

Número: 330/2005 UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE METALOGÊNESE

MARÍA JIMENA ANDREAZZINI

GEOQUÍMICA DO FLÚOR EM ÁGUAS E SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DE CERRO AZUL, ESTADO DO PARANÁ

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo **Co-orientador:** Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CAMPINAS - SÃO PAULO

Março – 2005

Este exemplar corresponde 0 redação final de tese defandida por Maria Jimena an e aprovada em 04/93/2005

UNICARP BIBLIOTECA CENTRAL



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA do I.G. - UNICAMP

B1810- 349694

Andreazzini, María Jimena An25g Geoquímica do flúor em águas e sedimentos fluviais da região do Cerro Azul, Estado do Paraná / Maria Jimena Andreazzini.- Campinas, SP.: [s.n.], 2005.

> Orientador: Bernardino Ribeiro de Figueiredo, Otavio Augusto Boni Licht. Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

Geoquímica - Cerro Azul, (PR). 2. Água Potável - Contaminação.
 Sedimentos fluviais. 4. Água fluoretação - Cerro Azul (PR).
 Figueiredo, Bernardino Ribeiro de. II. Licht, Otavio Augusto Boni.
 III. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.
 IV. Título.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE METALOGÊNESE

AUTORA: MARIA JIMENA ADREAZZINI

GEOQUÍMICA DO FLÚOR EM ÁGUAS E SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DE CERRO AZUL, ESTADO DO PARANÁ

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Aprovada em: <u>04/03/200</u>5

EXAMINADORES:

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro de Figueiredo

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva

Prof. Dr. Arí Roisenberg

T ~ 32

- Presidente

Campinas, 04 de março de 2005

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Liliana e Carlos

AGRADECIMENTOS

- Quero expressar meus mais sinceros agradecimentos ao professor Dr. Bernardino R. de Figueiredo e ao Dr. Otavio Augusto Boni Licht pela orientação e co-orientação deste trabalho. Obrigada pela boa disposição, apoio e carinho que me brindaram durante a realização deste trabalho.
- ✤ Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela concessão da bolsa de estudo.
- Aos diretivos e o pessoal da empresa Mineração Nossa Sra. Do Carmo Ltda., pelo importante apoio no campo e pelas informações fornecidas.
- Ao pessoal da MINEROPAR S.A. pela boa atenção e a valiosa informação subministrada para o trabalho.
- Aos professores Jacinta Enzweiler e Wanilson Luis Silva pela revisão, críticas e sugestões necessárias à boa condução do trabalho.
- Ao Dr. Idio Lópes e colaboradores pela ajuda brindada nas tarefas de campo.
- A empresa SANEPAR, pela utilização das instalações do laboratório.
- A Lúcia dos Santos Carvalho e Aparecida Vendemiatto, pela constante ajuda nas tarefas de laboratório.
- ✤ Ao professor Rômulo Simões Angélica pela ajuda e sugestões com os dados de DRX.
- Ao Dailto Silva, pela ajuda na microscopia eletrônica, e ao Dr. José M. Filippini pelas sugestões com os dados de estatística.
- As secretárias da Pós-graduação, Valdirene e Ednalva, pela paciência e apoio constantes; aos funcionários IG, Aníbal, Maurícia e Juarez, e ao motorista Elcio, pela colaboração no campo.
- Ao pessoal de informática, pelo auxílio nos problemas técnicos.
- Aos professores da UNRC, Jorge Coniglio e Mónica Villegas, pela amizade e conselhos.
- A minha família inteira, pelo carinho e apoio constantes.
- Aos amigos e colegas do IG, pela alegria e ajuda de todos os dias: Cleyton, Diego e Fernanda, Alexandre, Sergião, José Carlos, Vagney, Joseane, Juliane, Ingrid, Rodrigo, Paulo, Jonas, Juliano, Ricardo, Dani, William, Bienvenido, Sandra e Gustavo, Anita, Mait, Gimena e Jones, Jorge, César, Adalberto, Cátia, Sabrina, Pablo, Victor, Cris, Ale e Martinita, Shirley e Flash.
- A Guille, pelo carinho e por me apoiar desde o primeiro momento.
- Aos meus queridos amigos da Argentina: Eli e Tito, Ale, Euge, Many, Vale, Pame, Nadia, Denisse, Ivi, Lucía, Gabi, Huguito, Ceci e Charly, pela companhia e alegria de sempre.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	V
AGRADECIMENTOS	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
LISTA DE FIGURAS	**************************************
LISTA DE TABELAS	••••••••••••••••••••••••••••••••••••••
RESUMO	XVII
ABSTRACT	×*************************************

ÍNDICE

CAPITULO 1: INTRODUÇÃO1				
1.1 Localização e acesso à área de estudo	2			
1.2 Clima, vegetação e atividades econômicas da região	2			
CAPÍTULO 2: GEOQUÍMICA DO FLÚOR	5			
2.1 Características químicas do flúor	5			
2.2 Abundância do flúor nos minerais e rochas	5			
2.3 O flúor nos sedimentos, solos e processos de intemperismo	8			
2.4 O flúor nas águas	9			
2.5 Origem antrópica do flúor no ambiente	44			
CAPÍTULO 3: FLÚOR E SAÚDE HUMANA	13			
3.1 Os efeitos do flúor na saúde	13			
3.1.1 Efeitos benéficos	14			
3.1.2 Efeitos adversos	15			

3.2 O problema da fluorose no mundo					
3.3 Regulamentação referente aos limites de flúor na água para consumo humano	20				
3.4 Como abordar o problema dos altos teores de flúor nas águas?	21				
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO	24				
4.1 Contexto Geológico Regional: os depósitos de fluorita do Vale do Ribeira	24				
4.1.1 O depósito Volta Grande					
4.1.2 O depósito Mato Preto	31				
4.2 A origem dos depósitos Volta Grande e Mato Preto	35				
CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS	37				
5.1 Amostragem de água	37				
5.1.1 Determinação da composição química das amostras de água	38				
5.1.2 Determinação concentração de flúor nas amostras de água	38				
5.2 Amostragem de sedimentos fluviais	41				
5.2.1 Determinação da composição química e mineralógica das amostras sedimento	42				
5.2.2 Determinação da concentração de flúor nas amostras de sedimento	42				
5.3 Tratamento estatístico dos resultados analíticos	46				
CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO	47				
6.1 Qualidade das águas	47				
6.1.1 Medições de campo e análises químicas	47				
6.1.2 Concentrações do íon fluoreto	48				
6.1.3 Análise estatística dos resultados de água superficial	54				
6.2 Qualidade dos sedimentos fluviais	58				
6.2.1 Composição química dos sedimentos	58				
6.2.2 Teores de flúor nos sedimentos	61				
6.2.3 Composição mineralógica	62				

6.2.4 Tratamento estatístico dos resultados analíticos	69
6.3 Teores de fluoreto e saúde pública	71
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO 1. Composição química das amostras de água (Tabelas A1-1 a A1-6)	83
ANEXO 2. Análise estatística dos resultados (Figuras A2-1 a A2-18)	89
ANEXO 3. Composição química e mineralógica dos sedimentos (Tabelas A3-1 e A3-2, e Fi	guras
A3-1 a A3-17)	99

LISTA DE FIGURAS

Figura A2-7 Matriz de correlação entre F e óxidos maiores na fração < 177 μ m dos sedimentos
de corrente (N=14)
Figura A2-8 Matriz de correlação entre elementos traços na fração < 177 µm dos sedimentos de
corrente (N=14)
Figura A2-9 Matriz de correlação do F com óxidos maiores (fração < 177 µm dos sedimentos de
corrente) entre amostras não mineralizadas (N=10)93
Figura A2-10 Matriz de correlação entre os elementos traços (fração < 177 µm dos sedimentos
de corrente), entre amostras não mineralizadas (N=10)94
Figura A2-11 Matriz de correlação do F com óxidos maiores (fração < 177 µm dos sedimentos
de corrente), entre as amostras mineralizadas (N=4)94
Figura A2-12 Matriz de correlação entre os elementos traços (fração < 177 µm dos sedimentos
de corrente), entre amostras mineralizadas (N=4)95
Figura A2-13 Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < 63 µm dos sedimentos
de corrente (N=14)95
Figura A2-14 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de
corrente (N=14)
Figura A2-15 Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < 63 μ m dos sedimentos
de corrente para amostras não mineralizadas (N=10)96
Figura A2-16 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de
corrente, para amostras não mineralizadas (N=10)97
Figura A2-17 Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < 63 μ m dos sedimentos
d_{2} correcte pero en empetres minoralizados (N-4)
ue corrente para as amostras initieranzadas (N-4)
Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de
Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)
 Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μm dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)
 Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μm dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)
 Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μm dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)
Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)
Figura A2-18 Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4)

Figura A3-6. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente MPv, fração < 177 μ m105
Figura A3-7 Difratogramas para a fração argila da amostra MPv, fração < 177 μm107
Figura A3-8 Difratograma da amostra de sedimentos de corrente PG1, fração < 177 µm107
Figura A3-9 Difratogramas para a fração argila da amostra PG1, fração < 177 μm109
Figura A3-10 Difratograma da amostra de sedimentos de corrente PG2, fração < 177 µm109
Figura A3-11 Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra PG2, fração < 177
μm
Figura A3-12 Difratograma da amostra de sedimentos de corrente R1, fração < 177 μ m111
Figura A3-13 Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra R1, fração < 177
μm
Figura A3-14 Difratograma da amostra de sedimentos de corrente R2, fração < 177 μm 112
Figura A3-15 Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra R2, fração < 177
μm
Figura A3-16 Difratograma da amostra de sedimentos de corrente E, fração < 177 µm113
Figura A3-17 Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra E, fração < 177
μm

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Conteúdos de flúor em minerais em diferentes rochas	6
Tabela 2.2 Conteúdos de flúor em diferentes minerais	. 7
Tabela 2.3 Conteúdos médios de flúor em diferentes rochas	7
Tabela 3.1 Conteúdos de flúor em diferentes produtos da dieta	13
Tabela 4.1 Principais características dos depósitos de fluorita do Vale do Ribeira2	5
Tabela 5.1 Limites de detecção (em mg/L) dos elementos analisados por ICP-OES	e
Cromatografia Iônica nas amostras de água	38
Tabela 5.2 Limites de detecção (em µg/g) para os elementos traço por FRX e materiais	de
referencia analisados	43
Tabela 5.3 Comparação de determinações de flúor usando diferentes misturas para fusão4	14
Tabela 6.1 Concentrações de F nas amostras de água	53

Tabela 6.2 Teores de F nas duas frações de sedimentos de corrente
Tabela 6.3 Materiais de referência utilizados para determinação do flúor61
Tabela 6.4 Composição mineralógica determinada por DRX nas amostras de sedimentos67
Tabela A1-1 Parâmetros físico-químicos das amostras de água. Coleta de julho/200383
Tabela A1-2 Parâmetros físico-químicos das amostras de água. Coleta de março/200483
Tabela A1-3 Composição química das amostras de água analisadas por ICP-OES e EAA. Coleta
de julho/2003
Tabela A1-4 Composição química das amostras de água analisadas por cromatografia iônica e
EIS. Coleta de julho/2003
Tabela A1-5 Composição química das amostras de água analisadas por ICP-OES e EAA. Coleta
de março/2004
Tabela A1-6 Composição química das amostras de água analisadas por cromatografia iônica e
EIS. Coleta de março/2004
Tabela A3-1 Composição química das amostras de sedimentos de corrente, fração < 177 μm99
Tabela A3-2 Composição química das amostras de sedimentos de corrente, fração < 63 µm100



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/ INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE METALOGÊNESE

GEOQUÍMICA DO FLÚOR EM ÁGUAS E SEDIMENTOS FLUVIAIS DA REGIÃO DE CERRO AZUL, ESTADO DO PARANÁ

RESUMO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

María Jimena Andreazzini

O flúor é um elemento essencial para a saúde do homem, embora o consumo de água com excesso deste elemento possa ocasionar problemas nos dentes e ossos (doença conhecida como fluorose). Em água potável, o teor máximo recomendado pela OMS é 1,5 mg/L F, variando principalmente com as condições climáticas. Vários depósitos de fluorita ocorrem no Vale do Ribeira (SP-PR), coincidindo com áreas anômalas para flúor, identificadas a partir de estudos anteriores de geoquímica de sedimentos fluviais e concentrados de bateia. Este trabalho analisou a qualidade das águas e sedimentos fluviais no município de Cerro Azul, onde estão localizados os depósitos Volta Grande e Mato Preto. Os parâmetros físico-químicos de qualidade das águas foram determinados in situ, e amostras de água filtrada (<0,45 µm) foram analisadas por cromatografia iônica para ânions e por ICP-OES para cátions. As concentrações de flúor em água foram determinadas por eletrodo de íon seletivo (EIS), obtendo-se concentrações de 0.07 até 2.54 mg/L F. Teores de F superiores aos limites permitidos corresponderam às drenagens próximas ao depósito Mato Preto, onde também as concentrações de Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺ em água foram as mais altas. Ficou definida assim uma área de risco potencial para consumo da população, localizada às proximidades deste depósito, onde é desaconselhável a utilização de água de rios para consumo humano. Não obstante, a água fornecida às populações da região apresentou teores de F inferiores ao limite estabelecido pela legislação. Adicionalmente, amostras de sedimentos fluviais foram analisadas para 30 elementos (nas frações < 177 μ m e < 63 μ m) por fluorescência de raios X, e para flúor pelo método de fusão alcalina com $Na_2CO_3 \in K_2CO_3 + EIS$. Os teores de F situaram-se no intervalo 330-1300 µg/g. Correlações do F com CaO, MgO, Th, Nb, Rb e Pb, indicam a associação dos depósitos de fluorita com rochas carbonáticas e alcalino-carbonatíticas da região. Análises por difração de raios X permitiram inferir algumas das possíveis fases minerais responsáveis pelo aporte de flúor aos sedimentos: micas (biotita), hornblenda, illita e esmectita. Por microscopia eletrônica de varredura foram determinadas também fluorita e apatita.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/ INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS ÁREA DE METALOGÊNESE

GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF FLUORINE IN STREAM WATER AND SEDIMENTS IN THE CERRO AZUL REGION, PARANÁ STATE

ABSTRACT

MASTER SCIENCE DISSERTATION

María Jimena Andreazzini

Fluorine is an essential element for human health, but consumption of water with F in excess will cause adverse effects in teeth and bones (fluorosis). According to WHO, a maximum of 1,5 mg/L F is recommended for drinking water, but this level may vary mainly according to local climatic conditions. Several fluorspar deposits are found in the Ribeira Valley (SP-PR) in certain anomalous areas for fluorine as shown in previous geochemical studies using stream sediments and pan concentrates. This work was conceived to assess the quality of surface waters and sediments in the Cerro Azul region, where the Volta Grande and the Mato Preto fluorspar deposits are located. The water quality parameters (pH, Eh, electric conductivity, DO, temperature, turbidity and TDS) as well as alkalinity were measured in situ. Filtered (<0.45 µm) water samples were analyzed by ionic chromatography for anions and by ICP-OES for cations. The fluorine contents were determined by ion selective electrode (ISE) yielding concentrations from 0.07 to 2.54 mg/L F. The highest F concentrations coincide with the Mato Preto deposit surrounding area and, these samples were also characterized by higher Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ contents in relation to those located far from the mine. The hydrogeochemical results indicated that use of surface waters in the Mato Preto deposit area is inappropriate for human consumption. Nevertheless, the water presently consumed by local population showed F concentrations within the recommended limits. Additionally, the bulk chemical compositions of river sediments were analyzed for 30 elements (in the <177 µm and <63 µm grainsize fractions) by XRF and, for fluorine content by the method of alkaline fusion with $Na_2CO_3 e K_2CO_3 + ISE$. Concentrations of F vary in the interval 330 to 1300 µg/g F. F contents positively correlate with CaO, MgO, Th, Nb, Rb and Pb contents in the sediments which is consistent with the association of fluorspar deposits with carbonate and alkaline-carbonatite rocks in the region. X-ray diffraction and SEM analysis allowed infer some of the possible mineral fases that contribute with fluorine to the fluvial sediments: micas (biotite), hornblenda, illite and smectite as well fluorspar and apatite.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O estudo das relações entre a geoquímica do ambiente no qual vivemos e a saúde da população que vive nesse âmbito particular tornou-se uma temática de importância crescente nos últimos anos. Esta problemática é um assunto interdisciplinar, envolvendo especialmente geociências e ciências médicas.

É conhecido que deficiências, excessos ou falta de balanço no aporte de elementos à dieta tem influência na saúde de animais e humanos e sobre sua susceptibilidade a doenças. É importante destacar que a maior parte destas doenças afeta os países em desenvolvimento no cinturão tropical. Os cinturões tropicais são caracterizados por intensas chuvas, altas temperaturas com marcadas variações diurnas, uma alta taxa de intemperismo das rochas, interações matéria orgânica-argila e um grande fracionamento de elementos no ambiente físico.

A relação da geoquímica do fluoreto em águas com a saúde dental das comunidades, particularmente aquelas dependentes da água subterrânea para consumo, é uma das mais conhecidas no mundo. O flúor é principalmente ingerido através do consumo de água, e é considerado um elemento essencial para a saúde do homem, embora a ingestão em excesso deste elemento possa causar problemas nos dentes e ossos, doença conhecida como fluorose.

O fluoreto na água superficial e subterrânea pode derivar da lixiviação de rochas com minerais ricos em flúor, dissolução de fluoretos dos gases vulcânicos, emissões e efluentes industriais, uso extensivo de fertilizantes, entre outros.

Na região do Vale do Ribeira, nas proximidades das cidades de Cerro Azul e Adrianópolis, Estado do Paraná, existem grandes reservas de fluorita (CaF₂), em forma de ocorrências, depósitos não econômicos, e, atualmente, uma mina, de Mato Preto, em operação (Fig. 1.1). Estes depósitos coincidem com áreas anômalas para flúor, identificadas a partir de estudos anteriores de geoquímica de sedimentos fluviais, concentrados de bateia, e solos (Biondi et al., 1985, Martini, 1985, Mattos, 1989, Licht *et al.*, 1996a, Licht 2001, Licht *et al.* 1996b, Licht *et al.* 1997). A atuação dos processos do intemperismo sobre estes solos e rochas pode levar a um enriquecimento de flúor nas águas, tanto superficiais como subterrâneas, sendo importante destacar que não existem estudos detalhados feitos nesta região sobre a qualidade das mesmas.

Considerando, então, os efeitos adversos à saúde humana que podem ser causados por altas concentrações de flúor no ambiente, e considerando que a área de estudo constitui uma região potencial para a ocorrência de elevados teores de flúor nas águas, este estudo teve como objetivo abordar as seguintes questões:

- ✓ Avaliar a qualidade da água superficial na região dos depósitos de fluorita Volta Grande e Mato Preto, definindo zonas de risco de exposição da população.
- ✓ Determinar a qualidade da água de consumo das populações de Cerro Azul e Mato Preto, e avaliar os teores de flúor também nos cursos de água não influenciados pelas mineralizações, com o fim de definir outras fontes de água potável da região que possam abastecer as populações da área no presente e no futuro.
- ✓ Analisar o comportamento geoquímico do flúor, tanto na água como nos sedimentos, a partir de estudos mineralógicos e químicos.
- Implementar no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP metodologias para a determinação do flúor em amostras de água e de sedimentos.

1.1 Localização e acesso à área de estudo

A área estudada localiza-se no Alto Vale do rio Ribeira, ao nordeste do estado de Paraná, na região da cidade de Cerro Azul (Fig. 1.1). A partir de São Paulo, o acesso a esta cidade se faz por rodovias estaduais até a cidade de Apiaí, passando pelas cidades de Sorocaba, Itapetininga, Capão Bonito e Guapiara. A partir de Apiaí chega-se ao povoado de Itapirapuã Paulista que está ligado à cidade de Cerro Azul por estrada de terra.

A cidade de Cerro Azul fica a 82 Km de Curitiba (PR), e o acesso a partir desta cidade pode ser feito pela Rodovia dos Mineiros PR-092. Esta rodovia liga Curitiba a Rio Branco do Sul, passando por Almirante Tamandaré e Tranqueira. Os primeiros 24 km são de asfalto.

Um outro acesso à Cerro Azul desde Curitiba é pela Estrada da Ribeira (BR-476).

1.2 Clima, vegetação e atividades econômicas da região

O clima na região do Vale do Ribeira é subtropical úmido. As temperaturas médias anuais oscilam de 20 °C a 22 °C. Na faixa litorânea, os meses de dezembro, janeiro e fevereiro são os mais quentes, com médias de 25 °C, e os meses de maio a agosto são os mais frios, com médias de 18 °C. Já no Alto Vale, as médias se alteram, com meses frios atingindo 4 °C e os meses

quentes, 20 °C. Nos meses de junho e julho são comuns temperaturas mínimas diárias em torno de 0 °C, muitas vezes ocorrendo geadas. As médias de precipitação pluviométrica anual da região ficam entre 1500 a 2500 mm, sendo o período mais chuvoso de outubro a março. Os ventos predominantes na área do Alto Vale são W-SW.



Figura 1.1. Localização da área de estudo e contexto geológico regional (Modificado de Ronchi et al. 1995).

A elevada precipitação pluviométrica regional contribui para a exuberância da Floresta Subcaducifólia Tropical que ainda cobre extensas áreas e que são preservadas sob forma de florestas primitivas. As florestas secundárias já ocupam área bem maior que as primárias e tendem a crescer ainda mais.

As atividades agrícolas predominantes são a horticultura (olerícolas e frutícolas), as culturas de subsistência (milho e feijão) e a pecuária leiteira.

CAPÍTULO 2: GEOQUÍMICA DO FLÚOR

2.1 Características químicas do Flúor

O flúor pertence ao grupo dos halogênios, no estado de oxidação -1, e é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Ele possui uma energia de dissociação muito baixa e uma alta afinidade eletrônica, caracterizando-se como um elemento claramente reativo.

Em seu estado molecular e em condições normais de pressão e temperatura, constitui um gás amarelo claro. No entanto, por ser um elemento tão reativo, esta forma praticamente não existe na natureza. O flúor combina-se com hidrogênio para formar fluoreto de hidrogênio, um gás incolor, o qual dissolve-se em água formando ácido fluorídrico (ATSDR, 2001).

Na natureza, o flúor encontra-se como um ânion único carregado negativamente (F), ou ocasionalmente como um componente de ânions complexos, tais como $(B_4F)^-$, $(AlF_6)^{3-}$, $(SiF_6)^{2-}$, nos quais estão presentes ligações covalentes.

Nos minerais, o F tem um raio de aproximadamente 1,33 Å. O átomo de F, vinculado através de ligações puramente covalentes (como em compostos orgânicos ou no F₂), tem um raio de 0,65 Å. Isto é muito importante para comparar o raio iônico em relação às possibilidades de substituição isomórfica entre F e outros íons. Observam-se semelhanças entre F: 1,33 Å, (OH)⁻: 1,4-1,6 Å, O²⁻: 1,32 Å, em comparação com Cl⁻: 1,8 Å, Br⁻: 1,96 Å, I⁻: 2,20 Å, S²⁻: 1,74 Å, Se²⁻: 1,91 Å ou Te²⁻: 2,16 Å. É claro então que a substituição é realmente possível entre os ânions monovalentes F e OH⁻ no topázio, AlSiO₄(OH,F)₂, anfibólios, micas e hidroxiapatita (Goldschmidt, 1970).

2.2 Abundância do flúor nos minerais e rochas

A ocorrência do flúor está relacionada comumente aos processos ígneos, por exemplo na atividade vulcânica, em fluidos hidrotermais, e em rochas graníticas (Bell, 1998).

Durante a evolução magmática, o flúor ocorre como um componente característico da fase volátil, concentrando-se nas fases finais da evolução em rochas alcalinas, carbonatitos, depósitos hidrotermais, zonas de alteração (incluindo greisens) e pegmatitos (Dardenne *et al.*, 1997), geralmente como fluorita e fluorapatita.

Os compostos de flúor são importantes constituintes de gases magmáticos ou exalações magmáticas. São freqüentes os minerais que contêm flúor nos produtos de vulcanismo recente ou extinto, por exemplo fluorita, sellaita (MgF₂), avogadrita, (K,Rb)₂BF₄, e hieratita (K₂SiF₆).

O F é encontrado nos constituintes de rochas silicáticas, onde o fluorfosfato apatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, é um dos minerais mais ricos em flúor. Nos minerais formadores de rochas, o flúor é componente essencial só na fluorita (CaF₂) e no topázio (Al₂SiO₄(OH,F)₂). Também pode ser fixado em alguns hidroxi-silicatos e hidroxi-alumino-silicatos complexos, nos quais os íons hidroxilas (OH)⁻ podem ser substituídos extensivamente por F⁻, como é o caso dos anfibólios e minerais do grupo das micas (biotita e moscovita) (Goldschmidt, 1970).

Pode-se distinguir dois grupos de minerais. No primeiro, o F encontra-se nas posições do OH como um constituinte de um cristal misto, variando desde o membro OH-puro ao F-puro (em apatitas por exemplo). No segundo grupo, o F está contido só em quantidades relativamente pequenas, camuflado nas posições do OH, e raramente nas posições do O^{2-} (em micas e anfibólios). Dois fatores controlam o conteúdo em F em tais minerais: 1) a quantidade de F disponível no ambiente de formação da rocha, e 2) as propriedades físicas das posições dos íons OH (ou íons O^{2-}) na estrutura cristalina (Allmann & Koritning, 1972).

As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram conteúdos de F em alguns minerais formadores de rochas e em minerais ricos em flúor, e a Tabela 2.3 conteúdos de flúor em diferentes rochas.

Mineral	Rocha	F (% peso)	Mineral	Rocha	F (% peso)
Hornblenda	Ignea	0,01 – 0,53	Zinnwaldita	Ignea	1,43 - 8,32
Apatita	Granodiorito	2,49 – 3,31	Olivina	Ígnea	0,045
Apatita	Pegmatito	2,37 - 3,36	Augita	İgnea	0,01 – 0,1
Apatita	Gabros	1,46 – 1,86	Actinolita	Metamórfica	0,17 – 0,31
Plagioclásio	Ignea	0,069 - 0,089	Hornblenda	Metamórfica	0,52
Microclínio	Ignea	0,03	Clorita	Metamórfica	0,06
Biotita	Sienito	0,08 - 1,04	Biotita	Metamórfica	1,22 – 3,99
Biotita	Granito	0,08 - 0,415	Flogopita	Metamórfica	0,05 - 6,74
Biotita	Granito leucocrático	0,40 - 3,05	Muscovita	Metamórfica	0,045
Biotita	Pegmatito	0,22 – 3,05	Epidota	Metamórfica	0,02
Moscovita	Granito	0,02 - 0,77	Apatita	Carbonática	0,2 - 5,6
Moscovita	Pegmatito	0,22 - 1,95	Muscovita	Arenito	0,454
Titanita	Granito	0,28 – 1,36	Caulinita	Sedimentar	0,026 – 0,15
Topázio	Ígnea	13,01 – 20,43	Vermiculita	Sedimentar	0,05
Turmalina	Ignea	0,07 – 1,27	Aragonita	Sedimentar	0,067 - 0,164

Tabela 2.1. Conteúdos de flúor em minerais em diferentes rochas, com base em Allmann & Koritning (1972).

