, Umuarama, Paranavaí

Observação : Zr (Figura 4.91), SiO₂ (Figura 4.75), B (Figura 4.30)

4.5.2.2 Província geoquímica S-2

Ocupa uma extensa área de 50.308 km² - praticamente 25 % do Estado do Paraná (Figura 4.124). Seu formato de λ concorda com os limites do Grupo São Bento (Fm. Botucatu, Fm. Serra Geral e vulcânicas ácidas dos Mb. Chapecó e Mb. Palmas). A extremidade superior está no limite com o Estado de São Paulo, o extremo inferior esquerdo na fronteira com o Paraguai e o extremo inferior direito no limite com Santa Catarina. Engloba cidades como Assis Chateaubriand, Bandeirantes, Campo Mourão,

Cornélio Procópio, Foz do Iguaçu, Guaíra, Guarapuava, Itambaracá, Londrina, Marechal Cândido Rondon, Maringá, Toledo e União da Vitória. A agricultura é o uso do solo predominante, subsidiariamente com vegetação secundária e pequenas manchas de matas nativas e reflorestamentos.

TABELA 4.34 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-2 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	Al ₂ O ₃ , Br, Cd, Cs, Hg, I, Mo, Nb, P, Sb, Se, Te	Fonte natural : litotipos ácidos do Grupo São Bento	Região Sul : Guarapuava, Gen. Carneiro, Palmas, Pato Branco, Laranjeiras do Sul
1	Al ₂ O ₃ , Br, Cd, Cs, Hg, I, Mo, Nb, P, Sb, Se, Te	Fonte natural : litotipos ácidos do Grupo São Bento	Região Oeste : Guaíra, Cascavel, Foz do Iguaçu
1	Al ₂ O ₃ , Br, Cd, Cs, Hg, I, Mo, Nb, P, Sb, Se, Te	Fonte natural : litotipos intermediários a ácidos do Grupo São Bento	Região Norte : Maringá, Arapongas, Londrina, Primeiro de Maio
1	Eu	Fonte natural : litologias intermediárias e ácidas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Assis Chateaubriand, Bandeirantes, Campo Mourão, Cornélio Procópio, Foz do Iguaçu, Guaíra, Guarapuava, Londrina, Marechal Cândido Rondon, Maringá, Pitanga, Toledo, União da Vitória
2	Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb	Fonte natural : litotipos ácidos das vulcânicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória; Foz do Iguaçu, Toledo, Marechal Cândido Rondon
2	Bi	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória Foz do Iguaçu, Toledo, Mal Cândido Rondon
2	W	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória ; Foz do Iguaçu, Toledo, Mal Cândido Rondon
2	Th	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória ; Foz do Iguaçu, Toledo, Mal Cândido Rondon
2	U	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória ; Foz do Iguaçu, Toledo, Mal Cândido Rondon
3	Ba, Cl, F, K ₂ O, Na ₂ O, MgO, Rb, S, Sn, Sr, e Rb	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, Bituruna, União da Vitória ; Foz do Iguaçu, Toledo, Mal Cândido Rondon
4	As	Fonte artificial : depósitos de rejeito e cinzas volantes dos processos industriais de queima de carvão	Figueira
4	Li	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Guaíra, Toledo, Cascavel, Medianeira, Foz do Iguaçu
4	Tl	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Guaíra, Toledo, Cascavel, Medianeira, Foz do Iguaçu
5	Au e Ag	Fonte natural : ouro e prata associados a rochas vulcânicas do Grupo São Bento	Guaíra, Toledo, Cascavel, Foz do Iguaçu
6	Ge	Fonte natural : germânio associado a rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Guaíra, Toledo, Cascavel
6	Ge	Fonte industrial : depósitos de rejeitos piritosos da mina de carvão de Figueira e cinzas volantes da usina termoeletrônica de Figueira.	Figueira

Observação : Al₂O₃ (Figura 4.27), Br (Figura 4.34), Cd (Figura 4.36), Cs (Figura 4.41), Hg (Figura 4.51), I (Figura 4.53), Mo (Figura 4.60), Nb (Figura 4.62), P (Figura 4.65), Sb (Figura 4.72), Se (Figura 4.74), Te (Figura 4.80), Eu (Figura 4.45), Ce (Figura 4.37), Dy (Figura 4.43), Er (Figura 4.44), Gd (Figura 4.49), Ho (Figura 4.52), La (Figura 4.55), Lu (Figura 4.57), Nd (Figura 4.63), Pr (Figura 4.68), Sm (Figura 4.76), Tb (Figura 4.79), Th (Figura 4.81), Tm (Figura 4.84), U (Figura 4.85), W (Figura 4.87), Y (Figura 4.88), Yb (Figura 4.89), Bi (Figura 4.33), W (Figura 4.87), Ba (Figura 4.31), Cl (Figura 4.38), F (Figura 4.46), K₂O (Figura 4.54), Na₂O (Figura 4.61), MgO (Figura 4.58), Rb (Figura 4.70), S (Figura 4.71), Sn (Figura 4.77), Sr (Figura 4.78), As (Figura 4.28), Li (Figura 4.56), Tl (Figura 4.83), Au (Figura 4.29), Ag, (Figura 4.26) e Ge (Figura 4.50).

É necessário ainda considerar a possibilidade dos impactos causados por fertilizantes agrícolas, produzidos com matéria prima proveniente de jazidas de fosfatos, ricos em elementos traço, tais como o Cd.

4.5.2.3 Província geoquímica S-3

Ocupa uma área de 45.912 km² nas regiões sul e sudoeste avançando para o centro-norte do estado, englobando cidades como Palmas, Pato Branco, Francisco Beltrão, Capanema, Medianeira, Cascavel, Iretama, Palmital, Cândói, Capitão Leônidas Marques, Salto do Lontra, Medianeira e Matelândia (Figura 4.124).

Está posicionada quase que exclusivamente sobre litologias ígneas básicas do Grupo São Bento (Formação Serra Geral) mas atingindo ainda algumas manchas de litotipos ácidos (Mb. Palmas).

O uso do solo é equilibrado entre a agropecuária e ocorrência de vegetação secundária. Na região de Palmas ocorrem algumas manchas de matas nativas e de pastagens.

TABELA 4.35 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-3 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	CaO, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe ₂ O ₃ , Ga, I, Mn, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Ti, V, Zn e mais SiO ₂ , B e Zr (carga negativa no fator)	Fonte natural : rochas de quimismo máfico do Grupo São Bento	Rochas vulcânicas da Bacia do Paraná, no sudoeste do estado
1	Eu	Fonte natural : litologias máficas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Cantagalo, Capanema, Coronel, Leônidas Marques, Casvael, Clevelândia, Dois Vizinhos, Francisco Beltrão, Laranjeiras do Sul, Manguairinha, Medianeira, Palmas, Pato Branco, Salto do Lontra, São Miguel do Iguaçu
1	Hg	Fonte natural (?) : coincidente com lineamento estrutural de direção NW-SE : Lineamento do Rio Iguaçu e Falha de Caçador	Toledo, Cascavel, Manguairinha, General Carneiro
4	As	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	União da Vitória, Palmas, Francisco Beltrão, Laranjeiras do Sul, Manguairinha e Guarapuava
4	Be	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	General Carneiro, Palmas, Manguairinha, Guarapuava.
4	Li	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	General Carneiro, Francisco Beltrão, Manguairinha Guarapuava
4	Tl	Fonte natural : litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	General Carneiro, Francisco Beltrão, Manguairinha Guarapuava
5	Au e Ag	Fonte natural : ouro e prata associados a rochas vulcânicas do Grupo São Bento	Francisco Beltrão, Capanema, Medianeira
6	Ge	Fonte natural : germânio associado a rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento)	Palmas, General Carneiro, Manguairinha

Observação : CaO (Figura 4.35), Co (Figura 4.39), Cr (Figura 4.40), Cs (Figura 4.41), Cu (Figura 4.42), Eu (Figura 4.45), Fe₂O₃ (Figura 4.47), Ga (Figura 4.48), I (Figura 4.53), Mn (Figura 4.59), Ni (Figura 4.64), P (Figura 4.65), Pd (Figura 4.67), Pt (Figura 4.69), Sc (Figura 4.73), Ti (Figura 4.82), V (Figura 4.86), Zn (Figura 4.90), SiO₂ (Figura 4.75), B (Figura 4.30), Zr (Figura 4.91), Hg (Figura 4.51), As (Figura 4.28), Be (Figura 4.32), Li (Figura 4.56), Tl (Figura 4.83), Au (Figura 4.29), Ag (Figura 4.26), Ge (Figura 4.50).

4.5.2.4 Anomalia geoquímica regional S-4

Ocupa uma superfície de 6.578 km² (Figura 4.124) e apesar de estar posicionada sobre uma geologia muito diversificada, que abrange o Grupo Guatá (Fm. Rio Bonito),

o Grupo Itararé (Fm. Itararé), o Grupo Passa Dois (Fm. Teresina, Fm Rio do Rasto) e o Grupo São Bento (Fm. Botucatu e Fm. Serra Geral), é significativa a coincidência de seus limites com as anomalias magnéticas relacionadas ao domo de Quatiguá (Ferreira *et al*, 1996) (Figura 4.110) (ver ítem 4.4.3 – As anomalias magnéticas do Norte Pioneiro).

Nessa anomalia geoquímica regional estão incluídas cidades como Ribeirão do Pinhal, Andirá, Jacarezinho, Santo Antônio da Platina e Wenceslau Bráz. O uso do solo é predominantemente agrícola, com pequenas manchas de vegetação secundária e matas nativas.

TABELA 4.36 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-4 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
2	Bi	Fonte natural : anomalias magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Ibaiti, Cornélio Procópio, Santo Antônio da Platina
3	Ba	Fonte natural : anomalias magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Cornélio Procópio, Congonhinhas, Joaquim Távora
4	Tl	Fonte natural : anomalias magnéticas associadas ao domo de Quatiguá	Figueira, Cornélio Procópio, Joaquim Távora

Observação : Bi (Figura 4.33), Ba (Figura 4.31), Tl (Figura 4.83)

4.5.2.5 Província geoquímica S-5

Ocupa uma área de 12.309 km², abrangendo cidades como Almirante Tamandaré, Castro, Figueira, Rio Branco do Sul e Telêmaco Borba (Figura 4.124). O uso do solo, muito variado, tem predomínio de reflorestamentos, subsidiariamente com áreas de vegetação secundária, agricultura e pastagens, e ainda pequenas manchas de mata nativa.

A geologia é muito diversificada, abrangendo unidades geológicas que vão desde o Proterozóico até o Triássico (Fm. Botucatu, Grupo São Bento). Apesar da geologia mostrar-se como uma continuidade da Província S-6, na Província S-5 ocorrem com maior intensidade as manifestações conhecidas de diques básicos, relacionados com o Arco de Ponta Grossa.

TABELA 4.37 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-5 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÃO DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
2	U	Fonte natural : jazida de urânio de Figueira	Figueira

Observação : U (Figura 4.85)

4.5.2.6 Província geoquímica S-6

Ocupa uma área de 30.896 km², abrangendo o extremo sul da seqüência sedimentar, com a presença de todas as unidades estratigráficas paleozóicas da Bacia do Paraná (Figura 4.124). Abrange as cidades de Campo do Tenente, Campo Largo, Cândido de Abreu, Irati, Lapa, Palmeira, Ponta Grossa, Prudentópolis, Rio Negro e São João do Triunfo. O uso do solo é predominantemente agrícola, subsidiariamente aparecem regiões com vegetação secundária e reflorestamentos, e também algumas manchas de matas nativas.

TABELA 4.38 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-6 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	SiO ₂ (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : seqüência sedimentar clástica paleozóica da Bacia do Paraná - Grupos Paraná e Itararé	Segundo Planalto
1	B (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : seqüência sedimentar clástica paleozóica da Bacia do Paraná - Grupos Paraná e Itararé	Segundo Planalto
4	As	Fonte artificial : depósitos de rejeito e particulados aéreos dos processos industriais de retortagem do folhelho pirobetuminoso	São Mateus do Sul
4	Be	Fonte natural : níveis carbonosos e depósitos de carvão contidos na seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná	São Mateus do Sul, Irati, Telêmaco Borba, Figueira
4	Li	Fonte natural : rochas argilosas da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná	São Mateus do Sul, Irati, Telêmaco Borba, Figueira, Joaquim Távora
4	Tl	Fonte natural : seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná	São Mateus do Sul, Irati, Telêmaco Borba, Figueira, Joaquim Távora

Observação : SiO₂ (Figura 4.75), B (Figura 4.30), As (Figura 4.28), Be (Figura 4.32), Li (Figura 4.56), Tl (Figura 4.83).

4.5.2.7 Anomalia geoquímica regional S-7

Ocupa uma área de 4.844 km², abrangendo as cidades de Sengés, Doutor Ulisses, Cerro Azul e Adrianópolis (Figura 4.124). A geologia é complexa, pois atinge o Complexo Pré-Setuva, o Grupo Açungui, o Grupo Setuva, os granitóides (sienogranitos), o Grupo Itararé, o Grupo Paraná e os complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos. O uso do solo predominante é a vegetação secundária e os reflorestamentos, com pequenas manchas de matas nativas e de agricultura.

TABELA 4.39 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-7 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	Eu	Fonte natural : complexos alcalino-carbonatíticos do Vale do Ribeira	Sengés, Doutor Ulysses, Adrianópolis e Cerro Azul
1	Sb	Fonte natural : mineralizações sulfetadas a Pb-Zn-Cu do Vale do Ribeira	Adrianópolis
1	Zr (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : província alcalino-carbonatítica do Vale do Ribeira	Palmeirinha, Cerro Azul, Adrianópolis
1	B (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : província alcalino-carbonatítica do Vale do Ribeira	Palmeirinha, Cerro Azul, Adrianópolis
2	Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb	Fonte natural : província alcalino-carbonatítica do Vale do Ribeira	Palmeirinha, Cerro Azul, Adrianópolis

(continua)

(continuação)

3	Ba, Cl, F, K ₂ O, Na ₂ O, MgO, Rb, S, Sn, Sr	Fonte natural : província alcalino-carbonatítica do Vale do Ribeira	Palmeirinha, Cerro Azul, Adrianópolis
4	Be	Fonte natural : província alcalino-carbonatítica do Vale do Ribeira	Adrianópolis, Cerro Azul, Jaguariaíva

Observação :Eu (Figura 4.45), Sb (Figura 4.72), Zr (Figura 4.91), B (Figura 4.30), Ce (Figura 4.37), Dy (Figura 4.43), Er (Figura 4.44), Gd (Figura 4.49), Ho (Figura 4.52), La (Figura 4.55), Lu (Figura 4.57), Nd (Figura 4.63), Pr (Figura 4.68), Sm (Figura 4.76), Tb (Figura 4.79), Th (Figura 4.81), Tm (Figura 4.84), U (Figura 4.85), W (Figura 4.87), Y (Figura 4.88), Yb (Figura 4.89), Ba (Figura 4.31), Cl (Figura 4.38), F (Figura 4.46), K₂O (Figura 4.54), Na₂O (Figura 4.61), MgO (Figura 4.58), Rb (Figura 4.70), S (Figura 4.71), Sn (Figura 4.77), Sr (Figura 4.78), Be (Figura 4.32).

4.5.2.8 Província geoquímica S-8

Ocupa uma área de 16.718 km² (Figura 4.124) de geologia extremamente complexa, com a presença de unidades geológicas com idades que variam desde o Arqueano (Complexo Pré-Setuva e Complexo Serra Negra) até o Carbonífero (Grupo Itararé). Abrange cidades como Antonina, Bocaiúva do Sul, Colombo, Curitiba, Jaguariaíva, Morretes, Piên, Piraí do Sul, São José dos Pinhais e Tijucas do Sul.

O uso do solo é variado com a presença de áreas agrícolas, de matas nativas, reflorestamentos e vegetação secundária.

TABELA 4.40 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-8 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	CaO, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe ₂ O ₃ , Ga, I, Mn, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Ti, V, Zn e mais SiO ₂ , B e Zr negativos	Fonte natural : rochas de quimismo máfico a ultramáfico do Complexo Serra Negra	Extremo norte da Serra do Mar
1	Cr	Fonte natural : litologias de quimismo ultrabásico do Complexo Serra Negra	Serra do Mar, Guaraqueçaba, Piên, Agudos do Sul, Tijucas do Sul
1	Nb	Fonte natural : granitóides do Primeiro Planalto	Região a sul de Curitiba e Paranaguá
1	Zr (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : granitóides do Primeiro Planalto	Tijucas do Sul, Curitiba, Paranaguá e Guaratuba
1	SiO ₂ (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : seqüência sedimentar clástica paleozóica Grupos Paraná e Itararé	Segundo Planalto
2	Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb	Fonte natural : granitóides do Primeiro Planalto	Agudos do Sul, Tijucas do Sul
2	Bi	Fonte natural : mineralizações sulfetadas do Vale do Ribeira	Adrianópolis
2	W	Fonte natural : granitóides do Primeiro Planalto	Primeiro Planalto
2	W	Fonte natural : greisens e albitizações do Capivari-Pardo;	Região dos vales dos rios Capivari e Pardo
3	Ba, Cl, F, K ₂ O, Na ₂ O, MgO, Rb, S, Sn, Sr, e Rb	Fonte natural : granitóides do Primeiro Planalto	Agudos do Sul, Tijucas do Sul
4	As	Fonte natural : mineralizações em veios arsênio-sulfetados auríferos	Norte da Serra do Mar, região da Serra da Virgem Maria
5	Au	Fonte natural : <i>shear zones</i> com veios de quartzo-sulfeto-ouro, aluviões auríferos	Planície Litorânea : Antonina, Guaraqueçaba e Morretes
5	Au	Fonte natural : <i>shear zones</i> com veios de quartzo-sulfeto-ouro, mineralizações de ouro em rochas vulcânicas do Gupo Castro	Primeiro Planalto : Ferraria (Curitiba), Marquês de Abrantes, Campo Largo e Castro
5	Ag	Fonte natural : prata associada às mineralizações sulfetadas Pb-Zn-Cu	Vale do Ribeira : minas do Paqueiro e de Pannels e diversas ocorrências
6	Ge	Fonte natural : germânio associado às mineralizações sulfetadas Pb-Zn-Cu	Vale do Ribeira : minas do Paqueiro e de Pannels e diversas ocorrências

Observação : CaO (Figura 4.35), Co (Figura 4.39), Cr (Figura 4.40), Cs (Figura 4.41), Cu (Figura 4.42), Eu (Figura 4.45), Fe₂O₃ (Figura 4.47), Ga (Figura 4.48), I (Figura 4.53), Mn (Figura 4.59), Ni (Figura 4.64), P (Figura 4.65), Pd (Figura 4.67), Pt (Figura 4.69), Sc (Figura 4.73), Ti (Figura 4.82), V (Figura 4.86), Zn (Figura 4.90), SiO₂ (Figura 4.75), Be (Figura 4.32), Zr (Figura 4.91), Nb (Figura 4.62), Ce (Figura 4.37), Dy (Figura 4.43), Er (Figura 4.44), Gd (Figura

4.49), Ho (Figura 4.52), La (Figura 4.55), Lu (Figura 4.57), Nd (Figura 4.63), Pr (Figura 4.68), Sm (Figura 4.76), Tb (Figura 4.79), Th (Figura 4.81), Tm (Figura 4.84), U (Figura 4.85), W (Figura 4.87), Y (Figura 4.88), Yb (Figura 4.89), Bi (Figura 4.33), Cl (Figura 4.38), F (Figura 4.46), K₂O (Figura 4.54), Na₂O (Figura 4.61), MgO (Figura 4.58), Rb (Figura 4.70), S (Figura 4.71), Sn (Figura 4.77), Sr (Figura 4.78), Rb (Figura 4.70), As (Figura 4.28), Au (Figura 4.29), Ag (Figura 4.26), Ge (Figura 4.50).

4.5.2.9 Anomalia geoquímica regional S-9

Restrita à face leste da Serra do Mar e ao litoral, ocupa uma área de 1.411 km² (Figura 4.124), onde sobressaem cidades como Antonina, Matinhos, Morretes, Paranaguá e Guaratuba. A geologia é variada, com exposições do Complexo Pré-Setuva, do Complexo Serra Negra e do Grupo Setuva (Fm. Perau) mas com predomínio de aluviões marinhos e fluviais. São abundantes as florestas nativas da Serra do Mar, restingas e manguezais com atividade agrícola bastante restrita.

TABELA 4.41 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DA ANOMALIA GEOQUÍMICA REGIONAL S-9 COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
1	B (carga negativa no Fator 1)	Fonte natural : ambiente marinho	Guaraqueçaba, Baías de Paranaguá e Guaratuba

Observação : B (Figura 4.30).

4.5.2.10 Feições anômalas isoladas

Além das províncias e anomalias regionais acima descritas, são notáveis alguns fortes relacionamentos de teores elevados de elementos isolados ou agrupados, com algumas feições específicas, naturais ou antrópicas. Em função de uma distribuição dos teores que ultrapassa os limites dos compartimentos geoquímicos, não é possível vincular essas associações a qualquer província ou anomalia geoquímica regional, por esse motivo, essas correlações geográficas estão apresentadas à Tabela 4.42.

TABELA 4.42 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DE FEIÇÕES ISOLADAS, COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E SUGESTÕES DE INTERPRETAÇÃO GENÉTICA.

Compartimento	Fator	Variável	Interpretação genética	Localização
S-2, S-4, S-5	1	Cd	Fonte industrial : poluição provocada pelas cinzas volantes geradas na combustão de carvão mineral na termoeletrônica de Figueira.	Figueira
	1	Fe ₂ O ₃	Fonte natural : diques básicos do Grupo São Bento	Coincidente com o Arco de Ponta Grossa

Observação : Cd (Figura 4.36), Fe₂O₃ (Figura 4.47).

Por outro lado, para algumas regiões com teores elevados de alguns elementos isolados, não foi possível encontrar uma explicação com base nos dados disponíveis, permanecendo à espera de investigações de maior detalhe para sua verificação e interpretação (Tabela 4.43).

TABELA 4.43 – FATORES E ELEMENTOS CONSTITUINTES DE FEIÇÕES ISOLADAS, COM A LOCALIZAÇÃO DAS MAIORES CONCENTRAÇÕES E QUE PERMANECEM SEM INTERPRETAÇÃO.

Compartimento	Fator	Variável	Localização
-	1	Se	(a) Campo Mourão (b) Guaraqueçaba
-	1	Te	(a) Campo Mourão (b) Diamante do Norte (c) Centenário do Sul, Florestópolis (d) São Mateus do Sul
-	2	Bi	Campo Mourão, Ivaiporã, Iretama
S-2, S-3	3	Cl	Jacarezinho, Ribeirão do Pinal, Siqueira Campos
-	4	Be	(a) Planície Litorânea (b) Ponta Grossa
S-1, S-9	4	Li	(a) Planície Litorânea (b) Loanda, Querência do Norte
S-8, S-9	4	Tl	(a) Bloco tectônico limitado pelas Falhas de Taxaquara e Lancinha (b) Planície Litorânea
S-2	5	Ag	Cianorte, Maringá, Campo Mourão
S-2	6	Ge	Maringá, Cianorte e Campo Mourão
S-3	6	Ge	Laranjeiras, Guarapuava e Pitanga
S-9	6	Ge	Porção sul da Planície Litorânea

Observação : Se (Figura 4.74), Te (Figura 4.80), Bi (Figura 4.33), Cl (Figura 4.38), Be (Figura 4.32), Li (Figura 4.56), Tl (Figura 4.83), Ag (Figura 4.26), Ge (Figura 4.50).

