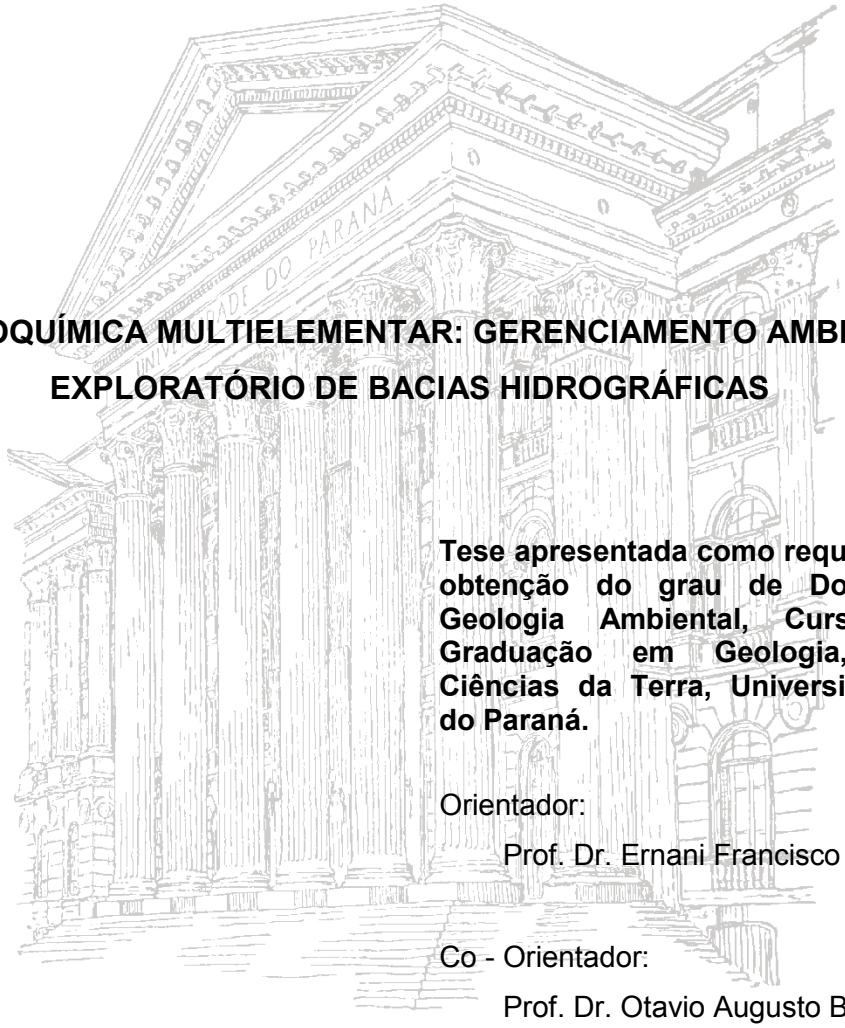
CAMILA DE VASCONCELOS MÜLLER ATHAYDE



HIDROGEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR: GERENCIAMENTO AMBIENTAL E EXPLORATÓRIO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor (a) em Geologia Ambiental, Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

Co - Orientador:

Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CURITIBA

2014

CAMILA DE VASCONCELOS MÜLLER ATHAYDE

HIDROGEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR: GERENCIAMENTO AMBIENTAL E EXPLORATÓRIO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor (a) em Geologia Ambiental, Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

Co- Orientador:

Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CURITIBA

2014

Athayde, Camila de Vasconcelos Müller
Hidrogeoquímica multielementar: gerenciamento ambiental e exploratório de bacias hidrográficas / Camila de Vasconcelos Müller Athayde. – Curitiba, 2014.
203 f. : il.; graf., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.
Orientador: Ernani Francisco da Rosa Filho
Coorientador: Otavio Augusto Boni Licht

1. Hidrogeologia. 2. Geoquimica. 3. Bacias hidrográficas. I. Rosa Filho, Ernani Francisco da. II. Licht, Otavio Augusto Boni. III. Título.

CDD 551.48

TERMO DE APROVAÇÃO

CAMILA DE VASCONCELOS MÜLLER ATHAYDE

"HIDROGEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR: GERENCIAMENTO AMBIENTAL E EXPLORATÓRIO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS"

Tese de doutorado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Curso de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Ambiental, da Universidade Federal do Paraná, Comissão formada por:

Curitiba, 09 de maio de 2014.

Prof. Dr. José Paulo Peccinini Pinese
(UEL)

Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt
(UFPR)

Prof. Dr. Bernardino Ribeiro Figueiredo
(UNICAMP)

Prof. Dr. Luiz Eduardo Mantovani
(UFPR)

Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho
(UFPR)
Presidente

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao Programa de Pós-Graduação em Geologia (POSGEO), Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Aos orientadores Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho e Dr. Otavio Augusto Boni Licht, agradeço a oportunidade, a orientação, a confiança e todo o apoio intelectual adquirido nas inúmeras e produtivas reuniões realizadas.

Ao Prof. Ernani e a toda a equipe do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), agradeço o apoio, e toda a infraestrutura oferecida durante os procedimentos realizados no Laboratório. Um agradecimento especial aos colegas Alex Gregório, Daniela Kuss e Luciane Prado.

Ao Dr. Otavio, fico lisonjeada e agradecida pela atenção, orientação, sugestões e apoio. Neste sentido, agradeço ao Serviço Geológico do Paraná – Mineropar, por ceder as amostras coletadas no âmbito do Projeto Geomedicina no Paraná, e a todos os técnicos e equipes de campo da Instituição, que estabeleceram as rotinas de amostragem e preservação de amostras. Em especial agradeço aos colegas Clovis Roberto da Fonseca, Genésio Pinto Queiroz e José Eurides Langner.

Dirijo meus agradecimentos ao amigo e Prof. Leonardo Fadel Cury pela troca de ideias e informações sobre a região do Vale do Ribeira.

A todos os amigos! Que contribuem e possibilitam agradáveis períodos de distração sempre que possível.

Aos meus pais (Tarcísio e Elizabeth), agradeço pela minha formação pessoal e toda a base que possibilitou meu desenvolvimento profissional. Obrigada pela paciência, confiança, carinho e atenção. Agradeço à minha grande família (Vasconcelos, Müller, Athayde), minha irmã Fabiana (Fa), meu irmão Gustavo (Guga), meu sogro (José Athayde) e sogra (Rosangela). Todos são muito admirados e queridos por mim.

Um enorme “muito obrigada” ao meu parceiro, esposo, geólogo, Prof. Gustavo Barbosa Athayde, por todas as produtivas discussões, programações de metas, por toda sua incondicional ajuda, paciência e compreensão durante o desenvolvimento da tese.

“*Nunca se deve complicar o que pode ser feito de maneira simples*”.

(Zilda Arns)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS ..... **v**
LISTADE FIGURAS ..... **vi**
LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS ..... **x**
RESUMO ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiii**

1. INTRODUÇÃO **1**

1.1 Justificativas **4**
1.2 Hipóteses **5**
1.3 Objetivo Geral **6**
1.3.1 Objetivos Específicos 6
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA **7**

2.1 Representatividade das amostras de água superficial **7**
2.2 Aplicações multipropósito de dados hidroquímicos **8**
2.2.1 Atlas e mapeamentos hidrogeoquímicos 9
2.2.2 Identificação de passivos ambientais 9
2.2.3 Risco a Saúde – Geomedicina 11
2.2.4 Prospecção mineral 14
2.3 Caracterização de assinaturas hidroquímicas de fontes artificiais **14**
2.3.1 Elementos químicos e uso do solo 14
2.3.1.1 Áreas de uso misto (atividades urbanas e industriais) *15*
2.3.1.2 Áreas rurais (agricultura e pastagens) *15*
2.3.1.3 Traçadores químicos de assinaturas artificiais *16*

3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUB-BACIAS HIDROGRÁFICAS **18**

3.1 Localização **18**
3.2 Recursos hídricos superficiais **19**
3.2.1 Bacias hidrográficas 20
3.2.2 Rede de drenagem 22
3.3 Aspectos geológicos regionais **25**
3.3.1 Província Mantiqueira – Orógeno Ribeira 27
3.3.1.1 Complexo Gnáissico-Migmatítico *27*
3.3.1.2 Núcleo Betara e Tigre *27*
3.3.1.3 Formação Perau *27*
3.3.1.4 Formação Votuverava *29*
3.3.1.1 Formação Capiru *30*
3.3.1.2 Metabasitos (PSmb) *30*
3.3.1.3 Granitos Neoproterozóicos: Granito Varginha (PEgc1A, PEgc1B, PEgc1C, PEgc1D, PEgc1E) *31*
3.3.1.4 Granito Banhado (PEgc3) *31*
3.3.1.5 Granito Morro Grande (PEgc5C, PEgc5D) *31*
3.3.1.6 Granito Três Córregos (PSgp1) *31*
3.3.1.7 Granito Itaoca (PEgg7) *32*
3.3.1.8 Gabro José Fernandes (JKjf) *32*

3.3.1.9 Complexo gabróico do Bairro da Cruz (JKf) *32*
3.3.1.10 Diques e soleiras básicas *32*
3.3.1.11 Intrusivas alcalinas (Kf) *33*
3.3.1.12 Maciço alcalino de Tunas (Kt) *34*
3.3.2 Bacia Sedimentar do Paraná 34
3.3.2.1 Grupo Itararé indiviso (PCi) *34*
3.3.2.2 Grupo Guatá *35*
3.3.2.2.1 Formação Rio Bonito (Prb) 35
3.3.2.2.2 Formação Palermo (Pp) 36
3.3.2.3 Grupo Passa Dois *36*
3.3.2.3.1 Formação Irati (Pi) 36
3.3.2.3.2 Formação Serra Alta (Psa) 37
3.3.2.3.3 Formação Teresina (Pt) 37
3.3.2.3.4 Formação Rio do Rasto (Prr) 38
3.3.2.4 Grupo São Bento *39*
3.3.2.4.1 Formação Pirambóia (TRp) 39
3.3.2.4.2 Formação Botucatu (TRJb) 39
3.3.2.4.3 Formação Serra Geral (JKsg) 40
3.3.2.5 Grupo Bauru *41*
3.3.2.5.1 Formação Caiuá (Kc) 41
3.3.2.6 Sedimentos quaternários *42*
3.3.2.6.1 Colúvios (Qc) 42
3.3.2.6.2 Aluviões atuais (Qa) 42
3.3.2.6.3 Sedimentos recentes (Qha) 42
3.4 Depósitos minerais do Vale do Ribeira 43
3.4.1 Depósitos tipo Perau 44
3.4.2 Depósitos tipo Panelas 47
3.4.3 Depósitos Associados aos Granitos 49
3.4.3.1 Granito Itaoca *49*
3.4.3.2 Granito Três Córregos *49*
3.4.4 Depósitos no Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto 49
3.5 Aspectos climatológicos regionais 51
3.5.1 Pluviosidade anual no Estado do Paraná 52
3.5.2 Vazões de base 53
3.6 Mapa de uso do solo no Estado do Paraná 54
4. MATERIAL E MÉTODOS 55
4.1 Base de dados 55
4.1.1 Amostras de água superficial 55
4.1.2 Base cartográfica 56
4.1.3 Base hidrográfica 56
4.1.4 Base geológica e recursos minerais 56

4.2 Rotina de amostragem 57
4.2.1 Localização 57
4.2.2 Material coletado 57
4.2.3 Procedimentos de campo 57
4.2.3.1 Medidas físico-químicas da água in situ 57
4.2.3.2 Filtragem das amostras 58
4.2.3.3 Preservação das amostras 59
4.3 Procedimentos de Laboratório 59
4.3.1 Preparação das amostras 59
4.3.2 Análises laboratoriais 61
4.3.2.1 Cromatografia Iônica 61
4.3.2.2 Análise por ICP-MS 62
4.4 Tratamento dos dados 62
4.4.1 Elementos presentes e ausentes 62
4.4.2 Cálculo das concentrações em miliequivalentes por litro (meq L^{-1}) 63
4.4.3 Tratamento estatístico 66
4.4.3.1 Estatística univariada 66
4.4.3.2 Análise de correlação 66
4.4.3.3 Análise fatorial 68
4.4.3.4 Cartografia dos estimadores estatísticos 68
4.4.4 Abundância em relação ao Clarke 70
4.4.5 Análise multitemporal 70
4.5 Aplicações Ambientais Multipropósito 71
4.5.1 Aptidão para consumo humano 71
4.5.1.1 Comparação com Valores Máximos Permitidos (VMP) 73
4.5.2 O cálculo do Índice Relativo de Risco – IRR 75
4.5.2.1 Estado da arte 75
4.5.2.2 O método IRR 78
4.5.2.3 Cálculo do risco pelo programa RBCA 80
4.5.3 Assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais da Formação Serra Geral 82
4.6 Aplicação de dados hidroquímicos multielementares na exploração mineral 83
4.6.1 Comportamento dos elementos 84
5. RESULTADOS 86
5.1 Análise hidroquímica regional 86
5.1.1 Elementos presentes e ausentes 86
5.1.1 Análise estatística 87
5.1.2 Abundância em relação ao Clarke 90
5.1.2.1 Clarke de concentração na Formação Serra Geral 91
5.1.2.2 Clarke de concentração no Vale do Ribeira – PR 93
5.1.3 Distribuição espacial dos teores 94
5.1.4 Análise multitemporal 134
5.2 Aplicações ambientais multipropósito 137
5.2.1 Aptidão para consumo humano 138
5.2.2 O Índice Relativo de Risco (IRR) 139
5.2.2.1 Risco Toxicológico e carcinogênico pelo RBCA 143
5.2.2.2 Discussão dos resultados 146

5.2.3 Assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais da Formação Serra Geral 149
5.2.3.1 Localização das bacias hidrográficas 150
5.2.3.2 Análise estatística e distribuição dos teores de nitrato 151
5.2.3.3 Análise de correlação 151
5.2.3.4 Assinaturas antrópicas na Formação Serra Geral 154
5.2.3.5 Fontes de poluição 158
5.2.3.6 Discussão dos resultados 160
5.3 Aplicação de dados hidroquímicos multielementares na exploração mineral 162
5.3.1 Análise estatística 162
5.3.1.1 Elementos presentes e ausentes 162
5.3.1.2 Análise de correlação 162
5.3.1.1 Diagrama de correlação 164
5.3.1.2 Análise fatorial 166
5.3.1.2.1 Interação com o diagrama de correlação 168
5.3.2 Interpretações geológicas das análises estatísticas 169
5.3.2.1 Depósito tipo Panelas 171
5.3.2.2 Depósito tipo Perau 174
5.3.3 Modelos exploratórios para prospecção de depósitos minerais 176
5.3.3.1 Modelo exploratório para depósitos tipo Panelas 177
5.3.3.2 Modelo exploratório para depósitos tipo Perau 178
5.3.3.3 Modelo exploratório para depósitos de ETR 180
5.3.4 Discussão dos resultados 182
5.4 Hidroquímica no gerenciamento de bacias hidrográficas 184
6. CONCLUSÕES 185
7. REFERÊNCIAS 188