Mineral	Fórmula química	F (% peso)		
		Teórico	Intervalo observado	
Fluorita	CaF ₂	48,67	47,81 - 48,80	
Sellaita	MgF ₂	60,98		
Villiaumita	NaF	45,24	44,20 - 45,28	
Criolita	Na ₃ (AIF ₆)	54,29	53,48 - 54,37	
Gearksutita	Ca(Al(F,OH) ₅ H ₂ O)	42,68	40,20 - 42,68	
Topacio	$Al_2(F_2/SiO_4)$	20,7	13,01 - 20,43	
Flogopita	KMg ₃ [(F,OH) ₂ /AlSi ₃ O ₁₀]	9,02	0,05 - 6,74	
Zinnwaldita	K(Li,Fe,AI) ₃ [(F,OH) ₂ (AI,Si)Si ₃ O ₁₀]	8,66	1,43 - 8,32	

Tabela 2.2. Conteúdos de flúor em diferentes minerais, com base em Allmann & Koritning (1972).

Tabela 2.3. Conteúdos médios de flúor em diferentes rochas, com base em Allmann & Koritning (1972).

	Rocha	Média de F (ppm)		Rocha	Média de F (ppm)
Intrusivas (gneas	Granitos	1330	ŝ	Riolitos	790
	Rochas graníticas (alto Ca)	520	Va	Riolitos-dacitos	260
	Rochas graníticas (baixo Ca)	850	nsi	Andesitos	505
	Tonalitos	670	× ×	Andesitos	260
	Gabros	300	ш	Basaltos	360
	Peridotitos	19	w	Granitos alcalinos	1400
	Basaltos	450	Dai	Granito alcalino bt-hornb.	4700
	Sienitos	1200	äli	Sienitos nefelínicos	200
	Rochas alcalinas	1000	¥۲	Basaltos nefelínicos	640

Em mineralização pneumatolítica, como nos depósitos de cassiterita, o flúor está freqüentemente muito concentrado, e parece ser importante na migração de compostos voláteis, como expressa a clássica equação: $SnF_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HF$, o ácido fluorídrico sendo responsável pelo metamorfismo de rochas graníticas em *greisens*, essencialmente uma mistura de quartzo, micas com alto conteúdo em flúor, e topázio (Goldschmidt, 1970).

Observa-se, normalmente, uma correlação positiva entre os conteúdos de F e SiO₂ nas rochas. Em geral, rochas ultramáficas e rochas intermediárias têm um conteúdo de F menor que as rochas com mais alto SiO₂. Além das rochas graníticas com alteração pneumatolítica (greisenizadas), as rochas alcalinas também apresentam elevados conteúdos de F (média 1000 ppm), embora estas últimas em geral apresentem conteúdos de SiO₂ mais baixos (Allmann & Koritning, 1972).

Os carbonatitos estão relacionados às rochas alcalinas. Os diferentes carbonatitos no mundo exibem teores que variam de 200 até 5600 ppm de F. Os principais compostos de flúor

dos carbonatitos, além de F-apatita, biotita e flogopita, são pirocloro, minerais de elementos terras raras, sellaita e fluorita (Allmann & Koritning, 1972).

2.3 O Flúor nos solos, sedimentos, e nos processos de intemperismo

A média regional de F nos solos é da ordem de algumas centenas de ppm de F, mas têm sido encontrados solos com conteúdos de flúor acima de 7000 ppm (Goldschmidt, 1970). Allmann & Koritning (1972) estudaram o comportamento do F durante o intemperismo em um perfil de granito intemperizado num clima úmido. As soluções circulantes em geral foram ácidas. Observou-se que a concentração de F decresce na direção da rocha à superficie do solo, e que a fase com F mais estável nesse perfil foi a apatita.

É provável que ocorra substituição de flúor por hidroxila no intemperismo de minerais do grupo das micas, e igualmente que processos similares afetem também hidroxi-silicatos que contêm flúor. Allmann & Koritning (1972) comentam pesquisas feitas sobre troca-adsorção do F /OH⁻ em minerais de argila, onde as concentrações e o pH das soluções circulantes tem uma grande influência sobre a lixiviação e adsorção do F. As illitas di- e tri-octaédricas são especialmente importantes. As reações de troca-adsorção que ocorrem durante o intemperismo são sobrepostas por processos de decomposição química das camadas silicáticas. Em ambientes ácidos, a decomposição química e a troca-adsorção de F nos ambientes alcalinos. Wang *et al.* (2002) estudaram diferentes solos da China e interpretaram que o OH⁻ na solução do solo substitui parte do F⁻ na superfície dos colóides do solo, resultando na lixiviação do fluoreto. Portanto, em valores de pH mais baixos, é mais forte a adsorção de F (a lixiviação de F é maior nos solos alcalinos que nos ácidos).

As caulinitas também são importantes na retenção de F pelo processo de troca iônica (troca aniônica), onde a absorção é maior em pH 6, e muito baixa em pH < 4 e pH > 7,5 onde ocorre a desorção (Hounslow, 1995).

Nos solos, o óxido de ferro amorfo (a forma mais ativa de oxido férrico no solo), é significativamente relacionado à adsorção de F. Inversamente, a goethita possui pequena capacidade de adsorção para F. Também diferentes espécies de alumínio, tais como pirofosfato

8

de alumínio e alumina amorfa, influenciam a adsorção e lixiviação de F nos solos (Wang et al., 2002).

Sedimentos residuais retêm uma pequena quantidade de F na turmalina, a qual, junto com o topázio, é extremamente resistente ao intemperismo e à desagregação mecânica.

Em sedimentos carbonáticos o flúor é um constituinte muito comum. Pequenas quantidades de fluorita são encontradas freqüentemente em veios de segregação em calcários (Goldschmidt, 1970).

2.4 O Flúor nas águas

O flúor liberado pelo intemperismo dos minerais passa às soluções aquosas supergênicas na forma do ion fluoreto livre dissolvido (F), com alta mobilidade. Em pH baixos, pode ser estável a espécie HF (a qual domina em pH < 3,5) (Bell, 1998).

A concentração média de flúor na água do mar é 1-1,3 mg/L F. Nas águas subterrâneas, a concentração natural pode variar desde menos que 1 a mais de 35 mg/L F, enquanto em águas de rios e lagos geralmente as concentrações baixas (0,01-0,3 mg/L) (UNICEF, 2003). Um caso excepcional ocorre em alguns lagos do Kenya, onde o conteúdo de fluoretos é superior a 2.000 mg/L. Águas de fontes termais apresentam concentrações variadas (< 1 a > 55 mg/L). Em alguns casos, o conteúdo de F aumenta com a temperatura (Allmann & Koritning, 1972).

Os fatores mais importantes que controlam a concentração de fluoreto nas águas naturais são temperatura, pH, presença ou ausência de íons e colóides complexantes, solubilidade dos minerais que contêm flúor, capacidade de troca iônica dos materiais do aqüífero (OH⁻ por F⁻), tamanho e tipo de formações geológicas percoladas pelas águas, e o tempo que as águas estão em contacto com uma formação particular (Ampabire *et al.*, 1997).

O F pode formar complexos estáveis com elementos como Al, Fe, B e Ca. Desta forma, no ciclo geoquímico, o flúor pode ser removido das águas pela co-precipitação com óxidos secundários de Fe, podendo também ser complexado tanto com o Fe como com o Al na forma de fosfatos (Zimbres, 2000).

Na maioria dos ambientes, a fluorita é o principal mineral que controla a geoquímica do fluoreto nas águas, mas também são importantes minerais, tais como, apatita, micas, anfibólios, certas argilas e villiaumita (NaF) (Apambire *et al.*, 1997). A fluorita é um mineral instável em

diversas condições de intemperismo, oxidantes ou redutoras, ácidas ou alcalinas, o que promove a liberação de flúor para o ambiente secundário em regiões ricas nesse mineral (Andrews-Jones 1968). Apatitas, micas e anfibólios têm uma solubilidade mais baixa que a fluorita, e a dissolução do fluoreto a partir destes minerais é mais pronunciada em valores de pH mais baixos. Minerais de argila tais como illita, clorita e esmectita podem gerar altas concentrações de F através do processo de troca iônica. Villiaumita (NaF) é um mineral muito solúvel, que pode incrementar as concentrações de F nas águas subterrâneas associadas a certos corpos intrusivos peralcalinos (Apambire *et al.*, 1997).

O flúor, diferentemente de outros elementos químicos, é altamente móvel por toda a faixa de variação das condições físico-químicas (pH e Eh) encontradas nos ambientes aquosos naturais. Dessa forma, a utilização das anomalias hidrogeoquímicas de F na exploração mineral depende em grande parte da distancia das fontes, podendo ser mascaradas pela faixa de variação normal do "background". Em alguns casos, a dispersão pode ser mais ou menos extensa (até 4 km a partir da origem), mas geralmente deve ser esperada uma dispersão menor que 0,5 km (Kirchner *et al.*, 1987).

A concentração de F na água está limitada pela solubilidade da fluorita. Seu baixo produto de solubilidade (a 20 °C, é 3.9×10^{-11}), implica que águas com baixo conteúdo em cálcio poderiam ter altas concentrações de flúor (Bell, 1998). A quantidade de F liberado pela dissolução de fluorita em águas com baixa força iônica está na ordem de 8-10 ppm (Apambire *et al.*, 1997). No entanto, a concentração de Ca, Na, OH, e certos íons complexantes, tais como Fe, Al, B, Si, Mg e H, podem alterar este intervalo de concentração de F.

A dissolução de fluorita é suprimida quando a concentração de cálcio está acima do limite para a solubilidade da fluorita (Apambire *et al.*, 1997). Vários estudos têm indicado uma forte correlação negativa entre o F e Ca²⁺ em águas subterrâneas que contem Ca²⁺ em excesso ao requerido para a solubilidade da fluorita. Deste modo, estabelece-se o efeito de barreira para a mobilidade do flúor, dada pelo cálcio mediante a precipitação de fluorita. Voroshelov (1966), citado em Ampabire *et al.* (1997), mostrou que o Ca²⁺ em excesso ao contribuído pela fluorita afeta seriamente a concentração de F em níveis de 0,5-3,0 mg/L. Este intervalo de concentração está razoavelmente abaixo dos níveis de F produzidos pela dissolução da fluorita em águas com baixa força iônica (8-10 mg/L). Por esta razão, a maioria das águas subterrâneas é sub-saturada com respeito a fluorita. Para águas "duras", o conteúdo de F geralmente está no intervalo de 0,02-3,0 mg/L.

A concentração de F⁻ em águas subterrâneas também é incrementada onde ocorre a troca iônica de Ca²⁺ por Na⁺, diminuindo assim a concentração de Ca²⁺ na água e potencializando novamente a mobilidade do fluoreto (Bell, F. 1998). O Na⁺ mostra correlação positiva com F⁻ em muitos tipos de águas subterrâneas, especialmente aquelas que têm baixa concentração de Ca²⁺ (águas que estiveram sujeitas à troca iônica). Altas concentrações de Na incrementarão a solubilidade da fluorita nas águas.

A troca iônica (OH⁻ por F⁻) envolvendo vários tipos de argilas é um processo não muito bem conhecido que pode explicar concentrações muito altas de F⁻ nas águas (valores acima de 30 mg/L). Este processo de troca iônica inclui também a troca de bases (Ca²⁺ e Mg²⁺ por Na⁺), promovendo a progressiva elevação do pH a valores alcalinos (pH 9-10,5) (Apambire *et al.*, 1997). Deste modo, a diminuição de Ca²⁺ nas águas favorece concentrações de fluoreto mais elevadas.

2.5 Origens antrópicas do flúor no ambiente

Como produto da ação humana, o flúor é originado de atividades industriais: siderurgia, fundições de minérios, fabricação do alumínio, louças e esmaltados, vidro, entre outras. Estas atividades são responsáveis pela sua introdução no ciclo hidrológico pelo lançamento na atmosfera ou em corpos hídricos superficiais. Na forma de clorofluorcarbono (CFC), o flúor foi amplamente utilizado como propelente de aerossóis. Este uso está em declínio devido a restrições legais, pois o CFC agride e destrói a camada de ozônio que circunda a Terra (Zimbres, 2000).

A aplicação de fertilizantes fosfáticos contribui localmente ao incremento da concentração de F nos solos (Bell, 1998). Aproximadamente 20 a 400 g F/hectare são lixiviados anualmente dos solos, mas o uso de fertilizantes adiciona entre 5 e 30 kg F/hectare anualmente, o que explica a sua acumulação nos solos (Allmann & Koritning, 1972).

Allmann & Koritning (1972) fizeram uma revisão sobre estudos de flúor na atmosfera. O conteúdo normal varia entre 0,3-0,4 μ g F/m³ de ar, enquanto em áreas industriais pode alcançar 100 μ g F/m³. Na água de chuva, os teores são superiores a 1 mg/L em áreas industriais.

Mirlean *et al.* (2002) analisaram a propagação do flúor na atmosfera no município de Rio Grande (RS), a partir de análises de água de chuva, água subterrânea e solos. Propuseram o estudo da distribuição de F (extraível por HCl 0,01%) da camada superficial do solo como método de avaliação da propagação da contaminação do ar a partir de fábricas de fertilizantes.

Por outra parte, os conteúdos de F nas plantas (áreas cultivadas) são em geral baixos, a exceção do chá (acima de 400 ppm F) (Allmann & Koritning, 1972).

Hayacibara *et al.* (2004) analisaram as concentrações de flúor e alumínio em chás brasileiros de ervas, preto e bebidas a base de chá, observando que chás pretos brasileiros e importados, assim como bebidas à base de chá são fontes de quantidades significantes de flúor e sua ingestão diária pode aumentar o risco de fluorose dental.

As raízes e folhas das plantas geralmente têm conteúdos de F mais elevados que os frutos, sementes, talos e cascas. A concentração do flúor em folhas secas de diferentes vegetais é ao redor de 3 a 20 ppm, e em ossos de gado bovino de 150 a 1800 ppm (Allmann & Koritning, 1972).

CAPÍTULO 3: FLÚOR E SAÚDE HUMANA

3.1 Os efeitos do flúor na saúde

O flúor é um elemento amplamente distribuído na natureza e desde que sua eficácia na prevenção das cáries dentárias foi demonstrada na década de 40, seu uso tem sido amplamente aceito e praticado. Com esse fim, é utilizado em aplicação tópica sobre os dentes, ou em formas ingeridas.

Os programas de fluoretação artificial da água potável, com concentração de 1 ppm, têm sido considerados benéficos à saúde pública (Ortiz Ruiz, 1997), embora exista uma pequena controvérsia sobre este tema.

O fluoreto ingressa no corpo por meio de uma variedade de fontes: água, alimentos, ar, remédios, cosméticos, entre outras. Embora a forma mais comum de ingestão seja pelo consumo de água, é interessante destacar os conteúdos de flúor que apresentam alguns alimentos e bebidas (Tabela 3.1). Portanto, é de grande importância conhecer a dieta das pessoas na hora de analisar o risco de fluorose em uma determinada população.

Produto	Intervalo de F	Produto	Intervalo de F
	(ppm) determinado		(ppm) determinado
Arroz	2,0-14,03	Chá (folhas secas)	39,8-112,0
Trigo	2,59-4,60	Infusão de chá (1 g fervido por 5 minutos em	18,13-56,19
		125 ml de água)	
Milho	~ 5,6	Infusão de chá (1 g em 125 ml de água quente)	11,13-37,34
Pepino	2,57-4,1	Bebidas gasificadas	0,77-1,44
Tomate	0,33-3,40	Água de côco	0,43-0,60
Cenoura	1,9-4,9	Carne de carneiro	3,0-3,5
Batata	1,27-2,97	Carne de porco	3,0-4,5
Cebola	1.0-3.70	Carne de vaca	4,0-5,0
Banana	0,84-2,90	Peixe	1,0-6,5
Uvas	0,84-1,74	Tabaco	3,1-38,0
Manga	0,80-3,70	Amêndoa	~ 4,0
Maçã	1,05-5,7	Côco	~ 4,4
Alho	~ 5,0	Semente de mostarda	~ 5,7
Gengibre	~ 2,0		

Tabela 3.1. Concentrações de flúor em diferentes produtos da dieta. Modificado de Gupta & Deshpande (1998).

Alimentos marinhos contêm quantidades significativamente mais elevadas de flúor, comparadas com alimentos de água doce. Observa-se também que o conteúdo de flúor de alimentos em áreas com fluorose endêmica é anormalmente alto e, portanto, a ingestão de fluoretos pela população afetada por meio dos alimentos é também significativa (Gupta & Deshpande, 1998).

3.1.1 Efeitos benéficos do flúor

De uma dose determinada de flúor, 80 %, aproximadamente, é absorvido no estômago e intestino delgado, e o resto é excretado. O flúor absorvido passa ao plasma sanguíneo e logo é distribuído aos diferentes tecidos. A concentração de flúor nos tecidos depois da absorção depende da ingestão e da depuração plasmática. Esta última efetua-se em proporções iguais por meio da captação por tecidos calcificados e a excreção renal. A afinidade dos tecidos calcificados pelo flúor é importante, determinando sua retenção persistente e acumulativa no osso, sendo maior nos organismos em crescimento. No recém-nascido, cerca do 90 % do flúor absorvido é retido no osso. Esta afinidade decresce com a idade, e estabiliza-se em um 50 % do flúor absorvido ao se completar o desenvolvimento do esqueleto, sendo os 50 % restantes excretados através do rim (Ortiz Ruiz, 1997).

As águas potáveis com concentrações em torno de 1 mg/L F promovem uma redução significativa das cáries em crianças (ATSDR, 2001). O flúor desempenha uma função remineralizadora, por meio de reações químicas na região mais superficial do esmalte, que consiste de hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Se um nível razoável de íon fluoreto está presente na dieta durante a fase de crescimento dos dentes, uma quantidade significativa de fluorapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) é incorporada ao esmalte no lugar da hidroxiapatita. A fluorapatita é menos solúvel nos ácidos do ambiente bucal, fazendo os dentes menos susceptíveis às cáries. A concentração de flúor no esmalte dentário é particularmente alta na superfície (1000 ppm), sendo menor nas camadas mais profundas do esmalte (0,5-2 ppm).

O flúor também desempenha uma função bacteriostática, já que presente no ambiente bucal inibe o sistema enzimático das bactérias, impedindo o desdobramento dos açúcares e a conseqüente formação de ácidos que atuam sobre o esmalte, provocando a solubilização e/ou desintegração do mesmo.

3.1.2 Efeitos adversos do flúor

Quando este elemento é ingerido em excesso durante o período de formação dos dentes (teores acima do teor ótimo de acordo à temperatura da região), pode ocorrer uma intoxicação crônica e originar a fluorose dentária, uma patologia que se manifesta por meio de manchas esbranquiçadas a amarronzadas na superfície do esmalte dentário ou, até mesmo, por perdas em sua estrutura (Cardoso *et al.*, 2001; UNICEF, 2003). A fluorose é vista como linhas ou bandas horizontais sobre a superfície do dente, e também pode aparecer como manchas.

A aparição de manchas brancas opacas sobre o esmalte pode ser indicadora de fases iniciais da fluorose dental. Em casos extremos não só o esmalte fica manchado de branco opaco a marrom, mas também o dente tende a se quebrar com facilidade e sua forma pode começar a ser afetada. A fluorose ocorre nos dentes de leite e nos permanentes, sendo os dentes comumente afetados os incisivos centrais e laterais, e os molares da dentição permanente. Os dentes afetados por fluorose, sendo pobremente calcificados, perdem esmalte devido ao stress mastigatório normal, e o esmalte não tem capacidade de regeneração. A dentina (estrutura calcificada que forma a massa do dente) fica então exposta, e as cavidades formadas nela expandem-se rapidamente e envolvem facilmente a polpa, levando a perda do dente. Os efeitos da fluorose são persistentes e irreversíveis, mas os dentes afetados podem ser mascarados por branqueamento e por outros métodos (Gupta & Deshpande, 1998).

A exposição prolongada a altas concentrações de fluoreto (acima de 3-4 mg/L F), pode levar à fluorose esqueletal, que manifesta-se como um aumento da densidade dos ossos, dor nas articulações, e movimentos limitados das articulações (ATSDR, 2001).

A fluorose esqueletal não é facilmente reconhecível até que a doença tenha se desenvolvido a um estágio avançado. Mudanças nos ossos serão reveladas através de radiografias. Os maiores efeitos adversos do fluoreto são detectados nas articulações do pescoço, costas, joelho, pélvis e ombros. Também são afetadas pequenas articulações das mãos e dos pés. Com o incremento da severidade da fluorose esqueletal, a dor é associada com rigidez e movimentos restritos da costa lombar e cervical, articulações dos joelhos e pélvis, como também dos ombros (Gupta & Deshpande, 1998). O tecido ósseo neoformado não tem a estrutura do tecido ósseo normal, sendo um osso mais denso e menos elástico, o que o faz mais susceptível de ser fraturado (Ortiz Ruiz, 1997).

15

A severidade dos defeitos na mineralização do esmalte está diretamente associada à quantidade de flúor ingerida. Além da dosagem de flúor, outros fatores interferem na severidade da fluorose: baixo peso corporal, taxa de crescimento esquelético e períodos de remodelamento ósseo constituem-se fases de maior absorção de flúor; estado nutricional, altitude e alterações da atividade renal e da homeostase do cálcio também são fatores relevantes (Cangussu *et al.*, 2002).

Alem dos efeitos sobre os tecidos minerais, têm sido relatados diferentes sintomas gastrintestinais com o uso crônico de flúor em concentrações de 1 ppm. Entre eles estão náuseas, vômitos, dor abdominal e diarréia. O fluoreto combina-se com o HCl do estômago e converte-se em ácido fluorídrico, altamente corrosivo. O revestimento do estômago e do intestino (mucosa) é destruído, com perda de microvilli (estrutura responsável pela absorção de nutrientes desde os alimentos) e secagem e fissura das células superficiais (Gupta & Deshpande, 1998, Ortiz Ruiz, 1997).

A ingestão acidental ou deliberada de produtos de alta concentração pode ocasionar estado comatoso, acidoses, convulsões, paralisia respiratória ou arritmia seguida de morte por falha cardíaca (Ortiz Ruiz, 1997).

3.2 O problema da fluorose no mundo

A fluorose é endêmica ao menos em 25 países no mundo. Mais de 100 milhões de pessoas no mundo sofrem de fluorose, com 40 milhões afetadas por fluorose dentária e 2 a 3 milhões por fluorose esquelética só na China (UNICEF, 2003).

No México, cinco milhões de pessoas (aproximadamente 6 % da população) são afetadas por flúor em águas subterrâneas (UNICEF, 2003), consumindo água com teores de fluoreto acima de 1,5 mg/L. Águas engarrafadas com teores entre 0,33 e 6,97 mg/L foram encontrados na cidade de San Luis Potosi (Grimaldo *et al.*, 1995), e valores entre 0,7 e 5,6 mg/L foram detectados na cidade de Durango (Ortiz *et al.*, 1998). Em ambas cidades, o risco à saúde é mais alto que o normal, já que a ingestão de fluoreto não só é devida à água de beber, mas também a alimentos cozidos utilizando essa água.

Também no México, avaliou-se uma área de 12.000 km², na região dos Altos de Jalisco, e encontraram-se teores de fluoreto entre 1,83 e 12,97 mg/L na água de consumo em cinco cidades e na água de um rio da região (Hurtado *et al.* 2000).

Em 1993, 15 dos 32 estados da Índia foram identificados como endêmicos para fluorose (UNICEF, 2003). Na cidade de Jhurana Khurd, no centro de Rajasthan, cerca de um terço dos 1.200 habitantes têm as costas curvas e os dentes deteriorados, em razão dos efeitos do excesso de fluor na água que é consumida. Em alguns poços foram medidos até 48 mg/L F.

Nas vilas do distrito Dindigul Anna de Tamil Nadu, no sul da Índia, Apparao *et al.* (1994) desenvolveram uma metodologia com a finalidade de mapear populações afetadas por fluorose. Os resultados obtidos são usados para implementar um esquema de abastecimento de água de beber segura para as áreas afetadas.

No norte de Tanzânia têm sido registrados altos conteúdos de fluoreto: 12 a 26 mg/L em alguns rios, 61 a 65 mg/L no lago de Kitefu, 63 mg/L na fonte termal de Jekukumia, e acima de 690 mg/L no lago de Momella. Um modelo geoquímico indica que os altos níveis de fluoreto surgem por influxo marinho a partir de exalações de cinzas vulcânicas e sublimados relacionados ao vulcanismo Mioceno e Recente (Dissanayake & Chandrajith, 1999). Esta grande entrada de fluoretos tem enriquecido as águas subterrâneas e superficiais, gerando sérios problemas de saúde dental.

Elevadas concentrações de arsênio e flúor de origem natural nas águas subterrâneas são um problema que afeta também grandes extensões do norte e centro da Argentina. Na localidade de Los Pereyra, província de Tucumán, os teores de F no aqüífero livre superam os 8,3 mg/L e o arsênio varia entre 20 e 760 µg/L; o flúor está restrito aos níveis superiores de sedimentos loéssicos quaternários (Warren *et al.*, 2002).

No aqüífero freático regional da vertente SW das Sierras Australes da província de Buenos Aires, 46 % das amostras apresentaram conteúdos acima de 1,5 mg/L F (Bonorino *et al.*, 2002). A fonte de flúor é principalmente o vidro vulcânico, e certos minerais contidos no solo e na zona não saturada, tais como hornblenda, biotita e moscovita. A lixiviação e o aporte permanente da água de percolação reflete, em grande parte, o incremento de flúor na água subterrânea.

Um estudo realizado na região de Rio Cuarto, Argentina, demonstrou também elevados teores de flúor e arsênio associados a uma unidade litológica-geomorfológica de origem eólica. No caso do flúor, mais que a solubilidade, assume-se como mecanismo mais importante da sua incorporação nas águas a troca iônica, sendo provavelmente as fontes de flúor a fluorapatita e o vidro vulcânico, e em menor escala, hornblenda e titanita. A hipótese da troca iônica é sustentada

devido à alta afinidade geoquímica do F com as águas bicarbonatadas sódicas da planície eólica, onde os sedimentos parcialmente cimentados com carbonatos favoreceriam aquele processo. A dissolução dos carbonatos libera HCO_3^- , OH^- e Ca^{+2} . Uma grande parte do Ca^{+2} substitui ao Na^+ adsorvido nas argilas. Íons HCO_3^- acumulam-se na solução, e o F é substituído por OH, passando à solução (Blarasín *et al.*, 2003).