4.6 ÁREAS FAVORÁVEIS À PROSPECÇÃO MINERAL NO TERCEIRO PLANALTO

A prospecção de bens minerais no Estado do Paraná, sempre se concentrou no Primeiro e no Segundo Planaltos e na Planície Litorânea. Com esse objetivo, diversas instituições estatais e empresas privadas aplicaram variadas técnicas de exploração, como geofísica, geoquímica, foto-interpretação e geologia de campo. Desse esforço de cerca de três décadas (1960 a 1987), diversas ocorrências e jazidas minerais foram identificadas e algumas minas entraram em produção: flúor, chumbo, prata, ouro e calcário são alguns dos bens minerais conhecidos e disponíveis nessa região do Paraná. Entretanto, ao Terceiro Planalto sempre foi reservado um papel secundário no panorama da exploração mineral paranaense, exceto para a pesquisa de petróleo e gás e alguns bens minerais para a construção civil como areia e argilas. Isso resultou na criação de um círculo vicioso, onde o Terceiro Planalto não merecia ser pesquisado, por abrigar apenas rochas vulcânicas de composição homogênea e monótona (basaltos toleíticos continentais). Por esse motivo, a região não era pesquisada para a geração de novos conhecimentos técnico-científicos e eventuais oportunidades de investimentos para a indústria mineral. Investigações isoladas, conduzidas por empresas privadas, consideraram e avaliaram a possibilidade de mineralizações de platina e platinóides, associadas a soleiras (“*sills*”) de rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento), na borda da Bacia do Paraná. Os resultados não foram divulgados, porém, pela paralisação dos trabalhos, supõe-se que não tenham sido bem sucedidos.

Algumas das anomalias identificadas na presente pesquisa, estão caracterizadas por meio de assinaturas geoquímicas, estruturadas em associações robustas de elementos químicos, sob a ótica da exploração mineral. Em virtude da escala da presente investigação, é necessário que esses alvos sejam objeto de trabalhos de maior detalhe, para comprovar e caracterizar com segurança sua potencialidade mineral.

4.6.1 METAIS PRECIOSOS E INTERSECÇÕES DE ESTRUTURAS TECTÔNICAS

Fiori *et al* (1984), salientaram que os pontos de intersecção entre lineamentos de direção NE com os NW, apresentam potencial favorabilidade para mineralizações no Escudo Paranaense (exposição de unidades geológicas proterozóicas e arqueanas).

É, porém no Terceiro Planalto, região de exposição de rochas ígneas de composição variando de básica até ácida, pertencentes à Formação Serra Geral

(Grupo São Bento), que esse conceito pode ser visualizado mais claramente. Nessa região, alguns pontos de intersecção de estruturas tectônicas de direção NE-SW com as de direção NW-SE, mostram uma sólida associação com elementos indicadores e farejadores de mineralizações de metais preciosos. Nos sedimentos ativos de drenagem, Au, Ag, Cd, Hg, Sb, Se, Te, I, Fe Ba e nas águas F^- , SO_4^{2-} , mostram uma robusta e coerente associação com essas intersecções.

Para melhor identificá-los, esses pontos de interesse foram numerados e estão apontados na Figura 4.125; na Tabela 4.44 está descrita a associação elementar que caracteriza cada um deles.

TABELA 4.44 – PONTOS DE INTERSECÇÃO ENTRE ESTRUTURAS TECTÔNICAS DE DIREÇÃO NE COM AS NW E ASSOCIAÇÕES DE ELEMENTOS FAREJADORES E INDICADORES DE MINERALIZAÇÕES DE METAIS PRECIOSOS.

Intersecção	Estrutura NE-SW	Estrutura NW-SE	Elementos associados (teor máximo estimado)
1	Falha de Guaxupé	Zona de Falha Cândido de Abreu – Campo Mourão	<i>F</i> (0,20 mg/L) Cd (123 ppb), Sb (0,52 ppm), Se (0,46 ppm), I (5,4 ppm)
2	Falha de Guaxupé	Lineamento do Rio Iguaçu e Zona de Falha de Caçador	<i>F</i> (0,14 mg/L), SO_4^{2-} (1,14 mg/L) Ag (89 ppb), Au (6,6 ppb), Sb (0,52 ppm), Te (50 ppm), I (5,6 ppm)
3	Falha de Jacutinga	Zona de Falha Cândido de Abreu – Campo Mourão	<i>F</i> (0,29 mg/L) Ba (381 ppm), F (229 ppm)
4	Falha de Jacutinga	Lineamento do Rio Iguaçu e Zona de Falha de Caçador	SO_4^{2-} (0,63 mg/L) Hg (57 ppb), Se (0,45 ppm), F (266 ppm), Ag (87 ppb), I (6,5 ppm)
5	Zona de Falha da Taxaquara	Lineamento do Rio Iguaçu e Zona de Falha de Caçador	<i>F</i> (0,98 mg/L), SO_4^{2-} (2,44 mg/L) Hg (56 ppb), As (4,3 ppm), Te (69 ppm), I (8 ppm), Se (0,49 ppm), Sb (0,53 ppm), S (0,03 ppm)
6	Zona de Falha Lancinha / Cubatão	Lineamento do Rio Iguaçu e Zona de Falha de Caçador	Hg (55 ppb), Au (3,7 ppb), As (4,3 ppm), I (7,7 ppm), Ba (343 ppm), S (0,03 ppm), Se (0,48 ppm), Cd (128 ppb)

Nota : denominação das estruturas tectônicas seg. Zalán *et al* (1987). A ordem dos elementos não significa atribuição de prioridade ou importância. Os elementos determinados nas águas superficiais estão indicados em itálico.

A estrutura geoquímica já descrita como Província Geoquímica A-4 (ver capítulo 4.5 - Compartimentos Geoquímicos do Estado do Paraná) que se estende por cerca de 370 km, desde a cidade de General Carneiro até Guaíra, representada pelos pontos de intersecção 4, 5 e 6 (Figura 4-125 e Tabela 4.44), acompanha o Lineamento do Rio Iguaçu – Zona de Falha de Caçador, com teores anômalos de diversos elementos, dos quais o Hg (Figura 4.51) e o I (Figura 4. 53) mostram maior persistência.

Sob o ponto de vista de exploração mineral, os teores absolutos não são elevados, porém há que considerar que as bacias amostradas são de grande porte, com área média de 225 km² e que as amostras analisadas foram obtidas pela composição de amostras representativas de diversas bacias hidrográficas (ver capítulo

3 - Materiais e Métodos). Os dois fatos acima citados devem ser levados em consideração, já que inevitavelmente promoveram diluições e um rebaixamento dos teores nas amostras analisadas. Outros fatores propícios a um alto potencial exploratório das áreas salientadas, são a associação multielementar favorável e a concordância geográfica dessas associações multi-elementares com as intersecções das estruturas tectônicas.

Um fato que deve ser salientado é que nos pontos de intersecção 5 e 6 (Figura 4.125 e Tabela 4.44), são conhecidas ocorrências de rochas vulcânicas ácidas do tipo Chapecó (Piccirillo e Melfi, 1988; José Paulo Pinese, com. pessoal, 1999), aliado à presença de uma associação elementar, composta por Hg, Te, I, Se, As, Sb e S. Esse conjunto de elementos farejadores, associado à presença de rochas vulcânicas básicas e às intersecções de estruturas tectônicas, favorecem a aplicação de modelos de depósitos de metais preciosos epitermais.

De maneira semelhante, merece especial atenção o ponto de intersecção 2, nas proximidades de Guaíra, Toledo e Cascavel (Figura 4.125) com uma associação geoquímica composta por F^- e SO_4^{2-} nas águas, e Ag, Au, Sb, Te e I, nos sedimentos ativos de drenagem. Soma-se à essa associação elementar, a presença de uma assinatura com sólida persistência geográfica de SiO_2 , Li, Ga, Ge, Mo, Nb, Cs, Al_2O_3 , Ba, Be e ETR, que sugere a presença de rochas vulcânicas de filiação ácida.

Magmatismo ácido nas proximidades de pontos de intersecção de estruturas tectônicas, com presença de elementos farejadores de metais preciosos, compõem um quadro exploratório bastante favorável para depósitos minerais epitermais.

Devido a inexistência de afloramentos, as verificações de campo realizadas pelo autor não foram capazes de comprovar a presença desses litotipos ácidos, como indicam os dados geoquímicos de sedimentos ativos de drenagem.

4.6.2 CROMO, NÍQUEL, ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA (EGP) E AS ROCHAS ÍGNEAS DO GRUPO SÃO BENTO

O detalhe do conhecimento geológico de um território está diretamente relacionado com sua potencialidade mineral. No Estado do Paraná isso não é diferente, já que no Escudo Paranaense (Proterozóico e Arqueano) e na seqüência sedimentar da Bacia do Paraná (Paleozóico), a exploração mineral dirigida para metais básicos, cobre, chumbo, zinco, ouro, fluorita, talco, rochas carbonáticas, carvão e rochas ornamentais, produziu uma grande quantidade de dados e informações geológicas, geoquímicas e geofísicas. No entanto, o Terceiro Planalto, representado pelas rochas ígneas da Formação Serra Geral (Grupo São Bento) e sedimentares da

Formação Caiuá (Grupo Bauru), nunca recebeu o devido detalhamento geológico, devido à sua potencialidade mineral estar centrada especialmente no petróleo e gás natural, que exigem trabalhos de mapeamento geológico em escala regional, acompanhados principalmente de geofísica e sondagens. Adicionalmente, a ocupação humana centrada na agro-pecuária, sempre prescindiu de conhecimentos detalhados de geologia de superfície. Dessa maneira, o mapa geológico do Paraná, no que concerne a Formação Serra Geral (Grupo São Bento), apresenta apenas uma monótona unidade de rochas vulcânicas básicas, raramente interrompida, com pequenas ocorrências de rochas vulcânicas ácidas (dacitos, riolitos e riodacitos), muitas delas já conhecidas e cartografadas no Mapa Geológico do Estado do Paraná (Maack, 1953). Rüegg (1975), Picirillo e Melfi (1988) e Nardy (1996) adicionaram uma sólida base ao conhecimento geotectônico, geocronológico, petroquímico e mineralógico das vulcânicas da bacia do Paraná, identificando e caracterizando as seqüências básicas, intermediárias e ácidas que ocorrem na forma de derrames, soleiras e diques. Esse quadro geológico de vulcanismo basáltico toleítico continental, sempre condicionou uma baixa prioridade exploratória, exceto algumas curiosidades, como o cobre nativo acompanhado de ouro e prata na região de Laranjeiras do Sul, geodos de ametista e poucas fontes de águas minerais termais e sulfúreas.

Os dados obtidos na presente pesquisa, pela abrangência geográfica e amplitude dos elementos analisados, permitiram delimitar regiões onde as associações geoquímicas sugerem a presença de litotipos ainda não descritos na bibliografia relativa às rochas vulcânicas da Bacia do Paraná.

A anomalia multielementar, alongada e orientada segundo a direção SW-NE, que se estende desde Capanema até Mamborê, é composta pela associação de Cr (Figura 4.40), Ni (Figura 4.64), Cu (Figura 4.42), Zn (Figura 4.90), Co (Figura 4.39), Ti (Figura 4.82), V (Figura 4.86), Pt (Figura 4.69), Pd (Figura 4.67) e Au (Figura 4.29). Essa grande região anômala, com cerca de 40.000 km², apresenta uma assinatura geoquímica nos sedimentos ativos de drenagem, que sugere a ocorrência no Grupo São Bento, de litologias ainda não descritas na literatura. Esses contrastes e gradientes são bem caracterizados nos perfis geoquímicos desses elementos (Figuras 4.96, 4.97, 4.102 e 4.103).

O contorno da Província Geoquímica S-3 (ver item 4.5 - Compartimentos Geoquímicos do Estado do Paraná), foi utilizado como um filtro geográfico para quantificar a abundância relativa de elementos como MgO, Ti, Cr, Ni, V, Pt e Pd que alí se apresentam num contraste elevado e de outros como SiO₂ que mostra baixo contraste (Tabela 4.45).

TABELA 4.45 – ESTIMADORES ESTATÍSTICOS DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS SELECIONADOS E CONTRASTES NA PROVÍNCIA GEOQUÍMICA S-3 COM RELAÇÃO AO TERRITÓRIO INVESTIGADO.

Elemento	Mínimo teor estimado na Província S-3	Máximo teor estimado na Província S-3	Mediana dos teores estimados para a Província S-3	Mediana dos teores estimados para o Paraná	Contraste com relação à mediana do Paraná
SiO ₂ (%)	29,844	43,084	34,405	60,049	0,6
As (ppm)	1,291	4,603	2,303	1,998	1,2
Au (ppb)	1,466	7,179	3,969	2,949	1,3
MgO (%)	0,368	0,929	0,687	0,542	1,3
Hg (ppb)	32,16160	56,93350	49,35560	35,07340	1,4
S (%)	0,01952	0,04747	0,02863	0,02085	1,4
Ti (%)	2,071	6,168	4,869	2,847	1,7
Cr (ppm)	55,431	215,337	169,354	86,132	1,9
Fe ₂ O ₃ (%)	15,351	25,024	22,743	12,263	1,9
Pd (ppb)	1,173	11,830	5,734	3,0720	1,9
Zn (ppm)	185,773	292,064	256,109	126,597	2,0
As (ppm)	1,29143	4,60304	2,30349	1,99806	2,0
Ni (ppm)	25,597	109,804	86,345	37,571	2,3
V (ppm)	534,974	1531,930	1286,820	567,572	2,3
Co (ppm)	66,892	176,520	154,146	60,944	2,5
Cu (ppm)	119,389	500,502	398,352	162,268	2,5
Pt (ppb)	1,165	14,340	9,318	2,699	3,5

Nota : Os teores estimados referem-se aos 7.874 pontos da malha regular para o Paraná e aos 1.809 pontos contidos na Província S-3.

Como anteriormente citado (ver item 4.4.2 – O arcabouço estrutural), a estruturação tectônica da Bacia do Paraná obedece a duas direções preferenciais: NW-SE e NE-SW. A deposição das unidades sedimentares paleozóicas da Bacia do Paraná, com cerca de 1.300 metros de espessura é, em parte, controlada por esses falhamentos, interpretados por Milani (1997) como uma sucessão de horsts e grábens orientada segundo NE-SW. Os mapas do rift do embasamento da Bacia do Paraná (Milani, 1997) (Figura 3.1) associados ao arcabouço estrutural da Bacia do Paraná (Zalán *et al*, 1987) (Figura 2.5), permitem supor um modelo geológico de exposição das porções basais do sistema magmático do Grupo São Bento, devido ao basculamento de blocos tectônicos.

As Falhas da Jacutinga e de Guaxupê de direção SW-NE, delimitam um grande bloco crustal, coincidente com os valores mais elevados de Cr (Figura 4.126), mas também com os de Ni, Cu, Zn, Ti, V, Pt e Pd. Essa associação pode ser atribuída ao basculamento diferencial de blocos crustais, pela atividade tectônica rúptil, sincrônica aos eventos deposicionais e ígneos da Bacia do Paraná, bem como de recorrências posteriores. Nos blocos elevados, a ação dos processos erosivos estaria expondo, atualmente, litotipos relacionados com as porções basais do complexo sistema magmático da Bacia do Paraná.

Verificações de campo realizadas pelo autor na Província S-3, evidenciaram a presença de níveis decimétricos de litotipos de grão grosso identificados como gabros, com cerca de 60 % de clinopiroxênios (augita diopsídica), intercalados nos derrames de basaltos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento). A ocorrência desses gabros foi constatada, em 16 localidades situadas nas proximidades de Salto do Lontra,

Catanduvas, Realeza, Três Barras do Paraná, Quedas do Iguaçu, Guaraniaçu, Divisor, Nova Laranjeiras, Enéas Marques, Porto Moysés Lupion, Nova Prata, Marmelândia e Capanema, mostrando assim uma ampla distribuição e presença constante por todo o alvo de interesse. A distribuição vertical é igualmente muito ampla, já que os afloramentos de gabros foram encontrados desde a cota de aproximadamente 300 m até quase 800 m. Mesmo se considerados os deslocamentos verticais de blocos devido aos esforços tectônicos que afetaram a Bacia do Paraná, esta amplitude vertical de aproximadamente 500 metros é significativa, visto que expressa as condições favoráveis a cristalização de gabros em praticamente todo o tempo de constituição dessa sequência ígnea.

Os gabros ocorrem como níveis aproximadamente horizontais que variam desde poucos centímetros até cerca de 70 cm de espessura, encaixados por rochas de grão mais fino e homogêneo (basaltos e diabásios) (Fotografias 4.1 e 4.2). Os contatos entre as camadas de gabro e as rochas encaixantes são nítidos na base e difusos no topo, mostrando os níveis de gabro uma nítida redução da granulometria da base para o topo (Fotografia 4.3). Na base, os prismas de piroxênio alcançam 5 cm (Fotografia 4.5) e os de plagioclásio 3 a 4 cm. No topo, os minerais são identificáveis apenas em lâmina delgada.

A cor dos gabros varia desde negro esverdeado ao marrom avermelhado claro (Fotografias 4.3 e 4.4). As cores avermelhadas são devidas à pigmentação por filmes de óxido de ferro originados por alteração e/ou intemperismo dos minerais máficos, principalmente o piroxênio. Esses fenômenos de alteração afetam também os fragmentos sub-arredondados de obsidiana – negra ou verde escuro – que ocorrem frequentemente junto aos gabros de coloração escura, transformando-as em massas de filosilicatos (cloritas) (Fotografia 4.6). Essa observação foi feita na pedreira próxima da cidade de Quedas do Iguaçu.

Já na pedreira Bonetti, localizada nas proximidades da cidade de Salto do Lontra, a frente de lavra apresenta cerca de 20 metros de altura por 120 metros de comprimento. Na metade inferior são vistos poucos níveis horizontais de gabros variando entre 10 e 60 cm de espessura encaixados em basaltos. Já na porção superior, os níveis de gabro prevalecem sobre os basaltos. Independente de sua posição, os níveis de gabro são contínuos e podem ser acompanhados ao longo de toda a frente de lavra (Fotografia 4.1).

Macroscopicamente os gabros apresentam fenocristais de plagioclásio incolores e com brilho vítreo, que alcançam cerca de 4 cm de comprimento e de piroxênio, negros com brilho vítreo a metálico atingindo cerca de 6 cm. Os fenocristais de piroxênio podem se apresentar isolados ou em agregados em forma de “cauda de

andorinha” (Fotografia 4.4). Aproximadamente 10% dos gabros é composto por fragmentos sub-arredondados de obsidiana que, quando frescos mostram-se negros a verde escuros. A alteração incipiente promove uma zonação desses fragmentos de obsidiana que passam então a mostrar bordas avermelhadas ou verde claras e núcleos escuros, ainda intactos (Fotografia 4.6).

Estudos petrográficos realizados em lâminas delgadas de 20 amostras de gabros (Eleonora M.G. Vasconcellos e Luciana S. Silveira, com. pessoal, 2000) podem ser sintetizados da seguinte forma:

Labradorita (40 - 60%) mostrando três fases de cristalização: (a) prismática, euédrica a subédrica, grão grosso, com fraturas preenchidas por óxidos de ferro e argilo-minerais; (b) prismática, mostrando zonação, grão médio a fino, subédrico com fraturas preenchidas por óxidos de ferro e argilo-minerais; (c) prismas muito finos, subédricos a anédricos, preenchendo os interstícios da fase (a), dispostos em agregados, intensamente transformado a argilo-minerais, compondo a matriz da rocha.

Diopsídio – augita (20 - 35%) com duas fases de cristalização: (a) cristais prismáticos, longos e subédricos; (b) cristais menores subédricos, ocupando os interstícios entre os cristais maiores da primeira fase. Mostra secções prismáticas, grão fino, subédrico a anédrico.

Outros minerais : celadonita (20%), opacos (10%) argilo-minerais (5%), óxido de ferro (tr.) calcedônia (tr.). Em apenas uma das lâminas foi identificada a presença de olivina, porém em quantidade considerada como traço.

Textura : ofítica a sub-ofítica. Em algumas amostras os cristais de labradorita mostram arranjo textural do tipo *spinifex*.

Estrutura : maciça.

Classificação : gabro.

Com isso, ficou comprovada a existência de um ambiente favorável à cristalização de níveis de gabros na porção central da seqüência de rochas ígneas da Bacia do Paraná, com uma grande persistência seja em distribuição areal, seja temporal. A freqüência com que foram observados fenocristais de diopsídio e as claras evidências de cristalização em níveis granodecrescentes, indicam a existência de um ambiente favorável a concentrações minerais de EGP (Elementos do Grupo da Platina) e/ou sulfetos de Ni, Co e Cu. Sob a ótica exploratória, esse fato torna-se ainda mais atraente quando observado em conjunto com os elementos que compõe a Província Geoquímica S-3.

O modelo geológico – metalogênico mais adequado ao sistema magmático da Bacia do Paraná é o apresentado por Cox e Singer (1987) como de EGP e sulfetos de Cu-Ni hospedados em rochas básicas – ultrabásicas de idade paleozóica, com fonte

externa de enxôfre, conhecido em Noril'sk-Talnakh, Sibéria. As intrusões diferenciadas sem bandamento rítmico, são tipicamente continentais. Aquelas relacionadas a grande derrames basálticos toleííticos, localizam-se nas margens continentais inativas, como Noril'sk - Talnakh e Insizwa, ou em zonas de grandes rebaixamentos intracontinentais, talvez do tipo *rift* (em blocos) ou aulacógeno (inflexão) (Biondi, 1986). A contaminação pelas encaixantes, afetando sobretudo a quantidade de enxôfre disponível no magma intrusivo, é uma das características marcantes dos depósitos de Ni e Cu em corpos básicos. Em Noril'sk-Talnakh, as evidências geológicas e geoquímicas indicam claramente que o magma basáltico digeriu porções significativas da cobertura sedimentar onde se alojou (Godlevskii e Grinenko, 1963 e Kovalenko *et al*, 1975, *apud* Biondi, 1986). Para a formação e concentração de sulfetos acompanhados de EGP, Naldrett (1992) enfatiza a necessidade de um suprimento externo de enxôfre, que na região de Noril'sk-Talnakh é representado por uma espessa seqüência sedimentar rica em camadas de gipsita evaporítica, responsáveis pela contaminação do magma, durante a ascensão. No caso da Bacia do Paraná, esse suprimento externo em enxofre seria representado pela seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná, principalmente as formações Rio Bonito e Irati, ricas em ocorrências de material carbonoso e carvão acompanhados de pirita e rico estoque metálico. Ocorrências de sulfetos de cobre na forma de calcopirita, bornita e calcocita, acompanhados de pirita em rochas ígneas básicas em Laranjeiras do Sul (Edir E. Arioli, com. pessoal, 2000), evidenciam a presença de um estoque metálico acompanhado de enxofre. O mapa de distribuição do enxofre nos sedimentos ativos de drenagem (Figura 4.71), mostra uma elevação de teores coincidente com a região em questão.

4.7 GEOQUÍMICA, SAÚDE E DOENÇAS

Causa, quæ nocet, inspicitur, non quæ prodest.
(Considerar a causa que prejudica e não a que favorece.)
Dito latino

4.7.1 MAPAS GEOQUÍMICOS NA IDENTIFICAÇÃO DO RISCO SANITÁRIO

A observação de que algumas substâncias químicas persistentes podem causar efeitos tóxicos em posições específicas dos ecossistemas, propiciou o nascimento de uma subdivisão da toxicologia: a ecotoxicologia (OPS, 1980). Essa especialidade por vezes confunde-se com outra, que estuda a influência dos fatores ambientais na distribuição geográfica de problemas sanitários e que é denominada de geomedicina (Låg, 1990). Webb (1971, *apud* Fortescue, 1992) salientou a utilidade dos mapas geoquímicos *“Com as evidências disponíveis, é uma tolice ignorar o potencial interdisciplinar dos reconhecimentos por sedimentos de drenagem na geografia médica”*.