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista das variáveis hidroquímicas analisadas por ICP-MS e respectivos LD.....2

Tabela 2: Elementos que compõem a molécula dos princípios ativos utilizados como pesticidas, herbicidas, fungicidas, anti-brotantes, reguladores do crescimento vegetal e dessecantes.....16

Tabela 3: Lista das 119 sub-bacias amostradas, coordenada do ponto de coleta, nome do curso de água amostrado, sua classificação segundo CPRM (2010) e nome da Bacia hidrográfica em que se localiza.....23

Tabela 4: Unidades geológicas descritas na área de estudo 25

Tabela 5: Variáveis hidroquímicas analisadas por Cromatografia e respectivos LQ, conforme laboratório LAMIN.....62

Tabela 6: Valência dos metais analisados.....64

Tabela 7: Tendências mundiais no uso de diferentes fontes de água potável (porcentagem) 72

Tabela 8: Lista das variáveis hidroquímicas detectadas, com os respectivos VMP e referência. 73

Tabela 9: Lista das 32 variáveis com os respectivos VMP e referência. 78

Tabela 10: Parâmetros de exposição para população brasileira. 81

Tabela 11: Variáveis hidroquímicas analisadas, método analítico, limites de detecção (LD), número (N) de valores válidos e estimadores estatísticos.....88

Tabela 12: Teores medianos das variáveis hidroquímicas obtidas nas 119 amostras de água em superfície (clarke local), o valor mediano nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K).....90

Tabela 13: Teores medianos das variáveis hidroquímicas obtidas nas 63 amostras de água em superfície (clarke local), o valor mediano nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K). 92

Tabela 14: Teores das variáveis hidroquímicas obtidas nas amostras de água em superfície (clarke local), o valor médio nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K). 94

Tabela 15: Percentis das variáveis, os quais subsidiam a escala em cores dos mapas hidroquímicos.....97

Tabela 16: Dados estatísticos do levantamento realizado em 1996.....136

Tabela 17: Dados estatísticos do levantamento realizado em 2009/2010.....137

Tabela 18: Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método do IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR. 141

Tabela 19: Lista das bacias mais propícias ao consumo *in natura* pelo método do IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR. 141

Tabela 20: Lista das bacias com risco ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água, valor do índice de perigo e tipo de risco detectado no programa.....144

Tabela 21: Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.....144

Tabela 22: Lista das bacias hidrográficas mais propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.....145

Tabela 23: Variáveis hidroquímicas com coeficientes de correlação com o nitrato maiores ou iguais a 0,5. 152

Tabela 24: Matriz de Correlação.....163

Tabela 25: Variáveis resultantes da análise fatorial.....166
Tabela 26: Resultados da análise fatorial.....167

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Divisão municipal do Paraná e foma de abastecimento público.....5
Figura 2: Modelo esquemático do ponto de coleta nas sub-bacias.....7
Figura 3: Hidrograma unitário esquemático, destacando o momento onde predomina o fluxo de base. 8
Figura 4: Ilustração esquemática do uso de "Barreiras Reativas Permeáveis" para remediação ambiental 10
Figura 5: Desenho exemplificando a delimitação da pluma de contaminação, decorrente da lixiviação de resíduos industriais erroneamente dispostos.....10
Figura 6: Indicação dos elementos essenciais e tóxicos ao ser humano. 11
Figura 7: Gráficos com os efeitos da deficiência e excesso de elementos traço essenciais e não essenciais. 12
Figura 8: Mapa da distribuição do flúor nas águas. A área flúor-anômala localizada no nordeste do estado dá origem à elevada incidência de fluorose dentária em crianças da região (foto de detalhe)..12
Figura 9: Caminhos geoquimicos preferenciais para exposição humana aos elementos traços no ambiente. 13
Figura 10: Localização das sub-bacias estudadas, marcadas em malha vermelha, em relação às regiões geográficas do Paraná. 18
Figura 11: Localização das sub-bacias estudadas (em cinza) e principais acessos. 19
Figura 12: Mapa das principais Bacias Hidrográficas e rede de drenagem do Paraná, com destaque para as sub-bacias estudadas (em cinza).....20
Figura 13: Mapa geológico simplificado do Paraná, com a localização das sub-bacias estudadas. 26
Figura 14: Representação simplificada das estruturas e produtos essenciais de uma província de basaltos continentais.....41
Figura 15: Mapa geológico esquemático da região do Vale do Ribeira no Paraná. 44
Figura 16: Mapa destacando os municípios com maiores e menores excedentes hídricos. 51
Figura 17: Precipitação anual no Estado do Paraná e localização das sub-bacias em análise. 52
Figura 18: Mapa de vazões médias em pequenas bacias. As unidades estão em L/s/km^2.....53
Figura 19: Mapa de uso do solo do Estado do Paraná, com destaque para as bacias em estudo. 54
Figura 20: Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras, no exutório das 119 sub-bacias hidrográficas. 55
Figura 21: Imagem do Hanna HI 9828 e foto durante aquisição de dados *in situ*. 57
Figura 22: Foto do equipamento utilizado para filtrar as amostras antes de condicioná-la nos recipientes etiquetados. 58
Figura 23: Fotos da membrana após filtrar a amostra. 59
Figura 24: Fotografia das amostras condicionadas em isopor e freezer horizontal utilizado para a preservação pelo congelamento das amostras. 59
Figura 25: Fotografia da pesagem e posterior descongelamento das 119 amostras. 60
Figura 26: Lavagem dos novos frascos com água deionizada e posterior transferência das amostras. 60

Figura 27: Adição de ácido nítrico nas amostras condicionadas em novos recipientes. 61
Figura 28: Fotografia das amostras embaladas e condicionadas antes do envio para o laboratório ACMELAB. 61
Figura 29: Exemplo da aplicação de escala de percentis na cartografia geoquímica. 69
Figura 30: Fluxograma do cálculo do IRR aplicado para bacias que não apresentaram risco, na comparação inicial com valores orientadores. 79
Figura 31: Tabela periódica com os elementos químicos abordados nesta pesquisa, destacados em amarelo. 86
Figura 32: Mapa com a distribuição espacial do Alumínio (Al) em ppb. 100
Figura 33: Mapa com a distribuição espacial do Arsênio (As) em ppb. 100
Figura 34: Mapa com a distribuição espacial do Boro (B) em ppb. 101
Figura 35: Mapa com a distribuição espacial do Bário (Ba) em ppb. 101
Figura 36: Mapa com a distribuição espacial do Bromo (Br) em ppb. 102
Figura 37: Mapa com a distribuição espacial do Cálcio (Ca) em ppm. 102
Figura 38: Mapa com a distribuição espacial do Cádmio (Cd) em ppb. 103
Figura 39: Mapa com a distribuição espacial do Cério (Ce) em ppb. 103
Figura 40: Mapa com a distribuição espacial do Cloro (Cl) em ppm. 104
Figura 41: Mapa com a distribuição espacial do Cobalto (Co) em ppb. 104
Figura 42: Mapa com a distribuição espacial do Cromo (Cr) em ppb. 105
Figura 43: Mapa com a distribuição espacial do Césio (Cs) em ppb. 105
Figura 44: Mapa com a distribuição espacial do Cobre (Cu) em ppb. 106
Figura 45: Mapa com a distribuição espacial do Disprósio (Dy) em ppb. 106
Figura 46: Mapa com a distribuição espacial do Érbio (Er) em ppb. 107
Figura 47: Mapa com a distribuição espacial do Európio (Eu) em ppb. 107
Figura 48: Mapa com a distribuição espacial do Ferro (Fe) em ppb. 108
Figura 49: Mapa com a distribuição espacial do Gadolínio (Gd) em ppb. 108
Figura 50: Mapa com a distribuição espacial do Háfnio (Hf) em ppb. 109
Figura 51: Mapa com a distribuição espacial do Mercúrio (Hg) em ppb. 109
Figura 52: Mapa com a distribuição espacial do Hólmio (Ho) em ppb. 110
Figura 53: Mapa com a distribuição espacial do Potássio (K) em ppm. 110
Figura 54: Mapa com a distribuição espacial do Lantânio (La) em ppb. 111
Figura 55: Mapa com a distribuição espacial do Lítio (Li) em ppb. 111
Figura 56: Mapa com a distribuição espacial do Lutécio (Lu) em ppb. 112
Figura 57: Mapa com a distribuição espacial do Magnésio (Mg) em ppm. 112
Figura 58: Mapa com a distribuição espacial do Manganês (Mn) em ppb. 113
Figura 59: Mapa com a distribuição espacial do Molibdênio (Mo) em ppb. 113
Figura 60: Mapa com a distribuição espacial do Sódio (Na) em ppm. 114
Figura 61: Mapa com a distribuição espacial do Nióbio (Nb) em ppb. 114
Figura 62: Mapa com a distribuição espacial do Neodímio (Nd) em ppb. 115

Figura 63: Mapa com a distribuição espacial do Níquel (Ni) em ppb. 115
Figura 64: Mapa com a distribuição espacial do Fósforo (P) em ppb. 116
Figura 65: Mapa com a distribuição espacial do Chumbo (Pb) em ppb. 116
Figura 66: Mapa com a distribuição espacial do Praseodímio (Pr) em ppb. 117
Figura 67: Mapa com a distribuição espacial do Rubídio (Rb) em ppb. 117
Figura 68: Mapa com a distribuição espacial do Rutênio (Ru) em ppb. 118
Figura 69: Mapa com a distribuição espacial do Enxofre (S) em ppm. 118
Figura 70: Mapa com a distribuição espacial do Antimônio (Sb) em ppb. 119
Figura 71: Mapa com a distribuição espacial do Escândio (Sc) em ppb. 119
Figura 72: Mapa com a distribuição espacial do Silício (Si) em ppb. 120
Figura 73: Mapa com a distribuição espacial do Samário (Sm) em ppb. 120
Figura 74: Mapa com a distribuição espacial do Estanho (Sn) em ppb. 121
Figura 75: Mapa com a distribuição espacial do Estrôncio (Sr) em ppb. 121
Figura 76: Mapa com a distribuição espacial do Térbio (Tb) em ppb. 122
Figura 77: Mapa com a distribuição espacial do Tório (Th) em ppb. 122
Figura 78: Mapa com a distribuição espacial do Tálio (Tl) em ppb. 123
Figura 79: Mapa com a distribuição espacial do Túlio (Tm) em ppb. 123
Figura 80: Mapa com a distribuição espacial do Urânio (U) em ppb. 124
Figura 81: Mapa com a distribuição espacial do Vanádio (V) em ppb. 124
Figura 82: Mapa com a distribuição espacial do Tungstênio (W) em ppb. 125
Figura 83: Mapa com a distribuição espacial do Ítrio (Y) em ppb. 125
Figura 84: Mapa com a distribuição espacial do Itérbio (Yb) em ppb. 126
Figura 85: Mapa com a distribuição espacial do Zinco (Zn) em ppb. 126
Figura 86: Mapa com a distribuição espacial do Zircônio (Zr) em ppb. 127
Figura 87: Mapa com a distribuição espacial do Cloreto (Cl^-) em mgL^{-1}. 127
Figura 88: Mapa com a distribuição espacial do Brometo (Br^-) em mgL^{-1}. 128
Figura 89: Mapa com a distribuição espacial do Fluoreto (F^-) em mgL^{-1}. 128
Figura 90: Mapa com a distribuição espacial do Fosfato (PO_4) em mgL^{-1}. 129
Figura 91: Mapa com a distribuição espacial do Nitrato(NO_3) em mgL^{-1}. 129
Figura 92: Mapa com a distribuição espacial do Nitrito (NO_2) em mgL^{-1}. 130
Figura 93: Mapa com a distribuição espacial do Sulfato (SO_4) em mgL^{-1}. 130
Figura 94: Mapa com a distribuição espacial da Temperatura em ºC. 131
Figura 95: Mapa com a distribuição espacial do pH. 131
Figura 96: Mapa com a distribuição espacial do potencial de oxiredução (Eh) em mV. 132
Figura 97: Mapa com a distribuição espacial da Condutividade elétrica em μS/cm. 132
Figura 98: Mapa com a distribuição espacial dos Sólidos Totais Dissolvido (STD) em mgL^{-1}. 133
Figura 99: Valores da mediana das variáveis analisados em ambos levantamentos. 134
Figura 100: Comparação do número valores válidos entre os levantamentos. 135

Figura 101: Sub-bacias com as variáveis hidroquímicas que não se enquadram nos valores de referência.. 139

Figura 102: Bacias com restrição ao consumo de água *in natura* pelo método do Índice Relativo de Risco (IRR). 140

Figura 103: Localização das bacias mais propícias ao uso, pertencentes ao primeiro quartil (Q1) e menos propícias ao uso, pertencentes ao terceiro quartil (Q3), pelo método do IRR. 142

Figura 104: Bacias com restrição ao consumo de água *in natura* segundo método RBCA. 143

Figura 105: Localização das bacias mais propícias ao uso, pertencentes ao primeiro quartil (Q1) e menos propícias ao uso, pertencentes ao terceiro quartil (Q3), pelo método RBCA. 146

Figura 106: Mapa com as "bacias com risco" pelo método IRR, bacias com risco cumulativo e/ou carcinogênico pelo método RBCA e bacias com risco em ambos os métodos. 147

Figura 107: Bacias hidrográficas que apresentaram risco em ambos. 148

Figura 108: Sub-bacias hidrográficas que drenam a Formação Serra Geral..... 150

Figura 109: Distribuição espacial do nitrato nas águas. 151

Figura 110: Espacialização do somatório das concentrações das variáveis com coeficientes de correlação com o nitrato maiores que 0,5. 153

Figura 111: Sub-bacias hidrográficas acima do 3° quartil (vermelho) e abaixo do 1° quartil (azul) relacionadas as concentrações das variáveis com coeficientes de correlação com o nitrato maior que 0,5. 154

Figura 112: Distribuição espacial das concentrações das variáveis que representam assinaturas antrópicas nas águas sobre o mapa de densidade populacional do Paraná. 155

Figura 113: Distribuição espacial dos valores da soma "N+P+K". 156

Figura 114: Distribuição espacial do cromo. 157

Figura 115: Detalhe da bacia hidrográfica IV - 180 e estação de tratamento de esgotos. 159

Figura 116: Fontes de contaminação na bacia IV - 153: "A" e "B" - aterros; "C" - usina de cana de açúcar; "D" - curtume; "E" - ETE; "F" - graxaria. 160

Figura 117: Diagrama de correlação das 39 variáveis com r≥ 0,65 sendo, linhas vermelhas para r≥0,9, linhas laranjas para 0,8≤ r ≤0,89, linhas azuis para 0,7≤ r ≤0,79 e linhas cinza para 0,65≤ r ≤0,69. 165