Estudos sobre flúor e fluorose endêmica relacionados a águas de rios são limitados em comparação com aqueles feitos nas águas subterrâneas, onde o risco de exposição da população geralmente é mais significativo devido aos maiores teores de fluoreto. Gikunju *et al.* (2002) analisaram 60 amostras de água de rios em Kenya, obtendo para três distritos médias de 0,12, 0,24 e 0,32 mg/L F. Em Bangladesh, por outra parte, a concentração de fluoreto em água superficial mostrou uma média de 0.14 mg/L, enquanto nas amostras de água subterrânea foi de 0,56 mg/L, com um intervalo de valores entre 0,02 e 2,32 mg/L (Hoque Fazlul *et al.*, 2002).

Em relação às atividades de mineração, Andreazzini (2002) avaliou o impacto ambiental de uma mina de fluorita na província de Córdoba (Argentina), determinando concentrações de até 2,7 mg/L F nas águas superficiais nas proximidades da mina.

No distrito Dharmapuri, na região de Tamil Nadu, sul da Índia, ocorrem concentrações de até 7-8 mg/L F nas águas subterrâneas, produto da lixiviação a partir de minerais ricos em flúor das formações rochosas da área (Karthikeyan & Sundarraj, 2002). A WHO (1996) comenta alguns casos de altos teores de fluoreto nas águas no mundo. Concentrações superiores a 8 mg/L F estão presentes nas águas subterrâneas em várias vilas da China. No Canadá, teores acima de 3 mg/L F foram obtidos em água de poços, entanto águas de abastecimento em diferentes municípios mostraram teores de menos de 0,05 até 0,2 mg/L F (aguas não fluoradas), e entre 0,6 e 1,1 mg/L F (águas fluoradas). Nos Estados Unidos, 0,2 % da população está exposta a concentrações acima de 2,0 mg/L F⁻.

No Vale de Guadiana (SW de México), Alarcon-Herrera *et al.* (2001) observaram que nas áreas com concentrações acima de 12 mg/L F todas as crianças analisadas exibiram fluorose dentária, com 35 % delas sofrendo sérios danos nos dentes. Também neste estudo foi observada uma correlação linear entre o Índice de Dean e a freqüência de fraturas nos ossos, tanto em crianças como em adultos. O Índice de Dean é um índice baseado em variações no aspecto estético do esmalte, desde normal/questionável até a forma grave, abrangendo seis categorias (Cangussu *et al.*, 2002).

No Brasil, vários casos de fluorose têm sido registrados em áreas mineralizadas com fluorita ou com indícios de mineralização. Tal é o caso das localidades de Mocambo e Boca do Mato, município de São Francisco, norte de Minas Gerais, onde os teores nas águas subterrâneas de algumas áreas variam entre 1,17 e 5,2 mg/L F (Meneasse *et al.*, 2002). No município de São Francisco não são conhecidas jazidas de flúor, mas desenvolveram-se trabalhos prospectivos para fluorita e galena em áreas de ocorrência de rochas carbonáticas do Grupo Bambuí.

Por outra parte, na região sudeste do estado de Santa Catarina, depósitos de fluorita ocorrem em veios subverticais, incluídos principalmente em rochas graníticas do embasamento cristalino. O teor de fluoreto contido na água fornecida à população de Cocal, no período de 1985 a 1989, mostrou variação entre 1,2 e 5,6 mg/L (Paiva, 1991).

Especificamente no Estado de Paraná, baseado no Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade do Paraná, foi delimitada uma grande área anômala para flúor na região do Norte Pioneiro (municípios de Cornélio Procópio, Jacarezinho e Santo Antônio de Platina, entre outros). A origem dessa anomalia é de natureza geológica, correlata à anomalia geofísica da região do Domo de Quatiguá (Licht *et al.* 1997). No município de Itambaracá, localizado na periferia dessa anomalia hidrogeoquímica, a população é abastecida através de poços tubulares e as águas não recebem tratamento para diminuir os teores de fluoreto (Cardoso *et al.*, 2001). Foram determinados teores de 0,15 até 1,9 mg/L F, e em geral os teores anômalos se associaram com altos valores de pH (9,2) (Pinese *et al.*, 2001). A prevalência de fluorose dentária encontrada nos escolares de Itambaracá foi de 60,9 %, com maior severidade no distrito de São Joaquim do Pontal, onde 71,7 % dos escolares apresentaram fluorose dentária (Cardoso *et al.*, 2001).

Uma outra forma de exposição ao flúor é através do ar. Finkelman *et al.* (1999) descrevem problemas de saúde que parecem ser gerados por elementos traço ou compostos orgânicos emitidos durante a combustão doméstica de carvão na China. O excesso de flúor é causado pelo uso de estufas para secar alimentos e aquecer as casas, as quais utilizam carvão e camadas de argila com altos teores de flúor. Kunli *et al.* (2002) calcularam que pela combustão de 1 t deste carvão permo-carbonífero (que contém aproximadamente 100 g de F), são emitidos cerca de 90 g de F para a atmosfera.

Além das características geológicas de uma região, as concentrações de F que causam a fluorose dentária em diferentes países podem também refletir as condições sócio-econômicas da

população. É muito provável que populações com uma dieta baixa em proteínas sejam mais suscetíveis à fluorose, e portanto é possível que uma combinação de fatores cause fluorose mais significativamente nos países em desenvolvimento (Dissanayake, 1996).

Cangussu *et al.* (2002), realizaram uma recompilação dos estudos feitos no Brasil (entre 1970 e 2000) sobre a prevalência e severidade da fluorose dentária. Têm-se prevalências de 0 até 97,6 %, com grande variabilidade de acordo com as regiões, e observa-se que, mesmo com altas prevalências, a proporção de indivíduos que apresentam as formas moderada e severa ainda é pequena, só aumentando nos locais onde a fluorose é endêmica devido à alta concentração do fluoreto nas fontes naturais de água.

3.3 Regulamentação referente aos limites de Flúor na água de consumo

Ingerido em pequenas quantidades, o flúor é benéfico para a saúde dos dentes, mas altos teores deste elemento causam problemas nos dentes e ossos (doença conhecida como fluorose). A população em geral pode estar exposta aos fluoretos através do ar, dos alimentos, dos solos contaminados e do consumo de água, sendo esta última a principal forma de ingestão. As águas com alto conteúdo de flúor são incolores e insípidas, e para detectar a presença deste elemento deve-se realizar análises químicas, por exemplo através de um eletrodo de íon seletivo.

O teor máximo de F em água potável, recomendado pela Organização Mundial da Saúde, é de 1,5 mg/L, mas outras variáveis como as condições climáticas da região, o volume de água consumida, e outras fontes de ingestão, devem ser consideradas também (WHO, 1996).

A EPA (2002), estabelece como padrão primário para água potável um nível máximo de 4 mg/L, mas sugere como padrão secundário para água potável um teor máximo de 2 mg/L, este último com base nos efeitos antiestéticos que este elemento pode gerar na pessoa.

Foram feitas pesquisas para determinar o teor ótimo de ingestão de fluoretos para a máxima proteção contra as cáries, com um mínimo risco de fluorose nos dentes em desenvolvimento. Foi proposta a ingestão diária ótima de 0.5-0.7 mg F/kg de peso corporal. O hábito de consumir líquido depende em grande parte da temperatura ambiente, portanto o clima influi na quantidade de fluoretos ingerida diariamente (WHO, 1996).

Em 1962, o Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos estabeleceu limites para a adição de fluoretos nas diversas regiões climáticas Norteamericana, em função da temperatura média anual ($18^{\circ}C = 1.2 \text{ mg/L}$; $19-26^{\circ}C = 0.9 \text{ mg/L}$; $27^{\circ}C$ ou mais = 0.7 mg/L F). Estes limites

também têm sido adotados para as regiões de América Central e América do Sul como base para determinar as concentrações de F na água (WHO, 1996).

No Brasil, a Resolução CONAMA N° 020/86 estabelece, para as águas classe 1, 2, 3, 5 e 7, um teor máximo aceitável de 1,4 mg/L F, e para efluentes lançados aos corpos de água aceita um máximo de 10 mg/L F (CONAMA, 1986). A Portaria N° 518 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece como valor máximo permitido para água potável 1,5 mg/L F (ANVISA, 2004). Existem também regulamentações nos níveis estaduais: a Resolução SS-250/95, que, de acordo às temperaturas do Estado de São Paulo, considera uma concentração ideal de íon fluoreto na água destinada ao consumo humano de 0,7 mg/L, estando dentro do Padrão de Potabilidade de águas que apresentarem uma concentração na faixa de 0,6-0,8 mg/L. A Resolução SS-293/96 para o Estado de São Paulo, estabelece critérios de classificação da qualidade da água distribuída pelos Sistemas de Abastecimento Público de Água, e considera água boa e água adequada para consumo humano aquela que apresenta um conteúdo de flúor entre 0,6 e 0,8 mg/L.

Em relação aos limites permitidos no ar, a Administração de Saúde e Seguridade Ocupacional (OSHA) tem estabelecido limites de 0,2 mg/m³ para flúor, 2,0 mg/m³ para fluoreto de hidrogênio, e 2,5 mg/m³ para fluoreto no ar de trabalho para proteger aos trabalhadores durante uma jornada de 8 horas diárias, 40 horas por semana (ATSDR, 2001).

3.4 Como abordar o problema dos altos teores de flúor nas águas?

A elaboração de mapas geoquímicos a partir da determinação do conteúdo de flúor em levantamentos hidrogeoquímicos, tem aplicação imediata em investigações de saúde pública, pois eles propiciam a identificação de regiões anômalas que podem produzir fluorose dentária e/ou óssea, de natureza endêmica nas populações que se abastecem dessa água. 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. Toda esta informação deve ser incorporada nos planos para perfuração de poços, esquemas de assentamentos da população e projetos de fornecimento de água, para planejar corretamente o uso do recurso.

Nos estudos sobre prevalência de fluorose, deve-se considerar também outras fontes de exposição da população ao flúor, tais como preparação de alimentos com água contaminada e o consumo de bebidas feitas com água tendo alto flúor (Loyola-Rodriguez *et al.*, 1998).

A implementação de sistemas para remover o flúor da água é outra alternativa para tentar adequar as águas aos padrões de potabilidade. Os custos de investimento e manutenção podem ser pequenos. Com desenho simples, estes sistemas podem ter capacidade para reduzir teores de 5 mg/L a menos de 0,5 mg/L de F, e as substâncias usadas no desfluoretador podem manter sua atividade por um período de tempo aceitável. Em Sri Lanka, por exemplo, têm sido utilizados desfluoretadores num projeto piloto (que consistem de um tubo com brita de osso e carvão ativado) nas próprias casas. A resposta inicial foi muito boa por parte da população, no entanto, um programa maior de conscientização é necessário para educar as pessoas sobre os perigos do excesso de flúor na água potável e sobre a necessidade da participação da população na manutenção dos desfluoretadores (Dissanayake, 1996).

O National Environment Engineering Research Institute (NEERI), Nagpur, desenvolveu um método simples e econômico para a remoção do fluoreto, conhecido como a Técnica Nalgonda. Ela consiste na adição de sais de alumínio (sulfato ou cloreto de alumínio, ou uma mistura de ambos), cal e pó branqueador seguido por uma mistura rápida, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Os sais de alumínio são responsáveis só pela remoção do flúor da água, e sua dose aumenta com o incremento dos níveis de fluoreto e alcalinidade da água. A cal facilita a formação de flocos densos para um rápido assentamento, e o pó branqueador tem a finalidade de desinfecção (Gupta & Deshpande, 1998).

Entre os possíveis processos para a remoção de íons fluoreto pode-se citar, entre outros, a desmineralização total ou parcial de água através de processos de troca iônica com a utilização de resinas sintéticas. As resinas sintéticas têm como matriz produtos da copolimerização de um grupo vinílico, como estireno ou ácido acrílico, com divinilbenzeno, na qual são ligados grupos funcionais (-SOH; -COOH; RNOH-) (Striani, 2003).

Outros produtos como carvão de osso, sulfato de alumínio, alumina ativada, cal, aluminas hidratadas comerciais, bauxita, dolomita, sílica, argilas pré-tratadas, magnesita, farinha de osso, gesso, sulfato de magnésio, calcáreo, apatita, alúmen comercial, cal hidratada, cal dolomítica, caulim, nitrato de cálcio, cloreto férrico e outros, também podem ser utilizados em processos para a remoção de fluoretos. Os processos de sorção de fluoretos com compostos de alumínio

22

mostram superioridade sobre os demais processos, com destaque maior para o óxido de alumínio parcialmente desidratado, também conhecido como alumina ativada. Esta última equipara-se às resinas de troca iônica, tem um menor custo e apresentam maior resistência e menor desgaste, proporcionando uma maior vida útil e maior economia (Striani, 2003).

Striani (2003) realizou ensaios de remoção de íons fluoreto com alumina ativada. A seletividade de adsorção da alumina em relação aos ânions hidroxila e fluoreto é uma função do pH dominante na coluna de adsorção. No processo ocorre a troca iônica dos íons, com a fixação dos fluoretos na alumina e liberação dos íons hidroxila. Com isto, a água tratada, efluente, vai lentamente se alcalinizando, sinalizando também a saturação da coluna. A melhor eficiência do processo de remoção de fluoretos ocorre quando o fluxo de alimentação da coluna é acidificado a um pH de 5,5 a 6,0.
CAPÍTULO 4: CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA DA ÁREA DE ESTUDO

4.1 Contexto Geológico Regional: Os Depósitos de Fluorita do Vale do Ribeira

Na região do Vale do Ribeira (SP-PR) existem pelo menos seis acumulações de fluorita. As unidades litológicas do Vale do Ribeira fazem parte de um cinturão móvel proterozóico de direção NE, constituído por um domínio Leste (Complexo Costeiro), formado por gnaisses arqueanos, migmatitos e granulitos retrabalhados no Proterozóico Superior, e um domínio Oeste (cinturão dobrado Apiaí) que inclui seqüências vulcano-sedimentares proterozóicas, metamórficas de baixo a médio grau, e um pequeno domínio de rochas arqueanas, esse último parcialmente coberto pela seqüência sedimentar fanerozóica da Bacia do Paraná. A culminação metamórfica ocorreu entre os 600 e 700 Ma e ambos domínios foram intrudidos por granitóides sin-tectônicos (Granito Três Córregos) e pós-tectônicos (Granito Itaóca) durante o Ciclo Orogênico Brasiliano (450-700 Ma) (Ronchi *et al.* 1995).

Durante o Mesozóico, intenso vulcanismo fissural de natureza básica, relacionado aos derrames da bacia do Paraná, manifesta-se como diques de diabásio do Jurássico, de direção geral N45°W, e no Cretáceo ocorre o posicionamento de intrusões de natureza alcalina-carbonatíticas, às vezes mineralizadas a Fe, F, P e ETR.

As formações sedimentares fanerozóicas da Bacia do Paraná, protegeram o cinturão móvel proterozóico até o levantamento terciário, responsável eplos processos erosivos que expôs as rochas do embasamento (Ronchi *et al.* 1995).

A região é afetada por zonas de cisalhamento transcorrente regionais e os depósitos de fluorita estão semi-alinhados ao longo de 50 km ao longo de uma direção E-NE. Quatro depósitos estão situados sobre os lineamentos Ribeira-falha de Cerro Azul (Volta Grande, Mato Preto, Braz e Sete Barras), dois estão a aproximadamente 10 km ao norte deste lineamento (Barra de Itapirapuá e Mato Dentro), e dois estão situados nas bordas do granito Itaóca (Mato Dentro e Sete Barras) como mostra a Fig. 1.1.

Os depósitos de Volta Grande, Sete Barras e Mato Dentro apresentam um aspecto estratiforme e são, de forma geral, concordantes com a estratificação das rochas metacarbonatadas encaixantes. Mato Preto é um grande depósito associado a um complexo de rochas alcalinas e carbonatito; Barra de Itapirapuã é uma acumulação não econômica disseminada num

carbonatito e aproximadamente estratiforme dentro de mármores e, finalmente, Braz é um depósito não econômico de preenchimento de fraturas (Tabela 4.1) (Dardenne *et al.*, 1997). Em Mato Preto encontra-se a única mina atualmente em atividade na região.

Nome do depósito	Tonelagem (Mt)	Teor CaF ₂ (%)	Lineamentos Locais	Corpos de minério	Tipo de depósito
Volta Grande	1,1	40-50	N70°E	N60°-70°E	Estratiforme
Sete Barras	2,5	50-60	N60°-70°E	N60°-70°E	Estratiforme
Mato Dentro	1,5	40-50		N30°-40°E	Estratiforme
Mato Preto	2,65	60	N10°-20°E N60°-70°E	N50°-60°E	Associado a carbonatito
Barra de Itapirapuã	Não eco	nômico	N70°-80°E	N70°-80°W	Associado a carbonatito
Braz	Não eco	nômico	NE	N60°-70°W	Preenchimento de fraturas

Tabela 4.1. Principais características dos depósitos de fluorita do Vale do Ribeira (modificado de Dardenne et al. 1997).

Na Figura 4.1, observa-se com maior detalhe a geologia da área de estudo, onde estão presentes, basicamente, o granitóide Três Córregos e as rochas metassedimentares dos Grupos Setuva e Açungui.

As rochas carbonáticas são cálcio-dolomitos impuros, compostos por calcita, dolomita, ortoclásio, quartzo e opacos. Localmente, devido à ação do metamorfismo de contato, podem alcançar a fácies hornblenda-hornfels, mineralogicamente representada por quartzo, plagioclásio, hornblenda, grossulária, diopsídio e opacos. As rochas carbonáticas apresentam-se normalmente milonitizadas e muito silicificadas, e mineralizações e/ou ocorrências de fluorita, barita e galena são freqüentes. Fraturas preenchidas por quartzo enfumaçado, bem como drusas de quartzo piramidal vítreo são comuns (Biondi *et al.*, 1985).

Anfibolitos ocorrem em pequenos blocos arredondados e como pequenos enclaves no granito, sendo compostos por hornblenda, andesina, quartzo e opacos.

O granito porfiróide Três Córregos possui fenocristais de microclínio ou ortoclásio, e a matriz granular composta por oligoclásio-andesina, quartzo, microclínio, hornblenda, biotita e opacos. Acessoriamente ocorrem apatita, titanita, zircão e turmalina.

Os diques de granito alasquítico têm textura granular fina e são compostos por microclínio, plagioclásio, quartzo, sericita, carbonato, apatita, zircão e opacos.

4.1.1 O depósito de Volta Grande

Este depósito de fluorita foi descoberto pela NUCLEBRÁS (Empresas Nucleares Brasileiras S.A.) durante os trabalhos de mapeamento de anomalias radioativas no âmbito do Projeto Açungui (1975). A anomalia 13 (veios de quartzo esfumaçado ricos em tório) está situada ao lado e corta parcialmente o Corpo I de minério de Volta Grande, o que permitiu sua descoberta. A geologia da área compreende basicamente rochas do granito Três Córregos, e rochas do Grupo Açungui, estas últimas representadas por anfibolitos e rochas metassedimentares carbonáticas impuras, correlacionadas à formação Água Clara.

A mineralização de fluorita está encaixada em enclaves destas rochas carbonáticas (grandes xenólitos em forma de cunha, com direção aproximada E-W e mergulhos entre 50-70 N) dentro de granito Três Córregos. O enclave originalmente cálcio-dolomítico foi substituído por fluorita e sílica, restando entretanto porções de mármore não mineralizadas, zonas de transição mármore-minério, além do minério que foi substituído por sílica e carbonato (Ronchi *et al.*, 1987). O depósito possui dois corpos expressivos. O corpo I, com 210 m de comprimento e espessuras que variam de 5 a 20 m, foi reconhecido até 120 m de profundidade. É orientado E-W com mergulho variável para norte. O corpo II, com 120 m de comprimento e espessuras de até 15 m que passam rapidamente, em profundidade, a espessuras entre 1 e 5 m. Este corpo foi reconhecido até um máximo de 80 m de profundidade. Tem forma côncava, com mergulhos entre 50° e 70° para norte. Um pequeno corpo (III) estende-se por 134 m, com espessura média de 5 m, e foi reconhecido até 60 m de profundidade (Ronchi *et al.*, 1995). Na mesma área há várias outras ocorrências não econômicas de fluorita (Fig. 4.2).

A barita concentra-se em bolsões decimétricos e filonetes com cerca de 2% BaSO₄, a Oeste do corpo I. No corpo II há uma faixa mineralizada a barita, com teores variando de 2% até barita pura. A faixa tem cerca de 30 m de comprimento e espessura média de 1,5 m (Biondi *et al.*, 1985).

O granito Três Córregos é um biotita-hornblenda granito com fenocristais centimétricos de feldspato potássico. A matriz é composta de cristais de microclínio (20 a 40 % da rocha), plagioclásio (albita-oligoclásio, 20 a 30 % da rocha), e quartzo (20 % da rocha). Hornblenda, biotita, apatita, zircão e alanita completam a paragênese, sendo a hornblenda mais freqüente que biotita.



Figura 4.1. Mapa geológico de detalhe da área de estudo. Fonte: Minerais do Paraná S.A. (2001)



Figura 4.2. Geologia da área do depósito de fluorita Volta Grande (modificado de Ronchi *et al.* 1995).

As rochas metassedimentares estão englobadas pelo granito ou encaixadas em falhamentos, e suas composições variam de mármores dolomíticos impuros até meta-margas sílticas. Estas rochas são formadas por carbonato, sericita-muscovita, quartzo e hematita. Fragmentos de feldspato são freqüentes.

Principalmente no corpo I, todas as rochas sedimentares, cataclásticas e graníticas são cortadas e/ou venuladas por um granito branco, fino, de composição alasquítica. A moda média é de cerca de 50% de K-feldspato, 30% de quartzo, 15% de plagioclásio (albita) e 5% de apatita + zircão + turmalina + raros opacos (Biondi *et al.*, 1985).

Pelo menos 80% do minério conhecido nos corpos I e II é maciço, de granulação fina, equigranular, com cor amarela e teores de 5 a 60% de CaF_2 . No minério foram identificados três tipos de texturas: microcristalina (com tamanho de cristal de cerca de 0,1 mm), macrocristalina (de 1-20 mm), e minério cárstico recente (que contém fragmentos dos dois anteriores). Ronchi *et al.* (1987) identificaram seis tipos de minério no depósito de fluorita Volta Grande, a partir dos quais distinguiram vários eventos relacionados às diversas fases da sucessão mineral observada. Dentro dos estudos de prospecção geoquímica, análises de rochas mineralizadas revelaram que as amostras com maiores teores de CaF_2 possuem os maiores teores de Pb e os menores de Zn. Relações inversas foram verificadas entre os teores de CaF_2 , SiO₂, FeO, CaO, BaO e Zn, isto é, quanto maior a concentração de fluorita, menor é o teor de sílica, óxido de ferro, óxido de cálcio, óxido de bário e zinco (Ramos, 1981a).

Os solos que revestem as unidades litológicas associadas à mineralização são residuais e pouco espessos. Sobre a mineralização, os teores de flúor em solo crescem com a profundidade (com variações entre 0,6 e 9,6%), com aumentos bruscos na passagem do horizonte A e o B. Os teores médios na área oscilam em torno de 400 ppm F. Esse valor pode ser considerado o limite do teor normal local (background) desse elemento em solo e, acima de 800 ppm, os valores anômalos. A pedogeoquímica para F mostrou-se adequada como método de exploração para fluorita nas condições locais de Volta Grande (Ramos, 1981a). Os teores de F mostraram um padrão de dispersão alongado na direção NE-SW que coincide exatamente com a zona mais rica em fluorita. Uma boa correlação é definida entre o F e Y, Yb, Nb, Ti, Ba, Pb e Ga nos solos (Martini, 1985).

Em sedimentos de corrente e concentrados de bateia, a definição dos mecanismos e extensão da dispersão dos elementos analisados ficou prejudicada em função da pobreza de densidade e das pequenas dimensões dos cursos de água que constituem a rede de drenagem da área. Mesmo com as dificuldades, constatou-se que existem moderadas correlações entre Pb e Zn com o F, e que a mobilidade do F é baixa, e está demonstrada por uma pequena dispersão. Estes comportamentos foram melhor observados nos dados da fração < 177 μ m (Ramos, 1981a).

4.1.2 O depósito de Mato Preto

O complexo alcalino-carbonatítico de Mato Preto localiza-se às margens dos rios Pinheirinho e Mato Preto, afluentes do rio Ribeira (Fig. 4.3). Tem uma reserva de 2,16 milhões de toneladas de minério com teor médio de 60% de CaF₂ (Jenkins, 1987). Em 1976, a NUCLEBRÁS descobriu a presença de carbonatitos nas proximidades do povoado de Mato Preto, e verificou-se que áreas de alta radiatividade estavam principalmente associadas a esse tipo litológico (Loureiro e Tavares, 1983). A concessão de lavra foi outorgada em 1985 à Mineração Del Rey que se associou a Du Pont do Brasil (Mattos, 1989). Atualmente a lavra é realizada pela Mineração Volta Grande, de propriedade do Grupo Fartor, de Criciúma, Santa Catarina.

O complexo é parte da província alcalina do Arco de Ponta Grossa (Santos *et al.*, 1996). Situa-se ao longo da Zona de Falha de Morro Agudo, a qual marca o contato entre as rochas metassedimentares do grupo Açungui e o granito Três Córregos (Fig. 4.3). A zona de falha Morro Agudo, junto com outras estruturas regionais, foram importantes para a colocação do complexo e do depósito de fluorita. Este complexo tem aproximadamente 24 km² e apresenta quatro estruturas circulares principais, cada uma com cerca de 1 km de diâmetro. As estruturas são circundadas por rochas graníticas e metassedimentares que se encontram afetadas pelo metassomatismo alcalino (Santos & Dardenne, 1988).

O Grupo Açungui está representado no local, principalmente por rochas metassedimentares síltico-argilosas e carbonáticas, de idade proterozóica média a superior.

Várias fases de magmatismo alcalino se alternaram na formação do complexo de Mato Preto. Fenômenos tardi-magmáticos foram responsáveis por processos de silicificação e enriquecimento em fluorita. Pode-se verificar ainda a deposição de sílica (calcedônia) e, durante o intemperismo, a formação de limonita, goethita e minerais de argila (Loureiro & Tavares, 1983). As rochas alcalinas de Mato Preto são consideradas de idade cretácea, representadas principalmente por carbonatitos, sienitos nefelínicos e fonólitos. Formam um pequeno "stock" alongado no sentido E-W, de aproximadamente 6 km². É muito comum, as unidades mais antigas apresentarem-se cortadas por uma grande quantidade de diques de rochas alcalinas e diabásio (Mattos, 1989). Na parte central noroeste do complexo existe o maior volume de carbonatitos, com enriquecimento local em fluorita e sulfetos (Loureiro & Tavares, 1983). A maior concentração de fluorita situa-se no depósito Clugger, localizado numa estrutura circular. A fluorita ocorre em quatro corpos lenticulares com atitude N50-60E/80-85°NW. As lentes são subparalelas e medem aproximadamente 250 m de cumprimento e 80 m de espessura, sendo atingidas por sondagens até cerca de 120 m de profundidade (Jenkins, 1987).