Na concepção de NAS/NRC (1970, *apud* OPS, 1980) e Sanockij (1970, *apud* OPS, 1980) a toxicidade é uma propriedade inerente à estrutura química de uma substância e que define sua capacidade em provocar lesão em um organismo vivo. A ação tóxica das substâncias químicas normalmente afeta todo o organismo, se bem que o dano primário possa estar localizado em um órgão ou órgãos destinatários específicos, nos quais a lesão tóxica se revela na forma de uma disfunção orgânica ou enfermidade (NIEHS, 1977 *apud* OPS, 1980).

A exposição prolongada ou a absorção de doses repetidas das substâncias tóxicas dão origem a efeitos crônicos que se caracterizam não só pela sua duração mas também por certas características patológicas (OPS, 1980).

Isso pode ser exemplificado com o caso do alumínio. O papel desempenhado por esse metal na fisiologia humana não é bem conhecido. Embora seja ingerido através dos alimentos e da água, acredita-se que grande parte seja eliminado. O alumínio, porém, tem sido detectado nas células do cérebro de pacientes do mal de Alzheimer, muito embora essa relação de causa e efeito ainda não esteja clara (ATSDR, 1995). Por outro lado, apesar do alumínio ser um constituinte do pigmento

das plantas, não é um nutriente essencial, pelo contrário, quando em excesso e na forma iônica, é prejudicial ao desenvolvimento dos vegetais.

A quantidade média de Al numa pessoa de 70 kg é de 60 mg e a ingestão diária é de 2,45 ppm (Winter, 1998) e a Rfd (Dose de referência) é de 0,0004 (IRIS, 2000).

Ao comparar os dados obtidos (colunas Mediana e Máximo da Tabela 4.46) com a norma brasileira Resolução nº 20 (CONAMA, 18/08/1986) para águas da Classe 1 - (coluna 4 da Tabela 4.46), destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, verifica-se que o teor máximo do alumínio ultrapassa os níveis permitidos. O alumínio com um valor máximo de 3,86 mg/L, ultrapassa em 38,6 vezes o limite admitido de 0,1 mg/L, porém teores maiores que esse limite distribuem-se homogeneamente por todo território investigado. Entretanto, ao ser considerado o limite de 0,2 ppm Al para a água potável, estabelecido pela US-EPA (United States - Environmental Protection Agency) (ATSDR, 1995) as áreas de risco são mais restritas, coincidindo com a Anomalia regional A-6 e com as Províncias A-1, A-7 e A-8 (ver item 4.5 – Compartimentos Geoquímicos do Estado do Paraná). Os teores elevados da Província A-1 mostram coincidência com áreas de maior densidade de ocupação humana, como as cidades de Londrina, Arapongas, Maringá, Paranavaí e Loanda, sugerindo uma origem antrópica para esse efeito. Já as anomalias situadas entre Toledo e Umuarama, e entre Palmas, Laranjeiras do Sul e Guarapuava, estão refletindo a lixiviação do alumínio pela ação do intemperismo sobre litotipos ácidos da Formação Serra Geral (Grupo São Bento). Isso ocorre pela associação do alumínio com outros elementos detectados em sedimentos ativos de drenagem, e responsáveis pela delimitação da Província S-2 (ver item 4.5 – Compartimentos Geoquímicos do Estado do Paraná). Já a coincidência com as Províncias A-7 e A-8 expressa a liberação de alumínio relacionado às unidades terrígenas da seqüência sedimentar paleozóica da Bacia do Paraná, com valores que alcançam 3,94 mg/L Al^{3+} .

Independente da origem natural ou antrópica do alumínio nas águas, as áreas delimitadas com teores mais elevados que os limites admissíveis (0,1 ou 0,2 mg/L Al^{3+} , CONAMA e EPA, respectivamente) constituem-se em áreas de risco não só para a saúde humana mas também para a pecuária e a agricultura.

Outros íons também apresentam valores máximos superiores aos limites estabelecidos na Resolução nº 20 (CONAMA, 18/08/1986). Os cloretos mostram teores cerca de 10 vezes maiores que o limite de 250 mg/L, porém restritos à Planície Litorânea, mais especificamente na Baía de Paranaguá, indicando claramente a interface do ambiente fluvial com o marinho, rico em cloro. Assim, apesar da inexistência de risco diretamente relacionada aos teores elevados de cloretos, será apresentado adiante (ver item 4.7.3 - Cloro, Bromo e óbitos por neoplasias hepáticas)

que a distribuição geográfica dos teores de cloro serve como índice para a delimitação de áreas de risco relacionadas com o impacto de pesticidas organo-clorados.

Por outro lado, a delimitação da ocupação humana e do impacto da atividade agrícola é bem caracterizada (ver item 4.4.4 – O impacto da ocupação humana) pela ampla distribuição geográfica do nitrato. Esse íon apresenta um contraste de 3,24 vezes o limite de 10 mg/L NO_3^- estabelecido na Resolução nº20 (CONAMA, 18/06/1986). O risco associado aos teores elevados de nitrato, relaciona-se com a eventual transformação dos nitratos no organismo, em nitrosinaminas, às quais é atribuído um efeito carcinogênico (ver item 4.4.4 – O impacto da ocupação humana). Observa-se porém, que as áreas que excedem o patamar de 10 mg/L NO_3^- , estão intimamente relacionadas com áreas de densa ocupação humana, como as cidades de Cambará, Jacarezinho, Cornélio Procópio, Londrina e Maringá, no norte do estado, e a região conurbada de Curitiba.

O manganês é um micro-nutriente essencial para todos os organismos. É essencial na produção da clorofila e desempenha um papel de ativador enzimático. Os animais necessitam dele para o desenvolvimento ósseo normal, para a reprodução e para o funcionamento do sistema nervoso central. As deficiências em manganês são comumente associadas com solos alcalinos, onde ele ocorre sob a forma de complexos pouco solúveis. Já em solos ácidos, pode atingir concentrações perigosas, e está disponível para a absorção na cadeia trófica. As concentrações de manganês nas plantas dependem mais da espécie vegetal que da disponibilidade do elemento no solo. A deficiência em manganês pode conduzir a distúrbios de crescimento e desordens, tais como clorose ou descoloração das folhas das plantas e das agulhas das coníferas (Koljonen, 1992). Entre os sintomas de deficiência em manganês nos animais superiores, estão as anormalidades esqueléticas, o crescimento mal proporcionado e dificuldades reprodutivas. Deficiências no solo conduzem à infertilidade nos mamíferos e à deformação óssea na fase de crescimento de aves. Os compostos de Mn devem ser considerados com cuidado, sendo possivelmente carcinogênicos e teratogênicos (Koljonen, 1992).

As áreas de risco por excesso de Mn nas águas superficiais, não são comuns no Estado do Paraná (Figura 4.18). Na região conurbada da grande Curitiba, Adrianópolis, Castro e Sengés, teores maiores que o limite (0,1 mg/L Mn^{2+}) relacionam-se às litologias dos Grupos Setuva e Açungui, ricas em granadas manganesíferas. Anomalias de Mn em sedimentos ativos de drenagem com gênese semelhante, já haviam sido identificadas por Licht e Tarvainen (1996). Na região de Figueira e Joaquim Távora, os teores elevados de Mn^{2+} são liberados pelo intemperismo de camadas carbonosas do Grupo Passa Dois. Já os teores elevados

que ocorrem na região delimitada por Londrina, Maringá, Porecatu e Paranavaí, não encontram explicação com base no conhecimento disponível sobre a geologia e uso e ocupação do solo.

Apesar de uma robusta correspondência geográfica entre a distribuição dos teores elevados de sulfato nas águas superficiais, com as litologias carbonosas e piritosas do Grupo Passa Dois, os valores de SO_4^{2-} que excedem o limite de 250 mg/L, estão restritos à região litorânea, na Baía de Paranaguá.

Outros elementos com teores máximos elevados, como K^+ , Mg^{2+} e Br^- , não estão especificados na norma, o que impede a comparação e a identificação de áreas de risco. Por outro lado, elementos especificados na legislação, tais como Zn, V, Ag, Be e Cr, não foram detectados, ficando abaixo dos limites estabelecidos.

TABELA 4.46 – VALORES OBTIDOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTADO DO PARANÁ COMPARADOS COM OS LIMITES ESTABELECIDOS PELA RESOLUÇÃO N° 20 (CONAMA, 18/06/1986) PARA ÁGUAS DE CLASSE 1.

	Dados dessa tese		Limites da Resolução	Contraste	
	Mediana	Máximo	N° 20 CONAMA	Mediana/CONAMA	Máximo/CONAMA
Al^{3+} mg/L	0,12	3,86	0,1	1,2	38,6
Ba^{2+} mg/L	0,25	0,27	1,0	0,93	0,27
Br^- mg/L	0,03	8,50	NC	-	-
Ca^{2+} mg/L	3,825	46,61	NC	-	-
Cl^- mg/L	0,81	2.530,0	250,0	0,0032	10,12
Condutividade (μS)	45,10	7.540,0	NC	-	-
F^- mg/L	0,046	0,98	1,4	0,033	0,7
Fe^{2+} mg/L	0,09	2,35	0,3	0,3	7,8
K^+ mg/L	0,89	102,60	NC	-	-
Mg^{2+} mg/L	1,84	189,30	NC	-	-
Mn^{2+} mg/L	0,03	1,44	0,1	0,3	14,4
Na^+ mg/L	1,68	1.244,0	NC	-	-
NO_2^- mg/L	0,03	0,23	1,0	0,03	0,23
NO_3^- mg/L	1,31	32,40	10,0	0,13	3,24
PO_4^{2-} mg/L	0,03	0,83	NC	-	-
SO_4^{2-} mg/L	0,37	330,0	250,0	0,0015	1,32
Sr^{2+} mg/L	0,03	0,7	NC	-	-

Nota : NC = Não consta

Nos itens subseqüentes do presente capítulo, serão abordadas as relações identificadas entre a distribuição geográfica de elementos químicos nas águas superficiais e duas graves moléstias. Nos dois casos que serão examinados, os efeitos crônicos podem ter sido derivados da acumulação da substância tóxica ou de seus metabólitos no organismo, ou da sinergia dos seus efeitos agudos. A primeira moléstia – fluorose - adquire importância sanitária pela intensidade e amplitude da ocorrência. A segunda - neoplasia hepática - adquire gravidade pela amplitude de ocorrência e pela relação com a atividade agrícola.

A dose ou a quantidade da substância tóxica administrada, somente pode ser tratada com certa precisão, no caso da fluorose, já que a legislação estabelece um limite rígido de 1,2 mg/L F^- na água potável para ingestão continuada a 18° C. Com

relação ao câncer de fígado, porém, não existem dados que permitam estabelecer esse limiar nem as curvas de dose-efeito, pois não existem dados sobre as quantidades e o período de aplicação. Por isso, o período de latência ou prazo até a manifestação desse efeito, pode ter sido muito prolongado, especialmente se a dose ou a exposição tenham sido baixas.

4.7.2 ÁREAS FLÚOR-ANÔMALAS E A OCORRÊNCIA DE FLUOROSE DENTÁRIA

O flúor, ingerido ou aplicado topicamente durante o período de formação dos dentes, reduz a incidência de cáries dentárias em cerca de 40 e 60 %, respectivamente (Licht *et al*, 1996 b). É um elemento essencial aos mamíferos, já que promove o endurecimento da matriz mineral dos dentes e do esqueleto, baseada na hidroxi-apatita, deslocando o íon hidroxila e transformando-a em flúor-apatita. Desse processo remineralizador resulta um aumento da resistência dos componentes minerais do esmalte, cemento e dentina expostos, tornando-os menos solúveis e suscetíveis à ação da placa bacteriana. Essa transformação mineral pode ser revertida com a redução no fornecimento do íon fluoreto e pela ação da saliva e dos alimentos. Além dessa função remineralizadora, o íon fluoreto desempenha funções bacteriostática e bactericida, já que inibe a ação enzimática das bactérias, impedindo o desdobramento dos açúcares e a conseqüente formação de ácidos que atuarão sobre o esmalte e que provocarão a solubilização e desintegração do mesmo. A depender da concentração, o íon fluoreto reduz a flora bucal, diminuindo consideravelmente a formação de placas bacterianas (Licht *et al*, 1996 b).

A fluorose é uma moléstia que se manifesta na fragilização e na malformação de dentes e ossos, podendo provocar efeitos extremamente danosos ao organismo de animais superiores e do homem. É provocada pela ingestão continuada de flúor em dosagens elevadas, maiores que 1,2 mg/L F⁻ (OMS, 1986, *apud* Licht *et al*, 1996 b). Entretanto, a suscetibilidade individual varia largamente e não é possível dizer que exista um limite rígido de concentração de flúor na água, abaixo do qual a fluorose não se manifeste (Fejerskov *et al*, 1994, *apud* Licht *et al*, 1996 b). As manifestações clínicas da fluorose variam desde alterações macroscópicas do esmalte, com surgimento de finas linhas brancas, até pigmentações amareladas, amarronzadas, podendo evoluir para um esmalte poroso e friável. Uma dieta rica em cálcio e gorduras animais – leite e queijo, por exemplo – é capaz de atenuar os efeitos danosos do excesso de flúor (Licht *et al*, 1996 b).

A determinação do conteúdo de flúor em levantamentos hidrogeoquímicos com a elaboração de mapas geoquímicos, tem aplicação imediata em investigações de saúde pública, pois eles são capazes de identificar regiões com teores tão altos que possam produzir fluorose dentária e/ou óssea, de natureza endêmica nas populações que se abastecem da água *in natura* desses mananciais. Por outro lado, regiões com baixa disponibilidade de íon fluoreto, podem estar associadas a elevadas incidências de cárie dentária, exigindo ações corretivas por parte das autoridades sanitárias.

Na região do Vale do Ribeira, nas proximidades das cidades de Cerro Azul e Adrianópolis, existem grandes reservas de fluorita, expressas na forma de ocorrências, depósitos não econômicos e até recentemente, algumas minas em operação. Em decorrência dessa abundância de fluorita, os teores de fluoreto nas águas são elevados, alcançando 0,15 ppm F⁻ (MINEROPAR, inédito). Isso fez com que Licht *et al* (1996 b) e Morita *et al* (1998 a; 1998 b) salientassem o potencial de ocorrência de fluorose dentária endêmica nos habitantes dessa região. Esse tema permanece porém ainda sem solução, já que não houve continuidade dos trabalhos, com a realização dos levantamentos epidemiológicos necessários para a identificação da moléstia e implantação de equipamentos para redução dos teores de fluoretos nas águas, visando a minimização dos efeitos da ingestão continuada de doses elevadas de flúor pela população.

Os dados geoquímicos utilizados na presente tese, identificaram outra região flúor-anômala, localizada na região do Norte Pioneiro (ver item 4.4.3 – As anomalias magnéticas do Norte Pioneiro). Essa anomalia, está limitada pelo Rio Itararé a leste, pelo Rio Paranapanema a norte, pelo Rio Tibagi a oeste e pela região dos Campos Gerais a sul, ocupando uma área de aproximadamente 20.000 km², abrangendo 49 municípios paranaenses. A população de cerca de 700.000 habitantes, está distribuída nos núcleos urbanos (60%) e na área rural (40%). As principais atividades econômicas são a agricultura e a pecuária, e resultaram em cerca de 11% do ICMS – Imposto de Circulação de Mercadorias e Serviços, recolhido pelo governo do Estado do Paraná em 1990.

Essa anomalia está relacionada com as estruturas dômicas profundas, associadas com o domo de Quatiguá (ver item 4.4.3 - As anomalias magnéticas do Norte Pioneiro). Teores que alcançam 0,98 mg/L F⁻ na água de bacias hidrográficas com média de 220 km², estão próximos da dose limite para ingestão continuada por seres humanos, estabelecida em 1,2 mg/L F⁻ a 18° C, pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 1986), e em 1,4 mg/L F⁻ pela Resolução nº 20 (CONAMA, 18/06/1986). Os valores encontrados superam mesmo os determinados nas águas da região mineralizada à fluorita do Vale do Ribeira, que atingem até 0,15 mg/L F⁻ (MINEROPAR, inédito).

Esses resultados analíticos elevados, associados ao mapa geoquímico do fluoreto nas águas, que delimitou uma grande área flúor-anômala, deram o suporte necessário ao levantamento epidemiológico executado por pesquisadores do Departamento de Odontologia da Universidade Estadual de Londrina (Maria Celeste Morita, com. pessoal, 1997), que identificou incidência elevada de fluorose dentária grave em crianças em idade escolar. Na localidade de São Joaquim do Pontal,

município de Itambaracá, o exame clínico realizado nas crianças matriculadas na escola “João Manoel Munhoz”, identificou, num total de 135 pacientes examinados, 12 (8,89%) com sinais questionáveis de fluorose e outras 83 (61,48%) com sinais evidentes de fluorose dentária, em graus de severidade variados (Tabela 4.47).

TABELA 4.47 – RESUMO DO LEVANTAMENTO ODONTO-EPIDEMIOLÓGICO REALIZADO NA ESCOLA JOÃO MANOEL MUNHOZ, SÃO JOAQUIM DO PONTAL, MUNICÍPIO DE ITAMBARACÁ, ESTADO DO PARANÁ.

Idade	Grau de severidade de fluorose dentária			
	2	3	4	5
7	-	-	2	-
8	-	8	-	-
9	-	7	4	1
10	-	3	4	2
11	2	2	8	-
12	1	1	6	3
13	-	-	-	2
14	-	6	10	-
15	2	2	-	1
16	-	-	4	-
17	-	2	-	-
Total	5 (3,7%)	31 (22,96%)	38 (28,15%)	9 (6,67%)

Fonte : Maria Celeste Morita (com. pessoal, 1997). Levantamento epidemiológico preliminar realizado em 22/09/96. Das 135 crianças examinadas, 45 não apresentaram sinais de fluorose. Os graus de severidade variam de 2 (fluorose leve) até 5 (fluorose severa). Freqüência %, relativa às 135 crianças examinadas.

A principal fonte de abastecimento de água potável da localidade de São Joaquim do Pontal é um poço tubular. Análises realizadas na água desse poço, em 6/05/1997 e 20/05/1997 (SEMA/CEP/IAP - Laboratório de Londrina, análises n°10545 e n°10593, respectivamente), resultaram ambas em 1,80 mg/L F⁻ (18ª Regional de Saúde de Cornélio Procopio, com. pessoal, 1997), sendo atribuídos a esses teores elevados os efeitos de destruição dos dentes provocados na população (Fotografia 4.7), principalmente nas crianças.

A utilização de mapas geoquímicos construídos com os dados obtidos pela análise de águas superficiais, mostrou ser um instrumento viável para caracterização de áreas de risco, já que é conhecida a ocorrência de fluorose dentária, ainda não quantificada, também nos municípios de Curitiba, Castro, Marechal Cândido Rondon, Foz do Iguaçu, Nova Tebas, Bandeirantes, Figueira e Curiúva (Maria Celeste Morita, com. pessoal, 1999). Todas essas ocorrências da endemia estão associadas a anomalias positivas no mapa hidrogeoquímico do flúor (Figura 4.14).

É fato conhecido que o abastecimento de água potável no Paraná é, em grande medida, suportado pela exploração de aquíferos subterrâneos, visto que até junho de 1998, foram outorgados 2.938 poços, sendo 1.054 à Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR e 1.594 às prefeituras municipais (SUDERHSA, 1998). Por esse motivo, as assinaturas geoquímicas do arcabouço estrutural que refletem as diferenças entre o quimismo das principais direções de lineamentos estruturais do

Paraná (Figura 4.107) (ver ítem 4.4.2 – O arcabouço estrutural), adquirem grande importância se forem considerados nos trabalhos de prospecção e produção de água subterrânea. Assim, a exploração de aquíferos fraturados, deve levar em consideração os resultados obtidos na presente pesquisa, como base para uma investigação acurada da carga iônica da água do poço, principalmente no que concerne aos fluoretos.

4.7.3 CLORETOS E BROMETOS COMO DELIMITADORES DE ÁREAS DE RISCO DE NEOPLASIAS HEPÁTICAS

O fígado é um órgão que desempenha múltiplas funções, atuando na neutralização e eliminação de substâncias tóxicas de origem externa como alimentos, medicamentos e outros produtos ingeridos pelo organismo.

Há uma forte associação entre a hepatite do tipo B, a cirrose e o desenvolvimento do carcinoma hepático. Outros possíveis hepatocarcinógenos são a aflatoxina, nitrosinaminas, compostos estrogênicos e outros compostos químicos. O prognóstico para pacientes com carcinoma hepático é muito ruim, pois sem tratamento, normalmente morrem em 3 a 4 meses, e aqueles submetidos a tratamento, podem sobreviver por 6 a 18 meses, caso respondam à terapia (UPENN, 2000; VH, 2000).

Na agressão ao fígado por compostos químicos tóxicos, a circulação enterohepática desempenha papel importante. Esse processo fisiológico tem importância porque permite a reutilização dos produtos endógenos da excreção biliar. Nesse processo, um composto excretado com a bile para o sistema gastrointestinal, é reabsorvido, retorna ao fígado, de onde é excretado novamente pelo conduto biliar, repetindo-se o ciclo. Não obstante, quando um composto estranho participa da circulação enterohepática, sua eliminação do organismo requer seu traslado às fezes ou ao sangue periférico. Portanto, a circulação enterohepática de um composto estranho, serve para realçar sua retenção no corpo e, em decorrência, amplificar seus efeitos (OPS, 1980).

As substâncias químicas resistentes ao metabolismo, em especial o da microflora, têm uma elevada persistência ambiental. Muitos compostos halogenados se situam nessa categoria e, por conseguinte, adquirem um certo grau de prioridade nas investigações sanitárias. Esses compostos costumam ser altamente lipossolúveis ou estão fortemente enlaçados as proteínas dos tecidos, ou podem ser objeto de recirculação enterohepática, com uma conseqüente excreção lenta que pode se traduzir em acumulação no organismo (OPS, 1980).

A OPS (1980) recomenda que *“A máxima prioridade deve corresponder aos compostos de presumida toxicidade elevada, aguda, crônica ou diferida (como a carcinogenicidade) ou da maior persistência no meio ambiente, ou aos compostos que contêm os grupos químicos conhecidos por estarem associados com essas propriedades.”*

É fato bastante citado na literatura que “*Mesmo em quantidades baixas, os resíduos dos compostos organoclorados são sempre prejudiciais, pois podem se acumular no organismo, causando a longo prazo, distúrbios nervosos, geração de crianças defeituosas e câncer*”. (SUREHMA, 1984). Diversos autores citados por Marzochi *et al* (1976), constataram o efeito carcinogênico dos inseticidas, principalmente os organoclorados. Dentre eles, Davies (1973, *apud* Marzochi *et al*, 1976) enfatiza que o Carcinoma Hepático Primário é, de todas as neoplasias internas, a mais relacionada com as causas ambientais.

Marzochi *et al* (1976), focalizando a situação do norte do Estado do Paraná, salientaram que evidências originadas de experimentos com vários pesticidas utilizados indiscriminadamente na agricultura, principalmente os do grupo dos organoclorados, permitiram concluir que esses princípios ativos exercem papel importante na indução da hepato-carcinogênese.