Figura 118: Interação entre o Fator 1 e o diagrama de correlação. 168

Figura 119: Interação entre o Fator 2 e o diagrama de correlação. 168

Figura 120: Interação entre o Fator 3 e o diagrama de correlação. 169

Figura 121: Diagrama de correlação com a interpretação das associações multielementares. Em azul variáveis associadas com depósitos tipo Panelas, em amarelo variáveis associadas com depósitos tipo Perau, em verde variáveis associadas as rochas alcalinas e em laranja claro variáveis associadas aos granitos. 170

Figura 122: Gráfico do potencial iônico, com a indicação da mobilidade dos elementos. Foram com destacados em azul os elementos associados aos depósitos "tipo Panelas". 173

Figura 123: Gráfico do potencial iônico, com a indicação da mobilidade dos elementos. Foram com destacados em azul os elementos determinados no Fator 2 e associados aos depósitos "tipo Perau". 175

Figura 124: Espacialização da soma dos elementos: As, B, Ca, Er, Ho, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Sr, U e F em sub-bacias do Vale do Ribeira. 177

Figura 125: Espacialização da soma dos elementos: Co, Cu, Fe, Ni, Sc e Zn em sub-bacias do Vale do Ribeira.....178
Figura 126: Espacialização da soma dos ETR em sub-bacias do Vale do Ribeira. 180
Figura 127: Espacialização da soma dos ETR leves em sub-bacias do Vale do Ribeira. 181
Figura 128: Espacialização da soma dos ETR pesados em sub-bacias do Vale do Ribeira. 182

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

µg L^{-1}	Microgramas por litro
Al	Alumínio
ANA	Agência Nacional das Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
As	Arsênio
ASTM	*American Society of Testing Materials*
B	Boro
Ba	Bário
Br	Bromo
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Ce	Cério
C.E	Condutividade Elétrica
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cl	Cloro
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cond.	Condutividade Elétrica
CPRM	Serviço Geológico do Brasil (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais)
Cr	Cromo
Cs	Césio
Cu	Cobre
DEC	Decreto
Dy	Disprósio
Eh	Potencial redóx
Er	Érbio
Eu	Európio
ETE	Estação de tratamento de Esgoto
ETR	Elemento Terra Rara
EPA	*Environmental Protection Agency*
Fe	Ferro
Gd	Gadolínio
Hf	Háfnio
Hg	Mercúrio
Ho	Hólmio
IAP	Índice de qualidade da água bruta para fins de Abastecimento Público
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Cromatografia Iônica
ICP-MS	*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
ICP-AES	*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica
IPARDES	Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
IQA	Índice de Qualidade da Água
IRR	Índice Relativo de Risco
ISTO	Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas
ITCG	Instituto de Terras, Cartografia e Geociências do Paraná
K	Potássio

La	Lantânio
LAMIN	Laboratório de Análises Minerais
LD	Limite de detecção
Li	Lítio
Lu	Lutécio
Mg	Magnésio
MINEROPAR	Serviço Geológico do Paraná
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Na	Sódio
Nb	Nióbio
Nd	Neodímio
Ni	Níquel
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
ORP	Potencial redóx
Pb	Chumbo
PEL	Parque Estadual das Lauráceas
PGAGEM	Projeto Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica
PNI	Parque Nacional do Iguaçu
Pr	Praseodímio
PRT	Portaria
Rb	Rubídio
RBCA	*Risk-Based Corrective Action*
RES	Resolução
Ru	Rutênio
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Sc	Escândio
Si	Silício
Sm	Samário
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
SUDERHSA	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental (atual Instituto das Águas do Paraná).
Tb	Térbio
Th	Tório
Tl	Tálio
Tm	Túlio
U	Urânio
UNICEF/WHO	*The United Nations Children's Fund /World Health Organization*
V	Vanádio
VMP	Valor Máximo Permitido
VR	Vale do Ribeira
W	Tungstênio
Y	Ítrio
Yb	Itérbio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

RESUMO

O estudo hidrogeoquímico multielementar em bacias hidrográficas, associado a análises estatísticas e geoprocessamento, possibilita relacionar as variáveis físico-químicas detectadas com os constituintes das rochas e/ou com ações antrópicas decorrentes dos diferentes tipos de uso e ocupação do solo (indústrias, urbanização, florestas preservadas). Neste aspecto, a hidrogeoquímica multielementar abre um leque de possibilidades de estudos e aplicações. O objetivo geral desta tese é elaborar uma rotina de tratamento de dados que caracterize, regionalmente, assinaturas hidroquímicas de fontes naturais (interação água-rocha) e/ou antrópicas. Foram utilizadas análises físico-químicas que representam 119 pontos de amostragens, localizados no exutório de bacias hidrográficas no Paraná. As 119 amostras de águas superficiais foram analisadas por cromatografia iônica (CI) e *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS). O tratamento de dados consistiu na identificação das variáveis válidas, cartografia dos estimadores estatísticos, transformação das unidades $\mu g\ L^{-1}$ e $mg\ L^{-1}$ para $meq\ L^{-1}$, análise da correlação, análise fatorial e espacialização do somatório das assinaturas ambientais e exploratórias identificadas. O estudo hidrogeoquímico multielementar na gestão ambiental focou na qualidade da água para consumo humano, na detecção de assinaturas antrópicas, e na identificação de possíveis fontes de poluição. Neste estudo é proposto o Índice Relativo de Risco (IRR), a partir da divisão das concentrações detectadas nos laudos analíticos pelos respectivos valores orientadores ou valores máximos permitidos (VMP). A partir do somatório dos quocientes de cada ponto amostrado foram hierarquizadas as bacias hidrográficas mais favoráveis e menos favoráveis à captações destinadas ao consumo humano. Os resultados indicam que as bacias com maiores coberturas florestais e pouco urbanizadas representam as bacias com as melhores condições físico-químicas para abastecimento, com destaque para as sub-bacias do Parque Nacional do Iguaçu e do Parque Estadual das Lauráceas (Vale do Ribeira). Outra abordagem na área de gestão ambiental de bacias hidrográficas foi realizada nas sub-bacias que drenam a formação Serra Geral, utilizando o nitrato como "farejador de contaminação". Este método identificou associações multielementares que indicam a presença de efluentes antrópicos nos recursos hídricos. As possíveis fontes de contaminação foram investigadas e caracterizadas mediante observações de imagens orbitais. Foi realizada uma análise multitemporal onde foi observado que as maiores e menores concentrações mantiveram-se nas mesmas regiões, em ambos os levantamentos (intervalo de 13 anos). A distribuição dos parâmetros físico-químicos em mapas possibilitou a observação de uma estrutura hidroquímica de direção NE-SW em sub-bacias que drenam as rochas do Permiano superior, indicando uma fonte geológica para esta estrutura. Já o estudo hidrogeoquímico de cunho exploratório visou estabelecer modelos exploratórios para a prospecção mineral. As aplicações exploratórias foram realizadas a partir de 42 variáveis, detectadas em oito pontos de coleta localizados na Região do Vale do Rio Ribeira de Iguape (Região Metropolitana de Curitiba). Este estudo resultou na determinação modelos hidrogeoquímicos exploratórios, de depósitos Cu-Pb-Zn do tipo Perau, Panelas, bem como, Elementos Terras Raras (ETR). A aplicação da hidrogeoquímica multielementar em estudos ambientais e exploratórios, permite que gestores de recursos hídricos identifiquem áreas favoráveis a captação para o consumo humano, evitando expor usuários a riscos toxicológicos, assim como, em projetos de prospecção mineral, permitirá identificar modelos exploratórios de interesse econômico, contribuindo com o desenvolvimento geológico e social regional. Por fim esta pesquisa contribui para o uso dos recursos hídricos de maneira sustentável, princípio fundamental na gestão de bacias hidrográficas.

Palavras-chave: *hidrogeoquímica multielementar, bacias hidrográficas, Estado do Paraná.*

ABSTRACT

The multielement hydrogeochemical study in watersheds associated with statistical and GIS analyzes, allows to relate the physicochemical variables detected with the constituents of rocks and / or human actions resulting from different types land use and occupation (industry, urbanization, forest preserved). In this aspect, the hydrogeochemical multielement opens a range of possibilities for studies and applications. The main objective of this thesis is to develop a routine to processing data, hydrochemical signatures of natural sources (water-rock interaction) and / or anthropogenic sources. Physicochemical analyzes representing 119 sampling sites, located in watershed at Paraná State. The 119 surface water samples were analyzed using ion chromatography (IC) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Data processing consisted in the identification of valid variables, mapping statistical estimators, correlation analysis, factorial analysis and spatial distribution. The hydrogeochemical study in environmental management focused on water quality for human consumption, detection of anthropogenic signatures, and the identification of sources of pollution. In this study was proposed the Relative Index Risk (IRR), by dividing the concentrations detected in the analytical reports by their guiding values. The quotients from each sampled (watersheds) were ranked and identified the most favorable and least favorable to human consumption. The results indicate that the watersheds with forest coverage and little urbanized areas represents the best physicochemical conditions for human supply, emphasis on watersheds located at the Iguaçu National Park and the State Park of Lauráceas (Ribeira Valey). Another environmental approach was performed in watersheds that drain the Serra Geral Formation, using nitrate as an indicator of anthropogenic contamination. This method identified multielement associations that indicate the presence of anthropogenic effluents on water resources. Possible sources of contamination were investigated and characterized by observations of orbital images. Multitemporal analysis observed that the highest and lowest concentrations remained in the same regions in both surveys (range of 13 years). The distribution of physico-chemical parameters on maps identified a NE-SW hydrochemistry trending on rocks with Permian ages, indicating a geological source for this structure. The hydrogeochemical exploratory study identified mineral prospecting models for Cu-Pb-Zn deposits (Perau and Panelas type), and for Rare Earth Elements (REE). The application of hydrogeochemical multielement on environmental studies allows water managers to identify favorable watersheds to human consumption. At exploration studies, is possible to identify mineral prospecting models, that improve the geological knowledge and social development. Finally this research contributes to sustainable management of water resources in watersheds.

Keywords: *multielement hydrochemistry, watersheds, Parana State.*

1. INTRODUÇÃO

A hidrogeoquímica é o ramo da ciência que estuda os aspectos químicos da água e suas relações com as rochas da crosta terrestre. Ela fundamenta-se no fato de que alguns elementos químicos permanecem em solução, deslocando-se junto com a massa hídrica, independentemente de sua energia cinética.

A grande capacidade de dissolução e a elevada reatividade faz com que a água natural contenha uma grande quantidade de substâncias dissolvidas, as quais podem estar na forma molecular ou iônica.

Um material rochoso, ao interagir com o ambiente superficial, tem seus elementos químicos redistribuídos em conformidade com as fases disponíveis, controlados pelo conteúdo energético do sistema. A presença maior ou menor de um determinado elemento químico na água vai refletir, além de sua presença, sua mobilidade naquele contexto ambiental. Elementos mais móveis são aqueles em que processos de fixação na fase sólida são menos efetivos. Eles têm dificuldade em se ajustar às estruturas sólidas existentes, seja fazendo parte de uma estrutura cristalina ou adsorvidos na superfície de substâncias minerais ou orgânicas (Bittencourt & Tubbs Filho, 2007).

O uso de técnicas prospectivas em estudos ambientais, como a amostragem de água e solo, análises químicas multielementares, associadas ao tratamento estatístico dos resultados analíticos, pode indicar regiões com teores naturais extremamente elevados ou regiões com déficit de elementos químicos.

Desta forma, destaca-se que o conhecimento e estudo da origem dos constituintes químicos das águas superficiais e localização das respectivas anomalias, que podem ter origem natural, antrópica ou ambas, contribuem para o conhecimento científico, planejamento e gestão territorial, evolução e saúde da sociedade.

Entre os principais constituintes químicos dissolvidos nas águas destacam-se: sódio, potássio, cálcio, magnésio, ferro, estrôncio, bicarbonato, carbonato, cloreto, nitrato, silício e sulfato. Contudo, em estudos qualitativos ambientais também são realizadas análises de íons secundários e traços, principalmente para caracterizar a interação água-rocha, bem como quando há indícios de contaminação devido a atividades antrópicas, a exemplo de atividades industriais, lixões, aterro sanitário, lagoas e depósitos de rejeitos industriais. Dentre os principais constituintes secundários, destacam-se: boro, brometo, manganês e zinco.

A caracterização de parâmetros físico da água aborda: temperatura, cor, odor, sabor, turbidez, sólidos em suspensão, condutividade elétrica e salinidade. As características químicas relacionadas à qualidade são: pH, Eh, resíduo seco, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade, acidez, dureza, demanda de oxigênio e carbono orgânico total.

Outras variáveis avaliadas nas águas são os elementos tóxicos e carcinogênicos como o antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, fluoreto, mercúrio e selênio, os quais podem induzir doenças se houver uma ingestão continuada de água com estas substâncias.

Nesta pesquisa, foram analisadas 119 amostras de águas superficiais através de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a detecção das variáveis hidroquímicas listadas na Tabela 1.

Outros compostos e ânions detectados através de Cromatografia Iônica foram: Br^- (brometo), Cl^- (cloreto), F^- (fluoreto), NO_3^- (nitrato), NO_2^- (nitrito), PO_4^{-2} (fosfato) e SO_4^{-2} (sulfato).

Tabela 1: Lista das variáveis hidroquímicas analisadas por ICP-MS e respectivos LD.

Elemento	unidade	LD
Ag (prata)	ppm	0,05
Al (alumínio)	ppb	1
As (arsênio)	ppb	0,5
Au (ouro)	ppb	0,05
B (boro)	ppb	5
Ba (bário)	ppb	0,05
Be (berílio)	ppb	0,05
Bi (bismuto)	ppb	0,05
Br (bromo)	ppb	5
Ca (cálcio)	ppm	0,05
Cd (cádmio)	ppb	0,05
Ce (cério)	ppb	0,01
Cl (cloro)	ppm	1
Co (cobalto)	ppb	0,02
Cr (cromo)	ppb	0,5
Cs (césio)	ppb	0,01
Cu (cobre)	ppb	0,1
Dy (disprósio)	ppb	0,01
Er (érbio)	ppb	0,01
Eu (európio)	ppb	0,01
Fe (ferro)	ppb	10
Ga (gálio)	ppb	0,05
Gd (gadolínio)	ppb	0,01
Ge (germânio)	ppb	0,05
Hf (háfnio)	ppb	0,02
Hg (mercúrio)	ppb	0,1
Ho (hólmio)	ppb	0,01
In (índio)	ppb	0,01
K (potássio)	ppm	0,05
La (lantânio)	ppb	0,01
Li (lítio)	ppb	0,1
Lu (lutécio)	ppb	0,01
Mg (magnésio)	ppm	0,05
Mn (manganês)	ppb	0,05
Mo (molibdênio)	ppb	0,1
Na (sódio)	ppm	0,05
Nb (nióbio)	ppb	0,01
Nd (neodímio)	ppb	0,01
Ni (níquel)	ppb	0,2
P (fósforo)	ppb	20
Pb (chumbo)	ppb	0,1
Pd (paládio)	ppb	0,2
Pr (praseodímio)	ppb	0,01
Pt (platina)	ppb	0,01
Rb (rubídio)	ppb	0,01
Re (rênio)	ppb	0,01
Rh (ródio)	ppb	0,01
Ru (rutênio)	ppb	0,05
S (enxofre)	ppm	1
Sb (antimônio)	ppb	0,05
Sc (escândio)	ppb	1
Se (selênio)	ppb	0,5
Si (silício)	ppb	40
Sm (samário)	ppb	0,02
Sn (estanho)	ppb	0,05
Sr (estrôncio)	ppb	0,01
Ta (tântalo)	ppb	0,02
Tb (térbio)	ppb	0,01
Te (telúrio)	ppb	0,05
Th (tório)	ppb	0,05
Ti (titânio)	ppb	10
Tl (tálio)	ppb	0,01
Tm (túlio)	ppb	0,01
U (urânio)	ppb	0,02

(continua)

(continuação)

Elemento	unidade	LD
V (vanádio)	ppb	0,2
W (tungstênio)	ppb	0,02
Y (ítrio)	ppb	0,01
Yb (itérbio)	ppb	0,01
Zn (zinco)	ppb	0,5
Zr (zircônio)	ppb	0,02

O manejo de grande quantidade de dados pode ser simplificado pela utilização de gráficos e diagramas, que corretamente manipulados tendem a ressaltar as relações entre os parâmetros, enfatizando diferenças e similaridades, além de facilitar a identificação de processos químicos (Custodio & Llamas, 2001).