A atividade geradora da fase carbonatítica promoveu a concentração de vários elementos. Alem da fluorita, em Mato Preto são conhecidas concentrações e/ou áreas enriquecidas em magnetita, apatita, pirita e bornita, e também em elementos terras raras, nióbio, tório, zircônio, titânio e urânio (Loureiro & Tavares, 1983).



Figura 4.3. Mapa geológico do Complexo de Mato Preto. A partir de Santos (1988).

No âmbito do complexo alcalino, foram descritas quatro gerações de fluorita, reconhecíveis com base na cor e nas texturas: fluorita roxa-negra, fluorita roxa, fluorita incolormicrocristalina, e fluorita remobilizada (Santos & Dardenne, 1988). Segundo estes autores, a evolução da fluorita no complexo Mato Preto guarda associação intensa com os carbonatitos, o que explica em grande parte seus altos conteúdos de ETR. A geração de fluorita mais antiga tem padrões e conteúdos únicos de ETR, marcados por um forte enriquecimento em LREE relativo às HREE, comparada à fluorita não associada com carbonatitos.

No entanto, fluorita de gerações mais jovens são similares a dos depósitos hidrotermais e metassedimentares, sugerindo que parte do flúor em Mato Preto não derivou do magma alcalino.

Neste registro, isótopos de carbono, oxigênio e estrôncio mostram que os carbonatitos de Mato Preto foram significativamente contaminados pelas rochas encaixantes.

Estudos de prospecção geoquímica na área banhada pelo rio Pinheirinho, o qual intercepta o corpo alcalino carbonatítico e a área mineralizada, mostraram altas concentrações médias de P, F, Nb, Ba, La, V, Zr e Mo nas amostras de rochas alcalino-carbonatíticas. A mineralização foi caracterizada por baixos teores de Cu, Pb e Zn, e altas concentrações de F, La, V e Zr. As rochas carbonatíticas apresentaram teores médios de 6400 ppm de F, 5000 ppm de Ba e 153 ppm de Pb (Ramos, 1981b).

Nos sedimentos de corrente localizados sobre as rochas alcalino-carbonatíticas e a mineralização, foi definido um background local de 1000 ppm F, e um *background* regional de 600 ppm F. Entre os elementos analisados foram diferenciados três grupos: aqueles associados a rochas graníticas (Sc, Ca e Mg), os associados a rochas alcalino-carbonatíticas (B, Ba, Be, Nb, Sr, V, Y, F, As, PO₄, Cu, La, Mo e Mn), e os relacionados a rochas graníticas e alcalino-carbonatíticas (Zr, Ni, Pb, Ti, Cr, Co e Ga) (Ramos, 1981b).

Nos solos sobre as rochas alcalino-carbonatíticas, o teor médio de F foi de 1951 ppm, enquanto nos solos sobre filitos do grupo Açungui, o teor médio foi de 1065 ppm (Ramos, 1981b).

4.2 A origem dos depósitos de fluorita

Muitas evidências indicam que os depósitos de fluorita de tipo estratiforme do Vale de Ribeira são posteriores ao metamorfismo e à deformação dúctil, e anteriores ao alojamento dos granitóides brasilianos. Uma idade proterozóica superior é proposta para Volta Grande. Evidências são a existência de muscovitas residuais de origem metamórfica no minério tardio (metamorfismo que culmina entre 600 e 700 Ma) crescendo após a substituição cárstica, e o caráter intrusivo dos granitóides (500-600 Ma) com relação aos corpos de minério. O depósito foi gerado a partir da substituição de níveis favoráveis de rochas carbonáticas pela fluorita.

Ao serem caracterizados do ponto de vista geológico e geoquímico (ETR, inclusões fluidas, isótopos de Sm-Nd e Sr/Sr), estes depósitos revelam uma história evolutiva complexa que teria tido início no Proterozóico Superior com importantes fases de remobilização, recristalização e novos aportes de flúor, especialmente no Cretáceo (Ronchi *et al.*, 1993a).

E possível que minerais como fluorita e elementos de terras raras tenham a mesma fonte em depósitos estratiformes ou de preenchimento de fraturas, mas é duvidoso para Mato Preto, o único depósito econômico de fluorita associado com rochas carbonatíticas do Brasil. Esta ocorrência dentro de um cinturão fluorítico pré-cambriano sugere que a remobilização de um depósito estratóide já existente foi um processo metalogenético mais significativo que a diferenciação magmática (Ronchi *et al.*, 1993b).

De acordo com as evidências geológicas, as fontes possíveis do flúor seriam: 1) as intrusões alcalino-carbonatíticas cretáceas; 2) os granitos brasilianos; 3) as rochas metavulcanosedimentares proterozóicas dos grupos Setuva e Açungui; 4) os gnaisses e migmatitos do Complexo Costeiro.

As análises de isótopos sugerem que as jazidas estratóides poderiam se originar de um material crustal antigo, enquanto os dados de Mato Preto são compatíveis com uma fonte mantélica. As relações intrusivas do granito com os corpos de minério e a substituição do preenchimento calcítico de sombras de pressão por minério microcristalino indicam a formação da fluorita após o metamorfismo e a deformação dúctil.

Portanto, existem pelo menos duas idades principais para estes depósitos de fluorita: estratóides proterozóicos e associados a carbonatitos cretáceos. Para os primeiros as fontes possíveis do flúor são as rochas meta-sedimentares e vulcânicas dos Grupos Setuva e Açungui, as quais revelaram ser mais ricas em flúor do que os gnaisses e migmatitos.

A gênese dos depósitos estratóides estaria provavelmente ligada à lixiviação e migração através de falhas de fluídos ricos em flúor que substituem os horizontes favoráveis de rochas carbonáticas.

Como o flúor é um elemento associado aos últimos estágios de evolução de carbonatitos, é possível a existência de fluorita disseminada e substituindo rochas carbonáticas em Barra de Itapirapuã e Mato Preto. Mas dois fatos chamam a atenção: o grande volume de fluorita em Mato Preto, contrastando o pequeno volume de fluorita em Barra de Itapirapuã, e a inexistência de fluorita em outros carbonatitos na região (Ronchi *et al.*, 1993a).

A ocorrência desses dois depósitos de fluorita próximos a outros depósitos proterozóicos sugere que em Mato Preto, uma dessas acumulações mais antigas tenha sido dissolvida, sofrido um transporte limitado e re-depositada por fluídos hidrotermais relacionados com os carbonatitos (Dardenne *et al.*, 1997).

CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem de água

Duas coletas de água superficial foram realizadas nos rios da região, tanto nos cursos próximos às duas jazidas de fluorita, como também naqueles não influenciados por elas. Foram coletadas 18 amostras no mês de julho de 2003 (inverno) e 18 amostras em março de 2004 (verão), tentando representar o período seco e o úmido na região, respectivamente. Em março/04 foram coletadas também 2 amostras de água subterrânea na área urbana da cidade de Cerro Azul. As amostras foram identificadas com um número e as letras "i" ou "v", segundo correspondiam ao inverno ou verão, respectivamente.

Também foram coletadas água fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR) para consumo da população da cidade de Cerro Azul, e água consumida no povoado de Mato Preto (localizado na foz do rio homônimo), que provém de uma nascente da região.

Em cada ponto de amostragem foram determinados *in situ* os parâmetros pH, Eh, turbidez, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos dissolvidos totais (SDT), por meio de equipamento Horiba U10 e Ehmetro, na coleta de julho/03, e Horiba U22 na de março/04. Os parâmetros turbidez e STD só foram medidos na coleta de março/2004. As leituras destes parâmetros foram feitas a uma profundidade aproximada de 15 cm desde a superfície da água. Os equipamentos marca Horiba foram calibrados utilizando-se uma solução Horiba standard de pH 100-4, também recomendada para a calibração da condutividade elétrica e OD. O Ehmetro foi calibrado a partir de uma solução padrão de ORP ($229 \pm 10 \text{ mV}$).

As amostras de água foram acondicionadas em frascos de polipropileno que foram previamente ambientalizados com a própria água a ser amostrada. Em cada estação, foram coletadas três amostras de 50 ml de água filtrada (*Millipore* 0,45 μ m) para as análises de ânions, cátions e flúor, respectivamente. As amostras para análises de cátions foram acidificadas com 5 gotas de HNO₃ concentrado. Também foram coletados 250 ml de água sem filtragem, para a determinação da alcalinidade no mesmo dia da coleta, pelo método de titulação. Para isto foram utilizadas 4 gotas do corante azul de bromocresol e a titulação foi feita com H₂SO₄0,16 N.

5.1.1 Determinação da composição química das amostras de água

No Laboratório de Analises Minerais (LAMIN) do Rio de Janeiro as amostras foram analisadas por cromatografia iônica para os ânions Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄⁻³ e SO₄⁻² e F, e por ICP-OES (Espectroscopia de Emissão com Fonte de Plasma) para os cátions Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W e Zn. As concentrações de Na e K foram determinados por AAS (Espectrometria de Absorção Atômica). Os limites de detecção para os diferentes elementos analisados estão apresentados na Tabela 5.1.

As águas foram classificadas quimicamente a partir do diagrama triangular de Piper, que tem por princípio o cruzamento das quantidades percentuais dos teores em miliequivalente/grama, dos cátions e ânions principais.

Elemento	Limite detecção	Elemento	Limite detecção
Al	0,1	Mg	0,01
As	0,01	Mn	0,001
Ba	0,002	Мо	0,005
Be	0,001	Ni	0,004
В	0,002	Se	0,02
Cd	0,001	Ti	0,05
Ca	0,01	V	0,02
Pb	0,005	Zn	0,001
Co	0,002	F	0,01
Cu	0,01	Cľ	0,05
Cr	0,02	Br	0,05
Sr	0,001	NO ₃	0,1
Fe	0,004	PO4 ³⁻	0,2
Li	0.002	SO ²	0.1

Tabela 5.1. Limites de detecção (mg/L) dos elementos analisados por ICP-OES e Cromatografia Iônica nas amostras de água.

5.1.2 Determinação concentração de flúor nas amostras de água

Um eletrodo de íon seletivo (EIS) é capaz de medir a atividade do íon F em soluções aquosas. O método do EIS tem custo muito baixo de instrumentação, a preparação das amostras é simples, e o procedimento é relativamente rápido. O EIS consiste de um corpo tubular que contém uma solução eletrólito na qual está imerso um contato eletrodo-metal. A parte inferior deste tubo é fechada por uma membrana de íon seletiva, que representa o contato de difusão entre

o eletrodo e a solução da amostra. A membrana é impermeável a todos os íons, exceto o de interesse.

No caso do EIS de fluoreto, o eletrodo consiste em um fio de prata coberto com cloreto de prata; o eletrólito é uma solução de cloreto que contém baixa concentração de íon F (ao redor de 0,001M), e a membrana consiste de um cristal único de LaF₃ (Figura 5.1). Os íons no cristal são relativamente móveis, e quando o eletrodo é imerso em uma solução amostra, os íons F podem efetivamente se difundir através dos canais do cristal. Estes canais são demasiadamente pequenos para permitir a passagem de qualquer outro íon (exceto OH'), então o eletrodo pode responder só a mudanças na atividade do íon F na solução que preenche o eletrodo, os íons F migrarão rapidamente através da membrana do cristal, deixando um excesso de carga positiva do outro lado. O equilíbrio será rapidamente restabelecido no ponto onde a proporção de difusão de íons F na solução que preenche o eletrodo. No equilíbrio, uma diferença de potencial é criada através da membrana de íon seletivo. Esta diferença de potencial é proporcional à atividade do F na solução amostra, e deve ser medida relativa ao eletrodo de referência (Potts, 1992).

Como o íon OH⁻ possui um tamanho muito similar ao íon F⁻, ele pode migrar através da membrana de íon seletivo. Portanto, para minimizar esta interferência, a concentração do OH⁻ deve ser mantida a menos que 10 % da concentração de F⁻. Por outro lado, se o pH é reduzido abaixo de 5, ocorrem as seguintes reações:

$$H^{+} + F \rightarrow \leftarrow HF$$
$$HF + F \rightarrow \leftarrow HF_{2}^{-}$$

Então a atividade medida do F será menor para estas condições (Potts, 1992).

O potencial medido, correspondente ao nível de íon F na solução, é descrito pela equação de Nerst:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{S} \log \left(\mathbf{A} \right)$$

onde:

E = potencial medido no eletrodo

 E_0 = potencial de referencia (uma constante)

A = nível de atividade do íon fluoreto na solução

S = coeficiente angular da curva de calibração do eletrodo (ao redor de 57 mV/dec)

A atividade do íon F está relacionada à concentração do íon F livre, C_f , pelo coeficiente de atividade, y_i:

 $A = y_i C_f$

Os coeficientes de atividade iônica são variáveis e dependem grandemente da força iônica total, definida como:

Força Iônica =
$$\frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$$

onde:

C_i = concentração do íon i

 $Z_i = carga do ion i$

 Σ simboliza a soma de todos os tipos de íons na solução

Se a força iônica é alta e constante, relativamente à concentração iônica interpretada, o coeficiente de atividade é constante e a atividade é diretamente proporcional à concentração (Orion, 2001).

Durante a determinação do F por EIS em amostras de água, foram preparadas soluções padrão (no mínimo três) para calibrar o eletrodo. Cada uma destas soluções consistiu de uma mistura de solução standard com diferente concentração de íon F e solução TISAB (total ionic-strength adjustement buffer). A solução TISAB é recomendada por Orion (2001) e deve ser adicionada tanto às soluções padrão de F como também às amostras para manter o background de força iônica total alto, o F descomplexado, e o pH da solução ajustado.



Figura 5.1. O eletrodo de íon seletivo para Flúor e seus componentes.

O íon F foi determinado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências (IG) da UNICAMP com um EIS marca Orion, modelo 96-09, conectado a um Potenciômetro Orion 960. Este sistema consiste do módulo ORION 960 e um medidor de pH/EIS EA 940. A curva de calibração do eletrodo foi realizada a partir de três soluções de referência, cada uma delas preparada com 5 ml de solução TISAB III e 50 ml de soluções padrão de 0,1, 1 e 10 mg/L de F, respectivamente. A solução TISAB III é preparada pesando 260 g de cloreto de amônio, 50 g de acetato de amônio, 20 g de CDTA, e 1 g de vermelho de cresol. Depois procedeu-se à diluição para um litro de solução.

Para determinar o F, foram colocados 20 ml de amostra de água filtrada e 2 ml de solução TISAB III, sempre utilizando copos de béquer de plástico.

Foram feitas medidas de F em dois "brancos", preparados com 20 ml de água desionizada e 2 ml de solução TISAB III. Também foram realizadas determinações de F em amostras de água não filtrada e, em algumas das amostras, uma vez transcorrido um tempo considerável para observar se ocorriam variações na concentração de F. A precisão do eletrodo foi avaliada mediante a repetição de 10 medidas na mesma amostra, utilizando 20 ml de amostra e 2 ml de TISAB III.

5.2 Amostragem de sedimentos fluviais

Na amostragem de inverno foram coletadas 12 amostras de sedimentos fluviais em algumas das estações correspondentes à coleta de água superficial, e na coleta de verão foram repetidas 2 das amostras, nos cursos que atravessam os depósitos de fluorita (identificadas como VGv e MPv). As amostras foram coletadas até uma profundidade de 5 cm aproximadamente, e colocadas em frascos plásticos, sendo estes previamente lavados varias vezes com a água do curso de amostragem. Nas próprias estações de coleta foi realizado um peneiramento (fração < 2 mm), tentando concentrar maior quantidade de material fino.

As amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas em bandejas plásticas, e peneiradas nas frações < 177 μ m e < 63 μ m, representando a fração areia fina e argila, respectivamente. O peneiramento foi efetuado em aparelho vibrador peneirador "Produtest". No primeiro peneiramento foi usada uma peneira de 177 μ m de Nylon Din 4197 (Kunststoff-

Analysensieb, Alemanha). A quantidade total obtida foi homogeneizada e uma fração de aproximadamente 50 g foi separada após quarteamento. O restante foi novamente peneirado em peneira de nylon 63 μ m. A fração <177 μ m, foi moída em moinho planetário Pulverizette 5 (Fritsch, Alemanha) em potes de ágata. A umidade (105 °C) e a perda ao fogo (1000 °C) foram determinadas nas duas frações granulométricas (177 μ m e 63 μ m).

5.2.1 Determinação da composição química e mineralógica das amostras sedimento

As análises químicas das amostras de sedimentos foram efetuadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Instituto de Geociências da Unicamp, em pastilhas prensadas, num espectrômetro do tipo seqüencial (Philips, PW 2404).

O controle de qualidade dos resultados da FRX, em termos de exatidão, foi efetuado pela análise simultânea dos materiais de referência internacionais GSS-2, GSD-12 e GSD-9 (solos e sedimentos). Nos materiais de referência analisados, os resultados dos elementos-traço e menores encontram-se dentro do intervalo do valor recomendado \pm dois desvios padrão, enquanto para elementos maiores os resultados encontram-se dentro dos critérios sugeridos pelo IGCP (Darnley *et al.*, 1995).

Os resultados apresentados para os óxidos de silício, alumínio, magnésio e sódio devem ser vistos como semiquantitativos, uma vez que foram determinados em pastilhas prensadas. Os limites de detecção dos elementos traço e os resultados das análises dos materiais de referencia estão apresentados na Tabela 5.2.

Por outra parte, no Laboratório de Raios X do Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará, foram feitas as análises por DRX nas amostras de sedimentos B, PG1, PG2, E, R1, R2, VG, MP1 e MP2, na fração <177 μm. Para as amostras PG2, R1, R2 e E, foi realizada a separação dos minerais densos utilizando bromofórmio, e foi feita novamente a análise difratométrica da fração de minerais densos. Nas amostras VG, MP, MPv e PG1 também foi realizada DRX para a fração argila (amostra orientada, glicolada e aquecida).

5.2.2 Determinação da concentração de flúor nas amostras de sedimento

Para a determinação de F em amostras sólidas, é necessária a fusão prévia das amostras para liberar os íons F. Esse fundido é posteriormente dissolvido com água, um agente

complexante, e tampão, e finalmente o eletrodo é colocado nesta solução para medir diretamente a atividade do íon F (Hopkins, 1977).

Vários esquemas de análise têm sido descritos. Olade (1976) utilizou um fundente de duas partes de Na₂CO₃ e uma parte de KNO₃ e determinou os íons cloreto e fluoreto. Troll *et al.* (1977) propuseram fundir entre 0,05 e 1 g de amostra (dependendo do conteúdo de F) com 4 g de Na₂CO₃ + K₂CO₃. Hopkins (1977) comparou o método de fusão com (Na,K)₂CO₃ com outros dois usando 1) NaOH e 2) uma mistura de Na₂CO₃-KNO₃. A tabela 5.3 compara os valores determinados nessas fusões para amostras de opala e fluorita. Os resultados mostram que só as fusões com Na₂CO₃-K₂CO₃ e NaOH decompõem completamente estes minerais que contêm alto flúor. A comparação de análises de amostras de exploração geoquímica usando fusões com hidróxido e carbonato indica que a fusão com (Na,K)₂CO₃ dá resultados mais precisos para níveis de abundância mais baixos (Potts, 1992).

Material de			GSS-2 GSD-12		GSD-9		
Refer	encia	<u>(j</u>	ulho/03)	(ju	(julho/03)		ırço/04)
	Limite	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor	Valor
Elemento	detecção	obtido	recomendado	obtido	recomendado	obtido	recomendado
As	2	17,2	13,7 ± 1,8	103	115 ± 9	6,8	8,4 ± 1,4
Ba	12	912	9 <u>30 ± 81</u>	207	206 ± 23	430	430 ± 27
Co	1	8,9	8,7 ± 1,4	10,2	8,8 ± 1,1	14,9	14,4 ± 1,8
Cr	2,5	43	47 ± 6	38	35 ± 4	59	85 ± 10
Cu	1,5	14,1	16,3 ± 1,4	1107	1230 ± 51	31	32 ± 3
Ga	1,5	12,5	<u>12 ± 1</u>	13,4	14,1 ± 0,7	13,4	<u>14 ± 0,9</u>
Мо	1	0,4	0,98 ± 0,17	9		1,5	
Nb	2,5	27	27 ± 3	13,5	15,4 ± 1,6	16,8	18 ± 3
Ni	1	20,3	19,4 ± 1,9	15,3	12,8 ± 1,9	33	32 ± 4
Pb	2	11,4	20 ± 4	270	285 ± 16	25	23 ± 4
Rb	1	86,4	88 ± 5	265	270 ± 15	81	80 ± 4
S	4	286	210 ± 50	890	940 ± 60	173	150 ± 30
Sb	3	4,6	1,3 ± 0,3	24,1	24 ± 4	3,3	0,81 ± 0,23
Sn	2	3,4	3,0 ± 0,4	56,4	54 ± 7	5,6	$2,6 \pm 0,5$
Sr	1	184	187 ± 14	22,3	_24 ± 4	165	<u> 166 ± 14</u>
Th	2	14,2	16,6 ± 1,2	17,9	21,4 ± 1,7	12,4	$12,4 \pm 1,0$
U	2	2,8	1,4 ± 0,4	7,9		3,4	
V	6	58	62 ± 6	42	47 ± 6	95	97 ± 8
Y	1	17,3	22 ± 3	27,3	29 ± 4	26	27 ± 3
Zn	1,5	36	42 ± 5	453	498 ± 27	70	78 ± 5
Zr	1,5	200	219 ± 23	229	234 ± 25	365	370 ± 31

Tabela 5.2. Limites de detecção (em $\mu g/g$) para os elementos traço por FRX e materiais de referencia analisados.

Jagner & Pavlova (1977) fizeram a fusão das amostras com carbonato de sódio e óxido de zinco, e investigaram se ocorriam perdas de flúor enquanto fundiam amostras a 900 °C por 30 minutos. Não foram detectadas perdas. Por outro lado, Bodkin (1977) determinou o flúor em silicatos na fusão com metaborato de lítio, e considerou como possível explicação para as baixas recuperações, a perda de flúor por volatilização durante a fusão.

Tabela 5.3. Comparação de determinações de flúor usando diferentes misturas para fusão. Dados desde Hopkins (1977).

	% Fluoreto					
Amostra	Hopkins (1977) Na ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	Fusão NaOH	Fusão Na ₂ CO ₃ – KNO ₃	Valor Certificado		
NBS 91, vidro opala	5,6	5,7	3,3	5,72		
NBS 79, fluorita	45,0	48,0	23,0	46,3*		

(*) Calculado como % de F em CaF₂.

Um efeito de interferência no funcionamento do EIS é a formação de complexos do F com elementos tais como Fe e Al. Para deixar livres os íons F, é necessário adicionar um agente complexante às soluções, que reagirá com estes elementos prevenindo a formação de espécies de fluoreto estáveis. Há alguma controvérsia na literatura em relação ao mais efetivo reagente complexante. Nicholson (1982) recomenda o uso de solução TISAB, preparada com cloreto de sódio, ácido acético glacial, CDTA (ácido 1,2 diaminocicloexanotetracetico), tri-citrato de amônio, e ajustando depois o pH a 5,5 com hidróxido de sódio.

Um outro tampão é o citrato de sódio, que libera os íons F a partir de complexos formados com íons Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} e Be^{2+} . A solução tampão de citrato de sódio também provê suficiente não interferência iônica para manter um background de força iônica alta e constante. Este tampão ajusta o pH entre 5 e 6, para dissociar qualquer HF formado quando o pH é menor que 5, e para prevenir as interferências do íon hidroxila a valores de pH acima de 7. A dissolução da amostra fundida com ácido cítrico, favorece íons sódio, potássio e citrato adicionais para força iônica e decomplexação (Hopkins, 1977). Boyle (1982) defende a utilização de tampões que contenham citrato.

No Laboratório de Geoquímica do IG da UNICAMP foi determinada a concentração de flúor nos sedimentos. O procedimento adotado foi o recomendado por Hopkins (1977), que consiste basicamente na fusão da amostra e posterior medição do F através de um EIS. O procedimento foi o seguinte:

 a) Soluções padrões de 10 e 100 ppm de F: diluição serial da solução de fluoreto de sódio de 1000 ppm, e foram colocadas em garrafas de polietileno.

b) Ácido cítrico 1 M: dissolução de 210,15 g de ácido cítrico monohidratado em 1 litro de água.

c) Solução tampão de citrato de sódio 1 M: dissolução de 294 g de citrato de sódio dihidratado em aproximadamente 800 ml de água, ajustando o pH em 6,0 com HCl 6N, e finalmente diluindo a solução a 1 litro.

d) Uma solução de 40 g/L de partes iguais de Na₂CO₃ e K₂CO₃ foi preparada por dissolução de 20 g de cada um numa quantidade suficiente de água para fazer um volume de 1 litro de solução.

Uma mistura 1:1 por peso de Na_2CO_3 e K_2CO_3 para a fusão foi secada na estufa a 110°C durante uma noite e 2g dessa mistura foi utilizada para fusão de 50 mg de amostra de sedimento e num cadinho de níquel, a 800°C por 15-20 minutos.

Após resfriamento, foram adicionados ao cadinho15 ml de ácido cítrico 1 M para digerir o CO₂ durante a noite. Posteriormente foram adicionados 25 ml da solução tampão de citrato de sódio ao conteúdo do cadinho. A mistura foi transferida para um copo de béquer de polipropileno de 100 ml e a solução foi diluída a 100 ml em balão volumétrico.

Em paralelo, foram preparadas soluções padrão da curva de calibração do EIS da seguinte forma: em Beckers de polipropileno de 100 ml, adicionaram-se 15 ml de ácido cítrico 1 M a 25 ml de solução 40 g/L de Na₂CO₃ e K₂CO₃ 1:1, e 1 ml de solução padrão de 1000, 100 e 10 ppm, respectivamente. Depois foram adicionados a cada Becker 25 ml de solução tampão de citrato de sódio e diluída a 100 ml com água destilada. Finalmente, calibrou-se o eletrodo obtendo o coeficiente angular da curva analítica apropriada (entre -54 e -60 mV/dec), e então realizadas as medidas do F nas soluções correspondentes às amostras de sedimentos.

Dois materiais de referência internacionais do IGGE (China), foram utilizados como amostras controle. Estes materiais são sedimentos de drenagem denominados GSD-2 e GSD-6. Também foi realizado um "branco" fundindo 4 gramas da mistura de Na₂CO₃ e K₂CO₃, adicionando depois 15 ml de ácido cítrico, e ao dia seguinte 25 ml da solução tampão de citrato de sódio. A solução foi diluída a 100 ml, e finalmente determinado o flúor por meio do EIS.