A grande maioria da população rural do Paraná é abastecida por fontes domésticas, como açudes, cacimbas e poços freáticos. Esses mananciais e aquíferos por atravessarem extensas áreas de agricultura, recebem a carga de drenagem pluvio-fluvial de campos impregnados por pesticidas. Antes do consumo humano, essas águas sofrem apenas um processo incipiente de decantação e filtração com equipamentos domésticos de baixa eficiência. Já a população de áreas urbanas, abastecida com água tratada, tem uma exposição reduzida a esses agentes visto que há uma redução significativa nos níveis de pesticidas nos processos de tratamento de água para abastecimento público (ver item 4.4.4 – O impacto da ocupação humana).

Adicionalmente ao cloreto e brometo, nas áreas submetidas à atividade agrícola, a produção de nitrato é um fato comum, ligado à ação biológica na ciclagem do nitrogênio, e também à adição de fertilizantes nitrogenados. Nesse sentido, O'Neill (1993) sublinha um risco potencial dos teores elevados de nitrato na água potável, pela possibilidade de formação de nitrosaminas carcinogênicas no sistema digestivo humano, originada pela conversão de nitrato em nitrito e a subsequente reação com os aminoácidos. Assim, a agressão e a carcinogenicidade estão ligadas à atividade agrícola por, no mínimo, duas possibilidades, quais sejam os resíduos de pesticidas clorados e bromados e o nitrato.

A investigação sobre a distribuição dos óbitos por câncer de fígado foi realizada com o objetivo de identificar a possibilidade de utilização dos teores de brometo e cloreto nas águas superficiais como indicadores de áreas de risco para essa moléstia, já que a relação entre a moléstia e a atividade agrícola, acompanhada ao longo de décadas pela aplicação e consumo de agrotóxicos organoclorados, foi caracterizada por Marzocchi *et al* (1976).

Para investigar o relacionamento entre a agricultura, o quimismo ambiental e a saúde humana, foram adotados os seguintes critérios:

- seleção de um indicador de mortalidade humana, capaz de identificar o impacto ambiental;
- seleção de culturas com distribuição geográfica característica e reconhecidas como consumidoras de agrotóxicos, mormente no passado;
- seleção de elementos ou compostos químicos solúveis relacionados com a atividade agrícola;
- seleção de elementos químicos presentes nos princípios ativos de agrotóxicos, detectáveis por análise química inorgânica.

Como indicador de mortalidade humana, foi selecionado o câncer de fígado, pelo fato desse órgão se constituir num importante filtro dos fluidos orgânicos e por isso, capaz de refletir agressão ambiental severa. Utilizando a média anual de óbitos/100.000 habitantes no período de 18 anos compreendido entre 1980 e 1997, foram selecionadas (Tabela 4.48 e Figura 4.127) duas classes de municípios:

- os 10 municípios com as taxas de mortalidade mais elevada;
- os 10 municípios com as taxas mais baixas.

TABELA 4.48 – CATEGORIZAÇÃO DE MUNICÍPIOS DO ESTADO DO PARANÁ SEGUNDO A TAXA DE ÓBITOS POR CÂNCER DE FÍGADO/100.000 HABITANTES NO PERÍODO 1980 – 1997.

Classe	Municípios	Óbitos / 100.000 hab / ano (1980-1997)	Média de óbitos / 100.000 hab / ano (1980 – 1997)
Municípios com as maiores taxas de óbitos por câncer de fígado	São Pedro do Ivaí	9,2924	7,53
	Quatiguá	8,9031	
	Quinta do Sol	8,2345	
	Jandaia do Sul	8,2052	
	Jardim Olinda	7,9856	
	Atalaia	7,8335	
	Cruzeiro do Sul	7,5300	
	Santa Fé	7,5028	
	Colorado	7,5020	
	Rondon	7,4733	
Municípios com as menores taxas de óbitos por câncer de fígado	Roncador	0,6277	0,4715
	Pinhais	0,5922	
	Itambaracá	0,5915	
	Bocaiúva do Sul	0,5492	
	Vera Cruz do Oeste	0,4756	
	Nova Laranjeiras	0,4715	
	Palmital	0,4637	
	Cantagalo	0,4420	
	Nova Tebas	0,3261	
	Fazenda Rio Grande	0,1521	

Em virtude do caráter exploratório adotado para esse tema, evitou-se uma comparação por municípios isolados, optando-se pela visão de conjunto (Tabela 4.48). Sob essa ótica, a diferença entre os dois grupos de municípios é significativa, já que a

taxa de óbitos por neoplasias hepáticas do grupo de maior risco, é 15,97 vezes maior que a do grupo com a taxa mais reduzida.

Em 1997, no Brasil, a taxa de mortalidade por neoplasia maligna do fígado e das vias biliares intrahepáticas / 100.000 habitantes, variou desde 2,137 na região Norte, 2,486 na Nordeste, 2,646 na Centro-Oeste, 3,225 na Sudeste até o máximo de 3,642 na região Sul (INCA, 2000). Esse crescimento das taxas de mortalidade, mostra um crescimento compatível com o aumento da atividade agrícola, mesmo levando em consideração que podem existir alguns problemas no processo de notificação dos óbitos nas regiões Norte e Nordeste.

Quando comparados com os dados apresentados por INCA (2000), os dez municípios paranaenses com as maiores taxas de mortalidade, que variam de 7,47 em Rondon até 9,29 em São Pedro do Ivaí, mostram um contraste de 2,05 a 2,55 vezes maior (Tabela 4.48), que o índice de 3,642 na região sul do Brasil.

Dos dados de produção agrícola do Paraná, na safra 1995/1996, foram selecionadas as culturas de algodão, café, batata e fumo. Os critérios adotados para essa seleção foram: a longa tradição desses produtos na agricultura paranaense, a distribuição geográfica característica dessas culturas (as duas primeiras no norte e as outras no sul) e a aplicação intensiva de produtos químicos, tais como inseticidas e fungicidas, durante largos períodos de tempo. Nas regiões norte, noroeste e oeste do estado, concentra-se o plantio de algodão com 181.626 hectares e café com 299.919 hectares (Figuras 4.117 e 4.118). No sul e sudeste concentra-se o fumo com 35.546 hectares e a batata com 57.557 hectares (Figuras 4.119 e 4.120). Essas culturas, principalmente as do algodão e do café, ocorrem há muitas décadas nas regiões norte e noroeste do estado, e assim os impactos medidos com a geoquímica, dizem respeito não apenas ao impacto da safra 95-96 mas também ao passivo ambiental e ao estoque de elementos e compostos espúrios acumulados durante todo esse longo período de agressão ambiental. Na região central do estado, a atividade agrícola é reduzida, sendo a economia baseada principalmente na pecuária, refletindo-se em baixas taxas de óbito por câncer de fígado.

Das variáveis analíticas determinadas na água, foram selecionadas, a priori, o potássio, o cálcio, o magnésio, o nitrato e o sulfato como indicadores da atividade agrícola, e o cloreto e o brometo como indicadores da presença de resíduos de pesticidas organoclorados e bromados. A assinatura geoquímica dos compartimentos delimitados pelo plantio dos produtos agrícolas selecionados, é complexa e composta por elementos herdados do substrato geológico, submetidos à concentração e dispersão por fatores intempéricos, pelos processos pedológicos, pela adição de insumos agrícolas das mais variadas naturezas e finalmente pelos processos de

concentração ligados à fisiologia vegetal. No entanto, o uso e aplicação de insumos agrícolas é responsável por uma grande quantidade de elementos estranhos ao ambiente.

Durante décadas, nas plantações de café foram empregadas grandes quantidades de pesticidas organoclorados, como o BHC e no cultivo do algodão, foram empregados inseticidas clorados com átomos de bromo, compondo a molécula do princípio ativo (Tabela 1.24). O bromo é aqui salientado por ser um elemento pouco abundante na natureza, possuir elevada toxidez e que, sob quaisquer condições ambientais, sejam redutoras ou oxidantes, mostrar uma grande mobilidade e possibilidade de dispersão. A aplicação desses pesticidas na cultura do algodão é dirigida para a broca-da-raiz-do-algodoeiro (*Eutinobothrus brasiliensis*) e para o bicudo (*Antononous grandis*), responsáveis por grandes quebras de safra.

Medeiros *et al* (1984) investigaram a presença de resíduos de 10 princípios ativos (BHC, DDT, Lindane, Clordane, Aldrin, DDE, Endrin, Dieldrin, TDE e Heptachlor) nas águas *in natura*, lodo *in natura*, lodo decantado na estação de tratamento d'água e na água tratada em 16 municípios, com distribuição geográfica representativa do Paraná, e identificaram que os inseticidas organoclorados se acumulam nos sedimentos de fundo e nos suspensóides (Tabela 4.15).

Andreoli e Ferreira (1998) identificaram no Estado do Paraná, a comercialização de cerca de 400 princípios ativos de agrotóxicos, distribuídos em mais de 700 marcas comerciais, dos quais apenas 20 são legalmente monitorados. Consideradas apenas seis regiões selecionadas, a comercialização de agrotóxicos em 1996 somou 9.500 toneladas (Ponta Grossa 2.900 t; Pato Branco 2.096 t; Cornélio Procopio 1.835 t; Ivaiporã 1.085 t; Londrina 1.020 t; Umuarama 585 t).

Verifica-se que o Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- e K^+ apresentam relação direta com o crescimento dos óbitos por câncer hepático, mostrando elevação significativa dos teores nos municípios com maiores taxas de mortalidade (Tabela 4.50). Isso permite supor que a atividade agrícola desempenhe alguma influência ou controle sobre essa moléstia, já que o cálcio e o magnésio, constituintes maiores do calcário magnesiano, são adicionados ao ambiente no processo de calagem do solo. O potássio é amplamente utilizado na agricultura na forma de fertilizante; o nitrato não é gerado apenas pela atividade biológica, mas também está presente, junto com o sulfato, em fertilizantes como o sulfato de amônio, empregados na cultura do algodão (100 a 300 kg/ha), café (200 a 1200 kg/ha) e cana (70 a 350 kg/ha), todos eles com distribuição geográfica semelhante. Essa relação fica ainda mais evidente quando são considerados os comportamentos do cloreto (Figura 4.129) e do brometo (Figura

4.130), elementos constituintes de agrotóxicos organoclorados empregados na cultura do café e organoclorados bromados na do algodão.

A comparação dos mapas de distribuição dos óbitos por câncer de fígado/100.000 habitantes/ano no período 1980-1997 (Figura 4.128) com os das cultura de algodão, café, fumo e batata, mostra uma robusta correlação geográfica (Figuras 4.117, 4.118, 4.119 e 4.120). Os dez municípios com os maiores índices de óbitos por carcinoma hepático/100.000 habitantes/ano no período de 1980 a 1997 (Tabela 4.49), concentram-se no norte do estado, correlacionando-se com o cultivo do algodão e do café. A exceção é o município de Quatiguá, que mostra uma taxa elevada de óbitos e tem cultivo de algodão e café, praticamente irrelevante na safra 1995-1996.

Uma possibilidade que deve ser considerada é a aplicação de cloreto de potássio que é acompanhado de brometo de potássio, encontrado nos fertilizantes produzidos com matéria prima importada do Canadá. No entanto, deve se esperar que a contribuição desses produtos em termos de cloretos e brometos nas águas, seja homogeneamente distribuída por toda região submetida a atividade agrícola e não restrita a regiões de plantio de café e algodão como foi caracterizado na presente tese.

Com relação ao bário e potássio nas águas, é necessário indicar que esses cátions mostram uma correlação espacial perfeita com a ocorrência da Formação Caiuá (ver item 4.4.1 - As províncias geológico-geomorfológicas), que é por sua vez geograficamente correlacionada com as regiões de plantio de café e algodão. Desse modo, o relacionamento do bário com os óbitos parece não ser consistente, apesar de numericamente elevada (índice de risco = 3,08).

TABELA 4.49 - MEDIANAS DOS VALORES DA SAFRA AGRÍCOLA DE 1995-1996 ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADAS PELAS CLASSES DE ÓBITO POR CÂNCER DE FÍGADO/100.000 HABITANTES.

Ítem	Dez municípios com as menores taxas	Dez municípios com as maiores taxas
Produção de algodão (t)	48	1417
Área plantada algodão (ha)	50	800
Área plantada café (ha)	100	600
Produção de café (t)	56	360
Produção de batata (t)	1720	3
Área plantada batata (ha)	115	0,50
Produção de fumo (t)	33	--
Área plantada fumo (ha)	20	--

Fontes : dados de área plantada relativos à safra 1995-1996, Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Paraná. Dados de mortalidade, Banco de dados de mortalidade, Secretaria da Saúde do Paraná.

Considerando o produto das medianas dos teores estimados nos dez municípios com as maiores taxas de mortalidade, pelas medianas dos teores estimados nos municípios com as menores taxas, como um índice de risco geoquímico para o câncer de fígado (coluna 4 da Tabela 4.50), é notável o fato que esse índice torna-se muito

elevado para o caso do K^+ , SO_4^{2-} , Br^- , Ba^{2+} , NO_3^- e Cl^- . Isso enfatiza a influência da agricultura e dos pesticidas organo-clorados e bromados na elevação das taxas de mortalidade por neoplasias hepáticas.

TABELA 4.50 - MEDIANA E RISCO POTENCIAL DOS TEORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS PELAS CLASSES DE ÓBITO POR CÂNCER DE FÍGADO/100.000 HABITANTES.

Variável analítica	Dez municípios com as menores taxas	Dez municípios com as maiores taxas	Índice de risco geoquímico
Condutividade	54,8152	64,5272	1,18
Na^+ (mg/L)	1,75232	2,09488	1,19
Mg^{2+} (mg/L)	2,46653	3,05817	1,24
Ca^{2+} (mg/L)	4,97197	6,44287	1,30
Sr^{2+} (mg/L)	0,029337	0,041908	1,42
K^+ (mg/L)	0,883089	1,44896	1,60
SO_4^{2-} (mg/L)	0,210268	0,411159	1,95
Br^- (mg/L)	0,014933	0,037247	2,49
Ba^{2+} mg/L)	0,01973	0,060862	3,08
NO_3^- (mg/L)	0,629639	2,29606	3,65
Cl^- (mg/L)	0,487608	1,82702	3,75

Resulta que os mapas de distribuição de cloreto e brometo na águas apresentam condições de serem utilizados como indicadores de risco ambiental especificamente para os carcinomas hepáticos, servindo também como referenciais para investigações mais detalhadas para identificação da presença e determinação dos teores dos princípios ativos de pesticidas, na forma de um estoque ambiental.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos, é possível concluir que a metodologia empregada para a coleta de amostras, obtenção, tratamento e representação dos dados, mostrou-se eficiente na espacialização da distribuição de elementos químicos e na interpretação dos relacionamentos destes com o ambiente natural e com os processos antrópicos. A compartimentação do território investigado com base nos dados geoquímicos apresentou uma grande coerência com o conhecimento do meio físico, das condições de uso e ocupação do solo e do *stress* a que está submetido o ambiente natural. A aplicação da geoquímica com uma visão sistêmica, buscando identificar os reflexos do ambiente natural e das alterações antropogênicas superimpostas, provou ser adequada como método de investigação. Nesse ponto concentra-se a matéria nova a ser considerada com fonte de novas investigações para geólogos, agrônomos, médicos e odontólogos sociais, ambientalistas e planejadores do espaço territorial.

É imperativo que o conhecimento de um território se utilize de investigações que busquem estabelecer os panoramas geoquímicos e as linhas de referência (*geochemical baselines*) da abundância e carências de elementos químicos no ambiente. Essa abordagem inicial deve ter uma abrangência completa sob o ponto de vista da quantidade de elementos analisados, já que as relações entre os seres vivos e o ambiente natural ou o alterado pelo homem, devem emergir da complexidade da base de dados disponível. Além disso, a investigação combinada da cadeia composta por rocha, solo, água e ciclo biológico, deve ser realizada com base na especiação dos elementos. Investigações dessa natureza devem sempre abordar o meio físico com uma ótica sistêmica, com a interação de profissionais de diversas especialidades e com o aporte de conhecimentos, de modo a compor um quadro o mais completo possível evitando as interpretações baseadas apenas em uma especialidade.

O autor considera necessário enunciar algumas recomendações, de forma a subsidiar trabalhos de pesquisa que investiguem com maior profundidade e detalhamento alguns dos resultados obtidos:

1. Investigação geoquímica no território do Estado do Paraná, com uma maior resolução, pela adoção de redes de amostragem mais densas, suportada por técnicas

analíticas adequadas aos baixos teores que ocorrem nas águas e nos sedimentos de fundo das bacias hidrográficas. Os resultados analíticos de sedimentos ativos de drenagem devem ser calibrados com os que foram aqui apresentados, por meio da reanálise de alíquotas, viabilizando comparar e compatibilizar as séries de dados.

2. Investigação da especiação dos elementos presentes nos sedimentos ativos de drenagem, detalhando a proporção bio-disponível e a indisponível, subsidiando assim pesquisas relacionadas com a fertilidade agrícola e com a epidemiologia.

3. Investigação da amplitude geográfica e da intensidade da contaminação por mercúrio a partir dos garimpos na Planície Litorânea, mais especificamente na região de Antonina, Morretes e Paranaguá e na Baía de Paranaguá e os efeitos dessa contaminação na biota.

4. Investigação epidemiológica nos habitantes da região do Norte Pioneiro (ver itens 4.4.3 – As anomalias magnéticas do Norte Pioneiro e 4.7.2 Áreas - flúor-anômalas e a ocorrência de fluorose dentária), visando determinar os efeitos na saúde humana da ingestão continuada de doses elevadas de outros cátions - K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ e SO_4^{2-} - que acompanham o fluoreto, responsável pela ocorrência já comprovada de fluorose dentária.

5. Detalhamento epidemiológico e geoquímico dos resultados que vinculam teores elevados de Cl^- e Br^- aos resíduos de pesticidas, com as culturas de algodão e café e com a elevação das taxas de mortalidade por neoplasias hepáticas. Outras moléstias graves como neoplasias de pâncreas e de vesícula biliar, e mal-formações congênitas como fissura palatina e lábio leporino, mielomeningocele e anencefalia devem ser incluídas na investigação, já que sua ocorrência pode estar relacionada ao impacto dos pesticidas.

6. Investigação detalhada do significado exploratório da associação elementar Cr-Ti-V-Co-Ni-Cu-Zn-Pt-Pd e dos níveis de gabros presentes no âmbito da Província Geoquímica S-3.

7. Investigação detalhada da origem, efeitos na saúde e significado exploratório da anomalia geoquímica de Hg em sedimentos ativos de drenagem na região sudoeste e oeste do Paraná.

8. Investigação detalhada sobre o significado exploratório das anomalias hidrogeoquímicas e geoquímicas de sedimentos ativos de drenagem associadas com rochas vulcânicas ácidas (Mb. Palmas e Mb. Chapecó) e as intersecções de estruturas tectônicas NE-SW com NW-SE.

9. Investigação geoquímica e mineralógica que identifique a origem e o significado exploratório da relação entre a Formação Caiuá (Grupo Bauru) com elevados teores de Ba^{2+} e K^+ , nas águas superficiais.

10. Investigação epidemiológica dos efeitos da ingestão continuada de Ba^{2+} e K^+ , pela população rural da região noroeste do Estado do Paraná. Os teores nas águas naturais, apesar de menores que as doses de referência, distinguem-se dos outros ambientes naturais e relacionam-se com a ocorrência da Formação Caiuá.

11. Investigação do montante da acumulação nos sedimentos de fundo das barragens dos rios Paranapanema, Paraná e Iguaçu dos resíduos de insumos agrícolas (pesticidas, fungicidas, fertilizantes e calcários magnesianos) e os efeitos na biota.

12. Utilização de mapas e dados geoquímicos de sedimentos ativos de drenagem com o objetivo de re-interpretação da seqüência vulcânica da Bacia do Paraná, redefinindo o mapa geológico do Estado do Paraná.

Enfim, as doze sugestões acima enunciadas são apenas algumas linhas de pesquisa de um grande leque de possibilidades que investigarão o relacionamento da geoquímica de superfície com diversas áreas do conhecimento tais como a exploração mineral, o monitoramento de impactos ambientais e a epidemiologia.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AISSE, M.M.; SANTOS, R.L.S. **Avaliação toxicológica e físico-química do Rio Passaúna**. Curitiba : ISAM-PUC/PR : CONCITEC, 1988.
2. ANDREOLI, C.V.; BONNET, B.R.P.; LARA, A.I.; WOLTER, F.R. Proposição de plano de monitoramento da reciclagem agrícola de lodo de esgoto no Estado do Paraná. **SANARE**, Curitiba. v. 7, n. 7, p., 1997.
3. _____.; FERREIRA, A.C. Levantamento quantitativo de agrotóxicos como base para a definição de indicadores de monitoramento de impacto ambiental na água. **SANARE**, Curitiba. v. 10, n. 10, p., 1998.
4. ANDREWS-JONES, D.A. The application of geochemical techniques to mineral exploration. **Mineral Industries Bulletin**, Colorado School of Mines, v. 2, n. 6, p. 1-31, 1968.
5. ANDRIOTTI, J.L.S. Análise de componentes principais: fundamentos de uma técnica de análise de dados multivariada aplicável a dados geológicos. **Acta Geologica Leopoldensia**, v. 20, n. 44, p. 27-50, 1997.
6. ANJOS, A dos. **Estudo do calcário da Formação Irati – São Mateus do Sul, PR. – como corretivo da acidez do solo**. Curitiba, 1991. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo). CPGCS. Universidade Federal do Paraná.
7. APPLETON, J.D.; RIDGWAY, J. Regional geochemical mapping in developing countries and its application to environmental studies. **Applied Geochemistry**, Great Britain, Suppl. Issue n. 2, p. 103-110, 1993.
8. ARIOLI, E.E. **Anteprojeto cobre no basalto. Relatório de etapa**. Curitiba : MINEROPAR. 1980. Relatório interno. inédito.
9. ATSDR - Agency for Toxic Substances and Diseases Registry - Public Health Statement. **Hazardous Substances Release. Health effect database**. Disponível na Internet. <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/hazdat.html>. 1995.
10. BARBIER, J. Images géochimiques du socle hercynien dans le Massif central français. **Bulletin BRGM**, Sec 2, n. 2-3, p. 175-194, 1979.
11. BEUS, A.A.; GRIGORIAN, S.V. **Geochemical exploration methods for mineral deposits**. Wilmette : Applied Publish., 1977.
12. BIONDI, J.C. **Depósitos minerais metálicos de filiação magmática**. São Paulo : T.A. Queiroz : Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia, 1986.
13. _____. **Marquês de Abrantes (Au-Pb) : relatório de etapa, pesquisa de alvo geológico – geoquímico**. Curitiba : MINEROPAR, 1985. Relatório interno.
14. _____. ; FELIPE, R.S. Jazida de fluorita de Volta Grande, Cerro Azul, Paraná. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (33 : 1984 : Rio de Janeiro). **Anais...** Rio de Janeiro : SBG, 1984. v. 8, p. 3784-3798.
15. BITTENCOURT, A.V.L. **Notas de aula**. Disciplina Geoquímica Ambiental. Curitiba : UFPR, 1998. Curso de Pós Graduação em Geologia.
16. BJÖRKLUND, A.; GUSTAVSSON, N. Visualization of geochemical data on maps: new options. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 29, n. 1-3, p. 89-103, 1987.