Estas ferramentas também são úteis na identificação de anomalias hidroquímicas que, segundo Bittencourt & Tubbs Filho (2007), são concentrações incomuns no ambiente, cuja persistência depende dos fluxos e mobilidade dos elementos na paisagem. Conhecidos os atributos físicos e químicos adequados dos fluxos se pode identificar a fonte das anomalias, sendo que, para se identificar uma anomalia há que se estabelecer o teor de fundo da variável em questão no ambiente considerado.

Anomalias também podem ser definidas como valores de concentrações de variáveis fora da faixa de valores normais, denominados de *background*. Dentre as anomalias destacam-se as anomalias positivas, com valores acima do *background*, e anomalias negativas, com valores abaixo do *background*.

A interpretação de dados, anômalos ou normais, pode ser auxiliada por técnicas estatísticas univariadas e multivariadas. Dentre estas técnicas destaca-se o estudo da correlação entre variáveis que, através uma equação mede a similaridade de comportamento de séries de dados. A correlação descobre as regras de interdependência entre os parâmetros.

A fase final de um levantamento geoquímico e/ou hidroquímico, que abrange o tratamento dos dados, inclui a confecção de mapas com a distribuição das variáveis isoladas, ou de suas combinações, que foram obtidas por técnicas numéricas como a matriz de correlação.

Licht (2010) destaca que a escolha correta da quantidade e da amplitude dos intervalos, da forma e dimensão dos símbolos e da gradação de cores para a representação dos valores são fundamentais para que o leitor tenha uma correta percepção das variações do fundo geoquímico, da presença de estruturas geoquímicas coincidentes ou não com a estruturação geológica e da presença de alvos indicados para estudos de detalhe.

Na presente pesquisa foi adotada a escala de percentis, metodologia semelhante à utilizada pelos serviços geológicos da Grã-Bretanha e da Finlândia na edição dos seus Atlas geoquímicos e, atualmente adotada por diversos serviços geológicos do mundo.

1.1 Justificativas

Cerca de 50,5% dos municípios paranaenses utilizam-se dos recursos hídricos superficiais para abastecimento, ora como fonte exclusiva, ora associados ao manancial subterrâneo (sistemas mistos).

As 119 sub-bacias em estudo localizam-se predominantemente sobre municípios que utilizam o manancial superficial, ao menos em parte, no abastecimento público. A Figura 1 apresenta um mapa com os municípios paranaenses e os respectivos mananciais utilizados para abastecimento (subterrâneos, superficiais ou mistos). Em vermelho estão sobrepostas as sub-bacias em estudo.

A escolha destas 119 sub-bacias alvo foi baseada em informações pré-existentes de anomalias geoquímicas anteriormente mapeadas (Licht, 2001a, 2001b), distintas unidades geológicas e usos do solo diferenciados, os quais são descritos no Capítulo 3 “CARACTERIZAÇÃO DAS SUB-BACIAS HIDROGRÁFICAS”.

Ressalta-se que as concentrações das variáveis hidroquímicas podem ter origem natural (fontes geológicas) ou refletir ações antrópicas como o aporte de efluentes derivados de atividades industriais, agrícolas e lixiviação de contaminantes em áreas urbanizadas.

Desta forma, o estudo sobre a origem da composição química das águas é essencial, uma vez que não são raras as detecções de concentrações de elementos e compostos químicos que podem expor a saúde dos usuários ao risco, principalmente no que tange a ingestão de elementos menores e traços dissolvidos na água.

Outro aspecto importante e que justifica esta pesquisa é a possibilidade de aplicação dos dados hidrogeoquímicos multielementares em estudos de prospecção mineral, visto que foram analisadas 70 variáveis hidroquímicas, muitas de interesse econômico, que podem indicar sub-bacias hidrográficas para estudos de detalhe.

Portanto, a aplicação de técnicas de prospecção mineral em análises ambientais e exploratórias é o tema motivador desta pesquisa.

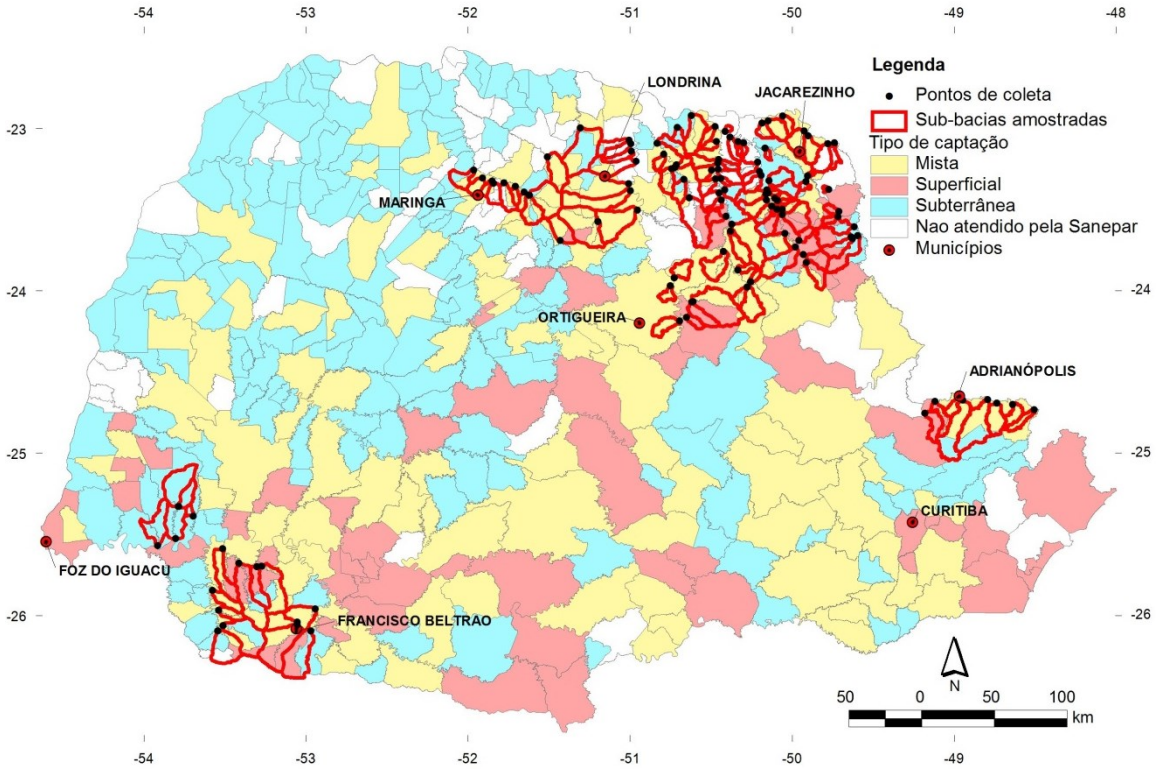


Figura 1: Divisão municipal do Paraná e foma de abastecimento público.
Fonte: Modificado de Athayde et al.(2010).

1.2 Hipóteses

Mediante análises multielementares de água, coletadas no exutório de bacias hidrográficas localizadas em distintos substratos geológicos, e com distintos usos do solo, é possível identificar associações entre as variáveis hidroquímicas detectadas nos recursos hídricos superficiais, o contexto geológico e interferências antrópicas.

A associação de variáveis hidroquímicas dissolvidas na água, representando assinaturas antrópicas, naturais ou ambas, pode ser identificada mediante técnicas aplicadas em estudos prospecção mineral, estatísticas univariadas, multivariadas e geoprocessamento.

A aplicação da análise de risco toxicológico cumulativo (método RBCA) e o cálculo do Índice Relativo de Risco (IRR) podem ser reproduzidos em escala regional e colaborar com a gestão sustentável de mananciais destinados e/ou utilizados para abastecimento.

1.3 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa é elaborar uma rotina de tratamento de dados que caracterize, regionalmente, assinaturas hidroquímicas de fontes naturais (interação água-rocha) e antrópicas, mediante o uso integrado de técnicas estatísticas, análise hidroquímica e geoprocessamento.

Partindo-se dos princípios hidrogeoquímicos e da aplicação de técnicas que auxiliam estudos de prospecção mineral, pretende-se investigar a ocorrência de variáveis hidroquímicas na água superficial de 119 sub-bacias hidrográficas.

Desta forma, é imprescindível o estudo geológico e de processos geoquímicos, caracterizar a distribuição espacial dos parâmetros físico-químicos nas águas, bem como verificar as interferências do uso do solo e ações antrópicas no ambiente.

1.3.1 Objetivos Específicos

- Verificar se as sub-bacias estudadas possuem aptidão para o consumo de água *in natura*.
- Hierarquizar e selecionar as sub-bacias segundo o Índice Relativo de Risco, permitindo identificar as mais aptas, e as que possuem maior risco, para consumo *in natura*.
- Estabelecer assinaturas hidroquímicas que representem interferências antrópicas nas sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral.
- Estabelecer uma rotina de tratamento de dados hidroquímicos visando à exploração mineral de sulfetos de Pb-Zn-Cu-Ag e elementos terras raras (ETR) no Vale do Ribeira.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Representatividade das amostras de água superficial

Um manancial é definido como um ponto ou zona na superfície do terreno em que, de modo natural, flui uma quantidade apreciável de água. As amostras utilizadas nesta pesquisa foram coletadas, conforme ilustração apresentada na Figura 2, no exutório de sub-bacias hidrográficas.

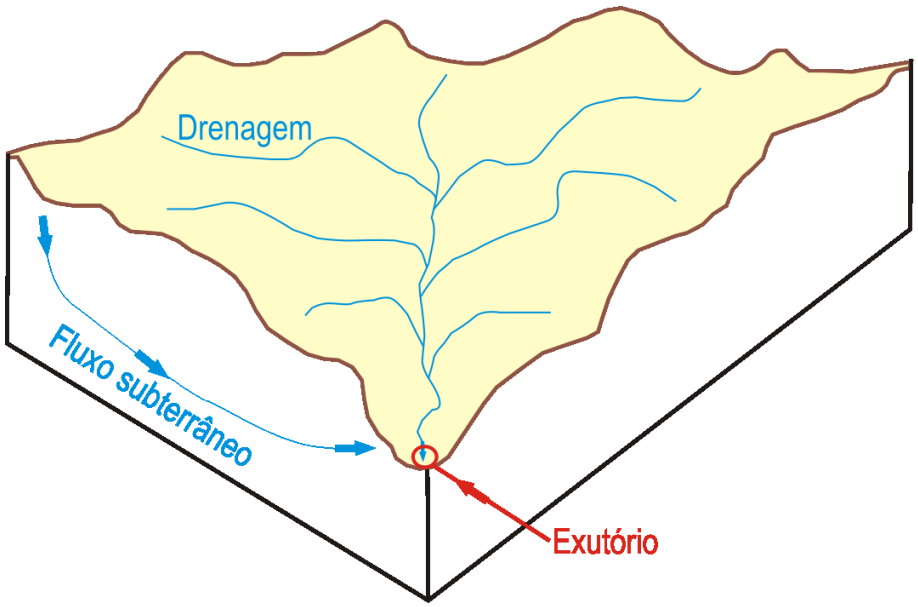


Figura 2: Modelo esquemático do ponto de coleta nas sub-bacias.

Com o objetivo de coletar amostras com um maior tempo de interação água-rocha e reduzir ao máximo a influência do escoamento superficial, as coletas são executadas sempre após um período de estiagem, no mínimo 3 a 5 dias sem precipitação. Sendo assim, as amostragens representam o fluxo de base de um hidrograma unitário, conforme demonstrado na Figura 3. O fluxo de base de um rio é definido como um fluxo que se mantem com certa regularidade, mesmo em períodos de estiagem. Portanto, o fluxo de base representa a descarga de aquíferos na rede de drenagem das áreas estudadas, mesmo em períodos de estiagem.

O hidrograma pode ser considerado como uma expressão integral das características físicas e climáticas que governam as relações entre precipitação e escoamento em uma determinada bacia. O hidrograma, no sentido mais amplo, é o gráfico que relaciona alguma propriedade do fluxo de água, como vazão ou velocidade com o tempo. Em uma forma mais restrita é o gráfico que mostra a variação da vazão de uma bacia de um rio com o tempo (Custodio & Llamas, 2001).

Através do hidrograma é possível relacionar vazão, tempo, precipitação, escoamento superficial e a contribuição do aquífero em uma determinada bacia hidrográfica. No primeiro trecho do hidrograma unitário, onde as vazões do rio são descendentes, o escoamento é unicamente devido ao escoamento

subterrâneo ou fluxo de base. O segundo trecho chamado de curva de ascensão é devido à contribuição da parcela de precipitação que excede à capacidade de infiltração. Há a formação do escoamento superficial direto o qual promove aumento da vazão à medida que aumenta a área de contribuição para o escoamento.

Se a precipitação tiver duração suficiente para permitir que toda a área da bacia hidrográfica contribua para a vazão na seção de controle, atinge-se o valor máximo para a vazão resultante da precipitação.

Após a vazão máxima reduz-se gradualmente a área de contribuição do escoamento superficial, devido ao término da precipitação, no chamado trecho de recessão do escoamento superficial direto, até que chega um momento, no ponto de inflexão, em que novamente volta a ocorrer apenas à contribuição do escoamento subterrâneo ou de base.