5.3 Tratamento estatístico dos resultados analíticos

A distribuição normal (ou gaussiana) de uma variável é aquela que se apresenta graficamente como uma curva em forma de sino. Ela é simétrica em torno da média, já que a maioria dos valores está agrupada em torno dela. As curvas de distribuição de freqüências dos dados naturais e especialmente, dos geoquímicos, raramente obedecem ao modelo normal, já que suas curvas de distribuição são assimétricas. Na grande maioria dos casos essa assimetria é positiva, representando uma abundancia de valores baixos e escassez de valores elevados (Licht, 1998). No presente estudo, os dados originais das variáveis analisadas nas amostras de água superficial (íons determinados pelas analises químicas) foram transformados nos seus logaritmos naturais (Ln), devido a que algumas das curvas de distribuição apresentaram assimetria positiva, como no caso do F, Mn, Sr, Zn, Ba, Na e Ca. No entanto, para as amostras de sedimentos os teores dos diferentes elementos analisados foram trabalhados com os seus valores originais, já que a maior parte dos histogramas de distribuição de freqüência apresentou um comportamento normal, sem assimetrias.

Em prospecção geoquímica é comum selecionar dois limiares para definição de valores anômalos: média mais 2 e mais 3 desvios-padrão. Hawkes e Webb (1962) consideraram que a média mais 2 desvios-padrão marcava o limiar de valores possivelmente anômalos, e mais 3 desvios-padrão marcava os valores provavelmente anômalos. Este critério é uma simplificação perigosa, que pode produzir o "apagamento" de anomalias sutis, ou até mesmo criar anomalias não-significativas (Licht, 1998). Neste trabalho adotou-se um critério intermédio para eliminar valores anômalos que possam interferir nas correlações, considerando-os fora da média $\pm 2,5$ vezes o desvio padrão.

Construíram-se matrizes de correlação com a finalidade de estabelecer possíveis correlações entre o F e os diferentes elementos, tanto nas amostras de água como também nos sedimentos. Todas as correlações foram calculadas para um nível de significância de 95 % (α =0,05, valor crítico do coeficiente de correlação r).

CAPITULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS

6.1.1 Medições de campo e análises químicas

Os valores dos parâmetros físico-químicos medidos no campo e os resultados das análises químicas por ICP-OES e cromatografia iônica encontram-se nas Tabelas A1-1 a A1-6.

Para as amostras de água superficial, os valores de pH estiveram entre 7,3 e 8 na coleta de julho/2003, e entre 7,7 e 8,3 na de março/2004. Os valores de Eh situaram-se nos intervalos 452-532 mV em julho/2003 e 444-502 mV, em março/2004. Os demais parâmetros de qualidade de água apresentaram variações, respectivamente nas duas ocasiões de coleta, como segue: condutividade elétrica nos intervalos 0,06-0,21 mS/m e 0,10-0,34 mS/m; OD 8,1-10,3 mg/L e 7,8-10,1 mg/L; temperatura 14,7-18,5 °C e 21,1-27,8 °C. Durante a coleta de março, as concentrações totais de sólidos dissolvidos (TSD) variaram de 0,06 e 0,22 g/L, e os valores de turbidez entre 2 e 45 UNT (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

A qualidade das análises químicas foi determinada a partir do cálculo do balanço de cargas, que é usualmente expresso como % Erro = $(\Sigma C - \Sigma A)/(\Sigma C + \Sigma A) * 100$, onde ΣC é a soma dos cátions e ΣA a soma dos ânions (Hounslow, 1995). A maior parte das análises esteve dentro do erro aceitável (< 5%), segundo Hounslow (1995), sendo que 90 % das amostras da coleta de julho, e o 86 % das amostras de março mostraram um erro inferior a 10 %. Para a coleta de julho, as amostras 6-i e 20-i apresentaram um erro de 31 e 14 %, respectivamente, enquanto para a de março, as amostras 8-v e 23-v apresentaram um erro de 35,3 e 25,5 %, respectivamente.

De acordo ao diagrama de Piper para classificação das águas, pode-se determinar que as águas da região de Cerro Azul, exibem composições coincidentes com águas bicarbonatadas cálcicas (Fig. 6.1). O diagrama triangular para cátions permite observar que algumas amostras representam águas mistas, enquanto o triangulo para os ânions mostra que na totalidade das amostras domina o íon bicarbonato, estando em muito baixas concentrações os íons cloreto e sulfato. As amostras próximas aos depósitos de fluorita ficaram dentro do campo das águas cálcicas.

As concentrações de Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sc, Se, Sn, Ti, W e V estiveram abaixo dos respectivos limites de detecção em todas as amostras. O As só foi detectado nas amostras 1-i e 2-v, ambas com concentrações de 0,01 mg/L, e o Mo só nas amostras 15-i e 15-v, com concentrações de 0,006 e 0,013 mg/L, respectivamente. Nas amostras de março/2004, o boro não foi detectado em nenhuma amostra. As amostras da coleta de março/2004 não foram analisadas para Sc, Sn e W.

Os parâmetros físico-químicos e os diferentes íons analisados para as águas da região de Cerro Azul, entre eles, elementos que representam risco para a saúde, foram comparados com os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 020/86. A maior parte das águas analisadas encontram-se dentro dos padrões de potabilidade após tratamento convencional. A amostra 12-v apresentou um teor de Fe superior ao permitido pela legislação (que é 0,3 mg/L Fe), e na amostra 24-v foi determinada uma concentração de Al superior ao limite estabelecido (que é 0,1 mg/L Al). Várias amostras de água superficial possuem valores de turbidez superiores aos permitidos na legislação (5 UNT) para água potável.

A amostra 15-i destacou-se por uma concentração maior dos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , relacionados a minerais como apatita e sulfetos presentes na mineralização de MP.

As concentrações de Mn, Ba, Sr, Mg, Fe, Si, Ca e Na foram em geral mais altas na amostragem de março/2004.

6.1.2 Concentrações do íon fluoreto

Os resultados da determinação do íon fluoreto por EIS nas amostras de água são apresentados na Tabela 6.1. Cabe destacar que os valores obtidos através do EIS foram muito próximos daqueles obtidos por cromatografia iônica (ver comparação nas Tabelas A1-4 e A1-6).

O coeficiente de variação (CV = desvio padrão/média * $100 \rightarrow 0,002/0,321 * 100$) calculado para avaliar a precisão do EIS foi de 0,6 %. Nos dois "brancos" realizados foram medidas concentrações de 0,006 e 0,007 mg/L F.



LEGENDA

- Águas superficiais de cursos não influenciados pelas mineralizações Coleta Julho/03
- O Águas superficiais de cursos não influenciados pelas mineralizações Coleta Março/04
- Águas superficiais de cursos próximos aos depósitos de fluorita Coleta Julho/03
- A Águas superficiais de cursos próximos aos depósitos de fluorita Coleta Março/04
- Água subterránea

Figura 6.1. Composição das amostras de água segundo o diagrama de Piper.

As concentrações de flúor estiveram entre 0,07 e 1,72 mg/L F⁻ para a amostragem de julho/2003, e entre 0,77 e 2,54 mg/L F⁻ para a de março/2004. A distribuição das concentrações de F⁻ em água estão representados na Figura 6.2. O critério adotado para a definição dos intervalos de concentração de F⁻ baseou-se nos limites estabelecidos na legislação: um máximo permitido de 1,4 mg/L F⁻, e um mínimo de 0,6 mg/L F⁻, de acordo a temperatura da região. Os valores mais elevados corresponderam às amostras localizadas em cursos influenciados pelas



Figura 6.2. Mapa de teores de fluoreto em água superficial.

duas mineralizações, sendo 2,54 e 0,46 mg/L F os máximos registrados nas amostras próximas a Mato Preto e Volta Grande, respectivamente.

Foram detectados problemas por excesso de F nas duas amostras de água superficial localizadas nas proximidades da mina Mato Preto (15-i e 15-v), as quais superam o limite máximo permitido de 1,4 mg/L F.

Tabela 6.1. Concentrações de F nas amostras de água. As amostras identificadas com a letra "i" correspondem à coleta de julho/03, e aquelas com a letra "v" à coleta de março/04. Amostras 23v e 24-v correspondem a águas subterrâneas. N.A.= não analisado.

Amostra	F' (mg/L)	Amostra	F ⁻ (mg/L)
1-i	0,08	1-v	0,09
2-i	0,09	2-v	0,09
3-i	0,12	3-v	0,18
4-i	0,28	4-v	0,46
6-i	0,84	N.A.	N.A.
7-i	0,11	7-v	0,12
8-i	0,07	8-v	0,08
9-i	0,08	9-v	0,09
10-i	0,19	10-v	0,18
11-i	0,07	11-v	0,07
12-i	0,12	12-v	0,14
_13-i	0,18	13-v	0,27
14-i	0,92	14-v	0,74
_15-i	1,72	15-v	2,54
16-i	0,23	16-v	0,29
17-i	0,10	N.A.	N.A.
18-i	0,10	18-v	0,10
19-i	0,11	19-v	0,14
20-i	0,09	20-v	0,09
		21-v	0,73
		22-v	0,23
		23-v	1,13
		24-v	0,33
		25-v	1,02

Por outra parte, as amostras de água subterrânea (23-v e 24-v), localizadas dentro do ambiente granítico, apresentaram teores de 1,13 e 0,33 mg/L F, respectivamente.

A exceção das amostras localizadas no rio Pinheirinho (14-i, 14-v e 21-v), as concentrações de F em março/2004 foram iguais ou superiores às de Julho/2003.

Cabe destacar aqui que na amostragem de julho/03, planejada para representar o período seco na região, ocorreram intensas chuvas no dia anterior à coleta, o que gerou a diluição das

amostras de água. Portanto, não foi possível determinar os máximos teores de F nas águas da região, ficando a possibilidade de que algum outro curso de água exceda o limite permitido, por exemplo o rio Pinheirinho, onde a concentração de F esteve próxima desse limite.

Com relação à água fornecida para consumo das populações da região, foram obtidos os seguintes resultados: 1) a água coletada nas instalações da SANEPAR (amostra 6-i, Tabela 6.1), para distribuição à população de Cerro Azul, apresentou um teor de 0,84 mg/L F; 2) a água coletada em uma residência da cidade de Cerro Azul em março/2004, apresentou uma concentração de 1,02 mg/L F (amostra 25-v, Tabela 6.1); e 3) na água coletada em uma residência do povoado de Mato Preto, proveniente de uma nascente na área, foi determinado um teor de 0,23 mg/L F (amostra 22-v, Tabela 6.1).

Determinações de F em algumas amostras de água não filtrada, e em amostras (filtradas e não filtradas) analisadas depois de 4 meses da data da coleta, permitiram observar a não existência de variações significativas na concentração de fluoreto.

As amostras de água superficial que apresentaram concentrações de F⁻ mais elevadas, caracterizaram-se também por exibir as concentrações mais altas de Sr^{2+} , Ba^{2+} e Ca^{2+} , elementos com afinidade geoquímica, enquanto os teores mais altos de F⁻ nem sempre coincidiram com os maiores de Si⁺⁴. Também as amostras com alto F⁻ se associaram com baixos teores de Fe, nas drenagens sobre rochas carbonáticas de Volta Grande e alcalinas de Mato Preto (Fig. 6.3). O mesmo comportamento apresentou a amostra de água subterrânea 24-v. As amostras 8 e 10 também possuem teores elevados de Ca⁺², relacionados às rochas carbonáticas que estes cursos drenam (Fig. 6.3).

A amostra 13 (com 0,18 e 0,27 mg/L F nas duas coletas) apresentou teores elevados de Fe (0,242 e 0,226 mg/L), que podem provir da alteração de minerais das rochas graníticas, tais como biotita e hornblenda. Esta amostra também apresentou teores elevados de Sr^{+2} .

6.1.3 Análise estatística dos resultados de água superficial

Foram construídas matrizes de correlação do F com os demais íons presentes nas águas. Os gráficos das correlações obtidas para o F, mostraram, em alguns casos, uma falsa correlação, por causa dos valores anômalos de F. Por este motivo, foram calculadas as correlações sem incluir as amostras com altos teores de F, resultando uma população com N=12.



Figura 6.3. Concentrações de F^- versus concentrações de Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Si e Fe em água superficial. Os gráficos da coluna à esquerda correspondem à coleta de julho/03 e os da coluna à direita à de março/04.

Para as amostras de julho/03 obtiveram-se correlações positivas do F com SO₄, Si, Ba, Ca, Mn e Li, e Sr. Correlações negativas do F foram obtidas com NO₃ e Fe (Figs. A2-1 e A2-2). Para N=12, mantiveram-se as correlações de F com Si e Mn, aparecendo como significantes neste caso a negativa de F com Mg e a positiva de F com Na (Fig. A2-3).

Por outro lado, a matriz de correlação para os dados de março/04, mostrou correlações positivas do F com K, Ca, Ba e Sr (Figs. A2-4 e A2-5). Eliminando os valores elevados de F, para N=12, foram obtidas correlações positivas de F com Si, Mn e Sr, e negativa com Mg (Fig. A2-6).

A correlação positiva do F com Si⁺⁴ nas águas superficiais, pode estar indicando um aporte de flúor a partir da alteração de silicatos (anfibólios, biotitas). O flúor é um elemento associado aos estágios finais da cristalização magmática, o que o relaciona com altos teores de sílica e baixos de ferro (como indicou a correlação negativa F-Fe).

Na literatura é citada uma correlação negativa entre F e Ca em águas subterrâneas (Apambire *et al.*, 1997), mas para as águas superficiais analisadas neste trabalho não foi observada tal correlação. Pelo contrario, a correlação positiva encontrada entre estes dois elementos (considerando todas as amostras, para ambas coletas) pode indicar que outras fontes do F nas águas são fluorita, anfibólios e biotita. Esta correlação positiva é explicada também devido a que os depósitos de fluorita da área estão associados a rochas carbonáticas.

A correlação positiva do F com Sr responderia também à associação destes dois elementos com as rochas carbonáticas e carbonatitos que alojam as mineralizações, onde o flúor está presente como fluorita principalmente, e o estrôncio pode estar substituindo ao cálcio em carbonatos ou plagioclásios. As correlações positivas de F com Li⁺ e K⁺ nas águas estaria indicando também a associação da mineralização com rochas alcalinas, e também o aporte de flúor a partir da alteração de micas e anfibólios. A correlação positiva F-Na (obtida neste caso sem considerar as amostras com altos teores de F), também tem sido citada na bibliografia, onde pelo processo de troca iônica aumenta o conteúdo de Na nas águas e diminui o de Ca, aumentando a concentração de F nas mesmas.

Os maiores teores de manganês corresponderam às águas que drenam meta-calcáreos e cálcio-micaxistos, onde o Mn possivelmente provém da alteração de carbonatos e micas (biotitas). A correlação positiva F-Mn pode relacionar-se com um aporte de F proveniente da alteração de biotitas, mineral que se caracteriza por teores importantes de flúor (ver Tabela 2.1).

Allmann & Koritning (1972) comentam estudos onde foi encontrada uma importante correlação entre F e Mn em biotitas de complexos graníticos na Rússia.

6.2 QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DE CORRENTE

6.2.1 Composição química dos sedimentos

Os resultados das análises de amostras de sedimentos por FRX nas frações $<177 \mu m e <63 \mu m$ encontram-se nas Tabelas A3-1 e A3-2. Estes resultados mostram que a composição química dos sedimentos de drenagem reflete a mineralogia dos litotipos principais da região (rochas graníticas, meta-sedimentares e o complexo alcalino-carbonatítico). Teores mais altos de CaO corresponderam aos sedimentos de cursos que drenam rochas carbonáticas. Sedimentos coletados sobre carbonatitos, rochas alcalinas e rochas metassedimentares mostraram baixos teores de Na₂O e K₂O, e elevados de FeO^T e MnO (estes últimos representando óxidos). No ambiente granítico, os sedimentos apresentaram baixos teores de MnO e FeO^T (possivelmente indicando que houve perda durante a alteração de minerais como biotitas e anfibólios), e altos de Na₂O e K₂O (correspondentes aos feldspatos e micas).

Nas áreas mineralizadas, os sedimentos de Volta Grande, em geral, mostraram altos teores de CaO, MgO, MnO, F, Sr, Ba, Th, Rb, Y, Pb e P_2O_5 (este último na fração mais fina), associados à fluorita, carbonatos, sulfatos (barita), sulfetos (galena) e fosfatos (apatita). Os sedimentos de Mato Preto apresentaram teores mais altos de FeO^T, MnO, F, As, Cu, Nb, Pb, Rb, Th, e Y com relação às demais amostras, correspondentes aos enriquecimentos em fluorita, magnetita, apatita, pirita, bornita e minerais de ETR.

Elementos traço tais como Ni, Zn, Th, Cu, Rb, As, Co, Mo, S, Sb, Y e Zr, apresentaram teores mais elevados na fração <63 μm, mostrando sua retenção nos óxidos e minerais de argila. O arsênio também mostrou este comportamento, à exceção das amostras próximas à mina Mato Preto. O Pb e o Nb apresentaram teores mais elevados na fração mais grossa das amostras R1, PG1, PG2, BS e MP. Na Figura 6.4 estão representados estes teores para alguns dos elementos citados. Sr e Ba apresentaram, em geral, conteúdos mais elevados na fração <177 μm.

No caso dos óxidos maiores, Al_2O_3 , FeO^T e MnO apresentaram teores mais altos na fração mais fina, indicando a presença dos minerais de argila e óxidos hidratados de ferro e manganês. Ao contrário, SiO₂, Na₂O e K₂O (junto a elementos traço tais como Sr e Ba) mostram



Figura 6.4. Teores de Ni, As, Cu, Th, Pb, Zn, Ba e Sr (em $\mu g/g$) nas frações < 177 μm e < 63 μm das amostras de sedimentos de corrente.

os teores mais altos na fração mais grossa, resultado da ocorrência de fragmentos de rochas e minerais como quartzo e feldspatos.

6.2.2 Teores de flúor nos sedimentos

Os teores de flúor nos sedimentos fluviais variaram de 300 a 1300 μ g/g na fração <177 μ m e entre 440 e 1240 μ g/g na fração <63 μ m (Tabela 6.2). As determinações de F nos materiais de referência encontram-se na Tabela 6.3. No "branco" do método analítico foi determinada uma concentração média de 54 μ g/g F, valor que foi subtraído daqueles medidos para cada amostra em particular.

A Figura 6.5 permite observar que as amostras MP e MPv apresentaram teores de F mais elevados na fração mais grossa, comportamento que pode ser explicado pela proximidade destas amostras à área fonte e o menor transporte a que foram submetidas. Nas demais amostras, os teores de F foram mais altos na fração mais fina, mas destaca-se aqui que em várias destas amostras os teores determinados encontram-se dentro do erro analítico do método.

Nas figuras 6.6 e 6.7 está representada a distribuição dos teores de F nos sedimentos de corrente na área de estudo. Os intervalos de concentração foram estabelecidos a cada 400 μ g/g F, dividindo o intervalo de teores medidos em três partes.

Amostra	F (μg/g)		Amostra	F (µg/g)	
	< 177 µm	< 63 µm		< 177 µm	< 63 µm
В	342	540	E	380	590
R1	546	574	PG1	330	472
LG	544	800	PG2	534	620
VG	994	1052	R3	470	548
VGv	980	1080	BS	440	480
R2	504	640	MP	1125	896
Т	340	440	MPv	1300	1240

Tabela 6.2. Teores de F nas duas frações de sedimentos de corrente.

Tabela 6.3. Concentrações de flúor em materiais de referência

Amostra	Teor de F certificado (µg/g)	Teor de F medido (µg/g) (N=4)	
	Media ± 1σ	Media ± 1σ	
GSD-2	1980 ± 250	1997 ± 88,6	
GSD-6	690 ± 50	722,5 ± 35,6	



Figura 6.5. Teores de F ($\mu g/g$) em sedimentos de corrente.

6.2.3 Composição mineralógica dos sedimentos

Análises de difração de raios X, obtidos para 8 amostras totais de sedimentos, revelaram a presença predominante de quartzo, os quais, devido a sua intensidade, impediram identificar outras fases minerais. Para eliminar, ou pelo menos diminuir em grande parte os picos correspondentes ao quartzo, procedeu-se à separação da fração de minerais densos das amostras E, R1, R2 e PG2 para análise posterior por DRX.

Devido à presença de pequenos picos indicativos de alguns minerais de argila, foram também realizadas análises na fração argila para as amostras MP, MPv, PG1 e VG. Neste caso, para cada amostra foram obtidos difratogramas para a amostra normal (orientada), glicolada e aquecida.

As fases minerais determinadas em cada caso estão listadas na Tabela 6.4, e os respectivos difratogramas encontram-se nas Figuras A3-1 a A3-17.



Figura 6.6. Mapa de teores de flúor em sedimentos de corrente (fração < 177 um).



Figura 6.7 Mapa de teores de flúor em sedimentos de corrente (fração < 63 um).

Amostra	Amostra total	Fração argila	Minerais densos
VG	Quartzo, picos principais de feldspatos (possivelmente microclínio e albita), e	Esmectita (possivelmente montmorillonita), caulinita e illita. Picos de quartzo,	Não analisada
	pequenos picos possivelmente de calcita, barita, hornblenda e esmectita (Fig. A3-1).	microclínio, albita e hornblenda persistem na amostra aquecida (Fig. A3- 2)	
MP	Quartzo, e pequenos picos que poderiam corresponder a feldspatos (microclínio e albita), hornblenda, calcita e muscovita/illita (Fig. A3-3)	Muscovita/illita, caulinita, esmectita e quartzo (Fig. A3-4). Destaca-se nesta amostra um "ruído" bastante importante (background), que pode ser devido à presença de	Não analisada
MPv	Quartzo, e pequenos picos que podem corresponder a feldspato, calcita, caulinita e muscovita/illita (Fig. A3-6)	matéria orgânica. Quartzo, caulinita, muscovita/illita e esmectita (possivelmente montmorillonita) (Fig. A3- 7).	Não analisada
PG1	Quartzo, possivelmente feldspatos (albita e microclínio), muscovita/illita, ilmenita, e magnetita (Fig. A3-8).	Muscovita/illita, caulinita e quartzo. Depois de aquecida, permanecem picos do quartzo e muscovita/illita (Fig. A3-9).	Não analisada
PG2	Quartzo, feldspatos (albita e microclínio?), e pequenos picos possivelmente de hornblenda, ilmenita, magnetita e hematita (Fig. A3-10)	Não analisada	Hornblenda, ilmenita e hematita, estaurolita e rutilo (Fig. A3-11).
R1	Quartzo, picos principais possivelmente de feldspatos, hornblenda, magnetita/ilmenita e rutilo (Fig. A3-12).	Não analisada	Rutilo, ilmenita, hematita e possivelmente zircão. Também pequenos picos correspondentes possivelmente a uma zeólita (Fig. A3-13).
R2	Quartzo, observam-se picos principais de feldspatos, hornblenda, calcita, rutilo, e, aparentemente, esmectita (Fig. A3-14).	Não analisada	Aparentemente picos de uma zeólita, pequenos picos de hornblenda e esmectita, quartzo, e rutilo/zircão, ilmenita

Tabela 6.4. Composição mineralógica determinada por DRX nas amostras de sedimentos.

			e hematita (Fig. A3- 15).
E	Quartzo, feldspatos, possivelmente rutilo e um pico muito pequeno que poderia representar esmectita (Fig. A3-16).	Não analisada	Magnetita, ilmenita, hematita e rutilo, além de pequenos picos ainda do quartzo. Os picos de 2,54 e 1,86 Å possuem alta intensidade em comparação com os restantes, devido à superposição de linhas de dois minerais (magnetita e ilmenita no primeiro, e hematita e ilmenita no segundo) (Fig. A3- 17).

Nas amostras VG, MP e MPv, embora tenham sido coletadas próximo aos depósitos de fluorita, não foram identificados os picos desse mineral, o que deve ser devido ao fato de que, nas condições experimentais da análise de difração não são detectadas as fases com concentração menor do 1-2 % em peso.

No que tange às análises da fração argila, é importante registrar que os picos de caulinita desaparecem, caracteristicamente, quando a amostra é aquecida. No caso das esmectitas, o pico em torno de 16 Å é deslocado à esquerda quando a argila expande (na amostra glicolada) e à direita quando a argila contrai (na amostra aquecida), ficando em algumas amostras sobreposto ao pico de 10 Å da illita e aumentando a intensidade deste.

No difratograma da amostra MP-gl (glicolada), observou-se que todos os picos foram deslocados para a direita; sendo isto talvez produto de algum problema na preparação da amostra. O alto ruído (background) nesta amostra não permitiu definir exatamente os picos da esmectita. Mediante a aplicação de uma ferramenta matemática (smoothing) para suavizar a curva foi possível definir de forma mais precisa a presença dos picos desse mineral (Fig. A3-5).

Nas amostras PG2, R1 e R2 não foi possível identificar as fases minerais correspondentes a algumas linhas de menor intensidade. Também nas amostras R1 e R2 não foi possível associar
alguns picos muito intensos com nenhuma fase mineral (1,51; 1,44 e 1,65 Å), suspeitando-se que possivelmente tenham sido produzidos pelo material do porta amostra.

Dado que não foi possível confirmar a presença de fluorita nas amostras de sedimento nas análises por DRX, as amostras próximas às mineralizações foram também analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como indicado na Fig. 6.8, foi observada a presença da fluorita na amostra MP mediante a realização de mapeamento de elementos por meio de imagens de elétrons retro-espalhados. Outras fases observadas foram apatita, barita, zircão, rutilo, ilmenita, quartzo, feldspatos, óxidos de ferro e, curiosamente, também foi observada uma pinta de ouro na amostra MP.



Figura 6.8. Imagem eletrônica de fluorita presente na amostra de sedimento MP (fração < 63 μ m).

6.2.4 Tratamento estatístico dos resultados analíticos

As matrizes de correlação entre F e os óxidos maiores e os demais elementos-traço para a fração $<177 \mu m$ estão apresentadas nas Figuras A2-7 e A2-8. O F correlacionou positivamente com MnO, As, Ni, Pb, Th e Y, e negativamente com Mo e Zr.

Embora as correlações sejam evidentes, nos gráficos foram observados dois grupos de amostras: um formado por aquelas com altos teores de F, e outro com as restantes, gerando uma correlação forçada em alguns casos. Por este motivo, foram calculadas matrizes de correlação para estes dois grupos de amostras em separado, com a finalidade de encontrar melhores relações entre os diferentes elementos e o F (Figs. A2-9 a A2-12). Neste caso só foram obtidas correlações positivas do F com Nb, Rb e Th entre as amostras próximas aos depósitos de fluorita.

Para a fração <63 μ m, as matrizes de correlação do F com os óxidos maiores e elementos traço (Figs. A2-13 e A2-14) mostraram correlações positivas do F com MnO e K₂O, e negativa com TiO₂. Com os elementos traço, o F correlacionou positivamente com Ba, Ni, Pb, Th, U, Y e Zn.