17. BOKONBAEV, K.J.; KOSTENKO, L.S.; BOKONBAEVA, S.J. Ecological geochemistry of Kemin Mining Complex of Kyrgystan. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 : Beijing). **Documents of the 30th Internat. Geol. Cong.** Beijing. 1996. CD-ROM.
18. BOLIVAR, S.L.; COLE, G.L.; MAASSEN, L.W.; CASTRO, M.J.F.; AZUOLA, V.H.; GAMBOA, R.E.; SOLANO, R.M.C.; CASTILLO, M.R.; KUSSMAUL, S.; TORRES, A.C. **Atlas geoquímico de los cuadrangulos de San Jose y Golfito, Costa Rica.** Los Alamos : Los Alamos Nat. Lab. : Min. Industria, Energía y Minas : Escuela Centroamericana de Geología, 1987.
19. BØLVIKEN, B.; BERGSTROM, J.; BJÖRKLUND, A.; KONTIO, M.; LEHMUSPELTO, P.; LINDHOLM, T.; MAGNUSSON, J.; OTTESEN, R.T.; STEENFELT, A.; VOLDEN, T. **Geochemical atlas of Northern Fennoscandia.** Copenhagen : Geological Survey of Sweden : Geological Survey of Finland : Geological Survey of Norway, 1986.
20. BONHAM-CARTER, G.F. **Geographic Information Systems for Geoscientists.** Modelling with GIS. Ontario : Pergamon Press, 1996. (Computer Methods in the Geosciences, v 13).
21. BONOTTO, D.M. **Comportamento hidrogeoquímico do ²²²Rn e isótopos de ²³⁸U e ²³⁴Pb sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais.** Rio Claro, 1996. Tese (Livre Docência). Universidade Estadual Paulista.
22. BORGES, C.O.; COSTA, H.F. da; JORGE, M.N. Imagens geoquímicas Folha SD.22-Z-D (Goianésia). In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. (2 : 1989 : Rio de Janeiro). **Anais...** Rio de Janeiro : SBGq, 1989.
23. BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1989.
24. BRASIL. Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Regulamenta a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei nº 6.934, de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e pelo Decreto-lei nº 1.899, de 1981, que institui taxas relativas às atividades do Ministério da Agricultura. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1982.
25. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Portaria nº 357, de 14 de outubro de 1971. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1971.
26. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Portaria nº 393, de 05 de outubro de 1972. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1972.
27. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Portaria nº 02, de 06 de janeiro de 1975. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1975
28. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Portaria nº 84, de 29 de março de 1982. Aprova disposições sobre exigências, critérios e procedimentos a serem utilizados pela inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1982
29. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. Portaria nº 01, de 4 de março de 1983. Aprova as normas sobre especificações, garantias, tolerâncias e procedimentos para coleta de amostras de produtos, e os modelos oficiais a serem utilizados pela inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 9 mar. 1983.

30. BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. SECRETARIA NACIONAL DE DEFESA AGROPECUÁRIA -SNDA. Portaria nº 03, de 12 de junho de 1986. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1986.
31. BRASIL. MINISTÉRIO DO INTERIOR. Portaria nº 231, de 27 de abril de 1976. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1976.
32. BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE E DA AMAZÔNIA LEGAL. CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1986.
33. BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 10, de 18 de março de 1985. s.e. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília. 1985.
34. BRITISH GEOLOGICAL SURVEY – BGS. **Regional geochemistry of the East Grampians area**. Keyworth : British Geological Survey, 1991.
35. CÂMARA, G. Anatomia de um GIS. **Fator GIS. A revista do geoprocessamento**, Curitiba, n 4, jan/mar., p. 11-15 , 1994.
36. CARNEIRO, D. **Fasmas estruturais da economia do Paraná**. Curitiba : Editora da UFPR, 1962.
37. CAVA, L.T. **Projeto carvão : relatório final**. Curitiba : MINEROPAR, 1981. 3 v.
38. CHAO, T.T.; THEOBALD, P.K.Jr. The significance of iron and manganese oxides in geochemical exploration. **Economic Geology**, 1, v. 71, p. 1560-1569, 1975.
39. CLARK, I. **Practical geostatistics**. Londres : Applied Sciences Publ., 1979.
40. COMEC - CORDENAÇÃO DA REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA. **Tratamento e disposição de efluentes da Lamenha Pequena**. Curitiba : Consórcio Multiservice/ Saniplan, 1996. Relatório final.
41. COPPENS, R. **Statistiques élémentaires appliquées aux sciences de la terre**. Nancy : École Nationale Supérieure de Géologie Appliquée et de Prospection Minière, 1977.
42. CORDANI, U.G. A formação do geólogo brasileiro numa sociedade em transformação – a proposta da Universidade de São Paulo, **A Terra em Revista**, Belo Horizonte. v. 3, n. 3., 1997.
43. CORRÊA, A.R., et al. **Cartas climáticas do Estado do Paraná**. Londrina : IAPAR, 1994. (Documento 18).
44. COUTINHO, J.M.V. Lantanita de Curitiba, Paraná. **Bol. de Mineralogia**, São Paulo, n. 13, p. 199-126. 1955.
45. CROUNSE, R.G.; PORIES, W.J.; BRAY, J.T.; MAUGER, R.L. Geochemistry and man; health and disease; 2, Elements possibly essential, those toxic and others. In: THORNTON, I. (ed.). **Applied environmental geochemistry**. New York : Acad. Press, 1983. p. 309-333. (Academic Press Geology series).
46. DAITX, E.C.; GASPAR, J.C.; LEITE, W.S.L. Teores e distribuição dos metais básicos, metais preciosos, semi-metais e elementos raros nos minérios sulfetados das jazidas Perau e Canoas (região do Vale do Ribeira, PR). In : MARINI, O. (ed.) : **Caracterização de minérios e rejeitos de depósitos minerais brasileiros**. Brasília, DNPM/DIREX – PADCT/GTM, 1997. p. 85-90.
47. DANGERMOND, J.; HARNDEN, E. Map Data Standardization. A Methodology for Integrating Thematic Cartographic Data Before Automation. **ArcNews**, Redlands, p. 16-19, 1990. Spring.
48. DARDENNE, M.A.; SAVI, C.N. Geologia e geoquímica dos filões de fluorita segunda linha Torrens e Cocal.- SC. **Rev. Brasil. Geoc.**, São Paulo, v. 14, n. 2, 1984.
49. DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X. **A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management :**

- Recommendations for International Geochemical Mapping. Paris : UNESCO, 1995. Final Report of IGCP Project 259.
50. DAVIS, J.C. **Statistics and data analysis in geology**. New York : John Willey & Sons., 1973. 550 p.
 51. DAXING, X. **Special colorimetric and spectrophotometric techniques for the determination of boron, phosphorous, silica, thorium and uranium**. Xi'an : Shaanxi Central Laboratory, 1996.
 52. DE LUCA, S.J.; CASTRO, C.B.; IDE, C.N. Contaminação da chuva e da drenagem pluvial. **Ambiente**, v. 4, n. 1, p. 49-53, 1990.
 53. DE MAN, W.H.E. (ed.) **Conceptual framework and guidelines for establishing geographic information systems** : General Information Program and UNISIST. Paris : UNESCO, 1984.
 54. DEER, W.A., HOWIE, R.A, ZUSSMAN, J. **Rock forming minerals**. London : Logman Scient. and Technical, 1961.
 55. ———, ———, ———. **Rock forming minerals**. 2 ed. Hong Kong : Logman Scient. and Technical, 1992.
 56. DESUN, Q. **Proposal of a multi-element analytical scheme for international geochemical mapping**. Hefei : Provincial Central Laboratory, 1996.
 57. DISSANAYAKE, C.B. Water quality and dental health in the dry zone of Sri Lanka. In : ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH IN DEVELOPING COUNTRIES (1993 : London). **Abstracts...** London : The Geological Society, 1993. p. 12-13.
 58. DURCOVÁ, M. Hydrogeochemical characteristics of selected heavy metals in groundwaters in Slovakia. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 : Beijing). **Documents of the 30th Internat. Geol. Cong.** Beijing. 1996. CD-ROM.
 59. ENVIROSENSE. **Factsheet: Disposal of spent fluorescent light tubes and mercury vapor lamps**. Disponível na Internet. <http://es.inel.gov/techinfo/facts/ca-hm/htmfact2.html> 1997.
 60. EPA –UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível na internet. **IRIS - Integrated Risk Information System**. <http://www.epa.gov/iris/> 2000.
 61. ESRI – ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE. **ArcView User's Guide**. Redlands : Environmental Systems Research Institute, 1992.
 62. ESRI – ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE. **ArcView: GIS for everyone**. Redlands : Environmental Systems Research Institute, 1994.
 63. ESRI – ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE. **ARCGRID. Raster Geoprocessing Extensions for ARCINFO GIS**. Redlands : Environmental Systems Research Institute, 1995.
 64. ESRI – ENVIRONMENTAL SYSTEMS RESEARCH INSTITUTE. **Getting to know ArcView GIS the geographic information system (GIS) for everyone**. Cambridge : Geoinformation International, 1997.
 65. EYSINK, G.J.; DE PÁDUA, H.B.; MARTINS, M.C. Presença do mercúrio no ambiente. **Ambiente**, v. 2, n. 1, p. 43-50, 1988.
 66. FANGLUN, C., YICHIANG, H. **Review on pretreatment and determination methods of trace and ultratrace gold used in China**. Zhengzhou : Henan Central Laboratory, 1996.
 67. FERNANDEZ-TURIEL, J.L.; CARVALHO, W.; CABAÑAS, M.; QUEROL, X.; LOPEZ-SOLER, A. Mobility of heavy metals from coal fly ash. **Environmental Geology**, n. 23, p. 264-270, 1994.

68. FERREIRA, F.J.F.; FORLIN, M.; DONATTI, L.M.; ROSTIROLLA, S.P.; SOARES, P.C. Assinatura magnética de estruturas dômicas da região de fartura. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (39 : 1996 : Salvador). **Anais...** Salvador : SBG, 1996. v.2, p.341-343.
69. FIEDLER, H.D.; SOLARI, J.A. Concentração de metais em aerossóis atmosféricos. **Ambiente**. V. 5, n. 1, p. 26-32, 1991.
70. FIORI, A.P. As falhas da Lancinha e de morro Agudo e estruturas secundárias associadas. In : SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA (2 : 1985 : Florianópolis). **Anais...** Florianópolis : SBG, 1985. p. 146-158.
71. _____.; CAMARGO, E.C.; MONASTIER, M.S.; LIMA, R.E. de; FUMAGALLI, C.E.; SALAMUNI, E.; FASSBINDER, E.; GÓIS, J.R. **Lineamentos tectônicos e possíveis mineralizações associadas no pré-Cambriano paranaense**. Curitiba : MINEROPAR : UFPR, 1984. v. 1. Convênio UFPR-MINEROPAR.
72. FLETCHER, W.K. Analytical methods in geochemical prospecting. In : GOVETT, G.J.S. (ed.) **Handbook of Exploration Geochemistry**. Amsterdam : Elsevier, 1981. v. 1.
73. FORTESCUE, J.A.C. **Environmental geochemistry – a holistic approach**. New York : Springer Verlag, 1980.
74. _____. **A standardized approach to the study of the geochemistry of humus. Williams property, Hemlo. Tunder Bay District**. Ontario : Ontario Geol. Survey, 1985. (Map 80 754, Geochemical series).
75. _____. Landscape geochemistry: retrospect and prospect – 1990. **Applied Geochemistry**, l. v. 7, p. 1-53. 1992.
76. FORTIN, P. **Mobilisation, fractionnement et accumulation des terres rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du bassin de Curitiba (Brésil)**. Paris, 1989. (Mémoires des Sciences de la Terre, n 10).
77. FRITZSON JR. O.; BIONDI, J.C.; PIEKARZ, G.F. **Verificação de anomalias geoquímicas nas áreas Capivari-Pardo e antiforme Setuva**. Curitiba : MINEROPAR, 1985. 4 v. Relatório Interno.
78. GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. **Solutions, mineral and equilibria**. New York : Harper & Row, 1965.
79. GARRET, R.G.; GEDDES, A.J.S. Studies of regional drainage geochemistry in Jamaica. **Trans. Inst. Min. Metall.**, 1991. (Appl. Earth Sci., Sec. B : 100).
80. GIRARDI, V.A.V. **Petrologia do complexo básico-ultrabásico de Piên, PR**. São Paulo : USP, 1974. 146 p. Tese (Livro Docência). Universidade de São Paulo.
81. GOLDEN SOFTWARE INC. **Surfer v.4 – Reference manual**. Golden : Golden Software, 1997.
82. GULDBRANSEN, R.A. Chemical composition of phosphorites in the Phosphoria Formation. **Geoch. And Cosmoch. Acta**, v. 30, p. 769-778, 1966.
83. GUOHUI, L. **X-ray fluorescence spectrometry**. Langfang : Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, 1996.
84. HOFFMAN, S.J.; THOMPSON, I. Models, interpretation and follow-up. In : FLETCHER, W.K. et al. **Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys**. Chelsea : Soc. Of Econ. Geol., 1986. p 117-128. (Rev. in Econ. Geology, v. 3).
85. HOWARTH, R.J.; THORNTHON, I. Regional Geochemical Mapping and its Application to Environmental Studies. In : THORNTHON, I. (ed) **Applied Environmental Geochemistry**. London : Academic Press, 1983. p 42-73. (Geology Series).
86. HUGGET, R.J. **Geoecology an evolutionary approach**. New York : Routledge, 1995.
87. HUMPHRYS, S.E. The mobility of the rare elements in the crust. In: HENDERSON, P. (ed) **Rare earth elements geochemistry**. Amsterdam : Elsevier, 1984.

88. IGNÁCIO, S.A. **Agrupamento dos municípios paranaenses segundo variáveis sócio-econômicas. Uma análise estatística.** Curitiba : IPARDES, 1998.
89. INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E FLORESTAS – ITCF. **Atlas do Estado do Paraná.** Curitiba : ITCF / DIOE, 1987.
90. INSTITUTO NACIONAL DO CANCER – INCA. Disponível na Internet. <http://www.inca.org.br>. 2000.
91. JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY. JICA. **Report on geological survey of Anta Gorda Brasil.** S.I. : JICA, 1983.
92. JENNE, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. **Amer. Chem. Soc.**, v. 73, p. 337-387, 1968. (Advances in Chemistry Series).
93. JIE, T.; NIANFENG, L. Some problems of ecological environmental geology in arid and semiarid areas of China. **Environmental Geology**, Berlin, v. 26, n. 1, p. 64-67, 1995.
94. JOHNSON, A.H.M.; LALOR, G.C.; PRESTON, J.; ROBOTHAM, H.; THOMPSON, C.; VUTCHKOV, M.K. Heavy metals in Jamaican surface soils. **Environmental Geochemistry and Health**, London, v. 18, p. 113-121, 1996.
95. JUFEN, Z. **Treatment of various kind of environmental geological samples.** Nanking : Nanking Laboratory of Rock and Mineral Research, 1996.
96. JUNCHENG, Z. **Determination of rare-earth elements in geological samples by ion exchange-ICP-AES.** Wuhan : Wuhan Monitoring and Testing Center for Rock and Mineral, 1996.
97. KOCH Jr.;G.S.; LINK, R.F. **Statistical analysis of geological data.** New York : John Wiley & Sons, 1971.
98. KOLJONEN, T. **The geochemical atlas of Finland, Part 2 : Till.** Espoo : Geological Survey of Finland, 1992.
99. KRAUSKOPF, K.B. **Introdução à geoquímica.** São Paulo : Ed. Polígono : Ed. USP, 1972.
100. LÅG, J. General survey of geomedicine. In : LÅG, J. **Geomedicine.** Boca Raton : CRC Press, 1990. p. 1-23.
101. LAKATOS, E.M.; MARCONI, M.A. **Metodologia científica.** São Paulo : Ed. Atlas, 1983.
102. LARACH, J.O.I., et al. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Paraná.** Londrina : EMBRAPA : IAPAR, 1984.
103. LEPELTIER, C. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. **Economic Geology**, v. 64, p. 538-550, 1969.
104. LEVINSON, A.A. **Introduction to exploration geochemistry.** Maywood : Applied Publ., 1974.
105. LICHT, O.A.B. **Prospecção geoquímica aplicada a pesquisa de sulfetos não aflorantes, associados a rochas sedimentares eo- paleozóicas na região da Fazenda Santa Maria, Caçapava do Sul, RS.** Porto Alegre : UFRGS, 1982. 119 p. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica). Curso de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
106. _____. **Interpretação dos dados de geoquímica de solos – Projeto estanho – Cantagalo.** Curitiba : MINEROPAR, 1986. Rel. Interno.
107. _____. **Prospecção geoquímica : Princípios, técnicas e métodos.** Rio de Janeiro : CPRM, 1998 a.
108. _____. **Contribuição a caracterização da anomalia geoquímica multielementar nas águas superficiais das regiões Norte e Norte Pioneiro, Estado do Paraná.** Curitiba : UFPR, 1998 b. Disciplina Geoquímica das Águas Trabalho final. Curso de

109. _____. **Atlas geoquímico do Estado do Paraná.** Curitiba : MINEROPAR, inédito.
110. _____, ARIOLI, E.E.; PIEKARZ, G.F. The multi-level geochemical survey in Paraná State, Brazil. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 a. :Beijing). **Documents...** Beijing. CD-ROM.
111. _____, MORITA, M.C.; TARVAINEN, T. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública. - Uma abordagem preliminar. **Geochimica Brasiliensis**, São Paulo, v. 10, n. 1, p. 57-69, 1996 b.
112. _____, OLIVEIRA, L.M. Prospecção geoquímica de mineralizações estaníferas na região do Capivari-Pardo, Paraná, Brasil. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA (2 : 1989 : Rio de Janeiro). **Anais...** Rio de Janeiro : SBGq, 1989. p. 99-121.
113. _____, PIEKARZ, G.F.; da SILVA, J.C.C.; LOPES Jr.I. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). **A terra em revista**, Belo Horizonte, v. 3, n.3, p. 34-46, 1997.
114. _____, ROQUIN, C. **Traitement et interpretation des analyses multiélémentaires des sediments de ruisseau du Prospect Guaratubinha. Etat du Paraná. Brésil.** Strasbourg : CNPq : RHAE : CNRS : CGS, 1992. Rapport de Stage.
115. _____, ROQUIN, C. Filtragem, classificação e cartografia de dados geoquímicos multielementares na Formação Guaratubinha, Estado do Paraná, Brasil. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (38 : 1994 : Camboriú). **Anais...** Camboriú : SBG, 1994, v. 3, p. 147-148.
116. _____; SOUZA CRUZ, A.; CRISTO, M. **Perfil da indústria da água mineral.** Curitiba : MINEROPAR, 1999. Rel. Interno. Inédito.
117. _____, TARVAINEN, T. Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in the Paraná Shield, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 56, p. 167-182, 1996.
118. LIMA, G.P.; FALCADE, D. **Análise preliminar de viabilidade econômica : calcário Guapirama.** Curitiba : MINEROPAR, 1992.
119. LIMA, R.E. **Evolução geológica e controle dos depósitos de talco das regiões Itaiacoca – Abapã/PR.** Brasília : UNB, 1993. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica). Universidade de Brasília.
120. LINDQVIST, L.; LUNDHOLM, I.; NISCA, D.; ESBENSEN, K.; WOLD, S. Multivariate geochemical modelling and integration with petrophysical data. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 29, n. 1/3, p. 279-294, 1987.
121. LOTTERMOSER, B.G.; MORTEANI, G. Sewage sludges : Toxic substances, fertilizers, or secondary metal resources? **Episodes**, v. 16, n. 1-2. p. 329 – 333, 1993.
122. MAACK, R. **Mapa geológico do Estado do Paraná.** Curitiba : IBPT, 1953. 1 mapa : color. 100 x 130 cm. Escala 1:750.000.
123. _____. **Geografia física do Estado do Paraná.** Curitiba : BADEP : UFPR : IBPT, 1968.
124. MALAVOLTA, E. **A prática da calagem.** Sorocaba : Ind. Mineradora Pagliato, 1983.
125. _____. **Fertilizantes e seu impacto ambiental.** São Paulo : Produquímica Ind. Com. Ltda., 1994.
126. MANTEI, E.J.; SAPPINGTON, E.J. Heavy metals concentrations in sediments os stream sediments affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions. **Environmental Geology**, v. 24, n. 4, p. 287-292, 1994.

127. MARTINS, A.R. **História do Paraná**. 3 ed. Curitiba : Ed. Guaíra, 1969.
128. MARZOCHI, M.C.A.; COELHO, R.B.; SOARES, D.A.; ZEITUNE, J.M.R.; MUARREK, F.J.; CECCHINI, R.; PASSOS, E.M. Carcinogênese hepática no norte do Paraná e uso indiscriminado de defensivos agrícolas. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 28, n. 8, p. 893-901, 1976.
129. MASON, B. **Princípios de geoquímica**. Barcelona : Ed. Omega, 1960.
130. MEDEIROS, M.L.M.B.; VIANNA, P.C.G.; FOWLER, R.B.; ZAPPIA, V.R.S. **Poluição das águas internas do Paraná por agrotóxicos**. Curitiba : SUREHMA, 1984. Rel. interno.
131. MELLANGER, M.; CHORK, S.C.Y.; DIJKSTRA, S.; ESBENSEN, K.H.; KÜRZL, H.; LINDQVIST, L.; SAHEURS, J.P.; SCHERMANN, O.; SIEWERS, U.; WESTERBERG, K. The multivariate chemical space and the integration of the chemical, geographical and geophysical spaces. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 21, p. 143-148, 1984.
132. MENEZES, A.C.F.; FAISSOL, S.; FERREIRA, M.L. Análise da matriz geográfica: estruturas e inter-relações. In : FAISSOL, S. (org.) **Tendências atuais na geografia urbano/ regional** : Teorização e quantificação. Rio de Janeiro : Fundação IBGE, 1978. p. 67-112.
133. MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. Porto Alegre, 1997. Tese (Doutorado) – CPGG, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
134. MILLS, C.F. Geochemical aspects of the aethiology of trace element- related diseases. A review of pathways of trace elements into the food chain. In : ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH IN DEVELOPING COUNTRIES. (1993 : London). **Abstracts...** London : AGID : SG : SEG, 1993. p. 30-31.
135. MINERAIS DO PARANÁ S.A.- MINEROPAR. **Mapa geológico do Estado do Paraná**. Curitiba : MINEROPAR, 1986. 1 mapa : color. 60 x 80 cm. Escala 1:1.400.000.
136. _____. **Mapa geológico do Estado do Paraná**. Curitiba : MINEROPAR : DNPM, 1989. 1 mapa : color. 100 x 130 cm. Escala 1:650.000.
137. MINISTRY OF GEOLOGY AND MINERAL RESOURCES – MGMR. **Certificate of geochemical standard reference materials**. Langfang : Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, 1986.
138. MORITA, M.C.; CARRILHO NETO, A.; LICHT, O.A.B. Use of geochemistry data in the identification of endemic fluorosis areas. Abstracts. In : WORLD CONGRESS OF HEALTH IN URBAN ENVIRONMENT (1 : 1998 : Madrid). **Anais...** Madrid : IOA, 1998 a.
139. _____.; _____.; _____. Utilização de dados geoquímicos na identificação de áreas de fluorose endêmica. In : CONGRESSO INTERNACIONAL DE ODONTOLOGIA (18 : 1998 : São Paulo). **Painel...** São Paulo : 1998 b.
140. MURCK, B.W.; SKINNER, B.J.; PORTER, S.C. **Environmental geology**. New York : John Willey & Sons, 1995.
141. NALDRETT, A.J. A model for the Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk region and its application to other areas of flood basalt. **Econ. Geol.**, v. 87, n. 8, pp. 1945-1962. 1992.
142. NARDI, L.V.S.; FORMOSO, M.L.L. Aspectos geoquímicos da distribuição do cobre em solos, aplicados à prospecção de mineralizações no escudo Sul-riograndense. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (30 : 1978 : Recife). **Anais ...** Recife : SBG, 1978. v. 5, p. 2087 - 2101.
143. NARDY, A.J.R. **Geologia e petrologia do vulcanismo mesozóico da região central da Bacia do Paraná**. Campinas : UNICAMP, 1996. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista.