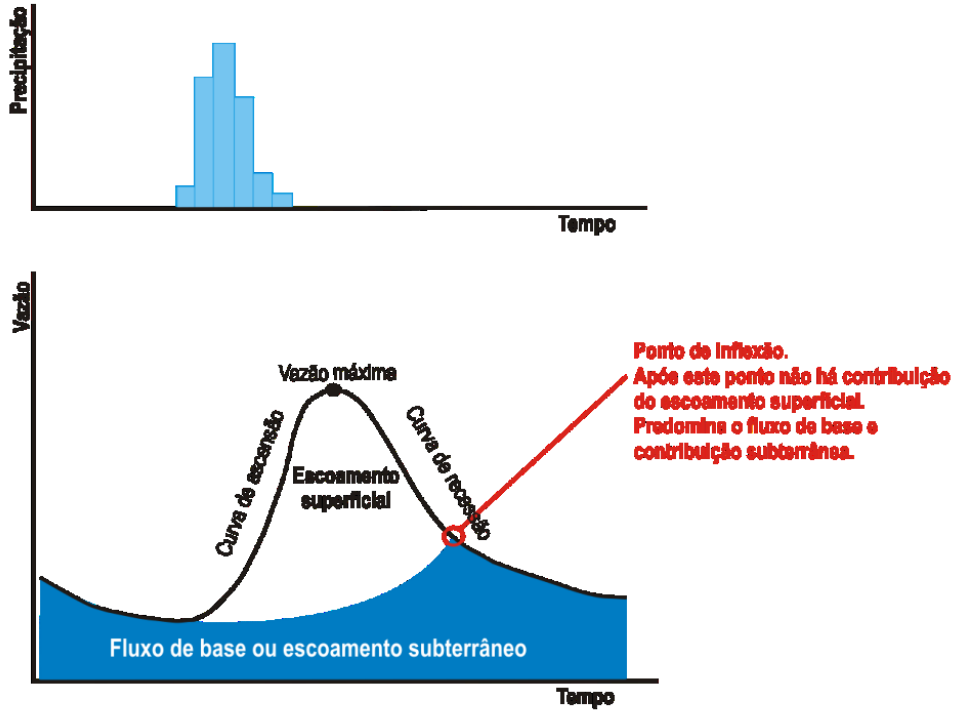


Figura 3: Hidrograma unitário esquemático, destacando o momento onde predomina o fluxo de base.

Fonte: Modificado de Custodio & Llamas (2001).

2.2 Aplicações multipropósito de dados hidroquímicos

A hidroquímica, em função de sua relação com a composição dos materiais rochosos, tem um significativo potencial na prospecção geoquímica. A facilidade de se empregar análises multielementares, como é ocaso das análises por espectrometria de emissão de plasma (ICP), abre uma gama de possiblidades para aplicação em programas de prospecção mineral e meio ambiente em áreas extensas do território.

2.2.1 Atlas e mapeamentos hidrogeoquímicos

Um exemplo atual de atlas hidroquímico em escala continental dá-se com o Serviço geológico da Europa (*EuroGeoSurvey*) que produziu o "Atlas geoquímico da Europa" (FOREGS, 2005) com a contribuição do IUGS/IAGC *Global Geochemical Baselines*. Dentre outros resultados, o mapa contém a análise de 62 variáveis por *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (ICP-MS), *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES) ou Cromatografia Iônica (IC). Para classificar os dados foram produzidos mapas em função de tamanho de pontos. Na maioria dos casos, 10 dos valores mais baixos são apresentados com o menor tamanho de símbolo e 2 das maiores concentrações com o símbolo de maior tamanho. Entre estes percentis fixos, o resto da distribuição é dividido em 14 categorias de tamanho de símbolo usando uma escala logarítmica. A escala em cores dos mapas também apresenta os valores segundo os percentis: 5, 15, 25, 35, 50, 56, 75, 85 e 95. Neste mesmo produto é apresentado o histograma e a curva cumulativa da distribuição dos parâmetros em escala logarítmica.

Outro exemplo relevante de produção de mapas multiuso é o "*Environmental Geochemical Atlas of the Central parts of the Barents Region*" (Reimann et al. 1998), fruto da cooperação entre os Serviços geológicos da Finlândia e Noruega em parte da Península de Kola, na Rússia. São mais de 400 mapas em escala de percentis, diagramas de frequência e *boxplots*.

O mapeamento geoquímico em escala global e local foi um dos temas em destaque na programação técnica-científica no 33.º Congresso Internacional de Geologia em Oslo (IGC, 2008), com vários exemplos metodológicos, definições de anomalias, análise de risco, elaboração de atlas, exemplos de aplicações de mapeamento geoquímicos, investigação ambiental e investigação.

2.2.2 Identificação de passivos ambientais

O local da crosta terrestre onde, em curta distância, ocorre uma rápida redução da intensidade de migração dos elementos químicos, ocorrendo, como consequência, a acumulação seletiva desses elementos é definido como uma barreira geoquímica (Perelman, 1961 *apud* Mirlean & Roisenberg, 2007).

Aplicando-se os conceitos de barreiras geoquímicas pode-se obter informações de propriedades das anomalias geoquímicas, tendo implicações diretas na prospecção geoquímica mineral e ambiental.

Os princípios básicos das barreiras geoquímicas foram aplicados para o desenvolvimento conceitual de barreiras artificiais, chamadas Barreiras Reativas Permeáveis, a exemplo da Figura 4, as quais são destinadas à remediação de solos e de águas contaminadas pela ação do homem (Mirlean & Roisenberg, 2007).

Atualmente grande parte dos estudos ambientais tem na hidrosfera seu foco, principalmente devido as alterações antrópicas no ciclo geoquímico. Sendo assim, o entendimento do comportamento das substâncias químicas no meio ambiente é essencial para identificar plumas de contaminantes, bem como propor técnicas de remediação como as barreiras reativas.

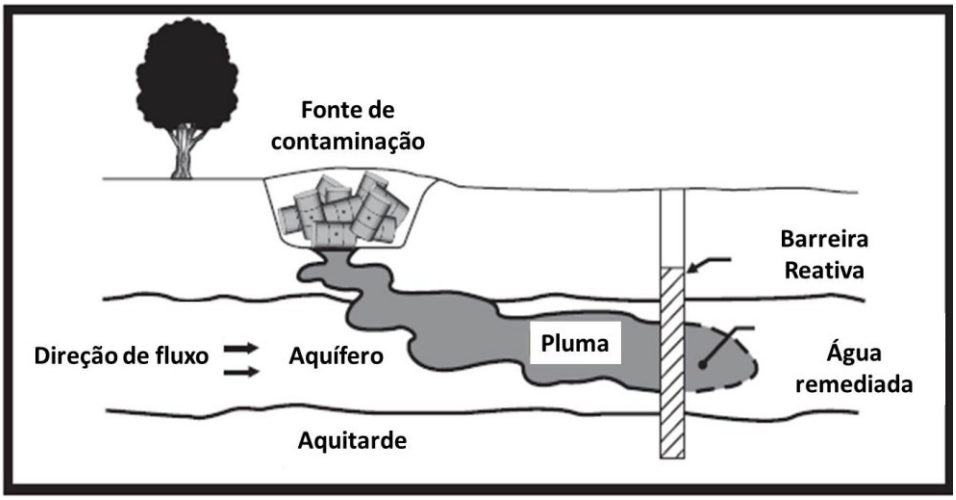


Figura 4: Ilustração esquemática do uso de “Barreiras Reativas Permeáveis” para remediação ambiental

Fonte: Modificado de Edutech (2011).

A identificação de plumas de contaminação em água pressupõe conhecimentos hidrogeológicos do meio, bem como das propriedades físico-químicas dos contaminantes, de forma a conhecer sua mobilidade e persistência.

Para delimitação de áreas contaminadas (plumas de contaminação) são coletadas, dentre outras, amostras de água e desta forma é dimensionada a localização e extensão da contaminação.

A Figura 5 apresenta um desenho exemplificando a delimitação da pluma de contaminantes originada a partir da disposição incorreta de resíduos industriais.



Figura 5: Desenho exemplificando a delimitação da pluma de contaminação, decorrente da lixiviação de resíduos industriais erroneamente dispostos.

Fonte: Modificado de Edutech (2011).

2.2.3 Risco a Saúde – Geomedicina

O uso de métodos hidrogeoquímicos têm ampla aplicação em investigações ambientais multipropósito, incluindo geomedicina, geologia médica e a ecotoxicologia.

Segundo Silva et al. (2006) a geologia médica pode ser definida como “o estudo das relações entre os fatores geológicos naturais e a saúde, visando o bem-estar dos seres humanos e outros organismos vivos”. Outro entendimento mais conciso é de ser “o estudo do impacto dos materiais e processos geológicos na saúde pública”. De acordo com esta visão, a geologia médica inclui “a identificação e caracterização das fontes naturais e antrópicas de materiais nocivos no ambiente, buscando prever o movimento e alteração dos agentes químicos, infecciosos e outros causadores de doenças ao longo do tempo e espaço, bem como compreender como as pessoas estão expostas a tais materiais e o que pode ser feito para minimizar ou evitar tal exposição”.

A Figura 6 apresenta a tabela periódica dos elementos, identificando os essenciais e aqueles considerados tóxicos à saúde humana, até este momento.

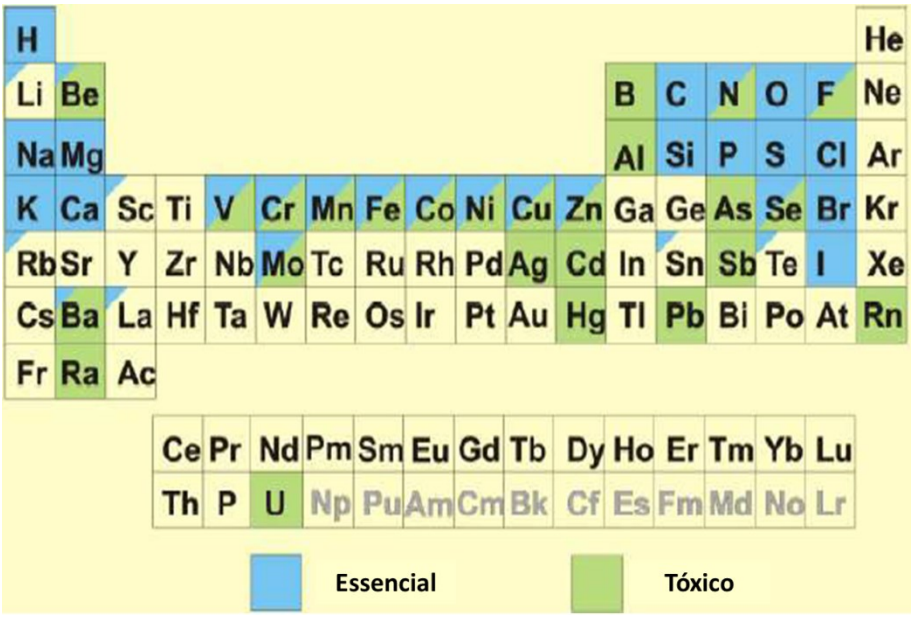


Figura 6: Indicação dos elementos essenciais e tóxicos ao ser humano.
Fonte: Dissanayake & Chandrajith (2009).

O princípio básico de toxicologia moderna foi representado por Philippus Aureolus Theophrastus Bombast von Hohenheim, o Paracelsus ou Paracelso (1493 - 1541), considerado o idealizador da Farmacologia moderna e da Homeopatia. Foi este suíço-alemão médico, filósofo, alquimista e astrólogo quem disse que “todas as substâncias são venenos, não existe nada que não seja veneno. Somente a dose correta diferencia o veneno do remédio”. A Figura 7 exemplifica gráficos dos efeitos da deficiência e excesso de elementos-traço essenciais e não essenciais.

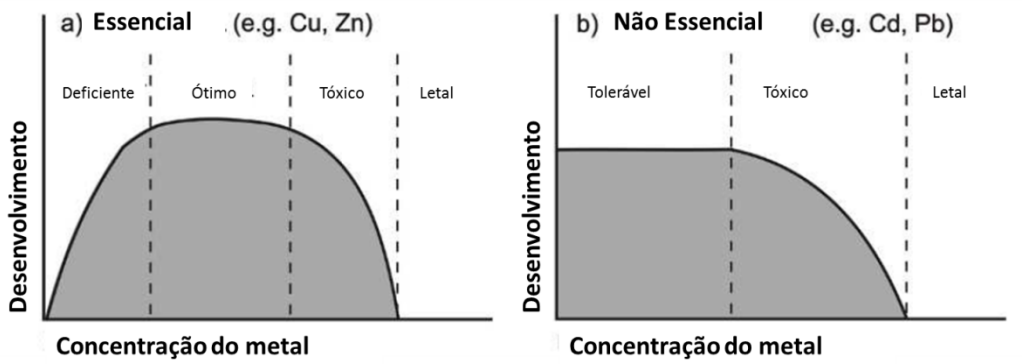


Figura 7: Gráficos com os efeitos da deficiência e excesso de elementos traço essenciais e não essenciais.

Fonte: Modificado de Dissanayake & Chandrajith (2009).

O Serviço Geológico do Brasil-CPRM desenvolve o Projeto Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica (PGAGEM), com o objetivo de fornecer aos gestores da saúde pública, elementos para a correlação entre as anomalias geoquímicas naturais ou artificiais do meio físico (solo e água) e a incidência de endemias entre a população, propiciando a formulação de políticas preventivas. O PGAGEM visa apoiar a aplicação do conhecimento das geociências a fim de superar problemas na área da saúde.

No Paraná este tema alcançou sua importância após ser abordado em Licht (2001b) que, dentre os diversos resultados, relacionou anomalias hidroquímicas de flúor no Estado do Paraná com fluorose dentária grave nos moradores, em idade escolar, da região do Norte Pioneiro (Figura 8).

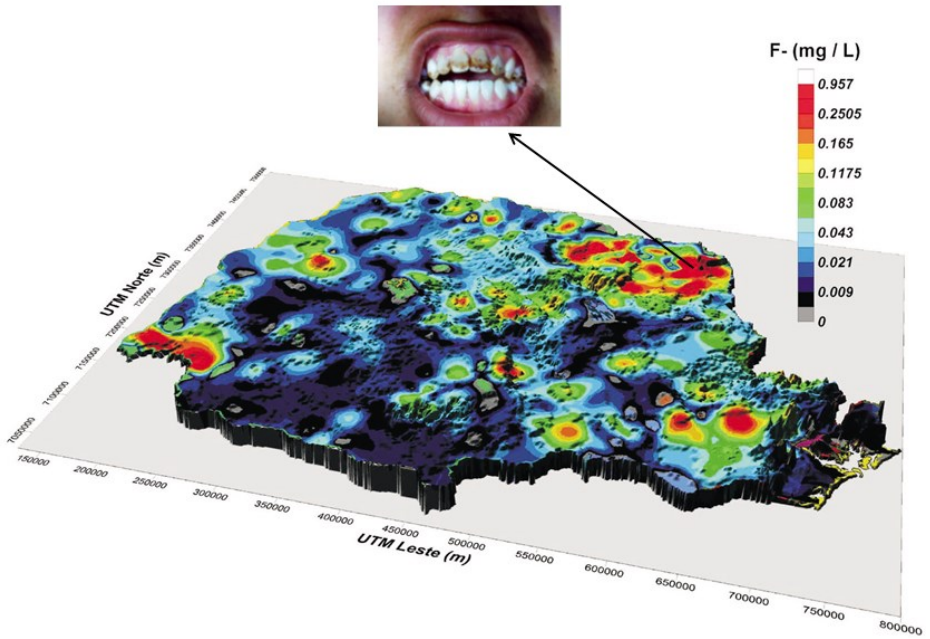


Figura 8: Mapa da distribuição do flúor nas águas. A área flúor-anômala localizada no nordeste do estado dá origem à elevada incidência de fluorose dentária em crianças da região (foto de detalhe).