Também para estas amostras, os gráficos das correlações obtidas permitem diferenciar dois grupos de amostras (as que têm alto F e as demais) para os quais foram calculadas matrizes de correlação em separado (Figs. A2-15 a A2-18).

Entre as amostras próximas aos depósitos de fluorita o F correlacionou-se positivamente apenas com o Pb. Entre as amostras distante das mineralizações, o F mostrou correlação positiva com MgO e CaO, podendo indicar o aporte de fluor a partir de fluorita (que ocorre disseminada nas rochas meta-carbonáticas e graníticas), e também a partir de biotita, hornblenda e apatita.

6.3 TEORES DE FLÚOR E SAÚDE PÚBLICA

Como foi dito no Capítulo 3, a recompilação de estudos sobre fluorose no Brasil, feita por Cangussu *et al.* (2002), mostrou que, mesmo com altas prevalências desta doença, a proporção de indivíduos com formas moderada e severa aumentava nos locais onde a fluorose é endêmica, devendo-se à alta concentração do fluoreto nas fontes naturais de água. Portanto, resulta de grande importância a investigação geológica-hidrogeológica das regiões, com a finalidade de estabelecer a origem e distribuição do fluor, informação que será útil na identificação de áreas de risco e no direcionamento dos programas de abastecimento de água.

Os resultados deste estudo mostram que o risco de exposição da população ao fluoreto a partir das águas superficiais é baixo, mas suspeita-se que os teores de fluoreto nas águas subterrâneas sejam maiores, dado o maior tempo de interação das águas com as formações rochosas. Lembra-se aqui que a amostra de água de poço 24-v, pertencente ao ambiente granítico,

apresentou um teor próximo a 1 mg/L F. Estas rochas graníticas, tal como mostraram as análises mineralógicas dos sedimentos fluviais coletados neste ambiente, contêm minerais que podem conter quantidades significativas de flúor (hornblenda, apatita, biotita, esmectita e illita), os quais fornecem este elemento para as águas. Especial interesse merecem as águas dos aqüíferos localizados nas rochas carbonáticas e alcalino-carbonatíticas, visto que nelas foram registrados os maiores teores de F em águas superficiais. A mineralogia dos sedimentos neste caso, mostrou a presença de apatita (provavelmente fluorapatita), hornblenda, biotita, fluorita, esmectita, e illitas, e destaca-se também que ocorrências de fluorita estão localizadas nas rochas carbonáticas da região, propiciando um maior aporte de fluoreto às águas subterrâneas.

Observou-se também que houve uma boa correlação positiva entre os teores de flúor das águas superficiais e os dos sedimentos de corrente localizados em cada estação, tanto para os dados das duas coletas de água superficial, como para as duas frações granulométricas dos sedimentos.

Finalmente, resulta de interesse também a determinação dos conteúdos de flúor nos solos, e em alguns cultivos da região, os quais podem estar constituindo outra fonte de ingestão de flúor via alimentação, e aumentando o risco de fluorose nessas populações.

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho é uma contribuição para o conhecimento, em nível de detalhe, da distribuição do flúor e outros elementos em águas superficiais e sedimentos fluviais da região de Cerro Azul, Estado do Paraná.

- As águas superficiais da região de Cerro Azul se caracterizam por exibir composições do tipo bicarbonatadas cálcicas, sendo águas bem oxigenadas, com valores de pH pouco acima do neutro e menores que 8,3. As suas composições químicas em geral refletem os tipos litológicos e mineralizações que estes cursos drenam.
- A determinação do íon F nas amostras de água por meio da técnica do Eletrodo de Ion Seletivo, com a utilização de solução TISAB III, confirmou que esse método analítico é eficaz, simples e de baixo custo, sendo as concentrações medidas iguais ou muito próximas daquelas obtidas por cromatografia iônica.
- O procedimento proposto por Hopkins (1977) de fusão da amostra com Na₂CO₃ + K₂CO₃, com a posterior determinação do F mediante o EIS também mostrou bons resultados na análise de amostras de sedimentos de corrente.
- As concentrações de F nas águas distribuídas para consumo da cidade de Cerro Azul e aquelas usadas pelas residências do povoado de Mato Preto são inferiores ao estabelecido pela legislação, portanto, estas populações não se encontram sob risco de exposição.
- Os dados de concentração de fluoreto nas águas superficiais permitiram definir uma área de risco para consumo, localizada nas drenagens próximas ao depósito de fluorita Mato Preto, cujas águas não são adequadas para consumo humano devido às altas concentrações de flúor.
- As correlações obtidas entre F e outros elementos nas águas superficiais permitiram inferir que este elemento poderia ser proveniente da alteração de silicatos como biotita e

hornblenda, e ainda da solubilização de fluorita. Também as correlações com elementos como Ca, Sr, Li e K, mostram a associação dos depósitos de fluorita com as rochas carbonáticas e alcalino-carbonatíticas da área.

- Com relação aos sedimentos fluviais, os maiores teores de F na fração mais fina podem ser explicados pela retenção deste elemento adsorvido em minerais de argila que estão presentes nesta fração granulométrica, além da fluorita, que, dada sua fragilidade, estaria mais concentrada também na fração fina. Os resultados de DRX para a fração argila mostraram a presença de illita e esmectita em várias amostras, minerais de argila que estariam retendo também outros elementos traço, explicando as suas maiores concentrações na fração mais fina.
- Tendo em conta a composição mineralógica das rochas da região e a dos sedimentos fluviais, pode se inferir as possíveis fontes do F nos sedimentos fluviais. Nas rochas graníticas, hornblenda e biotita (e acessórios como apatita e titanita) seriam as fases que aportam o flúor a estes sedimentos, assim como, illita e esmectita, resultantes da alteração dos diferentes minerais provenientes dos meta-sedimentos do Grupo Açungui. A fluorita e fluorapatita são provavelmente as principais fontes de flúor nas amostras próximas às mineralizações. A apatita (possivelmente fluorapatita) ocorre nos diques alasquíticos da área de Volta Grande e em áreas enriquecidas dentro do depósito de Mato Preto.
- Apesar do pequeno número de amostras utilizadas na análise estatística, foram obtidas algumas das correlações já indicadas nos estudos anteriores de prospecção geoquímica destes depósitos, como por exemplo, a correlação positiva de F com Pb em ambas frações granulométricas de sedimentos da região de Volta Grande e de F com Pb e Zn nos sedimentos de corrente da área de Mato Preto.
- Destacam-se para a fração granulométrica <177 µm as correlações positivas do F com Nb, Rb e Th entre as amostras enriquecidas em flúor. Além dos altos teores de F, em Mato Preto e Volta Grande existem áreas enriquecidas, entre outros elementos, com Nb e Th, explicando estas correlações positivas. Em Volta Grande os teores de Rb são

intermediários com relação às demais amostras, mas em Mato Preto o Rb está presente em concentrações mais altas devido à ocorrência das rochas alcalinas. Para a fração <63 μ m, as correlações positivas do F com CaO e com MgO entre as amostras que não estão próximas às mineralizações, estariam indicando o aporte de flúor a partir de fluorita, que está presente na área na forma de pequenas ocorrências, disseminada nas rochas meta-carbonáticas e graníticas, e também a partir de minerais como biotita, hornblenda e apatita.

- Se bem os resultados deste trabalho mostraram as populações não se encontram sob risco com relação ao consumo de água, no caso da existência de pessoas que possam estar bebendo água subterrânea de poços particulares (o que não foi constatado durante as duas visitas à região), recomenda-se a análise prévia dessas águas para F, e também determinar o conteúdo de flúor nos solos e cultivos da região, que podem estar influenciando a dieta destas populações, para avaliar se existe um maior risco de exposição, e a necessidade de realizar um estudo epidemiológico para fluorose nestas populações.
- Recomenda-se adotar uma atitude de cautela e monitoramento das águas na região de Cerro Azul em geral e, em especial, analisar as concentrações de F nas águas superficiais e subterrâneas das áreas onde estão localizados os depósitos de fluorita do Vale do Ribeira, não incluídos nesta pesquisa, e onde existam povoados nas proximidades.

REFERÊNCIAS

- Alarcón-Herrera, M.T., Martín-Dominguez, A.I.R., Trejo-Vázquez, B.R., Rodriguez-Dolzac, S. 2001. Well water fluoride, dental fluorosis, and bone fractures in the Guadiana Valley of Mexico. *Fluoride* 34(2):139-149.
- Allmann, R. & Koritning, S. 1972. Fluorine. In: Wedepohl, K.H (Ed.) Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg, 1972. 66 p.
- Apambire, W.B., Boyle, D.R., Michel, F.A. 1997. Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in theupper regions of Ghana. *Environmental Geology* 33(1):13-24.
- Andrews-Jones, D.A. 1968. Application of geochemical techniques to mineral exploration. *Min. Ind. Bull. Colorado School of Mines.* **11**(6).
- Andreazzini, M.J. 2002. Estudio de Impacto Ambiental en minería, con énfasis en los aspectos geológicos. Caso de estudio: mina de fluorita Cerros Negros, Sierra de Comechingones, Córdoba. Tesis de Licenciatura. Departamento de Geología, Universidad Nacional de Río Cuarto.197 p. Inédito.
- ANVISA 2004. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria Nº 518, de 25 de março de 2004. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Brasília. 15 p.
- Apparao, B.V., Pius, A, Karthikeyan, G. 1994. Mapping of fluorosis affected villages. 20th WEDC Conference. Affordable Water Supply and Sanitation. Colombo, Sri Lanka, 1994. p:29-30.
- ATSDR 2001. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for fluorides, hydrogen fluoride and fluorine. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html. Acesso em: maio 2004.

Bell F.G. 1998. Environmental Geology. Principles and Practice, 594 p.

- Biondi, J.C., Felipe, R.S., Fuzikawa, K. 1985. Jazida de fluorita da Volta Grande, Cerro Azul, Paraná (BR). *Relatório interno*. MINEROPAR-NUCLEBRÁS. 16 p. Inédito. Biblioteca da MINEROPAR. Curitiba.
- Blarasín, M., Cabrera, A., Paris, M., Matteoda, E. 2003. Aplicación del análisis factorial y cluster al tratamiento de datos hidrogeoquímicos en la hoja Río Cuarto, Córdoba. Memorias del

III Congreso Argentino de Hidrogeología y I Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la hidrología subterránea. Tomo 2. Septiembre 2003, Rosario, Argentina.

- Bodkin, J.B. 1977. Determination of fluorine in silicates by use of an ion-selective electrode following fusion with lithium metaborate. *The Analyst* **102**(1215):409-413.
- Bonorino, A.G., Albouy, R., Bundschuh, J. 2002. Geoquímica y origen del flúor en el acuífero de la vertiente suroccidental de las Sierras Australes. Aguas Subterráneas y desarrollo Humano. XXXII IAH & VI ALHSUD Congress 2002. Octubre 2002, Mar del Plata, Argentina.
- Boyle, D.R. 1982. The analysis of fluorine in geochemical exploration reply. Journal of Geochemical Exploration 16(3):242-247.
- CONAMA 1986. Resolução CONAMA Nº 020, de junho de 1986 Resolução do Conselho Nacional do Médio Ambiente – 1984/86, Brasília: SEMA, 92 p.
- Cangussu, M.C.T., Narvai, P.C., Fernandez, R.C., Djehizian, V. 2002. A fluorose dentária no Brasil: uma revisão crítica. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro, **18**(1):7-15.
- Cardoso L., Morita M.C., Alves J.C., Licht O.A.B. 2001. Anomalia hidrogeoquímica e ocorrência de fluorose dentária em Itambaracá-Pr. SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, VIII, Curitiba. Resumos CD.
- Dardenne, M. A, Ronchi L. H., Bastos Neto A. C., Touray J.C. 1997. Geologia da fluorita. In: C. Schobbenhaus, E. Teixeira de Queiroz, C.E. Silva Coelho (eds.) DNPM/CPRM. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Vol. IV. Parte B. pp:479-506.
- Darnley, A.G, Bjorklund, A., Bolviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X. 1995. A global geochemical database for environmental and resource management: recommendations for international geochemical mapping – final report of IGCP project 259. Paris: United Nation Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), 122 p.
- Dissanayake, C.B. 1996. Water quality and dental health in the Dry Zone of Sri Lanka. Environmental Geochemistry and Health with Special Reference to Developing Countries. Edited by J.D. Appleton, R. Fuge and G.J.H. McCall. *Geological Society Special Publication* **113**:133-140.

Dissanayake, C.B. & Chandrajith, R. 1999. Medical geochemistry of tropical environments. *Earth-Science Reviews* 47:219-258.

- EPA 2002. National Primary Drinking Water Standards. List of Drinking Water Contaminants & MCLs. Disponível em: <<u>http://www.epa.gov/safewater/mcl.html#mcls</u>>. Acesso em: dezembro 2004.
- Finkelman, R.B., Belkin, H.E., Zheng, B. 1999. Health impacts of domestic coal use in China. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 96:3427-3431.
- Gikunju, J.K., Simiyu, K.W., Gathura, P.B., Kyule, M., Kanja, L.W. 2002. River water fluoride in Kenya. *Fluoride*, **35**(3):193-196.
- Goldschmidt, V.T. 1970. Geochemistry. Edited by Alex Muir. Imprenta: Oxford, Clarendon 1970, c1978. 730 p.
- Grimaldo, M., Borja-Aburto, V.H., Ramírez, A.L., Ponce, M., Rosas, M., Díaz-Barriga, F. 1995. Endemic fluorosis in San Luis Potosi, Mexico: Identification of risk factors associated with human exposure to fluoride. *Environmental Research*, 68:25-30.
- Gupta, S.K., & Deshpande, R.D. 1998. Depleting Groundwater Levels and Increasing Fluoride Concentration in Villages of Mehsana District. Gujarat, India: Cost to Economy and Health. Disponível em: <<u>http://www.globenet.org/preceup/pages/ang/chapitre/capitali/cas/indmehs.htm</u>>.Acesso em: fevereiro 2004.
- Hawkes, H.E. & Webb, J.S. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. New York: Harper & Row. 415 p.
- Hayacibara, M.F., Silva Queiroz, C., Pereira Machado Tabchoury, C., Cury, J.A. 2004. Flúor e alumínio em chás e bebidas à base de chás. *Revista Saúde Pública*. São Paulo. **38**(1).
- Hopkins, D.M. 1977. An improved ion-selective electrode method for the rapid determination of fluorine in rocks and soils. *Journal Research U.S. Geol. Survey*, 5(5):589-593.
- Hoque Fazlul, A.K., Khaliquzzaman, M., Hossain, M.D., Khan, A.H. 2002. Fluoride in drinking water of Bangladesh. *Fluoride* 35(4).
- Hounslow, W.A. 1995. Water quality data. Analysis and interpretation. Lewis Publishers (Eds.) 397 pp.
- Hurtado, R., Gardea-Torresdey, J., Tiemann, K.J. 2000. Fluoride ocurrence in tap water at "Los Altos de Jalisco" in the Central Mexico Region. Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research. pp:211-219.

- Jagner, D. & Pavlova, V. 1972. A standard addition titration method for the determination of fluorine in silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 60:153-158.
- Jenkins, R.E. 1987. Geology of the Clugger-Fluorite Deposit, Mato Preto, Paraná, Brazil. Rev. Bras. de Geociências 17(3):288-294.
- Karthikeyan, G. & Sundarraj, S.A. 2002 Endemic fluorosis in Kaveripattinam and Dharmapuri, Dharmapuri district, South India. *Fluoride* **35**(4).
- Kirchner, C.A., Lovato, O.G., Correa, J.A. 1987. Prospecção geoquímica para flúor no sudeste de Santa Catarina. Sociedade Brasileira de Geoquímica. 1 Congresso Brasileiro de Geoquímica. Porto Alegre, RS. Anais. Vol. I. Pp: 473-482.
- Kunli, L., Lirong, X., Ribang, L., Lianhua, X. 2002. Fluorine emission from combustion of steam coal of North China Plate and Northwest China. *Chinese Science Bulletin* 47(16):1346-1350.
- Licht, O.A.B., Morita M.C., Tarvainen T. 1996a. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública. Uma abordagem preliminar. *Geoch. Brasil.* **10**:57-69.
- Licht, O.A.B., Arioli E.E., Piekarz G.F. 1996b. The multi-level geochemical survey in Paraná State, Brazil. *International Geological Congress* (30 : Beijing). Documents... Beijing. CD.
- Licht, O.A.B., Piekarz G.F., da Silva J.C.C., Lopes Jr. I. 1997. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). A terra em revista, Belo Horizonte, 3(3):34-46.
- Licht, O.A.B. 1998. Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos. 216 p.
- Licht, O.A.B. 2001. 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 de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 209 p. 2 vol.
- Licht O.A.B., Bittencourt A.V.L, Rostirolla S.P. 2001. Mapas geoquímicos na delimitação de regiões de risco à saúde: Estudo de casos no estado do Paraná, Brasil. SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, VIII, Curitiba. Resumos CD.
- Loureiro, F.E.L. & Tavares, J.R., 1983. Duas novas ocorrências de carbonatitos: Mato Preto e Barra do Rio Itapirapuã. *Revista Brasileira de Geociências* 13(1):7-11.

- Loyola-Rodriguez, J.P., Pozos-Guillén, A.J., Hernández-Guerrero, J.C., 1998. Bebidas embotelladas como fuentes adicionales de exposición a flúor. Salud Pública de México 40(5).
- Martini, S.L., 1985. Fluorita de Volta Grande: Retrospecto e nova programação. Relatório interno. MINEROPAR. Curitiba. 12 p.
- Matos, L.H., 1989. Jazidas de Fluorita no Vale do Ribeira. DNPM. Curitiba. Inédito.
- Meneasse, L.N., Fantinel, L.M., Knauer, L.G., Horn, A.H., Dupont, H.S.J.B., Castro, R.E.L., Freira, A.P.S., Efigênia, F., Ferreira, Paixão, H.H., Castilho, L., Bazzoli, N., Santos, C.V.N., Souza, C.A.S., Lúcio, P.S., 2002. Flúor na água subterrânea e fluorose dental no município de São Francisco, Minas Gerais. 41 Congresso Brasileiro de Geologia, João Pessoa. Anais, p. 554.
- Minerais do Paraná, 2001. Mapa geológico do Estado do Paraná. Curitiba: DNPM/ MINEROPAR. 1 CD-ROM.
- Mirlean, N., Casartelli, M.R., Garcia, M.R.D., 2002. Propagação da poluição atmosférica por flúor nas águas subterraneas e solos de regiões próximas às industrias de fertilizantes (Rio Grande, RS). *Química Nova* 25(2):191-195.
- Nicholson, K., 1982. The analysis of fluorine in geochemical exploration discussion. *Journal of Geochemical Exploration* **16**(3):239-242.
- Olade, M.A., 1976. Rapid and simultaneous determination of chlorine and fluorine in rocks and an application in detailed geochemical exploration. *Journal Mining Geology*, (13):28-32.
- Orion, 2001. Fluoride Eletrode Instruction Manual. Model 94-09, Model 96-09 ionplus. Thermo Orion. 46 p.
- Ortiz, D., Castro, L., Turrubiartes, F., Milan, J., Diaz-Barriga, F., 1998. Assessment of the exposure to fluoride from drinking water in Durango, Mexico, using a geographic information system. *Fluoride* 31(4):183-187.
- Ortiz Ruiz P. 1997. Efectos deletéreos de la administración oral de flúor. Revista de Medicina Interna Concepción. Concepción, Chile, 1(2).
- Paiva, S.M. de, 1991. Contribuição ao estudo da fluorose dentária, na dentição permanente, numa comunidade com fluorose endêmica (Cocal, Urussanga, Santa Catarina).
 Dissertação de Mestrado, Florianópolis, Curso de Pós-Graduação em Odontologia (opção Odontopediatria) da UFSC, 99 p.

Pinese, J.P.P., Alves, J.C., Licht, O.A .B., 2001. Anomalias hidrogeoquímicas no Município de Itambaracá (PR): resultados preliminares. SBGq, Congresso Brasileiro de Geoquímica, VIII, Curitiba. Resumos CD. n. 165.

Potts, P. J., 1992. Ion-selective electrodes. In: A Handbook of Silicate Rock Analysis. p. 213-220.

- Ramos, M.M., 1981a. Estudos geoquímicos orientativos na área de Volta Grande PR. Curitiba, 1981.MINEROPAR. Inédito 34 p.
- Ramos, M.M., 1981b. Estudos geoquímicos orientativos na área de Mato Preto PR. Curitiba, 1981. MINEROPAR. Inédito, 168 p.
- Resolução SS-250/95, 1995. Disponível em: <<u>http://www.quimlab.com.br/PDF-LA/SS-250%20-%20Fluoreto%20em%20%C1gua%20de%20Abastecimento%20P%FAblico%20.pdf</u>>. Acesso em: outubro 2004.
- ResoluçãoSS-293/96,1996.Disponívelem:http://www.sabesp.com.br/legislacao/PDF/RSS29396.pdf. Acesso em: outubro 2004.
- Ronchi, L.H., Felipe, R.S., Dardenne, M.A., 1987. O depósito de fluorita de Volta Grande: tipos de minério e sucessao mineral. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia. Curitiba. Vol. 2:615-622.
- Ronchi, L.H:, Dardenne, M.A., Touray, J.C., Licht, O.A.B., 1993a. A fonte do flúor dos depósitos de fluorita do Vale do Ribeira, PR-SP. V Simposio Sul-Brasileiro de Geologia. Boletim de Resumos e Programa. Curitiba Dez/1993. p. 77-79.
- Ronchi, L.H., Touray, J.C., Michard, A., Dardenne, M.A., 1993b. The Ribeira fluorite district, southern Brazil. Geological and geochemical (REE, Sm-Nd isotopes) characteristics. *Mineralium Deposita* (28):240-252.
- Ronchi L.H., Touray J.C., Dardenne M.A., 1995. Complex hydrothermal history of a roof pendant-hosted fluorite deposit at Volta Grande, Paraná (Southern Brazil). *Economic Geology*, (90):948-955.
- Santos, R.V. & Dardenne, M.A., 1988. Fluorita de Mato Preto: Um caso particular de mineralização de fluorita associada a complexo alcalino carbonatítico. Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, Belém, Pará. Vol.3. p:1251-1261.
- Santos, R.V., Dardenne, M.A., Gouveia de Oliveira, C., 1996. Rare earth elements geochemistry of fluorite from the Mato Preto carbonatite complex, Southern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências* **26**(2):81-86.

- Striani, D. 2003. Instalação de unidades de defluoretação para as águas de captação subterrânea nas localidades Santa Maria e Tibagí – DAE São Caetano do Sul. Disponível em: <<u>www.semasa.sp.gov.br/scripts/display.asp?idNot=424</u>>. Acesso em: Agosto/2004.
- Troll, G., Farzaneh, A., Cammann, K., 1977. Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode. *Chemical Geology* (20):295-305.
- Wang, W., Li, R., Tan, J., Luo, K., Yang, L., Li, H., Li, Y., 2002. Adsorption and leaching of fluoride in soils of China. *Fluoride* 35(2):122-129.
- Warren, C., Burgess, W., Garcia, M.G., 2002. Arsenic and fluoride in quaternary loess and alluvial aquifers at Los Pereyra, Tucumán, Argentina. Aguas Subterráneas y desarrollo Humano. XXXII IAH & VI ALHSUD Congress 2002. Octubre 2002, Mar del Plata, Argentina.
- UNICEF, 2003. UNICEF's Position on Water Fluoridation. Disponível em: <<u>http://www.nofluoride.com/Unicef fluor.htm</u>>. Acesso em: setembro/2003.
- WHO, 1996. Fluoride in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Disponível em: <<u>http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/fluoride.pdf</u>>. Acesso em: maio 2003.

ZIMBRES, E., 2000. Guia avançado sobre água subterrânea. Disponível em: <<u>http://www.meioambiente.pro.br</u>>. Acesso em: setembro 2003.

ANEXO 1

Amostra	pH	Eh	Cond. Elét.	OD	T	Turbidez
		$(\mathbf{m}\mathbf{v})$	<u>(IIIS/III)</u>	(mg/L)	(°C)	(UNI)
1-1	7,4	462	0,083	9,8	15,9	85
2-i	7,5	528	0,078	10,0	14,7	153
3-i	7,3	512	0,064	9,8	16,7	60
4-i	7,7	511	0,129	9,1	18,5	20
6-i *	6,1	861	0,095	7,4	18,0	0,9
7-i	7,4	532	0,082	10,0	15,8	51
8-i	7,8	492	0,144	10,3	15,9	24
9-i	7,5	502	0,073	9,4	16,3	77
10-i	8,0	478	0,131	9,6	16,5	27
11-i	7,8	463	0,091	10,2	15,6	24
12-i	7,9	473	0,089	9,6	16,8	19
13-i	7,7	462	0,082	9,6	16,5	
14-i	7,7	461	0,130	9,5	16,9	
15-i	7,9	462	0,207	10,0	16,6	
16-i	7,7	454	0,096	10,0	16,1	
17-i	7,9	461	0,094	8,1	16,2	
18-i	7,4	462	0,093	10,0	16,2	
19-i	7,8	452	0,093	9,7	16,5	
20-i	7,6	472	0,095	9,8	16,2	

Tabela A1-1. Parâmetros físico-químicos das amostras de água. Coleta de julho/2003.

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul.

Tabela A1-2. Parâmetros	físico-auímicos	das amostras	de água.	Coleta de	marco/2004.
A COVINE AND A CONTRACTOR OF	THOMAS A ANTITACAS	COURS FORTER C FAR OND		C.0.40.000 040	

Amostra	pH	Eh	Cond.Elét.	OD	Т	Turbidez	TDS
		(mv)	(mS/m)	(mg/L)	(°C)	(UNT)	(g/L)
1-v	8,0	477	0,15	9,3	21,8	10	0,10
2-v	8,0	469	0,11	9,0	24,3	30	0,07
3-v	8,3	444	0,10	9,2	24,6	11	0,06
4-v	8,0	491	0,24	8,5	24,7	2	0,16
7-v	8,1	492	0,11	9,6	23,3	45	0,07
8-v	8,2	497	0,19	9,0	23,5	16	0,12
9-v	8,0	502	0,11	9,0	25,3	23	0,07
10-v	8,1	495	_0,12	10,1	21,6	20	0,08
11-v	8,0	496	_0,11	9,6	21,6	18	0,07
12-v	7,7	461	0,10	8,6	22,6	6	0,06
13-v	8,2	444	0,16	7,8	27,8	9	0,10
14-v	8,3	458	0,12	7,9	27,0	10	0,08
15-v	8,1	465	0,34	9,0	21,1	18	0,22

16-v	8,2	454	0,13	9,2	25,7	15	0,08
18-v	8,3	472	0,12	9,5	26,3	22	0,08
19-v	8,2	465	0,13	8,9	25,5	7	0,08
20-v	8,2	469	0,12	9,3	26,4	21	0,08
21-v	8,1	476	0,12	8,7	26,6	12	0,08
22-v **	7,6	496	0,08	8,8	26,0	15	0,05
23-v 🔆	6,1	556	0,24	1,5	20,4	1,4	0,16
24-v ☆	6,4	560	0,08	7,3	24,0	12,8	0,05
25-v *	6,7	842	0,11	8,9	27,0	2	0,07

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul.
** água da nascente que abastece o povoado de Mato Preto.
☆ água subterrânea.