144. NEGRÃO, F. **As minas de ouro da Capitania de Paranaguá (1640-1649)**. Paranaguá : Ed. Octiberê, 1920.
145. O'NEILL, P. **Environmental chemistry**. 2 ed. London : Chapman & Hall, 1993.
146. OLIVEIRA, L.M.; FALCADE, D.; STRAPASSON, J. **Perfil da indústria de rochas calcárias**. Curitiba : MINEROPAR, 1999. Rel. Interno.
147. ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE SALUD. **Criterios de salud ambiental 6** : Principios y métodos para evaluar la toxicidad de las sustancias químicas. Washington : OPS/OMS, 1980. (Publicación Científica, n. 402, Parte 1).
148. OSOVETSKIY, B. Technogenic-alluvial sediments of urban territories. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 : Beijing). **Documents of the 30th Internat. Geol. Cong.** Beijing, 1996. CD-ROM.
149. OVERSTREET, W.C.; MARSH, P.S. Some concepts and techniques in geochemical exploration. **Economic Geology**. El Paso : Economic Geol. Publ., 1981. p. 775-805. (75 th. Anniv.)
150. PARANÁ. Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e Desenvolvimento Econômico–SEID. Disponível na Internet. <http://www.pr.gov.br/seid>. 1999.
151. PICCIRILLO, E.M.; MELFI, A.J. (ed.) **The mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin**. São Paulo : USP, 1988.
152. PIEKARZ, G.F. **O granito Passa Três – PR e as mineralizações auríferas associadas**. Campinas : UNICAMP, 1992. Dissertação (Mestrado em Metalogênese) - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
153. PIRES, M.; TEIXEIRA, E.C. Distribuição geoquímica dos elementos traços no carvão de Leão, RS. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA (3 : 1991 : São Paulo) : CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA (1 : 1991 : São Paulo). **Anais...** São Paulo : SBGq, 1991. v. 2, p. 520-527.
154. PLANT, J.A.; RAISWELL, R. Principles of environmental geochemistry. In : THORNTHON, I. (ed) **Applied Environmental Geochemistry**. London : Academic Press, 1983. p. 1-38. (Geology Series).
155. _____.; BALDOCK, J.W.; SMITH, B. The role of geochemistry in environmental and epidemiological studies in developing countries. In : ENVIRONMENTAL GEOCHEMISTRY AND HEALTH IN DEVELOPING COUNTRIES. (1993 : London). **Abstracts...** London : AGID : SG : SEGh, 1993. p. 73-74.
156. PORTO ALEGRE, H.K. **Aspectos hidrogeoquímicos em área reabilitada na mineração do xisto em São Mateus do Sul, Paraná, Brasil**. Curitiba : UFPR, 1995. Dissertação (Mestrado em Geologia Ambiental) - Curso de Pós Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná.
157. PRESSINOTTI, Q.S.H.C.; FERNANDES JÚNIOR, V. Caracterização físico-química de composto orgânico proveniente de 13 usinas de compostagem do Estado de São Paulo. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA (5 : 1995 : Niterói) : CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA (3 : 1995 : Niterói). **Anais...** Niterói : SBGq. 1995. CD-ROM.
158. PREVOT, L.; LUCAS, J.; NATHAN, Y.; SHILONI, Y. Repartition des elements traces dans les phosphorites marines. In: AHRENS, L.H.(ed.). **Origin and distribution of the elements**. New York : Pergamon, 1979. p. 293-304. (Physics and Chemistry of the Earth. 11).
159. _____.; LUCAS, J. Behavior of some elements in phosphatic sedimentary formations. In: BENTOR, Y-K (ed.) **Marine phosphorites; geochemistry, occurrence, genesis**. Tulsa : SEPM, 1980. p. 31-39 (Special Publication - Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 29).
160. RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M.K.; DASS, S. Leaching of aluminium from cookwares - a review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 19, n. 1, p 1-

18, march. 1997.

161. RANKAMA, K.; SAHAMA, Th. **Geoquímica**. Madrid : Aguilar, 1954.
162. RAYNAUT, C.O. desenvolvimento e as lógicas da mudança: a necessidade de uma abordagem holística. In : RAYNAUT, C.; ZANONI, M. (ed.). **Desenvolvimento e Meio ambiente**. Curitiba : Ed. UFPR : GRID. n. 1. 1994. p. 81-103.
163. RIBAS, S.M. **Projeto Marquês de Abrantes : prospecção de detalhe**. Curitiba : MINEROPAR, 1986. Relatório interno.
164. ———, et al **Avaliação metalogenética distrito mineiro do talco no Estado do Paraná**. Curitiba : MINEROPAR : DNPM, 1999. Convênio MINEROPAR/DNPM.
165. RIBEIRO, M.J. **Mapa preliminar do cobre no escudo sul-riograndense**. Brasília : DNPM, 1978. (Série Geologia 3).
166. ROQUIN, C.; ZEEGERS, H. Improving anomaly selection by statistical estimation of background variations in regional geochemical prospecting. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 29, p. 295-316, 1987.
167. ROSE, A.W.; HAWKES, H.E.; WEBB, J.S. **Geochemistry in mineral exploration**. 2 ed. New York : Academic Press, 1979.
168. RÖSLER, H.J.; LANGE, H. **Geochemical tables**. Leipzig : Elsevier, 1972.
169. RUBERTI, E.R.; GOMES, C.B.; BROTZU, P.; COMIN-CHIARAMONTI, P.; GARBARINO, C. Aspectos geoquímicos dos carbonatitos do Mato Preto. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA (6 : 1997 : Salvador). **Anais...** Salvador : SBGq. 1997. v.2.
170. RUBIO, A. The Coverage as a Self - Organized System. **ArcNews**. Redlands : ESRI. 1990. (spring).
171. RÜEGG, N.R. **Modelos de variação química na província basáltica do Brasil meridional. Características de teor, distribuição geográfica e diferenciação**. São Paulo : USP, 1975. 2 v. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
172. SAAD, S. **Aspectos da mineralização uranífera em Figueira - PR**. Rio de Janeiro ; CNEN, 1974. (Boletim, n. 8).
173. SALAZAR, Jr.,O. **A geologia e os depósitos de ouro primário da região de Morretes (PR)**. Brasília : UNB, 1992. Dissertação (Mestrado em Geologia Econômica) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.
174. SAMPAIO, F.C. Prevalência de cárie e fluorose dentária em cidades da Paraíba com teores residuais de fluoretos na água de abastecimento. **Ciência, Cultura e Saúde**, João Pessoa, v. 12, n. 2, p 11-19, 1993.
175. SARTORI, P.L.P. As principais ocorrências de rochas vulcânicas ácidas da Formação Serra Geral no Planalto do Paraná. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (30 : 1984 : Rio de Janeiro). **Anais...** Rio de Janeiro : SBG, 1984. p. 4539-4546.
176. SCHARPENSEEL, H.-W.; BECKER-HEIDMANN, P. Pollution as a geomedical factor. In : LÄG, J.(ed.) **Geomedicine**. Boca Raton : CRC Press, 1990. p. 141-162.
177. SCHEIBE, L.F.; FORMOSO, M.L. Contribuição da geoquímica das terras raras à caracterização dos carbonatitos da Fazenda Varela, Lajes, SC. **Rev. Bras. Geoc.**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 553-561, 1982.
178. SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE - SEMA. **Mapa de uso do solo do Paraná**. Curitiba : LISERP/IAP : SEMA, 1995. 1 mapa :color. 68 x 75 cm. Escala 1:1.000.000.
179. SHIMANOVICH, S.L.; MATVEYEVA, L.I. Human-impacted quaternary deposits of Belarus: ecomineralogical aspect. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 : Beijing). **Documents...** Beijing, 1996. CD-ROM.

180. SHIPULIN, F.K.; GENKIN, A.D.; DISTLER, V.V.; KOMAROV, P.V.; MALINOVSKII, E.P.; OZEROVA, N.A.; PEREL'MAN, A.I.; REKHARSKII, V.I.; CHERNYSHEV, V.F.; ELINSON, M.M. Some aspects of the problem of geochemical methods of prospecting for concealed mineralization. **Journal of Geochemical Exploration**, Vancouver, v.2, p. 193-235, 1973.
181. SHRIVASTAVA, K.L.; TRIPATHI, R.P. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy: a possible tool to characterize source of polluting air borne particulates of urban environments. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS (30 : 1996 : Beijing). **Documents....** Beijing. 1996. CD-ROM.
182. SÍGOLO, J.B.; ASSUNÇÃO, J.C.B. Concentração e dispersão de metais pesados associados a rejeitos urbanos da ETE-Barueri-SP. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA (5 : 1995 : Niterói). CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA (3 : 1995 : Niterói). **Anais...** Niterói : SBGq, 1995. CD-ROM.
183. SILLANPÄÄ, M. **Micronutrients and the nutrients of soils : a global study**. Roma : FAO, 1982. (FAO Soils Bull. 48).
184. SILVA, D.C.; OLIVEIRA, L.M. **Projeto Barra do Itapirapuã**. Curitiba : MINEROPAR, 1984. 2 v. Relatório interno.
185. SIMPSON, P.R. Geochemical baselines for sustainable development. The G-BASE Project – British Geological Survey. **Mineral. Soc. Bull.**, London, n. 109. 1995. p.
186. SINCLAIR, A.J. **Applications of probability graphs in mineral exploration**. Vancouver : The Assoc. of Explor. Geochem., 1976. (Spec. Vol. n. 4).
187. SOARES, P.C. Sequência tecto-sedimentares e tectônica deformadora no centro-oeste do escudo paranaense. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA (3 : 1987 : Curitiba). **Atas....** Curitiba : SBG, 1987, v. 2, p. 743-771.
188. _____.; ROSTIROLLA, S.P.; FERREIRA, F.J.F.; STEVANATO, R. O alto estrutural Pitanga-Quatiguá-Jacutinga na Bacia do Paraná: uma estrutura litosférica. In : CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA (39 : 1996 : Salvador). **Anais...** Salvador : SBG, 1996.
189. SOUZA, J.L. **Anomalias aerogamaespectrométricas (K, U e Th) na quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados**. Curitiba : UFPR, 1998. Dissertação (Mestrado em Geologia Exploratória) - Curso de Pós Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná.
190. STEVAUX, J.C.; FERNANDEZ, O.V.Q. Avaliação preliminar do potencial mineral da região nordeste do Estado do Paraná. **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, n. 43, p. 119-133, 1995.
191. STIGSON, B. Sustainable business: performing against the triple bottom line. **Newsletter of the International Council on Metals and the Environment**. London, v. 6, n. 3, p. 1-2, 1998.
192. SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE- SUREHMA. **Impacto dos pesticidas no meio ambiente**. Curitiba, 1984. Convênio FINEP/SUREHMA. Rel interno.
193. SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL - SUDERHSA. **Atlas de Recursos Hídricos do Estado do Paraná**. Curitiba, 1998.
194. SUSLICK, S.; SARAGIOTTO, J.A.; OBATA, O.R. **Programa geoquímica regional**. São Paulo : IPT/Pró-Minério, 1985.
195. TARVAINEN, T. **Environmental applications of geochemical databases in Finland**. Espoo : Univ. Helsinki : Geological Survey of Finland, 1996. PhD Thesis Synopsis.
196. THE UNIVERSITY OF IOWA. **VH. VIRTUAL HOSPITAL**. Disponível na Internet.

<http://www.uh.org>. 2000.

197. THORNTHON, I. Geochemistry applied to agriculture. In : _____. (ed) **Applied Environmental Geochemistry**. London : Academic Press, 1983. p 232-266. (Geology Series).
198. UNEP. UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **GEMS/WATER – Global Environment Monitoring System Freshwater Quality Programme**. Disponível na Internet. <http://www.cciw.ca/gems/atlas-gwq/gems11.htm#1>. 2000.
199. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Normas para apresentação de trabalhos**. 5 ed. Curitiba : Ed. da UFPR, 1995. 8 v.
200. UPENN. THE UNIVERSITY OF PENNSILVANIA. Disponível na Internet. <http://oncolink.upenn.edu/disease/liver>. 2000.
201. VINOGRADOV, A.P. **The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils**. 2 ed. New York : Consult. Bureau, 1959.
202. WACHOWICZ, R.C. **História do Paraná**. Curitiba : Ed. Gráf. Vicentina, 1988.
203. WARREN, H.V.; DELAVault, R.E. Pathfinding elements in geochemical prospecting. In : CONGRESO GEOLOGICO INTERNACIONAL (20 : 1958 : Ciudad de Mexico). SIMPOSIO DE EXPLORACION GEOQUIMICA (1958 : Ciudad de Mexico). **Anais....** Ciudad de Mexico, 1958. v. 1, p. 255-260.
204. WEAVER, T.A.; BROXTON, D.F.; BOLIVAR, S.L.; FREEMAN, S.H. **The Geochemical Atlas of Alaska**. Los Alamos : Los Alamos Nat. Lab., 1983.
205. WEBB, J.S. Environmental problems and the exploration geochemist. In : ELLIOT, I.L.; FLETCHER, W.K. (ed.) **Geochemical Exploration 1974**. Amsterdam : Elsevier, 1975. p 5-17. (Developments in Economic Geology, 1).
206. WILHELM, E.; ZEEGERS, H. La prospection géochimie au BRGM : Techniques opérationnelles et recherches méthodologiques. **Geol. Jb. A** 75, p. 49-75, 1984.
207. WINTER, M. University of Sheffield. **WebElements**. Disponível na Internet. <http://www.shef.ac.uk/~chem/web-elements>. 1996.
208. XUEJING, X. **Course on geochemical mapping**. Langfang : Institute of Geophysical and Geochemical Exploration – IGGE, 1996. Notas de aula.
209. _____, TIANGXIANG, R. Geochemical mapping and environmental geochemistry : progress in China. **Jour. of Geoch. Explor.**, Vancouver, v. 49, p. 15-43. 1993.
210. XUNZHEN, L. **Applications of catalytic polarographic wave in geochemical analysis**. Tianjin : Tianjin Institute of Geology & Mineral Resources, 1996.
211. YAMAMOTO, J.K. As equações multiquádricas normalizadas para interpolação de dados geológicos. **Geociências**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 41-65, 1996.
212. ZALÁN, P.; WOLFF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. Tectônica e sedimentação da bacia do Paraná. In : SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA (3 : 1987 : Curitiba). **Atas...** Curitiba : SBG, 1987, v 1.
213. ZEEGERS, H. Regional geochemical prospecting in equatorial areas: an example in French Guiana. In : WATTERSON, J.R.; THEOBALD, P.K. **Geochemical Exploration 1978**. Rexdale : The Assoc. Explor. Geochem., 1979. p. 209-226.
214. ZIPEI, X., LONGMAO, C. **Atomic emission spectroscopy**. Nanjing : Nanjing Laboratory of Rock and Mineral Research : Central Laboratory of Zhejiang Province. 1996.

SISTEMAS COMPUTACIONAIS E LINGUAGENS DE PROGRAMAÇÃO

- 1 . ESRI. **ArcView GIS for Windows**. Environmental Systems Research Institute. v 3.1. Redlands, CA., USA.
- 2 . ESRI. **ARC/INFO for Workstation UNIX**. Environmental Systems Research Institute. v 7.03. Redlands, CA, USA.
- 3 . Statsoft. **Statistica for Windows**. Statsoft, Inc. v 5.1 D. Tulsa, OK. 1996
- 4 . US EPA. **Geo-EAS – Geostatistical Environmental Assessment Software**. US Environmental Protection Agency / Computer Sciences Corp. / Stanford University. v 1.2.1. USA.
- 5 . UFV. **SAEG – Sistema de Análises Estatísticas**. Fundação Arthur Bernardes. Universidade Federal de Viçosa. v. 5.0. 1993. Viçosa, MG. Brasil.
- 6 . SAS Institute. **SAS – Statistical Analysis System**. SAS Institute, Inc. v. 4.10 for Windows. 1998. USA.
- 7 . Golden Inc. **Surfer – Surface Mapping System**. Golden Software, Inc. v. 6.04 (Win 32). 24.02.1997. Golden, CO, USA.
- 8 . STANLEY,C. **PROBPLOT**. University of British Columbia. v. 1.10 CO. 1987. Vancouver, Canada.
- 9 . Microsoft. **QuickBASIC**. Microsoft Corp. v. 4.0. 1987. USA.
- 10 . Nantucket. **Clipper V**. Nantucket Corp. v. 5.0. USA.
- 11 . Nantucket. **Nantucket Tools II – Functions for Clipper V**. Nantucket Corp. USA.
- 12 . ESRI. **Avenue**. Environmental Systems Research Institute. Redlands, CA, USA.
- 13 . Golden. **GS Scripter**. Golden Software Inc. v. 2.01 (Win 32). Golden, CO, USA.
- 14 . FOX. **FoxBase +**. Fox Software. v. 2.0 for MS-DOS. 1987. USA.

ANEXOS

TABELAS DAS ASSINATURAS GEOQUÍMICAS

ANEXO 1 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS SEGUNDO AS QUATRO PROVÍNCIAS GEOLÓGICO-GEOMORFOLÓGICAS DO ESTADO DO PARANÁ.

	Planície Litorânea	Primeiro Planalto	Segundo Planalto	Terceiro Planalto		Planície Litorânea	Primeiro Planalto	Segundo Planalto	Terceiro Planalto
N	43	904	1664	5263	N	43	904	1664	5263
Al (mg/L)	0,125	0,125	<u>0,1673645</u>	0,125	Hg (ppb)	<u>39,6739</u>	31,20135	28,318	39,1132
Ba (mg/L)	0,025	0,025	0,025	0,025	Ho (ppm)	0,92265	<u>1,26432</u>	0,8906045	1,10842
Br (mg/L)	<u>0,196347</u>	0,01863365	0,01424955	0,0207346	I (ppm)	3,90288	2,237725	1,558735	<u>4,17955</u>
Ca (mg/L)	<u>6,0445</u>	5,525965	2,964725	3,77393	K ₂ O (%)	<u>3,09438</u>	1,523785	0,841802	0,311868
Cl (mg/L)	<u>48,3693</u>	0,9134	0,7210815	0,762307	La (ppm)	72,0426	<u>73,4875</u>	28,6999	27,6622
Condutividade	<u>223,342</u>	70,54365	38,5096	42,2034	Li (ppm)	<u>32,1367</u>	12,3574	15,84035	15,8528
F (mg/L)	0,01	<u>0,0433158</u>	0,03749585	0,0243621	Lu (ppm)	0,489324	<u>0,7750925</u>	0,4513485	0,467803
Fe (mg/L)	<u>0,221976</u>	0,06156	0,1466435	0,0446178	MgO (%)	<u>0,831005</u>	0,757921	0,438962	0,579066
K (mg/L)	<u>2,24558</u>	1,049255	1,097655	0,866811	Mn (ppm)	1295,32	1346,78	651,3085	<u>2395,49</u>
Mg (mg/L)	<u>5,41963</u>	3,181345	1,43918	1,7558	Mo (ppm)	0,8597	0,6635725	0,6900415	<u>1,07515</u>
Mn (mg/L)	<u>0,0760354</u>	0,02963105	0,0121011	0,01	Na ₂ O (%)	<u>0,673963</u>	0,454429	0,2421265	0,118788
Na (mg/L)	<u>26,0775</u>	2,264385	1,697475	1,31388	Nb (ppm)	<u>52,7203</u>	47,05195	24,32035	47,7792
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	Nd (ppm)	44,6057	<u>48,2244</u>	25,2412	26,9571
NO ₃ (mg/L)	0,855748	0,6777015	1,4067	<u>1,68517</u>	Ni (ppm)	32,2589	29,3842	12,8159	<u>49,8494</u>
pH	6,36093	6,59032	6,297625	<u>6,70247</u>	P (ppm)	623,429	550,3925	412,0515	<u>1092,78</u>
PO ₄ (mg/L)	0	0,01908955	0,02033415	<u>0,0208281</u>	Pb (ppm)	<u>35,585</u>	33,81335	15,4346	19,6762
SO ₄ (mg/L)	<u>7,29828</u>	0,643278	0,68704	0,234742	Pd (ppb)	1,55718	0,892343	0,2820555	<u>4,69101</u>
Sr (mg/L)	<u>0,0476363</u>	0,04083935	0,03616975	0,0280152	Pr (ppm)	11,7637	<u>12,7809</u>	6,646495	6,93757
Ag (ppb)	37,8708	64,8246	52,3632	<u>64,8256</u>	Pt (ppb)	1,27023	1,035965	0,6136915	<u>4,58655</u>
Al ₂ O ₃ (%)	<u>13,7221</u>	8,694905	7,555235	13,5883	Rb (ppm)	<u>105,989</u>	52,2513	38,47215	18,5727
As (ppm)	1,67612	1,955185	<u>2,41017</u>	1,82616	S (%)	<u>0,0316687</u>	0,0279913	0,01713875	0,0214807
Au (ppb)	<u>5,12574</u>	5,00376	1,72101	3,03028	Sb (ppm)	0,184007	0,350535	0,3368745	<u>0,365864</u>
B (ppm)	<u>106,664</u>	43,33825	39,9662	13,3797	Sc (ppm)	11,1908	10,39325	9,03888	<u>35,2078</u>
Ba (ppm)	<u>877,915</u>	822,487	283,4005	196,147	Se (ppm)	0,331327	0,12009	0,169607	<u>0,345865</u>
Be (ppm)	<u>2,97495</u>	2,190345	2,0326	1,41168	SiO ₂ (%)	65,6315	73,37305	<u>78,97675</u>	43,6654
Bi (ppm)	<u>0,194805</u>	0,1797855	0,1322935	0,122827	Sm (ppm)	7,16859	<u>7,95429</u>	4,7633	5,60663
Br (ppm)	7,11931	4,08567	3,01377	<u>7,43552</u>	Sn (ppm)	<u>5,12117</u>	4,51678	2,15827	2,672
CaO (%)	0,774874	0,792207	0,356222	<u>0,82786</u>	Sr (ppm)	<u>147,098</u>	127,9685	39,6895	47,1534
Cd (ppb)	51,9727	54,7547	48,47285	<u>97,1457</u>	Tb (ppm)	0,960801	<u>1,167175</u>	0,777781	0,911887
Ce (ppm)	112,987	<u>131,0145</u>	57,6639	35,584	Te (ppm)	10,4492	17,50635	20,2729	<u>31,9538</u>
Cl (ppm)	<u>155,3</u>	47,47715	22,70535	43,8802	Th (ppm)	<u>28,8946</u>	27,78365	9,453545	9,3323
Co (ppm)	21,9697	22,96295	11,6715	<u>93,3785</u>	Ti (%)	1,99291	2,304965	1,55105	<u>3,99756</u>
Cr (ppm)	<u>120,402</u>	109,3225	37,81935	109,263	Tl (ppm)	<u>0,74549</u>	0,372033	0,305348	0,196148
Cs (ppm)	4,96569	2,78144	3,08358	<u>5,56296</u>	Tm (ppm)	0,459505	<u>0,7070395</u>	0,433921	0,466841
Cu (ppm)	25,3389	22,7864	21,00885	<u>246,91</u>	U (ppm)	2,68524	<u>3,02563</u>	1,52887	1,18155
Dy (ppm)	4,23816	5,242615	4,051455	<u>5,34879</u>	V (ppm)	177,594	208,2125	164,125	<u>851,185</u>
Er (ppm)	2,63435	<u>3,853015</u>	2,597415	3,08028	W (ppm)	0,950087	<u>1,57974</u>	0,8348445	0,554441
Eu (ppm)	1,11981	1,2252	0,9058265	<u>1,59728</u>	Y (ppm)	21,4279	<u>29,74545</u>	21,9368	25,8464
F (ppm)	<u>313,562</u>	245,767	185,953	175,111	Yb (ppm)	2,79743	<u>4,43154</u>	2,764335	3,02329
Fe ₂ O ₃ (%)	6,85674	6,71319	5,04195	<u>17,8648</u>	Zn (ppm)	98,8245	93,2512	43,8863	<u>193,334</u>
Ga (ppm)	19,2707	12,94105	10,2368	<u>26,0741</u>	Zr (ppm)	1472,7	<u>2289,605</u>	1027,325	501,513
Gd (ppm)	5,59827	<u>6,418935</u>	4,355145	5,66937	ETR leves	248,8551	<u>273,0172</u>	124,0867	101,2548
Ge (ppm)	<u>1,22529</u>	1,02757	0,8728275	0,894023	ETR pesadas	39,5756	<u>53,7373</u>	38,1754	46,0296

Nota : para cada variável analisada foi selecionado o maior valor da mediana (sublinhado) das quatro províncias geomorfológicas. Esses valores foram utilizados para a construção da Tabela 4.7, que resume as assinaturas geoquímicas de cada província.