Fonte: Modicado Licht (2001b).

Outra importante contribuição sobre o tema em questão é desenvolvida pelo projeto “Geomedicina no Paraná” (Figueiredo & Ibañez, 2009), que pesquisa a influência dos fatores ambientais na saúde da população. O projeto implementou uma ferramenta *on line* de busca de informações geográficas e de análise estatística, com substâncias encontradas nas águas superficiais e de doenças que acometem os habitantes em cada município.

Os princípios geoquímicos gerais regulam os processos de distribuição, acumulação e alteração de elementos traços em ambientes específicos e isso leva a situações onde os seres humanos e animais encontram minerais em excesso ou déficit.

Os meios de exposição humana aos compostos químicos podem ser via inalação de elementos através do ar, pelo contato dermal ou absorção cutânea com poluentes através do solo ou água, pela ingestão de alimentos que podem absorver compostos químicos, pela ingestão de animais que consomem estes alimentos, e pela ingestão de águas que foram expostas a compostos químicos. A Figura 9 ilustra os caminhos geoquímicos que permitem a entrada de elementos traço no corpo humano.

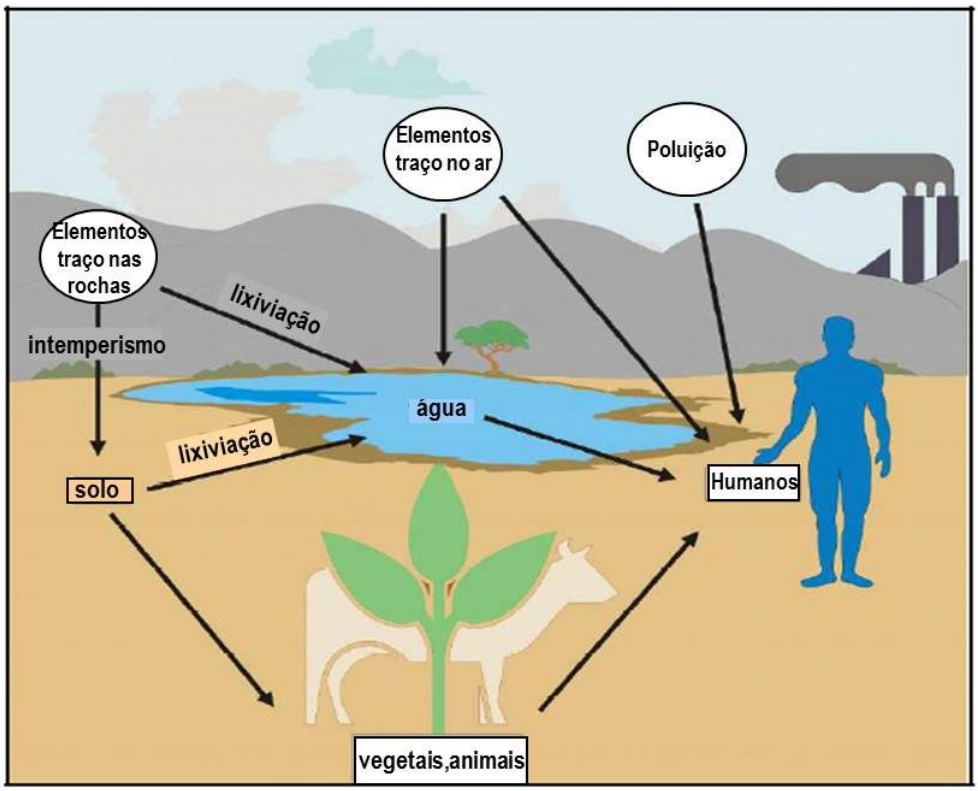


Figura 9: Caminhos geoquimicos preferenciais para exposição humana aos elementos traços no ambiente.

Fonte: Modificado de Dissanayake & Chandrajith (2009).

2.2.4 Prospecção mineral

A hidroquímica, em função de sua relação direta com a composição dos materiais rochosos, tem um potencial na prospecção mineral, auxiliando a localização de alvos exploratórios.

Um fator importante a ser levado em conta na programação e interpretação de um levantamento hidroquímico é a persistência das anomalias, sedo que, uma anomalia persiste na medida em que a variável indicadora não se confunde com os valores do teor de fundo para aquela variável (Bittencourt & Tubbs Filho, 2007).

A análise de substâncias singulares é o procedimento mais comum para localização de alvos de prospecção. Estas substâncias podem ser tanto elementos com cargas positivas/cátions (Cu, Co, Pb e As) ou elementos com cargas negativas/ ânions (F^- e Cl^-), como substâncias, compostos ou íons complexos (SO_4^{2-} e NO_3^-).

Exemplos bem sucedidos da aplicação de levantamento hidrogeoquímicos em prospecção podem ser consultados em Licht (2001b), onde foram caracterizadas anomalias hidrogeoquímicas de flúor, cálcio, fosfato e bário que podem indicar a presença de rochas alcalinas em sub-superfície na região do Norte Pioneiro. O autor também caracterizou anomalias de cálcio e magnésio coincidentes com a faixa de rochas calcárias pertencentes às unidades carbonáticas do Grupo Açungui, as quais há décadas são exploradas por uma intensa atividade de lavra, transporte e beneficiamento de calcário calcítico e magnesiano.

2.3 Caracterização de assinaturas hidroquímicas de fontes artificiais

Os constituintes dissolvidos nas águas fluviais são resultado de somatório da precipitação, do escoamento superficial, da solução retida no solo e da água subterrânea. Esta composição química pode ser alterada pelo uso da terra, seja na modificação de ambientes naturais (substituição de áreas com cobertura florestal por pastos e agricultura), seja com a expansão de áreas urbanas e industriais, fomentadas por elevados padrões de consumo.

Desta forma, o entendimento da qualidade da água em bacias hidrográficas é essencial para compreender como o seu manejo altera as características físico-químicas, uma vez que diversos elementos e compostos químicos estão associados a atividades antropogênicas e muitos destes utilizam a rede de drenagem como “meio de transporte” na bacia hidrográfica.

2.3.1 Elementos químicos e uso do solo

Os usos múltiplos e os impactos nos recursos hídricos são de variada magnitude e distribuição pelo país. Eles são devidos, em parte, à urbanização e aos usos agrícola e industrial. Um dos principais problemas no gerenciamento dos recursos hídricos no Brasil é controlar efetivamente a disposição de

resíduos não tratados, impedir o uso excessivo pelos mecanismos de gestão integrada e descentralizada e melhorar a relação qualidade do recurso hídrico / qualidade de vida da população (Tundisi & Tundisi 2011). A poluição do meio ambiente segue o aumento da demanda de consumo da população, neste sentido, alguns dos efeitos negativos da busca do progresso econômico são: produção de rejeitos de atividades industriais, minerações, aplicação de agroquímicos, existência de pecuária nas margens dos rios, bem como a degradação da vegetação.

2.3.1.1 Áreas de uso misto (atividades urbanas e industriais)

Uma das principais fontes de contaminação dos recursos hídricos é a rápida taxa de urbanização. A ocupação irregular e desordenada de áreas de mananciais de abastecimento é uma das principais fontes de contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Nas áreas urbanas, em função principalmente da inexistência ou subdimensionamento das redes de esgoto, é comum a ocorrência nas águas superficiais e subterrâneas de elementos como nitratos, nitrito, cloretos e fosfatos associados.

Depósitos de resíduos sólidos urbanos constituem concentrações excepcionais de materiais orgânicos ou inorgânicos, industrializados, que ao longo do tempo, são capazes de produzir efluentes líquidos (chorume) e depósitos sólidos de composição química complexa (Licht, 2001b). Elementos como Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, cloretos e sulfatos foram detectados no chorume do Aterro Metropolitano do Rio de Janeiro e estão associados a este tipo de ocupação.

O enriquecimento de metais como Au, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Os e Ir são relatados como característico em lamas provenientes de estações de tratamento de esgoto. A fonte destes metais em área urbana está relacionada dentre outras, a descargas industriais, gabinetes odontológicos, industrias de joias e curtumes (Lottermoser e Morteani, 1993).

Outra fonte de poluição, o composto tetra-etil-chumbo era utilizado mundialmente para aumentar a octanagem da gasolina, no entanto, esse composto já não vinha sendo utilizado desde 1993, pois compromete o funcionamento dos motores dos veículos quando associado a porcentagem de álcool obrigatória, estabelecida pela Lei nº 8.723/93, de 28/10/1993.

Elementos do Grupo da Platina são utilizados atualmente na manufatura de catalizadores veiculares e representam também um potencial de poluição e consequente alteração da assinatura geoquímica.

2.3.1.2 Áreas rurais (agricultura e pastagens)

O desenvolvimento agrícola depende da disponibilidade de água e de seu uso adequado (Tundisi & Tundisi, 2011).

O uso de fertilizantes (N, P, K) associados a aplicação de agroquímicos clorados, fosforados, mercuriais e bromados tem aumentado, visando atender a crescente demanda de alimentos e necessidades de maior produtividade por área plantada. Tais componentes químicos são aplicados para controle e

eliminação de pragas, bem como para aumentar o tempo de armazenamento dos alimentos após a colheita.

A logística de coleta de amostras para detecção de agroquímicos é complexa e muitas vezes inviável em função, principalmente, da meia vida destes compostos. Em muitos casos, as amostras mesmo preservadas devem chegar em menos de 24 horas ao laboratório.

No entanto, conforme descrito por Licht (2001b) muitos dos agrotóxicos contêm na molécula elementos como Cl, F, Na, B, Br, Sn, Mg, Al, Cu, K, I, Mn e Zn (Tabela 2), que permanecerão no ambiente e podem ser identificados através de análises químicas instrumentais, como a espectrofotometria de absorção atômica, cromatografia iônica e espectrometria de plasma induzido. Isso permite que numa primeira abordagem do problema, a análise específica de alguns princípios ativos seja evitada e substituída por técnicas mais simples e de menor custo.

Este mesmo autor descreve a aplicação do bromo como um elemento "farejador" de alguns tipos de agroquímicos, uma vez que bromo é um elemento relativamente raro na natureza, mostra uma grande mobilidade e possibilidade de dispersão, sob quaisquer condições ambientais, sejam redutoras ou oxidantes e, principalmente, por apresentar toxidez elevada.

Tabela 2: Elementos que compõem a molécula dos princípios ativos utilizados como pesticidas, herbicidas, fungicidas, anti-brotantes, reguladores do crescimento vegetal e dessecantes.

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

Fonte : Licht (2001b), modificado da Portaria n° 10 (08/03/1985) do Ministério da Saúde - Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária.
N* identifica a quantidade de vezes que o elemento é citado.

2.3.1.3 Traçadores químicos de assinaturas artificiais

O nitrato (NO_3^-) é um composto indicador ou farejador de interferências antrópicas nos recursos hídricos, portanto caracteriza assinaturas de fontes artificiais.

Este composto tem sido utilizado mundialmente como indicador da contaminação das águas, por possuir alta mobilidade e persistência na água, podendo contaminar extensas áreas. A Comunidade Européia (ECC,1991), promulgou em 1991 uma Diretriz para nitrato de origem agrícola (Nitrate Directive 91/676/EEC) que tem como objetivo reduzir a poluição da água causada por fontes agrícolas e prevenir a poluição.

O principal indicador de contaminação antrópica relatado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US. EPA, 2000) é o nitrato, destacando que vastas contaminações de nitrato, causadas por fossas sépticas

individuais e lagoas de tratamento de esgoto, geram problemas significativos nos Estados de Colorado e Arizona.

A fim de executar a prevenção dos recursos hídricos, a Cetesb considera que concentrações de N-nitratro acima de 5,0 mg L^{-1} indicam alteração do equilíbrio natural por influência antrópica, desta forma, essa concentração foi adotada como um valor de prevenção pela Instituição (Cetesb, 2007).

Em concentrações superiores a 20 mg L^{-1} o nitrato pode indicar contaminação associada ao uso de fertilizantes, sistemas sépticos, descarga de efluentes domésticos, e também áreas destinadas a pastagens (Hounslow, 1995).

O consumo de elevadas concentrações de nitrato pode causar a metamoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas, que são subtâncias carcinogênicas (Alaburda e Nishihara 1998, Feitosa e Manoel Filho 2000).

Crianças pequenas, menores de três meses de idade, são mais susceptíveis ao desenvolvimento desta doença devido às condições mais alcalinas do seu sistema gastrointestinal (Oliveira et al, 1987), fato também observado em adultos que apresentam gastroenterites, anemia, porções do estômago cirurgicamente removidas e gestantes (Alaburda e Nishihara, 1998).

A metemoglobinemia (cianose) desenvolve-se a partir de bactérias presentes no trato digestivo e saliva que reduzem o nitrato a nitrito (Cetesb 2007; AWWA 1990; Mato 1996, WHO 1978) podendo ocasionar envenenamento, devido a diminuição da capacidade do sangue em transportar oxigênio.

O nitrito, que é um indicador de poluição recente, quando presente na água de consumo humano tem um efeito mais rápido e pronunciado que o nitrato. Se o nitrito for ingerido diretamente, pode ocasionar metemoglobinemia independente da faixa etária do consumidor (Cetesb, 2007)

Destaca-se que o nitrito (NO_2^-) e cloreto (Cl^-) são alguns dos ânions que comumente estão associados à presença do nitrato nas águas, e podem caracterizar uma assinatura hidroquímica de fontes artificiais em bacias hidrográficas. Ao infiltrar-se no solo, estes ânions (que possuem alta mobilidade), migram até as áreas de descarga dos aquíferos.

Dependendo do uso do solo, espera-se o aumento nos teores *background* de variáveis hidroquímicas associadas aos pesticidas, podendo resultar em risco de contaminação das águas e consequente restrição para uso *in natura* e irrigação.

3. CARACTERIZAÇÃO DAS SUB-BACIAS HIDROGRÁFICAS

3.1 Localização

As 119 sub-bacias estão distribuídas nas seguintes regiões do Paraná: Região Metropolitana de Curitiba, região Centro Oriental, Norte Pioneiro, Norte Central, Oeste e Sudoeste (Figura 10). A escolha destas sub-bacias foi baseada em informações pré-existentes de anomalias geoquímicas (Licht, 2001a, 2001b), buscou abranger distintas unidades geológicas e diferentes usos do solo.