Amostra	Si	Ba	Na	K	Ca	Mg	Mn	Al	Fe	B	Li	Sr	Zn
1-1	6,0	0,029	2,8	5,5	7,9	3,8	0,006	0,1	0,148	0,007	0,001	0,060	0,001
2-i	4,0	0,024	2,0	10	8,4	3,5	0,005	<0,1	0,129	0,007	0,001	0,043	0,001
3-i	10,1	0,028	4,1	7,4	5,8	1,7	0,011	0,1	0,157	0,007	0,001	0,074	0.003
4-i	13,4	0,053	4.1	5,4	18,6	3,9	0,008	0.1	0.061	0.006	0.003	0.111	0.001
6-i *	8,7	0.010	4.1	5.8	8.7	2.2	0.024	<0.1	0.002	0.007	0.002	0.038	0.077
7-i	6.9	0.022	2.9	4.3	8.6	3.3	0.009	0.1	0.167	0.006	0.001	0.062	0.001
8-i	5,8	0,026	2,5	4.7	16,1	7,7	0.002	<0.1	0.115	0.005	0.001	0.048	0.002
9-i	5,2	0.023	2.0	6.5	7.9	3.1	0.005	0.1	0.119	0.006	0.001	0.045	0.002
10-i	7.0	0.028	1,6	3.2	18.2	5.3	0.032	<0.1	0.085	0.004	0.002	0.068	0.003
11-1	5,8	0,014	1.9	2.8	9.8	4.6	0.009	0.1	0.101	0.005	0.002	0.031	0.001
12-i	8.0	0.012	3.3	3,6	11.0	2.6	0.027	<0.1	0.161	0.006	0.002	0.042	0.001
13-i	8.2	0.037	5.1	3.9	7.5	2.6	0.015	0.1	0.242	0.006	0.001	0.121	0.004
14-i	8.7	0.309	2.8	17	19.1	3.5		0.1	0.022	0.004	0.002	0.121	0.001
15-i	10.0	0.284	4.4	5.2	34.3	3.9	0.004	<0.1	0.020	0.006	0.003	0.396	0.001
16-i	8.11	0.042	2.8	4.3	12.6	2.9	0.022	<0.1	0.069	0.005	0.002	0.077	0.001
17-i	6.4	0.027	2.3	2.6	10.4	4.1	0.002	<0.1	0.086	0.004	0.001	0.055	0.001
18-i	7 1	0.025	24	2.9	10.1	42	0.002	<0.1	0.094	0.004	0.001	0.054	0.001
19-i	87	0.013	32	3.0	11.3	31	0.011	<0.1	0 123	0.005	0.002	0.047	0.005
20-i	<u> </u>	0,026	2,4	4,1	10,4	4,4	0,003	<0,1	0,127	0,003	0,002	0,054	0,000

Tabela A1-3. Composição química das amostras de água. Coleta de julho/2003. Resultados expressos em mg/L.

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul.

Amostra	HCO ₃ ⁻	Cr	NO ₂	Br	NO ₃	PO ₄ -3	SO4 ⁻²	F (CI)	F (EIS)
1-1	63,4	1,41	<0,1	0,05	1,4	<0,2	1,0	0,06	0,08
2-i	58,5	1,30	<0,1	0,05	1,8	<0,2	1,1	0,08	0,09
3-i	68,3	1,41	<0,1	0,05	1,3	<0,2	0,9	0,12	0,12
4i	117,1	1,37	<0,1	0,05	0,6	<0,2	1,0	0,25	0,28
6-i *	102,4	17,67	<0,1	0,05	1,1	<0,2	1,5	0,77	0,84
7-i	58,5	1,20	<0,1	0,05	2,0	0,2	1,2	0,10	0,11
8-i	112,2	1,29	<0,1	0,05	1,4	<0,2	0,7	0,06	0.07
9-i	58,5	1,30	<0,1	0,05	1,9	<0,2	1.2	0,07	0.08
10-i	102,4	0,85	<0.1	0.05	1.1	<0.2	1.3	0.17	0.19
11-i	78,0	0,90	<0.1	0.05	1.7	<0.2	1.0	0.05	0.07
12-i	73,2	1,11	<0,1	0.05	0.8	<0.2	1.3	0.10	0.12
13-i	63,4	1.45	<0.1	0.05	1.1	<0.2	1.0	0.16	0.18
14-i	97.5	1.43	<0.1	0.05	0.2	<0.2	1.6	0.90	0.92
15-i	156.1	1.49	<0.1	0.05	1.4	0.5	4.8	1.59	1.72
16-i	73.2	1.39	<0.1	0.05	1.1	<0.2	1.5	0.22	0.23
17-i	68.3	1.10	<0.1	0.05	1.2	<0.2	1.3	0.09	0.10
18-i	78.0	1.07	<0.1	0.05	1.4	<0.2	1,2	0.09	0.10
19-i	82,9	1.54	<0.1	0.05	1.1	<0.2	1.2	0.10	0.11
20-i	97,5	1,21	<0,1	0,05	1,3	<0,2	1,3	0,08	0,09

Tabela A1-4. Composição química das amostras de água. Coleta de julho/2003. Observação: determinação de F por Cromatografia iônica (CI) e EIS. Resultados expressos em mg/L.

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul.

Amostra	Si	Ba	Na	K	Ca	Mg	Mn	Al	Fe	Li	Sr	Zn
1-v	8,8	0,030	3,1	1,2	15,6	8,6	0,010	<0,1	0,195	<0,002	0,065	0,009
2-v	6,9	0,028	2,2	1,3	11,5	5,4	0,006	<0,1	0,147	<0,002	0,050	0,003
3-v	13,8	0,029	5,5	1,7	10,3	2,8	0,018	<0,1	0,196	<0,002	0,110	0,004
4-v	18,1	0,100	5,6	1,7	34,8	7,3	0,020	<0,1	0,087	0,004	0,190	0,003
7-v	7,8	0,023	2,7	1,3	12,1	5,0	0,015	<0,1	0,146	<0,002	0,066	0,002
8-v	6,6	0,026	2,3	1,1	20,2	11,3	0,004	<0,1	0,103	0,003	0,045	0,002
9-v	7,1	0,029	2,3	1,4	11,9	5,5	0,007	<0,1	0,13	<0,002	0,054	0,004
10-v	7,7	0,025	1,7	1,2	15,3	4,9	0,059	<0,1	0,067	<0,002	0,060	0,002
11-v	7,2	0,013	2,1	1,0	10,5	5,4	0,016	<0,1	0,110	<0,002	0,029	0,002
12-v	9,6	0,011	3,7	1,3	10,8	2,8	0,039	<0,1	0,311	<0,002	0,041	0,003
13-v	12,1	0,054	7,0	2,4	17,5	5,9	0,040	<0,1	0,226	<0,002	0,237	0,002
14-v	7,0	0,227	2,4	2,1	16,9	3,3	0,007	<0,1	0,021	<0,002	0,118	0,004
15-v	13,0	0,446	6,0	4,3	50,4	7,1	0,021	0,1	0,063	<0,002	0,818	0,006
16-v	8,1	0,050	2,9	1,5	16,9	4,0	0,042	<0,1	0,073	<0,002	0,099	0,002
18-v	7,2	0,028	2,4	2,3	12,9	5,9	0,011	<0,1	0,098	<0,002	0,056	0,001
19-v	10,0	0,016	3,8	1,6	16,3	4,1	0,014	<0,1	0,119	0,004	0,063	0,003
20-v	7,2	0,029	2,3	1,4	13,1	6,0	0,009	<0,1	0,124	<0,002	0,056	0,004
21-v	6,9	0,238	2,3	2,0	16,8	3,5	0,004	<0,1	0,191	<0,002	0,116	0,005
22-v **	13,6	0,055	4,6	2,5	6,8	2,9	0,004	<0,1	0,064	<0,002	0,087	0,002
23-v 🌣	23,6	0,112	19	3,0	20,1	10,2	0,024	0,1	0,046	0,012	0,438	0,005
24-v 🌣	17,1	0,032	9,0	0,5	3,8	2,6	0,002	0,2	0,082	0,002	0,114	0,003
25-v *	9,3	0,012	4,9	1,3	11,0	2,7	0,003	<0,1	0,03	<0,002	0,043	0,014

Tabela A1-5. Composição química das amostras de água. Coleta de março/2004. Resultados expressos em mg/L.

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul.
** água da nascente que abastece o povoado de Mato Preto. 🌣 água subterrânea.

Amostra	HCO ₃ ⁻	CF	NO ₂	Br	NO ₃ ⁻	PO ₄ -3	SO4 ⁻²	F (CI)	F (EIS)
1-v	104,37	0,89	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	0,5	0,08	0,09
2-v	73,16	0,89	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	0,9	0,09	0,09
3-v	68,28	0,86	<0,1	<0,05	0,1	<0,2	0,5	0,17	0,18
4-v	151,19	0,73	<0,1	<0,05	0,4	<0,2	1,1	0,45	0,46
7-v	73,16	1,01	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	1	0,13	0,12
8-v	63,40	0,88	0,1	<0,05	0,5	<0,2	0,5	0,08	0,08
9-v	73,16	1,08	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	1	0,09	0,09
10-v	82,91	0,84	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	1,4	0,18	0,18
11-v	73,16	0,96	<0,1	<0,05	0,8	<0,2	1	0,08	0,07
12-v	58,53	1,07	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	1,2	0,13	0,14
13-v	93,64	1,56	<0,1	<0,05	0,6	<0,2	1,1	0,29	0,27
14-v	73,16	1,22	<0,1	<0,05	0,1	<0,2	1,6	0,81	0,74
15-v	214,60	2,03	<0,1	<0,05	1,5	<0,2	7,3	2,69	2,54
16-v	82,91	1,34	0,1	0,06	0,5	<0,2	1,6	0,32	0,29
18-v	82,91	0,87	0,1	<0,05	0,4	<0,2	0,8	0,10	0,10
19-v	93,64	1,6	<0,1	<0.05	0,6	<0,2	1,3	0,16	0.14
20-v	82,91	0,92	<0,1	<0.05	0.5	<0,2	0,8	0,11	0.09
21-v	73,16	1,26	<0,1	<0,05	0,1	<0,2	1,5	0,78	0,73
22-v **	52,67	1,08	<0,1	<0,05	0,7	<0,2	1	0,21	0,23
23-v 🔅	63,40	5,76	<0,1	<0,05	10,5	<0,2	9	1,15	1,13
24-v 🌣	52,67	0,89	<0,1	<0,05	2,9	<0,2	2,4	0,33	0,33
25-v *	41.94	15.04	<0.1	< 0.05	0.7	0.3	1.2	1.13	1.02

Tabela A1-6. Composição química das amostras de água. Coleta de março/2004. Observação: determinação de F por Cromatografia iônica (CI) e EIS. Resultados expressos em mg/L.

* água fornecida pela SANEPAR à cidade de Cerro Azul. ** água da nascente que abastece o povoado de Mato Preto. 🌣 água subterrânea.

ANEXO 2

	F (N=17)	F (N=12)	CO₃H	CI	NO ₃	SO4	Si	Ba	Ca	Mg	Na	K	Mn	Fe	В	Li	Sr	Zn
Zn	-0.04	0.15	-0,07	0,18	0.08	-0,29	0.15	-0,19	-0.14	-0.21	0,19	-0.06	0.33	0.37	0.11	-0,11	0.14	1.00
Sr	0.80	0.47	0,24	0,45	-0.64	0,17	0.86	0,82	0,28	-0.27	0.60	0,13	0,27	-0.35	-0,01	0,20	1.00	<u> </u>
Li	0.55	0,18	0,65	0,02	-0.47	0,31	0.62	0.37	0.67	0.03	0.22	-0,20	0.44	-0,65	-0.02	1,00	L	
B	-0,20	0.09	-0.34	0.41	0.27	-0,46	0.06	0.14	-0,49	-0,47	0,42	0,66	0,27	0.26	1.00	ļ	7	
Fe	-0,73	0.47	-0,70	-0.15	0.54	-0,48	-0.37	-0.77	-0.73	-0.23	-0.05	0,03	0,20	1.00	ļ	5		
Mn	0.69	0,69	-0.15	-0,10	-0,37	0,31	0.32	-0.18	0,09	-0,47	0.15	-0,05	1,00					
ĸ	-0,07	-0,13	-0,15	0.51	0,23	-0,33	-0,14	0.27	-0.35	-0.30	0.16	1.00		-				
Na	0.31	0,76	0,18	0.69	-0,25	-0.22	0,74	0,45	-0.20	-0.54	1.00							
Mg	-0.20	-0,68	0,48	-0.42	0.10	-0,23	-0,36	0.05	0,57	1.00	ļ	1						
Ca	0,57	-0.25	0,84	-0,19	-0.63	0.23	0,31	0,19	1.00									
Ba	0,59	-0.22	0.60	0.39	-0.09	-0,10	0.42	1.00										
Si	0,60	0,78	0,49	0.35	-0,53	0.07	1,00	<u> </u>	7									
SO4	0.51	0,43	-0.09	-0.11	-0,41	1.00	ļ	7										
NO ₃	-0,90	-0,46	-0.36	-0.22	1.00		•											
CI	0.25	0.16	0.04	1.00		1												
CO₃H	0,38	-0,25	1,00	L	-													
F (N=12)	X	1.00																
F (N=17)	1,00																	

Figura A2-1. Matriz de correlação do F e os diferentes íons nas amostras de água superficial para a coleta de Julho/03 (Valores transformados em Ln). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.



Figura A2-2. Gráficos das correlações do F com NO_3^- , SO_4^{-2} , Ba^{+2} e Si nas amostras de água de Julho/03 (N=17) (valores transformados em Ln).



Figura A2-2 (continuação). Gráficos das correlações do F com Ca⁺², Mn^{+2} , Fe e Sr⁺² nas amostras de água de Julho/03 (N=17) (valores transformados em Ln).



Figura A2-3. Gráficos das correlações do F versus Si, Mn, Mg e Na nas amostras de água de Julho/03 (N=12). Valores transformados em Ln.

	Na	к	Si	Ba	Ca	Mg	Mn	Fe	Sr	Zn	Lí	F (N=17)	F (N=12)
F (N=12)	0.47	0,36	0,71	-0.08	-0.13	-0.72	0,73	0.12	0,85	0,00	0,04	×	1,00
F (N=17)	0,28	0,84	0.30	0.87	0,53	-0.44	0.08	-0,36	0.78	0,18	0.09	1,00	
Li	0,27	-0.01	0,41	-0,06	0.68	0.27	-0.08	-0,09	0,17	-0.08	1.00	ļ	
Zn	0,21	-0.11	0,20	0,41	0.03	-0.02	-0.28	0.08	0,13	1,00		1	
Sr	0.67	0.74	0,62	0.72	0,60	-0.12	0.20	-0,10	1,00		n		
Fe	0.24	-0.13	0.14	-0,49	-0,34	-0.07	0.06	1,00		I			
Mn	0,40	0.00	0,48	-0.17	0.00	-0.25	1.00		1				
Mg	-0.03	-0,30	-0.02	0.03	0.42	1.00		1					
Ca	0.31	0.26	0,42	0,56	1,00	Ì							
Ba	0,29	0,62	0.24	1.00	ļ	1							
Si	0.91	0.29	1.00	<u> </u>	3								
<u>к</u> _	0.45	1.00		1									
Na	1.00		1										

Figura A2-4. Matriz de correlação do F e os diferentes íons nas amostras de água superficial para a coleta de Março/04. Valores transformados em Ln. Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.



Figura A2-5. Gráficos das correlações do F versus K^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} e Sr^{+2} nas amostras de água de Março/04 (N=17). Valores transformados em Ln.



Figura A2-6. Gráficos das correlações do F versus Si, Mn, Sr e Mg nas amostras de água de Março/04 (N=12). Valores transformados em Ln.

	CaO Na ₂ O K ₂ O P ₂ O ₅
	-0,07 -0,04 0,01 0,33
5	0,15 0,18 0,09 1,00
	0,51 0,73 1,00
o	0,75 1,00
)	1,00
>	
>	
D 3	
O ₃	
2	
2	
2	

Figura A2-7. Matriz de correlação entre F e óxidos maiores na fração < 177 μ m dos sedimentos de corrente (N=14). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sn	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr	F
F	0.76	9,17	0,26	0,10	0,40	0,29	-0,72	0,35	0.68	0,64	0,36	0.01	0.25	-0.05	0,12	0.59	-0,40	0,67	0,49	-0.55	1,00
Zr	-0,62	0.42	-0.42	0.17	-0.51	0,42	0,94	-0.28	-0.50	-0.15	0.23	0.33	-0.33	0.07	0,39	-0.26	0,01	-0,41	-0,41	1,00	
Zn_	0.51	-0,52	0.82	0,64	0.54	+0.14	-0,77	0,72	0.62	0.72	0.30	0.39	-0.01	0,43	-0,52	0.74	0,55	0,88	1.00		
Υ	0,89	-0,41	0.75	0.51	0,81	-0.02	-0,90	0.70	0.80	0,77	0.55	0,12	0,04	0,39	-0.43	0,89	0.27	1.00			
٧	-0,13	-0.78	0,70	0.87	0,56	-0.52	-0.13	0.39	0.11	0.14	-0.15	0,36	-0,14	0.58	-0,72	0.18	1,00		1		
Th	0,77	-0,27	0.47	0,41	0.59	0.01	-0,71	0.81	0,52	0,75	0,50	80,0	-0.28	0,25	-0,27	1.00		1			
Sr	-0.45	0,96	-0,77	-0,32	-0.80	0,80	0,45	-0,57	-0,38	-0.09	-0.04	0,11	-0,25	-0,35	1,00		1				
Sn	0,10	-0,48	0.30	0.47	0,34	-0,20	-0,14	0,05	0.12	0,56	0.11	0,40	-0.33	1.00		ŀ					
Sb_	0.42	-0,09	0,26	-0,30	0,37	-0.09	-0,15	0.02	0.47	0.01	0.10	-0,31	1.00	ļ							
s	-0.28	0.08	0.14	0.64	0,10	0,15	0.11	0,11	-0.14	0,37	-0,12	1.00		1							
Rb	0,46	0,07	0,16	0,13	0,28	0.43	-0,32	0,31	0,46	0,52	1,00		•								
Pb	0.57	-0.04	0.39	0,50	0,52	0,28	-0,59	0,53	0.51	1,00											
Ni	0,66	-0,35	0,74	0,25	0,76	0,07	-0,73	0,39	1,00												
Nb	0.77	-0,47	0.60	0,51	0,75	-0,35	-0.55	1.00		1											
Mo	-0,69	0,47	-0,68	-0,24	-0.74	0,25	1,00														
Ga	-0,19	0,80	-0.39	-0,08	-0,43	1,00		ł													
Cu	0,68	-0.74	0,92	0,47	1.00		1														
Cr	-0.05	-0,32	0.65	1.00		1															
Co	0,40	-0.76	1.00		1																
Ba	-0.32	1.00																			
As	1.00																				

Figura A2-8. Matriz de correlação entre elementos traços na fração $< 177 \mu m$ dos sedimentos de corrente (N=14). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	1	1									
SiO ₂	1,00	 									
TiO ₂	-0,02	1,00									
AL ₂ O ₃	-0,79	-0,40	1,00								
Fe ₂ O ₃	-0,32	0,81	-0.28	1,00							
MnO	0,33	0,30	-0,71	0,54	1,00						
MgO	-0,35	-0,34	0,14	0,11	0,26	1,00					
CaO	-0,42	-0,67	0,57	-0,33	-0,33	0,70	1,00	<u> </u>			
Na ₂ O	-0,20	-0,68	0,65	-0,70	-0,73	-0,25	0,42	1,00			
K ₂ O	-0,31	-0,67	0,80	-0,76	-0,85	-0,08	0,53	0,88	1,00		
P ₂ O ₅	-0,16	0,10	0,08	0,14	-0,37	-0,11	0,17	0,19	0,06	1,00	
F	-0,22	-0,20	0,01	0,19	0,09	0,53	0,61	0,03	-0,06	0,63	1,00
	SIO ₂	TiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K₂O	P₂O₅	F

Figura A2-9. Matriz de correlação do F com óxidos maiores (fração < 177 μ m dos sedimentos de corrente) entre amostras não mineralizadas (N=10). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	As	Ra	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nh	Ni	Ph	Rh	s	sh	Sn	Sr.	Th	V	Y	Zn	77	F
F	-0,54	0.15	0,20	0,44	0,13	0,09	-0.13	-0,23	0,30	0.24	-0.25	0,46	0,01	0,23	0.18	-0,11	0,05	0.21	0.06	0.17	1.00
Zr	-0,17	0.63	-0,33	0,24	-0.30	0,85	0,91	0.07	-0,14	0,54	0.70	0,32	-0.13	0,14	0,58	0,21	-0,27	0,06	-0,11	1.00	
Zn	-0,02	-0.66	0,83	0,76	0.88	-0,21	-0,72	0.84	0,42	0,67	0,11	0,56	-0,36	0,61	-0.65	0.75	0,95	0,85	1.00	ļ	7
Y	0,19	-0,67	0,83	0.81	0.87	-0,16	-0,82	0,73	0.64	0,61	0,41	0.34	-0.36	0,67	-0.70	0.82	0.80	1.00		1	
V_	0.05	-0,78	0.87	0.74	0.87	-0,29	-0.88	0,73	0.52	0.61	0,01	0,42	-0.27	0.67	-0.73	0.67	1.00	ļ	1		
Th_	0,37	-0,52	0,46	0,62	0,55	-0.10	-0,51	0,85	0,19	0.68	0,49	0,37	-0,72	0,79	-0,51	1.00		1			
Sr	-0.46	0,98	-0,82	-0,29	-0,84	0,66	0.86	-0.54	-0,61	-0.07	-0,06	0,11	0,08	-0.39	1,00		T				
Sn	0,31	-0.53	0,41	0,65	0,46	-0.14	-0.21	0,47	0.27	0,77	0,13	0,48	-0,59	1,00		7					
Sb	-0,14	0,16	0,05	-0,49	-0,01	0,21	0.22	-0,58	0.38	-0.40	-0,05	-0,33	1,00	ļ	r						
S	-0,49	0,08	0,21	0,68	0.26	0,20	-0.06	0.45	-0,08	0,73	~0,10	1.00	<u> </u>	1							
Rb	0,38	0,05	0,07	0,17	0,14	0.53	0,02	0.33	0,27	0,39	1.00		1								
Pb	-0,22	-0.07	0,37	0.84	0,37	0.39	-0,12	0.66	0,16	1.00	 	1									
Ni	0,23	-0,56	0,80	0.54	0,78	-0,02	-0,51	0,06	1,00		1										
Nb_	0.05	-0,50	0,53	0.68	0,58	-0,20	-0.61	1,00		1											
Mo	-0.05	୦,୫୨	-0.83	-0.56	-0.82	0,79	00,1		1												
Ga	-0.24	0,71	-0,32	0.05	-0,33	1,00															
Cu	0,17	-0.82	0.97	0,60	1.00	<u> </u>	1														
Cr	-0,47	-0,28	0.69	1,00		1															
Co	0,04	-0,79	1,00		1																
Ba	-0,49	1.00		1																	
	1.00		1																		
As	1 00]																			

Figura A2-10. Matriz de correlação entre os elementos traços (fração < 177 μ m dos sedimentos de corrente), entre amostras não mineralizadas (N=10). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	SiO ₂	TiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Cão	Na ₂ O	K₂O	P ₂ O ₅	F	
F	0,72	0,59	-0,47	0,74	0,71	-0,73	-0,87	-0,83	-0,72	-0,17	1,00	
P ₂ O ₅	-0,75	-0,75	0,93	-0,71	-0,65	0,73	0,55	0,47	0,75	1,00		
K₂O	-1,00	-0,97	0,94	-1,00	-0,72	1,00	0,96	0,94	1,00			
Na ₂ O	-0,93	-0,92	0,76	-0,95	-0,57	0,95	0,98	1,00		1		
CaO	-0,96	-0,91	0,81	-0,97	-0,70	0,97	1,00					
MgO	-1,00	-0,98	0,93	-1,00	-0,71	1,00						
MnO	0,74	0,56	-0,72	0,70	1,00							
Fe ₂ O ₃	1,00	0,97	-0,92	1,00		L						
AL ₂ O ₃	-0,94	-0,93	1,00									
TiO ₂	0,97	1,00										
SiO ₂	1,00		1									

Figura A2-11. Matriz de correlação do F com óxidos maiores (fração < 177 μ m dos sedimentos de corrente), entre as amostras mineralizadas (N=4). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

Ac	R.	Co	Cr	Cu	Ga	840	Alb	Ali	Dh	Ph	s	Sh	Sn	Sr	Th	V	v	7n	7-	F
0.85	-0.82	0,72	0,29	0,87	-0,77	-0,84	0,96	0,87	0.73	1,00	-0,10	0,95	0,70	-0,83	0,96	0,70	0,78	0,91	-0,90	1,00
-0.98	0,89	-0,78	-0,18	-0.92	0,85	0,96	-0,98	-0.94	-0,87	-0.90	0,51	-0,94	-0.66	0.89	-0.92	-0,77	-0.97	-0,92	1,00	<u> </u>
1,00	-0,98	0.94	0,55	0,99	-0.96	-0.77	0,99	0.99	0,61	0.88	-0,25	1,00	0,40	-0,98	0,82	0,93	0,89	1.00		1
1.00	-0.91	0,83	0.24	0.92	-0.89	-0.90	0,90	0.94	0,81	0.76	-0,66	0.90	0.48	-0.90	0,79	0.83	1.00	ļ	1	
7 0,91	-0,98	1,00	0,74	0,95	-0.99	-0,55	0,86	0,94	0.37	0,64	-0,29	0.89	0,05	-0.97	0,56	1,00		1		
0,82	-0,72	0,58	0.03	0,79	-0,66	-0,93	0,90	0.80	0.87	0,98	-0,25	0,88	0,85	-0,73	1.00	ļ	-			
-0.99	1.00	-0.98	-0.61	-1.00	0,99	0.71	-0,95	-0.99	-0.55	-0.78	0,33	-0.97	-0,27	1,00		ı				
0,57	-0.27	0.07	-0.48	0,36	-0.18	-0.82	0,55	0.39	0,87	0.76	-0,23	0,49	1.00	<u> </u>	1					
0,99	-0.96	0.90	0.47	0,98	-0,93	-0,82	1,00	0.98	0,67	0,92	-0,26	1,00	ļ	T						
-0,92	0.35	-0.28	0.29	-0,34	0,36	0.58	-0.28	-0.39	-0,64	-0,10	1.00	ļ	1							
0.81	-0,77	0,65	0.20	0,83	-0,71	-0,86	0,94	0.83	0,76	1,00	Ļ									
0,90	-0,56	0.38	-0.32	0,62	-0.50	-0,98	0,72	0.66	1.00		1									
1.00	-0.99	0,95	0.50	1.00	-0,98	-0.80	0,97	1,00		7										
0.98	-0,95	0.87	0,41	0.97	-0.91	-0,85	1,00		7											
-0,93	0.72	-0,56	0.11	-0.77	0.66	1.00		7												
<u> </u>	1,00	-0,99	-0,65	-0,98	1,00	ļ.,	1													
1,00	-0.99	0.96	0.55	1,00	<u> </u>	1														
0.10	-0.60	0.74	1.00		1															
0,92	-0.98	1,00	L	7																
-0,98	1.00																			
1.00		*																		
	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Figura A2-12. Matriz de correlação entre os elementos traços (fração < 177 μ m dos sedimentos de corrente), entre amostras mineralizadas (N=4). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