ANEXO 2 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS SEGUNDO O BUFFER DE 3.000 M CENTRADO NAS DUAS DIREÇÕES PRINCIPAIS DOS LINEAMENTOS DE ZALÁN *ET AL* (1987).

	NE-SW	NW-SE
n	344	642
Al (mg/L)	0,125	0,125
Ba (mg/L)	0,025	0,025
Br (mg/L)	0,0138912	<u>0,0174833</u>
Ca (mg/L)	<u>3,88959</u>	3,69706
Cl (mg/L)	0,590809	<u>0,7092485</u>
Condutividade	<u>45,7226</u>	44,4771
F (mg/L)	<u>0,041997</u>	0,02869165
Fe (mg/L)	0,05347805	<u>0,08608485</u>
K (mg/L)	<u>0,958319</u>	0,937475
Mg (mg/L)	<u>1,795405</u>	1,6951
Mn (mg/L)	0,01	0,01
Na (mg/L)	<u>1,685545</u>	1,65079
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01
NO ₃ (mg/L)	0,759248	<u>1,38235</u>
pH	<u>6,755875</u>	6,565905
PO ₄ (mg/L)	0,0149216	<u>0,02021025</u>
SO ₄ (mg/L)	<u>0,40159</u>	0,3760265
Sr (mg/L)	0,03024365	<u>0,03296165</u>
Ag (ppb)	<u>62,8219</u>	59,7822
Al ₂ O ₃ (%)	<u>10,24715</u>	9,096085
As (ppm)	<u>2,07151</u>	1,890465
Au (ppb)	<u>2,85062</u>	2,8457
B (ppm)	25,52555	<u>34,0095</u>
Ba (ppm)	<u>297,629</u>	267,7805
Be (ppm)	<u>1,957785</u>	1,93382
Bi (ppm)	<u>0,1545205</u>	0,1330145
Br (ppm)	<u>5,29795</u>	3,847415
CaO (%)	<u>0,723261</u>	0,545563
Cd (ppb)	<u>82,97155</u>	58,09015
Ce (ppm)	<u>69,67745</u>	49,9536
Cl (ppm)	<u>37,6599</u>	29,2015
Co (ppm)	<u>29,3055</u>	25,81115
Cr (ppm)	<u>86,2915</u>	63,04625
Cs (ppm)	<u>3,9256</u>	3,304295
Cu (ppm)	<u>62,4303</u>	40,33845
Dy (ppm)	<u>5,0232</u>	4,49474
Er (ppm)	<u>3,11144</u>	2,90827
Eu (ppm)	<u>1,431855</u>	1,099375
F (ppm)	<u>210,115</u>	180,7155
Fe ₂ O ₃ (%)	<u>7,94939</u>	7,22631
Ga (ppm)	<u>15,7128</u>	13,0735
Gd (ppm)	<u>5,70319</u>	5,08227
Ge (ppm)	<u>0,9025955</u>	0,8913945

	NE-SW	NW-SE
n	344	642
Hg (ppb)	<u>37,45465</u>	30,1766
Ho (ppm)	<u>1,10644</u>	1,003315
I (ppm)	<u>2,632865</u>	2,093655
K ₂ O (%)	<u>0,7943035</u>	0,702666
La (ppm)	<u>30,5897</u>	28,7783
Li (ppm)	<u>15,7992</u>	14,5823
Lu (ppm)	0,475771	<u>0,4821215</u>
MgO (%)	<u>0,5937465</u>	0,512996
Mn (ppm)	<u>1630,13</u>	1255,06
Mo (ppm)	<u>0,7888635</u>	0,783625
Na ₂ O (%)	<u>0,2431275</u>	0,217935
Nb (ppm)	<u>44,41555</u>	36,93305
Nd (ppm)	<u>29,5212</u>	27,4777
Ni (ppm)	<u>33,61815</u>	24,10635
P (ppm)	<u>646,9125</u>	587,7325
Pb (ppm)	<u>20,69475</u>	16,55795
Pd (ppb)	<u>1,343785</u>	1,16132
Pr (ppm)	<u>7,64702</u>	7,12806
Pt (ppb)	<u>1,20023</u>	1,07601
Rb (ppm)	<u>35,1497</u>	31,25525
S (%)	<u>0,0243394</u>	0,019258
Sb (ppm)	<u>0,3627805</u>	0,344107
Sc (ppm)	<u>13,1984</u>	11,61645
Se (ppm)	<u>0,2466695</u>	0,1843155
SiO ₂ (%)	68,5792	<u>71,04265</u>
Sm (ppm)	<u>5,91411</u>	5,372555
Sn (ppm)	<u>2,80775</u>	2,44915
Sr (ppm)	<u>57,2823</u>	48,0925
Tb (ppm)	<u>0,932901</u>	0,87691
Te (ppm)	<u>23,87625</u>	23,1905
Th (ppm)	<u>10,34245</u>	9,573365
Ti (%)	<u>2,608685</u>	2,30445
Tl (ppm)	<u>0,3125725</u>	0,258711
Tm (ppm)	<u>0,473863</u>	0,4708995
U (ppm)	<u>1,61301</u>	1,26626
V (ppm)	<u>300,249</u>	241,921
W (ppm)	<u>0,7867795</u>	0,780251
Y (ppm)	<u>25,82635</u>	23,86345
Yb (ppm)	<u>3,07804</u>	3,015245
Zn (ppm)	<u>123,0075</u>	85,7464
Zr (ppm)	742,715	<u>831,718</u>
ETR leves	<u>131,4674</u>	116,2332
ETR pesadas	<u>46,1661</u>	42,5221

Nota : as maiores medianas estão sublinhadas.

ANEXO 3 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS PELO BUFFER DE 20.000 M CENTRADO NOS CONTORNOS DAS ANOMALIAS DE MAGNETISMO RESIDUAL DA REGIÃO DO NORTE PIONEIRO.

	Contidos	Não contidos		Contidos	Não contidos
N	652	7222	N	652	7222
Al (mg/L)	0,125	0,125	Hg (ppb)	<u>36,66635</u>	34,6747
Ba (mg/L)	0,025	0,025	Ho (ppm)	1,013605	<u>1,087205</u>
Br (mg/L)	<u>0,02992455</u>	0,01895635	I (ppm)	2,263205	<u>3,19625</u>
Ca (mg/L)	<u>9,704435</u>	3,55264	K ₂ O (%)	<u>0,7168645</u>	0,3668655
Cl (mg/L)	<u>1,621065</u>	0,7183225	La (ppm)	<u>31,0775</u>	28,21885
Condutividade	<u>104,8675</u>	41,67615	Li (ppm)	<u>15,60285</u>	15,339
F (mg/L)	<u>0,115623</u>	0,0258174	Lu (ppm)	0,4661355	<u>0,475593</u>
Fe (mg/L)	0,02050585	<u>0,06486365</u>	MgO (%)	0,4660275	<u>0,548276</u>
K (mg/L)	<u>1,35189</u>	0,9049125	Mn (ppm)	1621,075	<u>1797,89</u>
Mg (mg/L)	<u>4,007795</u>	1,68443	Mo (ppm)	0,8780125	<u>0,9032385</u>
Mn (mg/L)	<u>0,01427435</u>	0,01	Na ₂ O (%)	<u>0,2351475</u>	0,142376
Na (mg/L)	<u>4,0213</u>	1,4342	Nb (ppm)	36,9955	<u>42,40975</u>
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	Nd (ppm)	<u>31,58635</u>	27,2511
NO ₃ (mg/L)	1,02066	<u>1,50495</u>	Ni (ppm)	21,0366	<u>39,07455</u>
pH	6,57356	<u>6,649065</u>	P (ppm)	714,6325	<u>774,1945</u>
PO ₄ (mg/L)	<u>0,03765565</u>	0,01995755	Pb (ppm)	16,7771	<u>19,3173</u>
SO ₄ (mg/L)	<u>1,137125</u>	0,314393	Pd (ppb)	0,4872965	<u>3,123355</u>
Sr (mg/L)	<u>0,06287685</u>	0,0291048	Pr (ppm)	<u>8,26868</u>	7,02605
Ag (ppb)	58,26785	<u>62,7717</u>	Pt (ppb)	0,775833	<u>3,01808</u>
Al ₂ O ₃ (%)	8,801855	<u>11,72765</u>	Rb (ppm)	<u>32,21695</u>	23,0737
As (ppm)	<u>2,022885</u>	1,995165	S (%)	<u>0,02766875</u>	0,0204304
Au (ppb)	1,78514	<u>3,09408</u>	Sb (ppm)	0,3206935	<u>0,3580545</u>
B (ppm)	<u>26,875</u>	22,80355	Sc (ppm)	15,00415	<u>24,2756</u>
Ba (ppm)	<u>298,201</u>	229,597	Se (ppm)	<u>0,269835</u>	0,2697935
Be (ppm)	<u>1,80949</u>	1,644505	SiO ₂ (%)	<u>68,10555</u>	58,1971
Bi (ppm)	<u>0,150105</u>	0,1306315	Sm (ppm)	<u>5,975365</u>	5,610985
Br (ppm)	3,841425	<u>5,748115</u>	Sn (ppm)	2,47482	<u>2,6002</u>
CaO (%)	0,5019045	<u>0,7118395</u>	Sr (ppm)	42,5734	<u>47,76755</u>
Cd (ppb)	<u>131,329</u>	70,84885	Tb (ppm)	<u>0,9230715</u>	0,911901
Ce (ppm)	<u>56,5149</u>	42,22955	Te (ppm)	22,68525	<u>28,2093</u>
Cl (ppm)	29,91805	<u>39,8589</u>	Th (ppm)	<u>10,30505</u>	9,69558
Co (ppm)	32,8413	<u>59,3397</u>	Ti (%)	2,779015	<u>2,822425</u>
Cr (ppm)	56,3111	<u>89,8415</u>	Tl (ppm)	<u>0,3020835</u>	0,2412155
Cs (ppm)	<u>4,1895</u>	4,138045	Tm (ppm)	0,463034	<u>0,4719735</u>
Cu (ppm)	68,1954	<u>164,064</u>	U (ppm)	<u>1,589995</u>	1,25513
Dy (ppm)	4,696505	<u>5,08115</u>	V (ppm)	395,3775	<u>569,668</u>
Er (ppm)	2,88328	<u>3,069785</u>	W (ppm)	0,740228	0,695089
Eu (ppm)	1,15164	<u>1,35538</u>	Y (ppm)	23,95505	<u>25,48395</u>
F (ppm)	<u>189,5045</u>	182,435	Yb (ppm)	2,935715	<u>3,04742</u>
Fe ₂ O ₃ (%)	8,363625	<u>12,64595</u>	Zn (ppm)	106,5045	<u>123,2145</u>
Ga (ppm)	13,22705	<u>18,91865</u>	Zr (ppm)	<u>767,7815</u>	607,1475
Gd (ppm)	5,46264	<u>5,5598</u>	ETR leves	<u>134,2703</u>	109,8810
Ge (ppm)	<u>0,9143545</u>	0,8941915	ETR pesadas	42,8204	<u>45,3788</u>

Nota : Contidos = mediana dos pixels abrangidos pelo buffer; Não contidos = mediana dos pixels não abrangidos pelo buffer

ANEXO 4 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS PELA DENSIDADE POPULACIONAL (HAB/KM²).

	< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil		< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil
N	1968	1968	1969	1969	N	1968	1968	1969	1969
Al (mg/L)	0,125	0,125	0,125	0,125	Ge (ppm)	0,901218	0,892391	0,891323	0,908875
Ba (mg/L)	0,025	0,025	0,025	0,025	Hg (ppb)	<u>32,3437</u>	<u>33,9161</u>	<u>35,73</u>	<u>36,383</u>
Br (mg/L)	0,0180322	0,01676355	0,0202806	0,0245543	Ho (ppm)	1,1451	0,9974005	1,0681	1,08402
Ca (mg/L)	<u>3,07609</u>	<u>3,614975</u>	<u>3,65735</u>	<u>5,01284</u>	I (ppm)	2,30998	2,48623	3,69713	3,4465
Cl (mg/L)	<u>0,556621</u>	<u>0,629358</u>	<u>0,852831</u>	<u>1,31237</u>	K ₂ O (%)	0,5760325	0,5005415	0,333751	0,402772
Condutividade	<u>39,11575</u>	<u>40,6904</u>	<u>41,3794</u>	<u>60,4199</u>	La (ppm)	34,52685	27,4215	27,7775	28,2453
F (mg/L)	0,02736765	0,0258011	0,0285627	0,036199	Li (ppm)	15,4495	15,5223	16,376	14,6456
Fe (mg/L)	0,076815	0,0817983	0,0471433	0,0315562	Lu (ppm)	0,497768	0,4550885	0,466276	0,482566
K (mg/L)	1,02272	0,925499	0,85387	0,948385	MgO (%)	0,527481	0,5111685	0,51288	0,608938
Mg (mg/L)	<u>1,595115</u>	<u>1,663365</u>	<u>1,7016</u>	<u>2,48252</u>	Mn (ppm)	<u>1356,28</u>	<u>1451</u>	<u>2111,03</u>	<u>2313,25</u>
Mn (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,0121007	Mo (ppm)	0,78667	0,8595805	0,992932	0,981596
Na (mg/L)	1,40566	1,340625	1,43591	2,06929	Na ₂ O (%)	0,1816505	0,1628345	0,128909	0,151098
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	Nb (ppm)	39,55295	36,2798	42,0094	47,9385
NO ₃ (mg/L)	<u>0,938287</u>	<u>1,330625</u>	<u>1,70545</u>	<u>2,07522</u>	Nd (ppm)	32,7082	26,3391	26,7068	27,5377
pH	6,595915	6,62304	6,69492	6,66462	Ni (ppm)	<u>26,4354</u>	<u>28,21625</u>	<u>42,8834</u>	<u>44,4693</u>
PO ₄ (mg/L)	<u>0,01615895</u>	<u>0,01933</u>	<u>0,0210644</u>	<u>0,028639</u>	P (ppm)	<u>632,331</u>	<u>714,1785</u>	<u>855,572</u>	<u>924,331</u>
SO ₄ (mg/L)	0,3199235	0,3131645	0,280346	0,467746	Pb (ppm)	19,897	16,20355	19,1002	20,1352
Sr (mg/L)	0,0305347	0,02812215	0,0284766	0,0358121	Pd (ppb)	<u>1,14682</u>	<u>2,100665</u>	<u>4,06425</u>	<u>4,10783</u>
Ag (ppb)	<u>59,03365</u>	<u>59,6657</u>	<u>64,8618</u>	<u>65,8944</u>	Pr (ppm)	8,564845	6,82078	6,90584	7,07855
Al ₂ O ₃ (%)	9,403205	10,40545	12,2379	11,9981	Pt (ppb)	1,1528	2,071335	4,16734	3,58787
As (ppm)	<u>2,33711</u>	<u>1,997025</u>	<u>1,95855</u>	<u>1,74707</u>	Rb (ppm)	27,7792	25,072	19,3099	22,2311
Au (ppb)	2,87684	2,500415	2,99067	3,61009	S (%)	0,02345215	0,02001245	0,0201141	0,0223825
B (ppm)	<u>32,43495</u>	<u>24,28555</u>	<u>22,9167</u>	<u>18,821</u>	Sb (ppm)	0,3504235	0,3466215	0,365084	0,338865
Ba (ppm)	293,5655	251,3105	209,398	224,659	Sc (ppm)	<u>12,27995</u>	<u>18,19215</u>	<u>29,0155</u>	<u>29,7495</u>
Be (ppm)	2,061445	1,750245	1,48164	1,61141	Se (ppm)	<u>0,2025535</u>	<u>0,2293415</u>	<u>0,296887</u>	<u>0,307006</u>
Bi (ppm)	0,1363705	0,1279225	0,13324	0,132332	SiO ₂ (%)	<u>69,72885</u>	<u>64,8249</u>	<u>51,6637</u>	<u>51,5384</u>
Br (ppm)	<u>4,40703</u>	<u>4,568085</u>	<u>6,04903</u>	<u>6,14103</u>	Sm (ppm)	6,39441	5,38021	5,48597	5,6591
CaO (%)	0,609802	0,572416	0,68376	0,821243	Sn (ppm)	2,74007	2,399575	2,55573	2,68108
Cd (ppb)	63,5385	71,1062	81,2467	78,0052	Sr (ppm)	49,064	47,9595	41,3861	49,5323
Ce (ppm)	65,9248	42,83325	38,9402	45,6865	Tb (ppm)	1,0000625	0,859997	0,895582	0,913378
Cl (ppm)	35,3881	32,92545	41,2505	41,7861	Te (ppm)	24,67125	27,42695	32,5789	27,2321
Co (ppm)	<u>26,47485</u>	<u>39,6074</u>	<u>73,5127</u>	<u>80,7944</u>	Th (ppm)	10,50995	9,17823	9,39015	10,0755
Cr (ppm)	<u>65,57305</u>	<u>65,7599</u>	<u>101,113</u>	<u>116,103</u>	Ti (%)	<u>2,239535</u>	<u>2,38235</u>	<u>3,32122</u>	<u>3,66558</u>
Cs (ppm)	<u>3,35303</u>	<u>3,85242</u>	<u>4,43967</u>	<u>4,90954</u>	Tl (ppm)	0,2806225	0,258562	0,222948	0,243372
Cu (ppm)	<u>31,90475</u>	<u>123,2535</u>	<u>212,244</u>	<u>223,272</u>	Tm (ppm)	0,498837	0,445155	0,462738	0,47716
Dy (ppm)	5,415295	4,660215	4,97747	5,06848	U (ppm)	1,54719	1,284915	1,1863	1,24246
Er (ppm)	3,203875	2,82713	3,00979	3,07188	V (ppm)	<u>218,0985</u>	<u>419,39</u>	<u>698,37</u>	<u>789,916</u>
Eu (ppm)	1,337725	1,193155	1,3713	1,41853	W (ppm)	0,828296	0,672637	0,674981	0,611705
F (ppm)	189,2775	193,0325	178,354	173,867	Y (ppm)	26,7597	23,68235	25,0766	25,3133
Fe ₂ O ₃ (%)	<u>7,53395</u>	<u>9,80652</u>	<u>15,0476</u>	<u>15,4143</u>	Yb (ppm)	3,17953	2,86921	2,99238	3,07892
Ga (ppm)	14,32865	15,77385	21,6694	21,324	Zn (ppm)	<u>98,87495</u>	<u>99,6125</u>	<u>147,737</u>	<u>155,199</u>
Gd (ppm)	6,04253	5,196335	5,4248	5,52236	Zr (ppm)	<u>848,241</u>	<u>658,1035</u>	<u>570,3</u>	<u>564,773</u>

Nota : estão sublinhadas as variáveis cujos teores crescem de modo constante com o aumento da ocupação humana (hab/km²).

ANEXO 5 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADOS PELAS CLASSES DA ÁREA PLANTADA COM ALGODÃO (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

	< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	> = 3 Quartil		< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	> = 3 Quartil
N	3321	616	1968	1969	N	3321	616	1968	1969
Al (mg/L)	0,125	0,125	0,125	0,125	Ge (ppm)	0,92461	0,8700145	0,868032	0,87797
Ba (mg/L)	0,025	0,025	0,025	0,025	Hg (ppb)	34,7429	34,8574	36,78745	32,0489
Br (mg/L)	<u>0,0167632</u>	<u>0,01722745</u>	<u>0,02071655</u>	<u>0,0245901</u>	Ho (ppm)	1,16737	1,1033	1,04834	0,98562
Ca (mg/L)	2,88262	3,977335	5,347795	4,20458	I (ppm)	2,71159	2,378585	3,471685	3,25733
Cl (mg/L)	0,592095	0,8843415	0,8710305	0,941154	K2O (%)	0,778136	0,6968335	0,344052	0,273275
Condutividade	35,9206	47,97585	58,799	44,6925	La (ppm)	40,252	29,84515	27,195	23,2361
F (mg/L)	0,0185153	0,03386615	0,0343702	0,0329054	Li (ppm)	16,6891	17,91875	14,97555	14,2212
Fe (mg/L)	0,101638	0,06664155	0,0365785	0,0399913	Lu (ppm)	0,545272	0,474784	0,452819	0,451739
K (mg/L)	0,880425	1,035005	0,970719	0,976074	MgO (%)	0,553556	0,5418925	0,585305	0,403357
Mg (mg/L)	1,4014	1,921555	2,4335	1,86711	Mn (ppm)	1483,83	1316,425	2318,91	2138,6
Mn (mg/L)	0,0104221	0,01	0,01	0,01	Mo (ppm)	<u>0,776846</u>	<u>0,862961</u>	<u>1,003275</u>	<u>1,03097</u>
Na (mg/L)	1,37425	2,042535	1,772025	1,36752	Na2O (%)	0,210866	0,2293	0,139941	0,0928044
NO2 (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	Nb (ppm)	43,4094	33,9367	44,9229	38,2991
NO3 (mg/L)	<u>1,1496</u>	<u>1,24138</u>	<u>1,72831</u>	<u>1,79509</u>	Nd (ppm)	36,9926	29,1285	26,28635	22,9938
pH	6,55268	6,616035	6,72838	6,70962	Ni (ppm)	31,8241	24,31125	50,8943	40,731
PO4 (mg/L)	0,016261	0,0235244	0,03	0,0208495	P (ppm)	645,482	834,9615	1003,21	782,825
SO4 (mg/L)	0,410405	0,5009585	0,3012065	0,255524	Pb (ppm)	22,8626	16,1977	16,99775	17,5608
Sr (mg/L)	0,0284255	0,031024	0,0329406	0,0294398	Pd (ppb)	1,31069	1,420345	4,71024	4,12543
Ag (ppb)	<u>58,1137</u>	<u>59,6682</u>	<u>65,75655</u>	<u>66,6825</u>	Pr (ppm)	9,52399	7,419265	6,7515	5,98377
Al2O3 (%)	10,6731	11,6103	12,0962	11,0084	Pt (ppb)	<u>1,18615</u>	<u>1,256095</u>	<u>4,339815</u>	<u>4,3933</u>
As (ppm)	2,4115	2,1238	1,753975	1,41033	Rb (ppm)	35,1343	31,8091	19,07345	11,7818
Au (ppb)	2,9453	1,75711	3	3,07438	S (%)	0,0241698	0,02190995	0,0212413	0,019401
B (ppm)	29,7805	22,6362	16,007	26,0886	Sb (ppm)	0,358665	0,37008	0,337779	0,315074
Ba (ppm)	307,167	262,043	197,1415	179,08	Sc (ppm)	11,6801	17,64755	32,34795	27,3067
Be (ppm)	2,13651	1,762615	1,36237	1,33941	Se (ppm)	0,210614	0,2360185	0,315318	0,286552
Bi (ppm)	0,143435	0,141942	0,110386	0,125196	SiO2 (%)	68,1611	61,75255	48,34115	55,4193
Br (ppm)	5,14029	5,32697	6,43259	5,26356	Sm (ppm)	6,867	5,84831	5,461525	4,7746
CaO (%)	0,686861	0,603228	0,854509	0,580815	Sn (ppm)	2,99499	2,35496	2,51205	2,42834
Cd (ppb)	64,6011	85,9904	93,49535	72,6278	Sr (ppm)	55,7903	42,7593	47,16245	26,6922
Ce (ppm)	80,8889	47,2302	34,5965	26,5984	Tb (ppm)	1,03355	0,9341115	0,8790075	0,815207
Cl (ppm)	40,4706	35,87105	41,5475	36,4274	Te (ppm)	<u>25,6005</u>	<u>25,7181</u>	<u>28,5879</u>	<u>29,9502</u>
Co (ppm)	26,8707	33,90985	92,72765	71,5876	Th (ppm)	12,3017	10,82935	9,124605	8,15889
Cr (ppm)	74,9026	54,7914	116,8035	93,8064	Ti (%)	2,3228	2,390875	3,96528	3,34395
Cs (ppm)	3,7682	3,81343	5,16601	4,13868	Tl (ppm)	0,330439	0,278031	0,185464	0,148658
Cu (ppm)	31,0142	103,1035	259,5815	210,56	Tm (ppm)	0,543378	0,4721645	0,450012	0,44051
Dy (ppm)	5,35006	5,132875	4,967305	4,6277	U (ppm)	1,72751	1,315195	1,228715	0,988243
Er (ppm)	3,35004	3,096085	2,941465	2,79997	V (ppm)	224,543	401,58	887,789	695,078
Eu (ppm)	1,28871	1,14764	1,51965	1,32006	W (ppm)	0,917191	0,8257085	0,5203985	0,495152
F (ppm)	192,025	202,7015	180,8815	139,837	Y (ppm)	27,3608	25,92545	24,42245	23,2625
Fe2O3 (%)	7,48534	9,762515	16,7661	14,0876	Yb (ppm)	3,46128	3,05666	2,908	2,86633
Ga (ppm)	15,1414	16,8218	22,93125	19,704	Zn (ppm)	103,325	99,04765	177,2055	138,037
Gd (ppm)	6,10951	5,656295	5,389845	4,91618	Zr (ppm)	922,21	664,8075	535,0065	576,248

Nota : variáveis cujos teores crescem de modo constante com a área plantada com algodão estão sublinhadas; variáveis cujos valores decrescem de modo constante com o plantio do algodão estão em itálico. As variáveis que crescem com o cultivo do algodão, porém de maneira irregular, não estão salientadas.