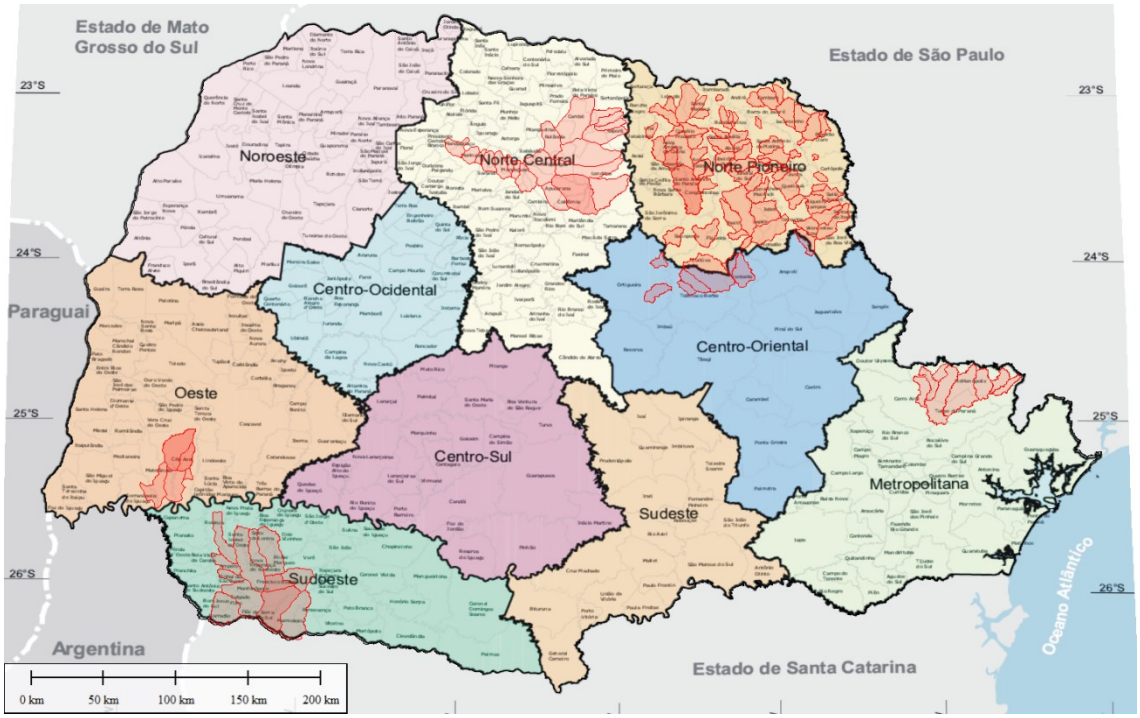


Figura 10: Localização das sub-bacias estudadas, marcadas em malha vermelha, em relação às regiões geográficas do Paraná.
Fonte: ITCG (2010).

Partindo de Curitiba pela BR-476 sentido Adrianópolis, situam-se 08 sub-bacias na Região Metropolitana de Curitiba, mais especificamente na região do Vale do Ribeira, conforme observado na Figura 11.

Para acessar 94 sub-bacias distribuídas nas regiões Centro Oriental, Norte Pioneiro e Norte Central, segue-se de Curitiba pela BR-277 até acessar a BR-376, sentido Ponta Grossa. Trafegando pela BR-376 é possível acessar algumas áreas próximas ao Município de Telêmaco Borba, cuja aproximação faz-se por rodovias estaduais.

Continuando pela BR-376 até o Município de Apucarana, situado na região norte central, é possível acessar a BR-396. Seguindo por esta rodovia no sentido leste, ou seja, em direção ao Norte Pioneiro, desloca-se até a BR-153 sentido Jacarezinho e Santo Antônio da Platina. Neste trecho, é possível ter acesso a várias sub-bacias localizadas no Norte Pioneiro.

A partir de Apucarana, agora no sentido oeste na BR-376, pode ser acesso ao restante das sub-bacias próximas à Maringá e municípios vizinhos pertencentes a região Norte Central.

Para acessar as 17 sub-bacias localizadas na região Sudoeste do Estado, parte-se de Curitiba pela BR-277, sentido Foz do Iguaçu. Aproximadamente 48 km após o Município de Guarapuava, na localidade de Três Pinheiros, deve-se conduzir pela BR-373 sentido Pato Branco, a partir do qual se trafegando por rodovias estaduais é possível deslocar-se até 12 das sub-bacias da região. As 05 sub-bacias restantes, pertencentes à região Oeste, situam-se dentro da área do Parque Nacional do Iguaçu, com cabeceiras próximas à BR- 277.

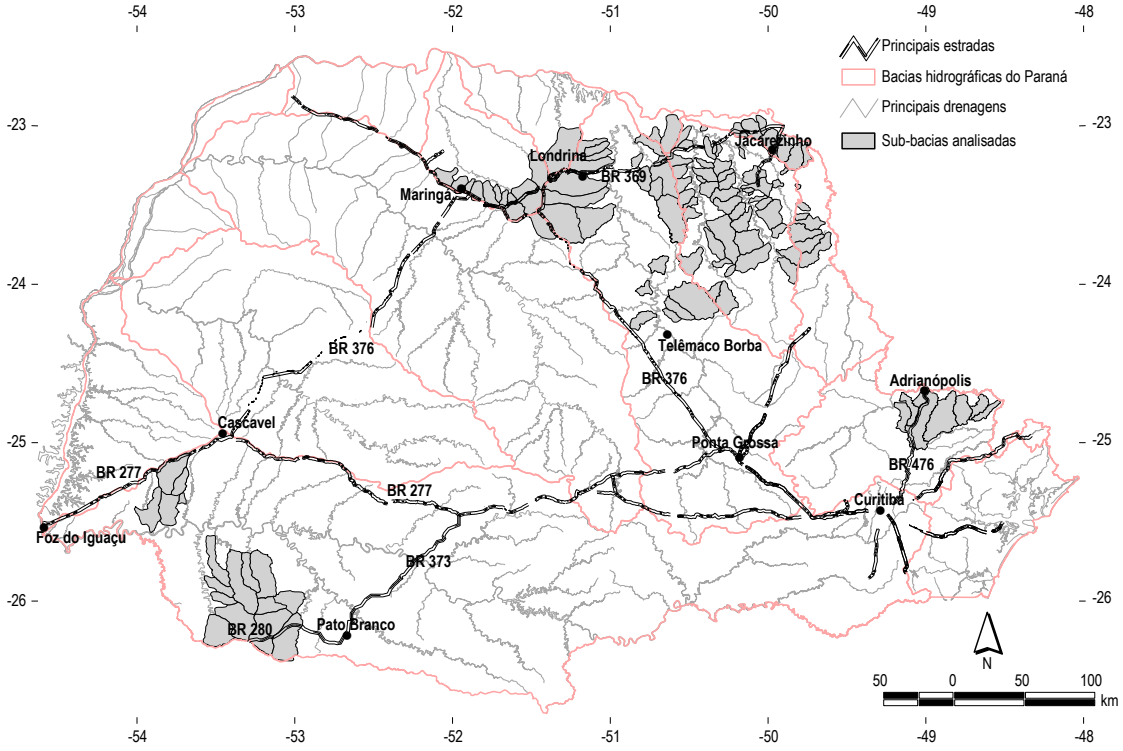


Figura 11: Localização das sub-bacias estudadas (em cinza) e principais acessos.

3.2 Recursos hídricos superficiais

As 119 sub-bacias hidrográficas amostradas na pesquisa estão distribuídas em 09 (nove) das 16 principais Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná (SUDERHSA, 2007), conforme representado na Figura 12.

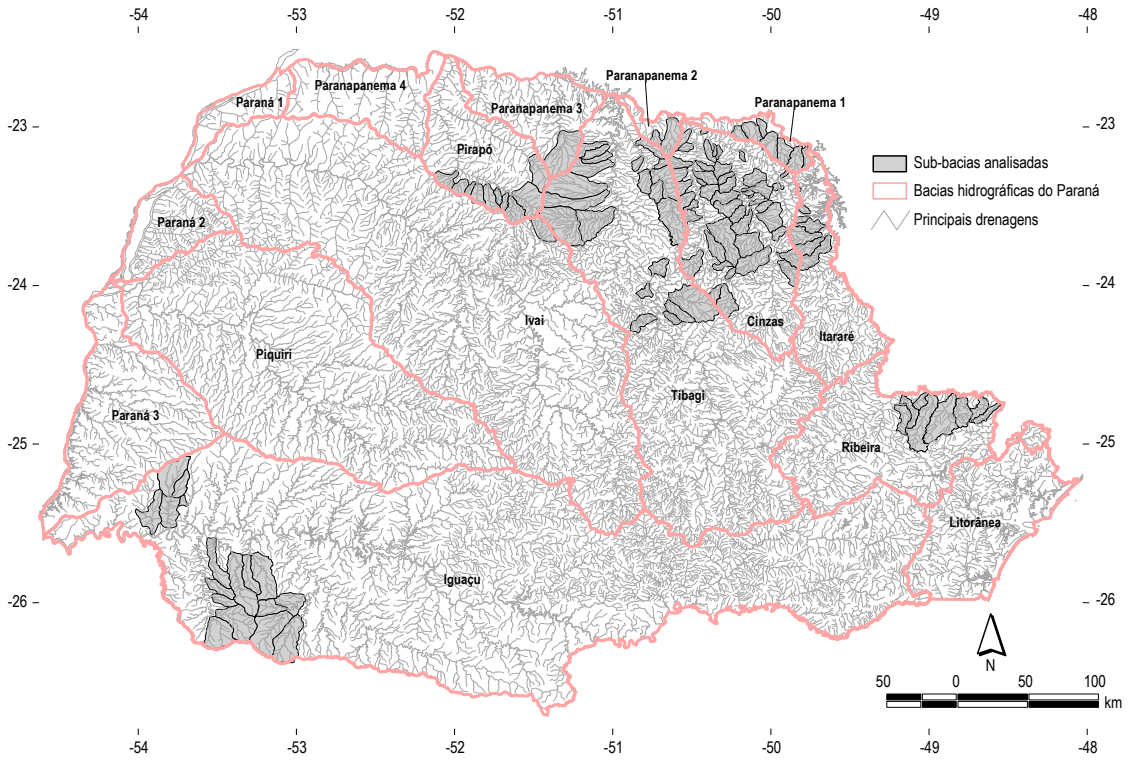


Figura 12: Mapa das principais Bacias Hidrográficas e rede de drenagem do Paraná, com destaque para as sub-bacias estudadas (em cinza).
Fonte: SUDERHSA (2007).

3.2.1 Bacias hidrográficas

A seguir são listadas por região hidrográfica a quantidade de amostras coletadas, a sigla do ponto amostrado e os municípios que interceptam a área de influência das 119 sub-bacias analisadas.

- Na bacia do Rio do Ribeira (RL) situam-se 08 (oito) sub-bacias localizadas nos municípios de Cerro Azul, Tunas do Paraná e Adrianópolis. As amostras são: RL 031, RL 032, RL, 033, RL 034, RL 035, RL 036, RL 037 e RL 038.
- Na bacia do Rio Itararé localizam-se 07 (sete) sub-bacias que abrangem parte dos municípios de Wenceslau Braz, Santana do Itararé, Siqueira Campos, Salto do Itararé, Carlópolis e Ribeirão Claro. As amostras são: RL 064, RL 065, RL 066, RL 067, RL 068, RL 069 e RL 070.
- Na bacia do Paranapanema 1 situam-se 07 (sete) sub-bacias que abrangem os municípios de Ribeirão Claro, Jacarezinho, Cambará e Andirá. As bacias são: RL 071, TB 153, TB 154, TB 155, TB 156, TB 157 e TB 116.

- Na bacia do Paranapanema 2 localizam -se 02 (duas) sub-bacias que abrangem os municípios de Santa Mariana, Leópolis e Cornélio Procópio. São identificadas por TB 126 e TB 128.
- Na bacia do Paranapanema 3 situa-se a sub-bacia TB 052, que abrange parte dos municípios de Bela Vista do Paraíso, Cambé e Rolândia.
- Na bacia do Rio Ivaí situa-se a sub-bacia IV 104, que abrange parte dos municípios de Apucarana e Califórnia.
- Na bacia do rio das Cinzas localizam -se 45 sub-bacias que abrangem parte dos municípios de Santa Mariana, Itambaracá, Bandeirantes, Cornélio Procópio, Santa Amélia, Abatiá, Nova Fátima, Ribeirão do Pinhal, Congonhinhas, Jundiaí do Sul, Ibaiti, Sapopema, Figueira, Curiúva, Ventana, Arapoti, Pinhalão, Japira, Jaboti, Conselheiro Nairinck, Wenseslau Braz, Tomazina, Quatiguá, Joaquim Távora, Guapirama, Santo Antônio da Platina e Jacarezinho. As sub-bacias são: TB 084, TB 085, TB 086, TB 087, TB 088, TB 089, TB 090, TB 092, TB 093, TB 112, TB 113, TB 114, TB 115, TB 117, TB 118, TB 119, TB 120, TB 121, TB 122, TB 123, TB 124, TB 127, TB 129, TB 130, TB 131, TB 132, TB 133, TB 134, TB 135, TB 136, TB 137, TB 138, TB 139, TB 140, TB 141, TB 142, TB 143, TB 144, TB 145, TB 146 TB 147, TB 148, TB 149, TB 150, TB 151.
- Na bacia do rio Tibagi situam-se 21 sub-bacias. Deste total as sub-bacias TB 030, TB 032, TB 040, TB 041, TB 043, TB 044, TB 045, TB 046, TB 047 e TB 048 são afluentes da margem esquerda do rio Tibagi e abrangem parte dos municípios de Sertanópolis, Ibiporã, Londrina, Marilândia do Sul, Califórnia, Apucarana, Arapongas, Rolândia, Cambé e Ortigueira. As sub-bacias TB 081, TB 082, TB 083, TB 094, TB 105, TB 106, TB 107, TB 108, TB 109, TB 110 e TB 111 localizam-se nos municípios de Sertaneja, Uraí, Cornélio Procópio, Assis, São Sebastião da Amoreira, Nova América da Colina, Nova Fátima, Santo Antônio do Paraíso, Congonhinhas, São Jerônimo da Serra, Sapopema, Curiúva e Telêmaco Borba e, são afluentes da margem direita do rio Tibagi.
- Na bacia do rio Pirapó localizam-se 10 sub-bacias entre os municípios de Mandaguaçu, Maringá, Sarandi, Marialva, Mandaguari, Jandaia do Sul, Cambira, Apucarana, Arapongas e Sabáudia. As sub-bacias são: IV 129, IV 130, IV 131, IV 134, IV 135, IV 138, IV 139, IV 143 IV 153 e IV 180.
- Na bacia do baixo rio Iguaçu situam-se 17 sub-bacias. Deste total 05 sub-bacias denominadas IG 204, IG 205, IG 206, IG 207 e IG 214 estão localizadas próximas ao Parque Nacional do Iguaçu na margem direita do rio Iguaçu, abrangem parte dos municípios de Serranópolis do Iguaçu, Matelândia e Céu Azul. Na margem esquerda do rio Iguaçu situam-se as sub-bacias IG 084, IG 085, IG 086, IG 089, IG 091, IG 092, IG 093, IG 094, IG 097, IG 098 e IG 100, IG 213, nos municípios de Barracão, Bom Jesus do Sul, Salgado Filho, Pinhal de São Bento, Manfrinópolis, Ampére, Realeza, Santa Izabel do Oeste, Salto do Lontra, Dois Vizinhos, Nova Esperança do Sudoeste, Enéas Marques, Francisco Beltrão, Flor da Serra do Sul, Marmeleiro e Renascença.