SiO ₂	TiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	Cão	Na ₂ O	K₂O	P_2O_5	F
-0,27	-0,69	-0,12	0,14	0,64	0,36	0,14	0,14	0,65	0,44	1.00
-0,68	0,05	0,22	-0,18	0,08	0,55	0,52	0,54	0,30	1,00	
-0,52	-0,68	0,46	-0,46	0,11	0.13	0,35	0,43	1,00	······	-1
-0,77	-0,19	0,73	-0,60	0,02	0,62	0,81	1,00			
-0,78	-0,21	0,49	-0,31	0,18	0,81	1,00		-		
-0,54	-0,25	0,12	0,00	0,56	1.00		,			
0,07	-0,57	-0,45	0,54	1.00		ĩ				
0,40	0.07	-0.82	1,00		1					
-0,69	-0,07	1,00		r						
0,19	1,00		1							
1,00		3								
	1,00 0,19 -0,69 0,40 0,07 -0,54 -0,78 -0,77 -0,52 -0,68 -0,27 SiO ₂	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 0,40 0,07 0,57 -0,57 -0,54 -0,25 -0,78 -0,21 -0,77 -0,19 -0,52 -0,68 -0,68 0,05 -0,27 -0,69 SiO2 TiO2	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 0,07 -0,57 -0,45 -0,54 -0,25 0,12 -0,78 -0,21 0,49 -0,77 -0,19 0,73 -0,52 -0,68 0,46 -0,68 0,05 0,22 -0,27 -0,69 -0,12 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0.07 -0.82 1,00 0,40 0.07 -0.82 1,00 0,40 0.07 -0.82 1,00 0,07 -0.57 -0.45 0.54 -0,54 -0.25 0,12 0,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 -0,77 -0.19 0,73 -0,60 -0,52 -0,68 0,46 -0,46 -0,58 0,05 0,22 -0,18 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	1,00 1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 -0,77 -0,19 0,73 -0,60 0,02 -0,52 -9,68 0,46 -0,46 0,11 -0,58 0,05 0,22 -0,18 0,08 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 -0,54 -0,57 -0,45 0,54 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 0,81 -0,77 -0,19 0,73 -0,60 0,02 0,52 -0,52 -9,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 -0,58 0,05 0,22 -0,18 0,08 0,55 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 0,36 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 0,81 1,00 -0,77 -0,19 0,73 -0,60 0,02 0,62 0,81 -0,52 -9,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 -0,68 0,05 0,22 -0,18 0,08 0,55 0,52 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 0,36 0,14 SiO2 TiO2 AL ₂ O3 Fe2O3 MnO MgO Cao	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 -0,54 -0,57 -0,45 0,54 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 0,81 1,00 -0,77 -0,19 0,73 -0,60 0.02 0,62 0,81 1,00 -0,52 -9,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 0,43 -0,58 0,05 0,22 -0,18 0,08 0,55 0,52 0,54 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 0,36 0,14 0,14 SiO2 TiO2 AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO Cão Na ₂ O	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0,07 -0,82 1,00 0,07 -0,57 -0,45 0,54 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 0,81 1,00 -0,77 -0,19 0,73 -0,60 0,02 0,62 0,81 1,00 -0,52 -0,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 0,43 1,00 -0,52 -0,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 0,43 1,00 -0,58 0.05 0,22 -0,18 0,08 0,55 0,52 0,54 0,30 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 0,36 0,14 0,14 0,65 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO Cão Na ₂ O K ₂ O	1,00 0,19 1,00 -0,69 -0,07 1,00 0,40 0.07 -0,82 1,00 0,40 0.07 -0,82 1,00 -0,54 -0,25 0,12 0,00 0,56 1,00 -0,78 -0,21 0,49 -0,31 0,18 0,81 1,00 -0,77 -0.19 0,73 -0,60 0,02 0,62 0,81 1,00 -0,52 -0,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 0,43 1,00 -0,52 -0,68 0,46 -0,46 0,11 0,13 0,35 0,43 1,00 -0,58 0,05 0,22 -0,18 0,08 0,55 0,52 0,54 0,30 1,00 -0,27 -0,69 -0,12 0,14 0,64 0,36 0,14 0,14 0,65 0,44 SiO ₂ TiO ₂ AL ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ MnO MgO Cão Na ₂ O K ₂ O P ₂ O ₅

Figura A2-13. Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente (N=14). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

As	1.00	}																				
Ba	-0,37	1,00		•																		
Co	-0.08	-0,39	1.00		~																	
Cr	0,30	0.02	0,19	1,00		_																
Cu	0,49	-0,71	0.46	0,23	1.00																	
Ga	-0,17	0,72	-0,23	-0,08	-0,68	1.00	Ì															
Mo	-0,41	0,44	-0,12	0.07	-0,68	0,24	1,00															
Nb	0,55	-0,06	0.08	0,51	0,42	-0.25	-0,27	1,00]													
Ni	-0,11	0,13	0,40	0,14	0,13	0,24	-0,44	0,14	1.00													
Pb	-0.37	0,79	-0,12	0.07	-0,48	0,70	0.18	0,22	0.42	1,00												
Rb	0.46	0.03	0.37	0.49	0.20	0.44	-0.33	0.28	0.58	0.32	1.00											
s	-0.39	0.31	-0.08	-0.09	-0,30	0,16	0.46	-0.49	-0.37	0.11	-0.40	1.00										
Sb	0.55	-0.74	0.17	0.25	0.90	-0.77	-0.55	0.34	-0.05	-0.66	0.00	-0.28	1.00									
Sn	0.41	-0.24	0.30	-0.38	0.31	0,16	-0.72	0.27	0.42	0,13	0.55	-0.45	0.03	1.00								
Sr	-0.53	0.94	-0.36	-0.24	-0.85	0.72	0.55	-0.30	0.04	0.71	-0.14	0.44	-0.86	-0.26	1.00							
Th	0.02	0.42	0.23	0.17	-0.13	0.63	-0,15	0.40	0.54	0.81	0.75	-0.18	-0.41	0.54	0.31	1.00	}					
U	0.34	0.18	-0.22	-0.21	-0.08	0.36	-0.39	-0.43	0.45	-0.11	0.39	-0.30	-0.08	0.37	0.13	-0.01	1.00					
V	0.23	-0.85	0.69	0.00	0.85	-0.71	-0.46	0.12	0.02	-0.60	0.06	-0.22	0.71	0.29	-0.83	-0.26	-0.21	1.00				
Y	0.30	0.23	0.33	0.38	0.25	0.36	-0.38	0.43	0.65	0.58	0.83	-0.22	-0.05	0.54	0.03	0.82	0.40	0.02	1.00			
Zn	0.25	0.53	0.03	0.28	0.02	0.51	-0.08	0.43	0.26	0.75	0.59	-0.01	-0.22	0.31	0.32	0.75	0.17	-0.21	0.81	1.00		
Zr	-0.46	0.42	-0.08	0.05	-0.66	0.20	1.00	-0.30	-0.43	0.18	-0.36	0.50	-0.54	-0.72	0.58	-0.17	-0.41	-0.42	-0.39	-0.10	1.00	
F	0.20	0.62	-0.32	0.16	-0.15	0.47	-0.27	0.28	0.58	0.74	0.44	-0.19	-0.19	0.20	0.42	0.59	0.71	-0.51	0.65	0.64	-0.30	1.00
[As	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sn	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	F

Figura A2-14. Matriz de correlação entre elementos traço na fração $< 63 \mu m$ dos sedimentos de corrente (N=14). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	SiO ₂	TiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ 0	P_2O_5	۴
F	-0,29	-0.39	-0,03	-0.09	0,43	0,67	0,66	0.17	0,31	0,41	1,00
P ₂ O ₅	-0.49	0.43	0,16	-0,31	-0,43	0,16	0,28	0,29	0.21	1,00	
K20	-0.78	-0.48	0.77	-0.75	-0,43	0,05	0,80	0.69	1,00		
Na ₂ O	-0,64	-0.19	0.87	-0.91	-0,48	0.15	0.61	1,00			
CaO	-0.68	-0,40	0,50	-0,52	-0,03	0,56	1,00	,	,		
MgO	-0,01	-0,20	-0.10	-0,08	0,55	1.00					
MnO	0,59	-0,34	-0.59	0,57	1,00		1				
Fe ₂ O ₃	0,59	0,26	-0,84	1,00							
AL ₂ O ₃	-0.76	-0,22	1.00								
TiO ₂	0,14	1,00									
SiO ₂	1,00										

Figura A2-15. Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente para amostras não mineralizadas (N=10). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

As	1.00]																				
Ba	-0.42	1,00																				
Co	0,14	-0.48	1,00																			
Cr	-0,12	-0,27	0,61	1,00	ļ																	
Cu	0.25	-0.73	0,61	0.17	1,00		1															
Ga	0,20	0,48	-0,19	0,14	-0,68	1.00																
Mo	-0,44	0.87	-0,27	-0,09	-0,78	0,52	1.00															
Nb	-0,14	-0.16	0,18	-0.13	0.39	~0.62	0,03	1,00														
Ni	-0,13	-0.51	0.86	0,60	0,39	-0,23	-0.37	-0,24	1,00													
Pb	-0.17	0.73	-0.07	-0.09	-0,60	0.49	0.87	0.07	-0,29	1.00												
Rb	0,39	-0,31	0,73	0.78	0,18	0,42	-0.10	-0,25	0,47	0.02	1.00											
S	0.28	0.52	-0,24	-0.38	-0.10	0,22	0.33	0.03	-0,40	0.45	-0.13	1.00										
Sb	0.07	-0.62	0.32	0,06	0.90	0.73	-0,79	0.24	0,42	0.68	-0.09	-0.03	1.00	ļ								
Sn	-0,25	0,29	0.09	-0.39	-0.09	-0.13	0,30	0,31	-0,34	0.25	-0,26	-0,16	-0.28	1,00		5						
Sr	-0,32	0,96	-0,51	-0,38	-0.83	0.56	0,86	-0,28	-0,48	0,76	-0,32	0,45	-0.73	0,34	1,00							
Th	0.45	0,02	0,58	0.45	-0,10	0.58	0.24	-0,16	0,11	0.39	0,85	0,07	-0.45	0,10	0,07	1.00	L	٦				
U	-0.17	0.03	0.10	-0.12	0.11	-0,47	0.01	0,45	-0.22	-0.15	-0,21	-0.21	-0.03	0,66	-0.02	-0.03	1,00	ļ	1			
V	0,25	-0,80	0.78	0,29	0,92	-0,59	-0,71	0,40	0,47	-0,49	0,34	-0.34	0,71	0,07	-0,84	0,12	0,16	1,00	ļ			
Y	0.40	-0.38	0,86	0,52	0,52	-0,06	-0,15	0,27	0,43	0.02	0.77	0.13	0,21	-0,08	-0,44	0,69	0.07	0,60	1.00			
Zn	0.24	0,24	0,37	-0,02	0,14	0.23	0.35	0,43	-0.33	0.55	0,30	0,50	-0,14	0.30	0,16	0.55	-0,04	0.19	0.54	1,00		
Zr	-0,45	0.87	-0.24	-0.09	-0,75	0,48	1,00	0,06	-0.35	0.88	-0,11	0.34	-0.77	0,32	0.85	0.24	0,04	-0.68	-0.13	0,36	1.00	
F	-0,26	0,45	-0.23	-0.21	-0,22	-0,07	0,21	-0,36	0.22	0,21	-0.33	0.46	0.07	-0,15	0,46	-0.30	-0.07	-0.42	-0.22	-0,32	0.24	1,00
	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sn	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr	F

Figura A2-16. Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente, para amostras não mineralizadas (N=10). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

	SiO2	TiO ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K ₂ O	P ₂ O ₅	F
F	-0,44	-0,88	0,44	-0,15	0.09	0,17	0,04	0,03	0,79	0,45	1.00
P ₂ O ₅	-0.99	-0,80	0,94	0.08	0.74	0.95	0.90	0.91	-0,20	1,00	
K ₂ O	0.20	-0,41	-0,16	-0,23	-0,43	-0,47	-0,58	-0.60	1,00		
Na ₂ O	-0,90	-0,48	0,84	0.17	0,79	0.98	0,98	1.00		ī	
CaO	-0,91	-0,50	0,89	-0,01	0.68	0,99	1,00				
MgO	-0,96	-0,61	0.92	0,03	0,72	1.00					
MnO	-0.66	-0.33	0.48	0,71	1.00		1				
Fe ₂ O ₃	0.04	0,22	-0.27	1,00		1					
AL ₂ O ₃	-0,97	-0,82	1,00								
TiO ₂	0,81	1,00		1							
SiO ₂	1.00										

Figura A2-17. Matriz de correlação do F com óxidos maiores na fração < $63 \mu m$ dos sedimentos de corrente para as amostras mineralizadas (N=4). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

As	1,00																					
Ba	-0,95	1,00																				
Co	-0,34	0,19	1,00		_																	
Cr	0,88	-0.95	0,10	1,00																		
Cu	0,92	-0,99	-0,24	0,92	1,00																	
Ga	-0,92	0.95	-0,05	-0.99	-0,91	1,00																
Мо	-0,68	0,81	0,47	-0,63	-0,87	0,59	1,00															
Nb	0,81	-0.71	-0,82	0,48	0,74	-0.53	-0,77	1,00														
Ni	-0,91	0,73	0.33	-0,71	-0,67	0,79	0.33	-0,70	1.00													
Рb	0,11	-0.01	-0,95	-0,29	0.09	0,26	-0.44	0,67	-0,04	1,00												
Rb	0,78	-0.80	-0,69	0,58	0,85	-0.58	-0,94	0,94	-0,53	0,60	1,00]										
s	-0.92	1,00	0,17	-0,95	-1,00	0,93	0,84	-0,69	0,67	-0,02	-0,81	1,00]									
Sb	0.96	-0.99	-0,31	0,91	0,99	-0,91	-0,84	0,80	-0.75	0,14	0.87	-0.99	1.00									
Sn	0.07	-0.39	0,42	0.44	0.44	-0,32	-0,54	-0.12	0.32	-0.29	0.23	-0,47	0.33	1.00]							
Sr	-0.94	1.00	0.21	-0,94	-1,00	0.94	0.82	-0.72	0.72	-0.04	-0.82	1.00	-0.99	-0.40	1,00							
Th	0.40	-0.33	-0.98	0.03	0.40	-0.05	-0.68	0,86	-0.27	0.95	0.82	-0.33	0.45	-0.14	-0.35	1,00						
U	-0,68	0,67	-0,42	-0,85	-0,58	0,87	0,12	-0.12	0,70	0,65	-0,11	0.63	-0.59	-0,15	0.65	0,40	1,00					
V	0.96	-1,00	-0,19	0,95	0,99	-0.95	-0.79	0,72	-0.75	0.01	0.80	-0,99	0.99	0,36	-1.00	0,33	-0.68	1,00				
Y	-0,08	0,02	-0,74	-0,31	0.09	0.33	-0,55	0,47	0,29	0.89	0,56	-0,02	0.08	0,12	-0.01	0,84	0,76	-0,04	1.00			
Zn	-0.15	0.20	-0,84	-0,49	-0,11	0,48	-0,32	0,45	0,23	0,96	0.42	0,19	-0,08	-0,21	0,18	0,84	0,83	-0,21	0,94	1,00		
Zr	-0,76	0.85	0,50	-0,67	-0,91	0,65	0.99	-0,82	0,44	-0.44	-0.97	0.88	-0,89	-0,47	0,87	-0,69	0,18	-0,84	-0,50	-0,30	1,00	
F	-0,01	0,22	-0,91	-0.48	-0.18	0.41	-0.07	0,53	-0.11	0,90	0,32	0,25	-0.09	-0,66	0,21	0,78	0,62	-0.21	0,66	0,86	-0,10	1,00
	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ga	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	s	Sb	Sn	Sr	Th	U	v	Y	Zn	Zr	F

Figura A2-18. Matriz de correlação entre elementos traço na fração < 63 μ m dos sedimentos de corrente, para amostras mineralizadas (N=4). Obs: em cinza estão marcados os índices de correlação significantes a 95%.

ANEXO 3

Am	ostra														
< 1	77 μm	PG1	PG2	E	BS	R1	R2	R3	T	LG	B	MP	VG	MPv	VGv
	SiO ₂	70,6	66,4	77.0	66,0	67,1	71,0	70,0	69,3	72,6	68,8	73,4	65,5	71,2	66,7
	TiOz	3,3	2,0	2,0	1,8	2,2	2,5	1,7	1,3	0,6	1,5	1,6	0,8	1,2	0,7
	Al ₂ O ₃	10,3	12,8	8,4	13,0	11,8	11,0	11,0	13,7	11,3	13,4	10,2	14,2	1 <u>2,2</u>	12,9
	Fe ₂ O ₃	7,5	7,1	5,9	7,2	7,2	6,5	5,6	3,8	3,5	4,2	7,6	4,7	6,8	4,9
	MnO	0,15	0,13	0,20	0,20	0,14	0,10	0,10	0,06	0,13	0,07	0,23	0,18	0,24	0,22
~	MgO	0,8	0,9	0,8	1,7	1,3	1,0	1,2	0,8	1,4	0,9	0,7	1,7	1,0	1,6
01	CaO	0,7	1,5	0,7	1,8	1,4	1,6	1,5	1,4	2,0	1,4	0,6	2,1	0,6	2,2
	Na ₂ O	0,5	1,7	0,7	0,6	0,8	0,9	1,2	1,7	1,5	1,8	0,3	1,9	0,5	2,4
	K ₂ O	1,8	2,9	1,2	2,1	2,2	2,4	2,6	4,3	3,5	3,7	2,3	3,2	2,6	3,1
	P ₂ O ₅	0,09	0,20	0,10	0,10	0,24	0,20	0,20	0,12	0,13	0,14	0,16	0,19	0,18	0,17
	LOI	4,1	4,2	3,4	5,5	5,4	3,3	4,1	3,2	3,0	3,7	3,9	5,1	3,0	4,8
Ì	Total	99,87	99,79	100,4	100,0	99,85	100,5	99,20	99,66	99,7	99,56	100,94	99,53	99,47	99,69
	As	7,6	5	6,5	7,7	2,8	2,2	4,9	5,1	5,3	4,9	17,2	5,1	18,0	2,0
	Ba	348	1131	437	453	830	902	991	1420	1261	1349	722	1455	823	1439
	Co	16,3	11,9	14,0	21,0	19,2	17,0	14,0	6,7	7,4	9,4	20,0	12,3	17,3	11,3
	Cr	69	74	36	114	70	85	54	43	40	39	66	59	55	44
	Cu	24	14,5	18,0	29,0	27,0	18,0	18,0	5,3	6,8	10,8	34,0	10,7	34,0	11,6
Ì	Ga	13,3	18,7	12,0	17,0	15,9	15,0	16,0	18,7	15,1	18,3	14,8	21,0	16,3	21,0
	Mo	4,7	9,0	<1	5,6	5,5	5,4	5,7	9,6	7,8	8,5	3,4	5,8	1,7	3,7
	Nb	43	27	22	26	32	31	27	26	17	23	61	21	76	24
	Ni	17	19	19	36	24	20	20	13	16	15	33	25	33	26
5	Pb	23	28	12	20	23	22	16	18,8	12	16	26	19	33	28
/6m	Rb	90	73	39	100	67	64	68	90	70	75	87	83	94	83
	S	120	157	87	78	170	110	108	97	90	102	99	125	108	96
	Sb	3,7	4,1	4,8	5,1	4,9	4,5	4,2	4,8	4,6	4,9	5,0	4,3	5,2	4,3
	Sn	7,0	8,6	2,0	5,6	4,6	4,5	4,1	2,6	3,7	3,1	2,9	2,8	6,5	4,5
	Sr	76	487	153	87	253	311	349	487	494	545	143	667	204	671
	Th	12,1	9,8	7,1	9,2	8,5	8,3	8,7	7,6	7,1	7,3	13,8	8,9	22,0	11,5
	U	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3,6	2,3
	V	159	138	129	146	148	145	114	72	48	91	107	67	92	62
	Y	25	18	12	24	21	19	18	10	12	11	29	19	29	24
	Zn	76	62	53	63	73	64	59	41	33	50		62	79	61
	Zr	711	958	201	742	724	670	673	925	791	819	387	647	294	523

Tabela A3-1. Composição química das amostras de sedimentos de corrente, fração < 177 μ m.

An < (aostra 53 um	PG1	PG2	Æ	BS	R1	R2	R3	T	IG	B	MP	VG	MPv	VGv
•	SiO ₂	62.0	61.0	66.0	62.0	59.3	59,4	62.2	60.2	58.2	57.6	65.0	57.4	60.9	56.5
	TiO ₂	1,8	1,1	1,5	1.3	1,5	1.9	1,9	1.4	1.0	1.6	1.1	1.0	1.0	1.0
	Al ₂ O ₃	15.0	16,1	13,0	14.0	15.6	15.2	14,5	19.2	17.4	19.5	14.0	16.4	15.2	16.0
	Fe ₂ O ₃	8,0	5,7	7,7	7,6	6,7	6,9	6.2	4,4	5,7	5,3	6,9	6.6	6,8	7,1
	MnO	0.20	0.18	0.40	0.20	0.17	0.17	0.14	0.09	0.30	0.12	0.30	0.31	0.30	0.47
	MaO	0.8	1,0	1,5	1,1	1.2	1.3	1.2	1.1	1.5	1.2	0.8	1.7	1.01	1.82
~	CaO	0,8	1,2	1,0	1,4	1,2	1,5	1,4	1,4	2,4	1,7	0,5	2,2	0,6	2,28
	Na ₂ O	0,3	0,9	0,4	0,4	0,5	0,6	0,8	1,1	1,0	1,4	0,3	1,2	0,3	1,5
	K₂O	1,8	2,2	1,3	2,1	2,0	2,0	2,0	2,6	2,9	2,3	2,7	2,7	2,8	2,7
	P ₂ O ₅	0,20	0,18	0,10	0,10	0,23	0,23	0,24	0,16	0,20	0,19	0,10	0,24	0,20	0,27
	LOI	8,9	8,6	6,6	8,0	9,1	8,1	7,4	8,3	8,6	9,2	5,8	9,7	7,2	9,7
	Total	99,8	98,18	99,50	98,20	97,50	97,27	98,01	100,25	99,20	100,12	97,50	99,47	96,35	99,33
	As	14,0	11,1	7,3	8,2	7,3	6,4	7,1	7,3	7,3	7,0	17,0	6,9	17,0	2,0
	Ba	417	916	511	453	757	781	803	988	1090	1042	790	1353	952	1377
	Co	22,0	15,4	14,0	25,0	18,7	22,0	19,8	14,7	17,2	18,8	19,0	18,6	14,7	17,7
	Cr	63	62	51	111	71	83	64	79	69	50	82	66	72	62
	Cu	38	25	29	33	39	37	31	13	14	21	38	17	33	19
	Ga	20	22	16	21	19	17	16	23	22	22	19	24	22	26
	Mo	4,7	9,6	1,3	5,1	8,2	17,2	15,9	32	30	29	3,5	14,4	3,2	7,7
	Nb	31	21	27	22	28	34	34	30	21	27	61	27	108	32
	NI	33	28	34	41	33	36	30	27	36	30	37	38	36	42
1/3	PD	20	20	17	18	17	22	19	22	22	23	23	24	39	32
on a	KD Q	254	01	23 166	119	254	01	109	210	04 267	70	109	220	150	222
	Sh	59	57	6 1	5.8	64	62	57	50	53	53	6.3	4.8	61	4.8
	Sn	7.4	4.4	4.7	61	31	22	2.0	2.5	29	2.0	6.2	5.0	5.2	5.9
	Sr	84	386	156	75	188	227	281	404	546	527	125	643	264	646
	Th	13,0	11,6	7,8	14.0	10,0	10,8	11,3	11,9	11,9	12,1	16.0	12.8	28,0	19,3
	U	2,8	3,1	3,3	3,5	2,4	2,0	2,0	2,0	3,4	2,3	2,4	4,0	5,0	6,8
	V	135	96	110	135	118	128	120	79	74	104	106	81	99	79
	Y	33	23	19	30	27	29	27	24	26	24	33	32	36	36
	Zn	78	70	56	66	72	76	70	73	65	79	81	82	88	87
	Zr	820	1238	452	810	1117	2119	1972	3294	3227	3095	519	1710	437	1090

Tabela A3-2. Composição química das amostras de sedimentos de corrente, fração < 63 μ m.



Figura A3-1. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente VG, fração < 177 µm.



Figura A3-2. Difratograma para a fração argila da amostra VG, fração < 177 μm.



Figura A3-3. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente MP, fração < 177 μ m.



Figura A3-4. Difratogramas para a fração argila da amostra MP, fração < 177 μ m.



Figura A3-5. Aplicação de tratamento matemático (smothing) para suavizar as curvas da amostra MP-gl.



Figura A3-6. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente MPv, fração < 177 μ m.



Figura A3-7. Difratogramas para a fração argila da amostra MPv, fração < 177 μ m.



Figura A3-8. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente PG1, fração < 177 μm.



Figura A3-9. Difratogramas para a fração argila da amostra PG1, fração < 177 μ m.



Figura A3-10. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente PG2, fração < 177 µm.


Figura A3-11. Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra PG2, fração < 177 µm.



Figura A3-12. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente R1, fração < 177 µm.



Figura A3-13. Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra R1, fração < 177 µm.



Figura A3-14. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente R2, fração < 177 µm.



Figura A3-15. Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra R2, fração < 177 µm.



Figura A3-16. Difratograma da amostra de sedimentos de corrente E, fração < 177 µm.



Figura A3-17. Difratograma para a fração de minerais pesados da amostra E, fração < 177 μ m.