ANEXO 6 – ASSINATURAS GEOQUÍMICAS DO PLANTIO DE ALGODÃO (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

Teores aumentam regularmente	Teores aumentam porém de forma irregular	Teores decrescem regularmente
Br, NO ₃ Ag, Mo, Pt, Te	Ca, Cl, condutividade, F, K, Mg, pH, Sr Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe ₂ O ₃ , Ga, P, Pd, Sc, Se, Ti, V	Ba, Be, Ce, Gd, Ho, K ₂ O, Nd, Pr, Rb, S, Tb, Th, Tl, Tm, U, W, Y, Yb

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em itálico.

ANEXO 7 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADAS PELAS CLASSES DA ÁREA PLANTADA COM CAFÉ (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

	< Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil		< Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil
N	4546	1359	1969	N	4546	1359	1969
Al (mg/L)	0,125	0,125	0,125	Ge (ppm)	0,9115235	0,865227	0,889698
Ba (mg/L)	0,025	0,025	0,0271252	Hg (ppb)	37,0055	32,7226	33,2862
Br (mg/L)	<u>0,01636005</u>	<u>0,0262498</u>	<u>0,0263012</u>	Ho (ppm)	1,14119	1,06616	0,927167
Ca (mg/L)	<u>3,20417</u>	<u>4,24351</u>	<u>5,61935</u>	I (ppm)	3,76008	3,22071	2,49186
Cl (mg/L)	<u>0,574798</u>	<u>0,99092</u>	<u>1,20765</u>	K ₂ O (%)	0,627531	0,293511	0,360102
Condutividade	<u>38,32215</u>	<u>47,8003</u>	<u>62,2619</u>	La (ppm)	31,54825	26,6047	24,0321
F (mg/L)	<u>0,01884045</u>	<u>0,0309789</u>	<u>0,0500281</u>	Li (ppm)	17,61095	14,1166	13,7751
Fe (mg/L)	0,07721495	0,0535741	0,0356203	Lu (ppm)	0,509869	0,454044	0,434858
K (mg/L)	<u>0,83313</u>	<u>1,01884</u>	<u>1,19457</u>	MgO (%)	0,579021	0,498162	0,433829
Mg (mg/L)	<u>1,52587</u>	<u>1,99533</u>	<u>2,41966</u>	Mn (ppm)	1754,285	2152,13	1722,13
Mn (mg/L)	0,01	0,01	0,01	Mo (ppm)	0,873491	0,974225	0,916806
Na (mg/L)	<u>1,39725</u>	<u>1,50579</u>	<u>2,0236</u>	Na ₂ O (%)	0,1841375	0,116945	0,135738
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	0,01	Nb (ppm)	47,03015	38,993	34,4296
NO ₃ (mg/L)	<u>1,241275</u>	<u>1,70632</u>	<u>2,03324</u>	Nd (ppm)	30,1479	25,3229	23,6556
pH	6,64505	6,66163	6,63376	Ni (ppm)	38,99385	41,9689	29,3896
PO ₄ (mg/L)	<u>0,0169488</u>	<u>0,0254281</u>	<u>0,030797</u>	P (ppm)	845,719	766,876	693,994
SO ₄ (mg/L)	0,3346175	0,278943	0,365853	Pb (ppm)	22,90025	18,1124	15,9011
Sr (mg/L)	<u>0,02755815</u>	<u>0,029223</u>	<u>0,0376127</u>	Pd (ppb)	2,36948	4,65695	2,31289
Ag (ppb)	60,72895	66,1412	63,3256	Pr (ppm)	7,797405	6,516	6,13948
Al ₂ O ₃ (%)	13,11655	11,0755	9,44688	Pt (ppb)	2,224635	4,04393	2,38945
As (ppm)	2,246605	1,48698	1,33064	Rb (ppm)	28,95925	15,8744	16,9362
Au (ppb)	3,273935	3,16092	2,27854	S (%)	0,02387245	0,0198284	0,0189317
B (ppm)	<u>20,0282</u>	<u>24,6987</u>	<u>26,8865</u>	Sb (ppm)	0,374527	0,327535	0,300294
Ba (ppm)	276,424	171,207	208,67	Sc (ppm)	23,19115	26,6577	20,0563
Be (ppm)	2,008615	1,30462	1,479	Se (ppm)	0,291259	0,286576	0,245537
Bi (ppm)	0,1417285	0,108807	0,118918	SiO ₂ (%)	<u>55,8167</u>	<u>56,4951</u>	<u>63,6896</u>
Br (ppm)	6,893275	5,55821	4,13744	Sm (ppm)	6,087355	5,28662	4,74386
CaO (%)	0,7556255	0,68959	0,532247	Sn (ppm)	2,837625	2,44699	2,27818
Cd (ppb)	76,4187	71,2267	70,9259	Sr (ppm)	52,00085	36,9801	37,0191
Ce (ppm)	60,69905	27,1642	39,0217	Tb (ppm)	0,9725965	0,870853	0,780399
Cl (ppm)	44,13935	36,5022	30,8235	Te (ppm)	28,5653	27,8301	25,28
Co (ppm)	54,56005	67,3749	49,7093	Th (ppm)	10,7866	9,28746	7,91863
Cr (ppm)	89,8656	101,899	69,7991	Ti (%)	2,730755	3,31047	2,86534
Cs (ppm)	4,33667	4,07876	3,91926	Tl (ppm)	0,290829	0,150674	0,165704
Cu (ppm)	140,719	213,411	131,027	Tm (ppm)	0,504211	0,453468	0,422815
Dy (ppm)	5,455485	5,0726	4,29654	U (ppm)	1,417375	1,11105	1,18946
Er (ppm)	3,219245	2,95621	2,63642	V (ppm)	516,082	683,406	516,858
Eu (ppm)	1,443335	1,38559	1,13749	W (ppm)	0,832276	0,497703	0,504802
F (ppm)	191,9775	167,518	158,311	Y (ppm)	26,74485	24,5429	21,8349
Fe ₂ O ₃ (%)	12,4748	13,6293	10,6428	Yb (ppm)	3,244485	2,90843	2,73263
Ga (ppm)	20,1343	18,7053	15,7464	Zn (ppm)	124,736	132,832	113,039
Gd (ppm)	5,89637	5,36444	4,70281	Zr (ppm)	616,9	566,553	655,5

Nota : tanto o 1º Quartil quanto a Mediana da área plantada com café são = 0.00 ha. Variáveis cujos teores crescem de modo constante com a área plantada com café estão sublinhadas; variáveis cujos valores decrescem de modo constante com o plantio do café estão em itálico. As variáveis que crescem com o cultivo do café, porém de maneira irregular, não estão salientadas.

ANEXO 8 - ASSINATURAS GEOQUÍMICAS DO PLANTIO DE CAFÉ (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

Teores aumentam regularmente	Teores aumentam porém de forma irregular	Teores decrescem regularmente
Br, Ca, Cl, condutividade, F, K, Mg, Na, NO ₃ , PO ₄ , B, SiO ₂	Ba, Mo, Zr	Fe Al ₂ O ₃ , As, Au, Br, CaO, Cd, Cl, Cs, Dy, Er, Eu, F, Ga, Ho, I, La, Li, Lu, MgO, Nb, Nd, P, Pb, Pr, S, Sb, Se, Sm, Sn, Tb, Te, Th, Tm, Y, Yb

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em itálico.

ANEXO 9 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADAS PELAS CLASSES DA ÁREA PLANTADA COM BATATA (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

	< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil		< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil
N	1524	444	3937	1969	N	1524	444	3937	1969
Al (mg/L)	0,125	0,125	0,125	0,125	Ge (ppm)	0,888067	0,897069	0,882165	0,923883
Ba (mg/L)	0,0257153	0,03015915	0,025	0,025	Hg (ppb)	34,9375	27,73145	36,8611	30,3749
Br (mg/L)	0,0237686	0,02678325	0,0195059	0,0153714	Ho (ppm)	0,9367	0,837276	1,11528	1,0723
Ca (mg/L)	3,696315	3,5175	4,36232	2,90768	I (ppm)	2,52548	2,787725	3,86625	2,10358
Cl (mg/L)	0,922658	0,995668	0,751377	0,639497	K ₂ O (%)	0,4621605	0,2549095	0,336795	0,855766
Condutividade	45,91425	40,4565	49,3336	35,714	La (ppm)	26,4283	17,62255	28,4046	37,751
F (mg/L)	0,0367107	0,0360793	0,0261943	0,0257213	Li (ppm)	15,51625	11,7209	15,4896	16,1937
Fe (mg/L)	0,05929735	0,05660575	0,033175	0,140114	Lu (ppm)	0,4251695	0,422169	0,481298	0,50061
K (mg/L)	1,21162	1,053105	0,860962	0,926326	MgO (%)	0,5258245	0,350488	0,556034	0,57125
Mg (mg/L)	1,81188	1,69685	2,00178	1,39177	Mn (ppm)	1547,68	1795,96	2431,59	1123,52
Mn (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,0108359	Mo (ppm)	0,815826	0,86688	1,05277	0,762613
Na (mg/L)	1,59284	1,21514	1,57806	1,44114	Na ₂ O (%)	0,161263	0,08856505	0,131944	0,229661
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	Nb (ppm)	33,55875	29,1023	47,6713	41,8176
NO ₃ (mg/L)	1,238115	3,07784	1,6501	1,1447	Nd (ppm)	25,68255	17,3123	27,5127	33,7383
pH	6,598925	6,6431	6,70709	6,50149	Ni (ppm)	28,32185	39,3437	49,6042	22,2244
PO ₄ (mg/L)	0,02139655	0,0299975	0,02	0,02	P (ppm)	703,0905	615,0705	995,603	553,927
SO ₄ (mg/L)	0,3522215	0,3081785	0,281385	0,477924	Pb (ppm)	17,70955	16,153	20,1361	18,1206
Sr (mg/L)	0,0324338	0,0303361	0,0299007	0,028869	Pd (ppb)	1,373105	4,35485	4,88564	0,765654
Ag (ppb)	60,00825	69,2184	66,053	55,8331	Pr (ppm)	6,67593	4,55942	7,09382	8,75755
Al ₂ O ₃ (%)	9,90375	9,502055	12,5855	9,2783	Pt (ppb)	1,46031	4,26189	4,63673	1,00164
As (ppm)	1,76459	1,281845	2,02967	2,18331	Rb (ppm)	25,7564	11,57995	19,4957	36,9024
Au (ppb)	2,09837	3,40914	3,27134	2,91384	S (%)	0,0201582	0,01667515	0,0228619	0,0199863
B (ppm)	24,05875	31,4458	16,9926	36,3526	Sb (ppm)	0,33357	0,299898	0,367412	0,354234
Ba (ppm)	281,583	167,555	209,318	306,991	Sc (ppm)	16,6919	24,95715	34,2977	10,0527
Be (ppm)	1,772735	1,3108	1,49127	2,09285	Se (ppm)	0,2304855	0,2269735	0,325759	0,181607
Bi (ppm)	0,1536285	0,117177	0,124236	0,139354	SiO ₂ (%)	66,61595	61,49675	45,541	73,5929
Br (ppm)	4,43375	4,275135	7,01254	3,8576	Sm (ppm)	5,127725	3,63752	5,68986	6,31602
CaO (%)	0,611483	0,5102565	0,812304	0,595179	Sn (ppm)	2,402075	1,96304	2,68515	2,59873
Cd (ppb)	70,23385	56,2711	95,1197	53,15	Sr (ppm)	47,18975	25,3892	44,5723	63,1015
Ce (ppm)	42,8365	25,76065	39,1166	76,6173	Tb (ppm)	0,816008	0,666504	0,92035	0,965153
Cl (ppm)	34,9022	28,41335	43,0755	31,3784	Te (ppm)	25,31585	26,9453	30,9501	25,9305
Co (ppm)	36,62565	63,60015	92,3719	20,7341	Th (ppm)	8,575005	6,454625	10,0676	10,6757
Cr (ppm)	64,62335	86,29745	117,544	65,3109	Ti (%)	2,447585	2,614525	3,98711	2,2631
Cs (ppm)	3,866515	3,349515	5,14645	3,65418	Tl (ppm)	0,299345	0,125387	0,209403	0,303164
Cu (ppm)	96,3821	203,758	250,262	23,6173	Tm (ppm)	0,419662	0,3987065	0,476993	0,499415
Dy (ppm)	4,35751	3,804195	5,38339	4,78814	U (ppm)	1,348825	1,04167	1,22393	1,49291
Er (ppm)	2,65092	2,428335	3,11905	3,10073	V (ppm)	404,097	605,109	867,678	209,145
Eu (ppm)	1,23495	1,02092	1,54689	1,13138	W (ppm)	0,6161875	0,4124075	0,614661	0,86684
F (ppm)	184,974	121,244	181,032	191,701	Y (ppm)	22,06535	19,98255	26,113	25,0697
Fe ₂ O ₃ (%)	9,09495	12,646	17,4286	6,4183	Yb (ppm)	2,70841	2,62255	3,08812	3,16752
Ga (ppm)	14,9613	17,23755	24,1623	12,2964	Zn (ppm)	106,499	112,541	177,876	77,7595
Gd (ppm)	4,965775	3,80235	5,69039	5,6837	Zr (ppm)	658,725	592,8065	534,203	1056,09

Nota : Variáveis cujos teores crescem de modo constante com a área plantada com batata estão sublinhadas; variáveis cujos valores decrescem de modo constante com o plantio da batata estão em *itálico*. As variáveis que crescem com o cultivo da batata, porém de maneira irregular, não estão salientadas.

ANEXO 10 – ASSINATURAS GEOQUÍMICAS DO PLANTIO DA BATATA (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

Teores aumentam regularmente	Teores aumentam porém de forma irregular	Teores decrescem regularmente
	As, Er, F, Ge, K ₂ O, La, Lu, MgO, Na ₂ O, Nd, Pr, SiO ₂ , Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tm, U, W, Yb, Zr	<i>F, Fe, Sr</i>

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em *itálico*.

ANEXO 11 - MEDIANAS DOS VALORES DAS VARIÁVEIS ANALÍTICAS, ESTIMADOS NOS PONTOS DA MALHA REGULAR, CATEGORIZADAS PELAS CLASSES DA ÁREA PLANTADA COM FUMO (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

	< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil		< 1 Quartil	>= 1 Quartil e < Mediana	>= Mediana e < 3 Quartil	>= 3 Quartil
N	3330	607	1968	1969	N	3330	607	1968	1969
Al (mg/L)	0,125	0,125	0,125	0,125	Ge (ppm)	0,891708	0,907589	0,902793	0,895969
Ba (mg/L)	0,02601185	0,025	0,0241418	0,025	Hg (ppb)	30,66945	38,7934	43,265	32,8016
Br (mg/L)	0,0257195	0,0163432	0,01669995	0,0171721	Ho (ppm)	0,950918	1,15857	1,185255	1,01879
Ca (mg/L)	4,864515	3,56183	3,55728	2,96016	I (ppm)	2,336825	4,56686	5,297875	2,72919
Cl (mg/L)	1,07897	0,659074	0,546917	0,65011	K ₂ O (%)	0,3578745	0,299891	0,340671	0,815376
Condutividade	54,21165	40,3184	40,96295	35,8589	La (ppm)	24,0937	29,1587	32,03865	29,1423
F (mg/L)	0,04209335	0,0250189	0,01461665	0,019913	Li (ppm)	13,15675	16,3327	19,5557	18,1827
Fe (mg/L)	0,04860225	0,0484029	0,0453142	0,114338	Lu (ppm)	0,445944	0,524959	0,5205425	0,460364
K (mg/L)	1,13423	0,719278	0,79222	0,889113	MgO (%)	0,4351915	0,509553	0,623754	0,579757
Mg (mg/L)	2,16957	1,64678	1,674045	1,44544	Mn (ppm)	1558,805	2606,77	2562,545	1317,78
Mn (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,0100489	Mo (ppm)	0,8456375	1,04505	1,13123	0,80081
Na (mg/L)	1,745295	1,3724	1,367545	1,42681	Na ₂ O (%)	0,1359965	0,115858	0,135534	0,224682
NO ₂ (mg/L)	0,01	0,01	0,01	0,01	Nb (ppm)	33,916	45,2005	55,0143	37,9421
NO ₃ (mg/L)	1,84965	1,12216	1,221445	1,48721	Nd (ppm)	23,68855	27,9878	31,1398	27,1563
pH	6,60977	6,77565	6,71039	6,56265	Ni (ppm)	29,3021	47,9137	57,30745	28,6862
PO ₄ (mg/L)	0,03	0,018864	0,01698865	0,0170629	P (ppm)	611,371	916,978	1159	739,295
SO ₄ (mg/L)	0,345166	0,215594	0,249282	0,448562	Pb (ppm)	16,0556	22,7109	26,0251	18,2867
Sr (mg/L)	0,03449365	0,0251187	0,02753165	0,0267603	Pd (ppb)	1,949045	4,72416	4,70695	1,34064
Ag (ppb)	63,29145	67,2808	62,9691	57,2017	Pr (ppm)	6,16083	7,21288	7,987245	7,01867
Al ₂ O ₃ (%)	9,024195	13,5005	14,995	12,035	Pt (ppb)	1,988895	5,5398	5,251855	1,24128
As (ppm)	1,37689	2,04793	2,14765	2,38399	Rb (ppm)	17,4872	19,5662	22,18765	36,2423
Au (ppb)	2,424235	4,44912	4,572315	2,90225	S (%)	0,0184848	0,0221782	0,02655885	0,0187427
B (ppm)	32,4228	23,368	10,0867	22,5689	Sb (ppm)	0,301946	0,37849	0,3957495	0,369691
Ba (ppm)	206,926	214,118	230,222	288,662	Sc (ppm)	17,05315	36,3466	39,90635	13,5338
Be (ppm)	1,47832	1,52031	1,71138	2,08423	Se (ppm)	0,2085495	0,332772	0,371641	0,227182
Bi (ppm)	0,116546	0,1618	0,147782	0,130813	SiO ₂ (%)	68,0357	43,6681	37,79815	65,3898
Br (ppm)	4,009045	7,17205	9,46193	5,31141	Sm (ppm)	4,789845	5,81068	6,284375	5,46205
CaO (%)	0,5319195	0,713926	0,932006	0,671856	Sn (ppm)	2,30016	2,67739	2,953175	2,57096
Cd (ppb)	62,86795	92,1463	100,6755	62,033	Sr (ppm)	36,57475	41,5087	51,52425	55,8578
Ce (ppm)	38,62745	40,5682	56,5698	57,1724	Tb (ppm)	0,799835	0,9434	1,00617	0,881176
Cl (ppm)	29,521	44,0912	48,02895	39,8887	Te (ppm)	24,46065	36,2617	32,74125	26,2992
Co (ppm)	38,41745	88,5064	113,59	27,2509	Th (ppm)	7,943275	10,8696	11,2587	10,0435
Cr (ppm)	72,13745	117,483	136,5045	72,9736	Ti (%)	2,544525	3,58465	4,23902	2,25058
Cs (ppm)	3,262465	4,83093	6,74381	4,05433	Tl (ppm)	0,1506875	0,233113	0,26034	0,313493
Cu (ppm)	112,048	240,954	265,906	66,1315	Tm (ppm)	0,4335085	0,508336	0,5196295	0,454636
Dy (ppm)	4,36168	5,51225	5,693035	4,61791	U (ppm)	1,203425	1,15677	1,45141	1,37834
Er (ppm)	2,720995	3,24842	3,322035	2,94253	V (ppm)	432,117	756,493	927,336	260,252
Eu (ppm)	1,122045	1,5176	1,635555	1,13928	W (ppm)	0,5039785	0,854905	0,8451765	0,817999
F (ppm)	157,1845	192,152	198,9105	190,921	Y (ppm)	22,53985	27,0759	27,81505	24,1756
Fe ₂ O ₃ (%)	9,14452	17,8364	19,70375	7,58657	Yb (ppm)	2,809635	3,32458	3,333555	2,91612
Ga (ppm)	14,50255	25,7775	30,8551	16,1758	Zn (ppm)	102,016	158,621	206,3535	94,5512
Gd (ppm)	4,73695	5,85947	6,212575	5,20793	Zr (ppm)	701,8905	515,926	456,4535	679,281

Nota : Variáveis cujos teores crescem de modo constante com a área plantada com fumo estão sublinhadas; variáveis cujos valores decrescem de modo constante com o plantio do fumo estão em itálico. As variáveis que crescem com o cultivo do fumo, porém de maneira irregular, não estão salientadas.

ANEXO 12 – ASSINATURAS GEOQUÍMICAS DO PLANTIO DO FUMO (HECTARES), NA SAFRA 1995-1996.

Teores aumentam regularmente	Teores aumentam porém de forma irregular	Teores decrescem regularmente
As, Ba, Be, Ce, Rb, Sr, Tl	SO ₄ Br, CaO, Cd, Cl, Co, F, K ₂ O, Li, Na ₂ O	Fe, Na

Nota : As variáveis analisadas na água estão indicadas em itálico.