3.2.2 Rede de drenagem

Segundo a rede de drenagem do Atlas Pluviométrico do Brasil (CPRM, 2010), os cursos de água das sub-bacias amostradas são classificados como rios de primeira, segunda ou terceira ordem de drenagem. Sendo assim, do total de 119 sub-bacias amostradas, 55 representam rios de primeira ordem de drenagem, 32 são de segunda, 08 são de terceira ordem de drenagem e 24 cursos de água não foram classificados em CPRM (2010). As 08 drenagens classificadas como de 3ª ordem são descritas a seguir:

- Ribeirão Vermelho, localizado à jusante da área urbana dos municípios de Rolândia e Cambé (TB 052), afluente da Represa Capivara na Bacia do Paranapanema 3;
- Ribeirão Jacutinga, afluente do Rio Tibagi, amostrado à jusante da área urbana dos municípios de Cambé, Londrina e Ibiporã (TB 045);
- Ribeirão Três Bocas, afluente do Rio Tibagi, a jusante da área urbana de Arapongas, Rolândia, Cambé e Londrina (TB 044);
- Ribeirão dos Apertados, afluente do Rio Tibagi, amostrado a jusante da área urbana de Arapongas (TB 043);
- Rio Taquara (TB 040 e TB 041), afluente do Rio Tibagi. A sub-bacia TB 041 localizada a montante, drena suas águas para a sub-bacia TB- 040 localizada a jusante. A área urbana dos municípios Apucarana e Califórnia localiza-se a montante dos pontos amostrados;
- Rio Barra Nova, amostra IV 104, localizada a jusante da área urbana de Apucarana e Califórnia; deságua no rio Bom antes de fluir para o rio Ivaí;
- O Rio Marrecas é um curso de água de terceira ordem amostrado na sub-bacia IG 089. Ele flui para o Rio Santana, que segue para o rio Chopim e deságua no rio Iguaçu. A sub-bacia IG 089 recebe as águas de duas sub-bacias localizadas a montante (IG 092 e IG 093). As três sub-bacias amostradas (IG 089, IG 092 e IG 093) localizam-se à jusante da área urbana de Francisco Beltrão.

A Tabela 3 apresenta a sigla das sub-bacias estudadas, a coordenada do ponto amostrado (UTM SAD69), o nome do curso de água amostrado, sua classificação segundo consta no Atlas Pluviométrico do Brasil (CPRM, 2010), e sua localização com relação às Bacias Hidrográficas do Estado do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Tabela 3: Lista das 119 sub-bacias amostradas, coordenada do ponto de coleta, nome do curso de água amostrado, sua classificação segundo CPRM (2010) e nome da Bacia hidrográfica em que se localiza.

Sub-bacia	UTM Leste (m)	UTM Norte (m)	Curso de água amostrado	Classe do rio	Bacia hidrográfica
IG 084	269697	7155555	Rio Lontras	1ª ordem	Rio Iguaçu
IG 085	272543	7155860	Rio Jaracati	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 086	258655	7157529	Rio Cotejipe	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 089	305983	7127554	Rio Marrecas	3ª ordem	Rio Iguaçu
IG 091	303512	7112530	Rio Marmeleiro	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 092	295034	7116643	Rio Marrecas	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 093	295137	7118363	Rio Santa Rosa	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 094	249568	7115110	Rio Tamanduá	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 097	246765	7125576	Rio XV de Novembro	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 098	242745	7138739	Rio Ampere	1ª ordem	Rio Iguaçu
IG 100	248309	7167232	Rio Sarandi	1ª ordem	Rio Iguaçu
IG 204	219373	7173670	Rio Floriano	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 205	220604	7195437	Rio Castro Alves	1ª ordem	Rio Iguaçu
IG 206	220380	7195471	Rio Floriano	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 207	208201	7168547	Rio Benjamim Constant	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 213	246368	7111595	Rio Planalto	2ª ordem	Rio Iguaçu
IG 214	229895	7188988	Rio Pilão	não classificado	Rio Iguaçu
IV 104	455551	7378489	Rio Barra Nova	3ª ordem	Rio Ivaí
IV 129	436220	7409108	Rio Pirapó	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 130	435906	7409061	Rib. Dourados	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 131	432847	7411157	Rib. Vitória	1ª ordem	Rio Pirapó
IV 134	427359	7414953	Rib. Araçu	1ª ordem	Rio Pirapó
IV 135	420384	7417535	Rib. Alegre	1ª ordem	Rio Pirapó
IV 138	413596	7417033	Rib.Sarandi	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 139	406648	7420681	Rib.Maringá	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 143	401168	7426000	Rib. Atlântico	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 153	447556	7435038	Rib. Barro Preto	2ª ordem	Rio Pirapó
IV 180	412861	7418552	Rib. Morangueira	1ª ordem	Rio Pirapó
RL 031	749964	7261500	Rio S.João	1ª ordem	Rio Ribeira
RL 032	736795	7265418	Rio João Surra	1ª ordem	Rio Ribeira
RL 033	726898	7266388	Rio Tatupeba	1ª ordem	Rio Ribeira
RL 034	721330	7268849	Rio S. Sebastião	2ª ordem	Rio Ribeira
RL 035	705655	7268793	Rib. Grande	2ª ordem	Rio Ribeira
RL 036	703981	7270319	Rio Carumbé	1ª ordem	Rio Ribeira
RL 037	688559	7268171	Rio do Rocha	1ª ordem	Rio Ribeira
RL 038	682235	7260290	Rio Mato Preto	2ª ordem	Rio Ribeira
RL 064	641786	7381180	Rio Fartura	2ª ordem	Rio Itararé
RL 065	638276	7379288	Rio das Pombas	2ª ordem	Rio Itararé
RL 066	637479	7380500	Rio Farturinha	1ª ordem	Rio Itararé
RL 067	639478	7387203	Rib. Morimbondo	1ª ordem	Rio Itararé
RL 068	629327	7394028	Rib. Boqueirão	1ª ordem	Rio Itararé
RL 069	629952	7397729	Rib. Dos Murzilos	1ª ordem	Rio Itararé
RL 070	623791	7412781	Agua da Barra	1ª ordem	Rio Itararé
RL 071	627768	7444140	Rio Claro	1ª ordem	Paranapanema 1
TB 030	530175	7324110	Rio Lajeadinho	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 032	524381	7348002	Rio Mococa	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 040	503784	7399321	Rio Taquara	3ª ordem	Rio Tibagi
TB 041	479260	7391423	Rio Taquara	3ª ordem	Rio Tibagi
TB 043	499391	7412390	Rio dos Apertados	3ª ordem	Rio Tibagi
TB 044	498430	7416923	Rio Três Bocas	3ª ordem	Rio Tibagi
TB 045	503003	7432275	Rio Jacutinga	3ª ordem	Rio Tibagi
TB 046	500026	7439037	Rio Abóbora	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 047	499910	7444160	Rio Cágado	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 048	498680	7446596	Rio Couro de boi	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 052	468141	7454803	Rio Vermelho	3ª ordem	Paranapanema 3
TB 081	534417	7326376	Rio Palmas	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 082	537787	7336761	Rio Pinheiro Seco	2ª ordem	Rio Tibagi
TB 083	538616	7337159	Rio das Antas	2ª ordem	Rio Tibagi
TB 084	572401	7346803	Rio Preto	2ª ordem	Rio Cinzas
TB 085	574597	7350497	Rib. Agua Grande	não classificado	Rio Cinzas
TB 086	609307	7363430	Rib da Natureza	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 087	602684	7373846	Rib.da Campina	2ª ordem	Rio Cinzas
TB 088	607690	7368686	Rib.Novo	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 089	604931	7378297	Rib.Barra Mansa	não classificado	Rio Cinzas
TB 090	596220	7383155	Rib.Jaboticabal	2ª ordem	Rio Cinzas
TB 092	557665	7371030	Rio das Pedras	1ª ordem	Rio Cinzas

(continua)

(continuação)

Sub-bacia	UTM Leste (m)	UTM Norte (m)	Curso de água amostrado	Classe do rio	Bacia hidrográfica
TB 093	566693	7358637	Rib.Capivara	não classificado	Rio Cinzas
TB 094	526804	7353152	Rio Lambari	não classificado	Rio Tibagi
TB 105	516295	7444585	Rib.Tangará	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 106	520536	7436956	Água do Paranito	não classificado	Rio Tibagi
TB 107	525522	7427026	Rib.do Tigre	1ª ordem	Rio Tibagi
TB 108	527350	7427959	Rio Congonhas	2ª ordem	Rio Tibagi
TB 109	528408	7429772	Rib.Macuco	não classificado	Rio Tibagi
TB 110	533082	7419857	Rib. S.Luis	não classificado	Rio Tibagi
TB 111	536478	7407507	Rio Congonhas	2ª ordem	Rio Tibagi
TB 112	562029	7384883	Rib.Rumo	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 113	563012	7389535	Rib. Do Engano	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 114	559353	7394767	Rib.Imba·	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 115	556436	7406034	Rib.Parado	não classificado	Rio Cinzas
TB 116	595377	7462765	Agua do Taquari	1ª ordem	Paranapanema 1
TB 117	555141	7410683	Rib.Branco	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 118	558655	7412889	Rib.Penacho	não classificado	Rio Cinzas
TB 119	552845	7420231	Rio Grauna	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 120	550321	7426269	Rio S.Domingos	não classificado	Rio Cinzas
TB 121	556252	7420623	Rib.Sertãozinho	não classificado	Rio Cinzas
TB 122	554936	7433309	Rio dos Indios	não classificado	Rio Cinzas
TB 123	554660	7426892	Rib.Grande	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 124	554178	7431076	Rib.S.Luis	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 126	528943	7455140	Rio Palmital	não classificado	Paranapanema 2
TB 127	572305	7346702	Rio do Engano	2ª ordem	Rio Cinzas
TB 128	537889	7463235	Rib.dos Veados	1ª ordem	Paranapanema 2
TB 129	552883	7455646	Rib.Taquaruçu	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 130	553613	7445460	Ag.Sta Mariana	não classificado	Rio Cinzas
TB 131	559180	7452272	Rib.Jaborandi	não classificado	Rio Cinzas
TB 132	562187	7448550	Rib.das Antas	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 133	567002	7445411	Ag.do Caixão	não classificado	Rio Cinzas
TB 134	570670	7444507	Rib.Paraguai	não classificado	Rio Cinzas
TB 135	579273	7431340	Ag.S.Bento da Farinheira	não classificado	Rio Cinzas
TB 136	580327	7425228	Rib.das Pedras	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 137	581525	7422560	Rib. Pau D'alho	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 138	584550	7410033	Rio Jundiaí	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 139	585936	7410564	Rib. Dourado	não classificado	Rio Cinzas
TB 140	584967	7412532	Rib. Bonito	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 141	584790	7405919	Rio das Contas	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 142	587881	7401493	Rib.das Pedras	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 143	591178	7399637	Rib. Vermelho	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 144	594524	7399407	Rio Piranha	não classificado	Rio Cinzas
TB 145	594542	7395802	Rib.Barra Grande	2ª ordem	Rio Cinzas
TB 146	591601	7405346	Rib. Corimbatá	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 147	589953	7407045	Rib.Canastra	não classificado	Rio Cinzas
TB 148	609477	7418282	Rio Jacarezinho	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 149	610674	7421894	Rib.do Meio	não classificado	Rio Cinzas
TB 150	586346	7418759	Rio Boi	1ª ordem	Rio Cinzas
TB 151	584212	7441029	Rio Agua da Areia	não classificado	Rio Cinzas
TB 153	582193	7458000	Rib.das Antas	2ª ordem	Paranapanema 1
TB 154	586211	7459404	Rio Lambari	1ª ordem	Paranapanema 1
TB 155	608652	7452322	Rio Fartura	1ª ordem	Paranapanema 1
TB 156	611317	7449272	Rio Ouro Grande	1ª ordem	Paranapanema 1
TB 157	623584	7443797	Rio Anhumas	1ª ordem	Paranapanema 1

3.3 Aspectos geológicos regionais

Os itens seguintes descrevem o contexto geológico compilado de CPRM (2007), Milani et. al (2007) e Mineropar (2006), com as principais unidades litoestratigráficas e a ocorrência de depósitos minerais na área de estudo. Na Tabela 4 é apresentado o resumo com as principais unidades geológicas aflorantes nas sub-bacias hidrográficas estudadas segundo Mineropar (2006).

Tabela 4: Unidades geológicas descritas na área de estudo

Sedimentos recentes- colúvios e aluviões
Grupo Bauru – Formações Caiuá e Santo Anastácio
Intrusivas alcalinas – Maciço Alcalino de Tunas, Complexo Alcalino Carbonatítico de Mato Preto.
Intrusivas básicas – Gabro José Fernandes, Complexo gábrico do Bairro da Cruz , soleiras de diabásio e diques
Grupo São Bento – Formação Pirambóia e Botucatu e Serra Geral
Grupo Passa Dois – Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto
Grupo Guatá – Formações Rio Bonito e Palermo
Grupo Itararé indiviso
Granitos Neoproterozóicos – Granito Varginha, Granito Banhado, Granito Morro Grande, Granito Itaoca, Granito Três Córregos e Faces hornblenda hornfels
Metabasitos
Grupo Açungui – Formação Votuverava e Capiru
Grupo Setuva – Formação Perau
Núcleo Betara e Tigre
Complexo Gnáissico Migmatítico

A Figura 13 apresenta o mapa geológico simplificado do Paraná (modif. Mineropar, 2006), com a sobreposição das sub-bacias estudadas. Foram mostradas apenas algumas siglas correspondentes a formações geológicas para não prejudicar a visualização do mapa. As siglas citadas foram: PMsp (Grupo Setuva), PSmb (metabasitos), PSgp1 (Granito Três Córregos), PCi (Grupo Itararé), Prb (Formação Rio Bonito), Psa (Formação Serra Alta), Pt (Formação Teresina), Prr (Formação Rio do Rastro), JKsg (Formação Serra Geral) e Kc (Grupo Caiuá).

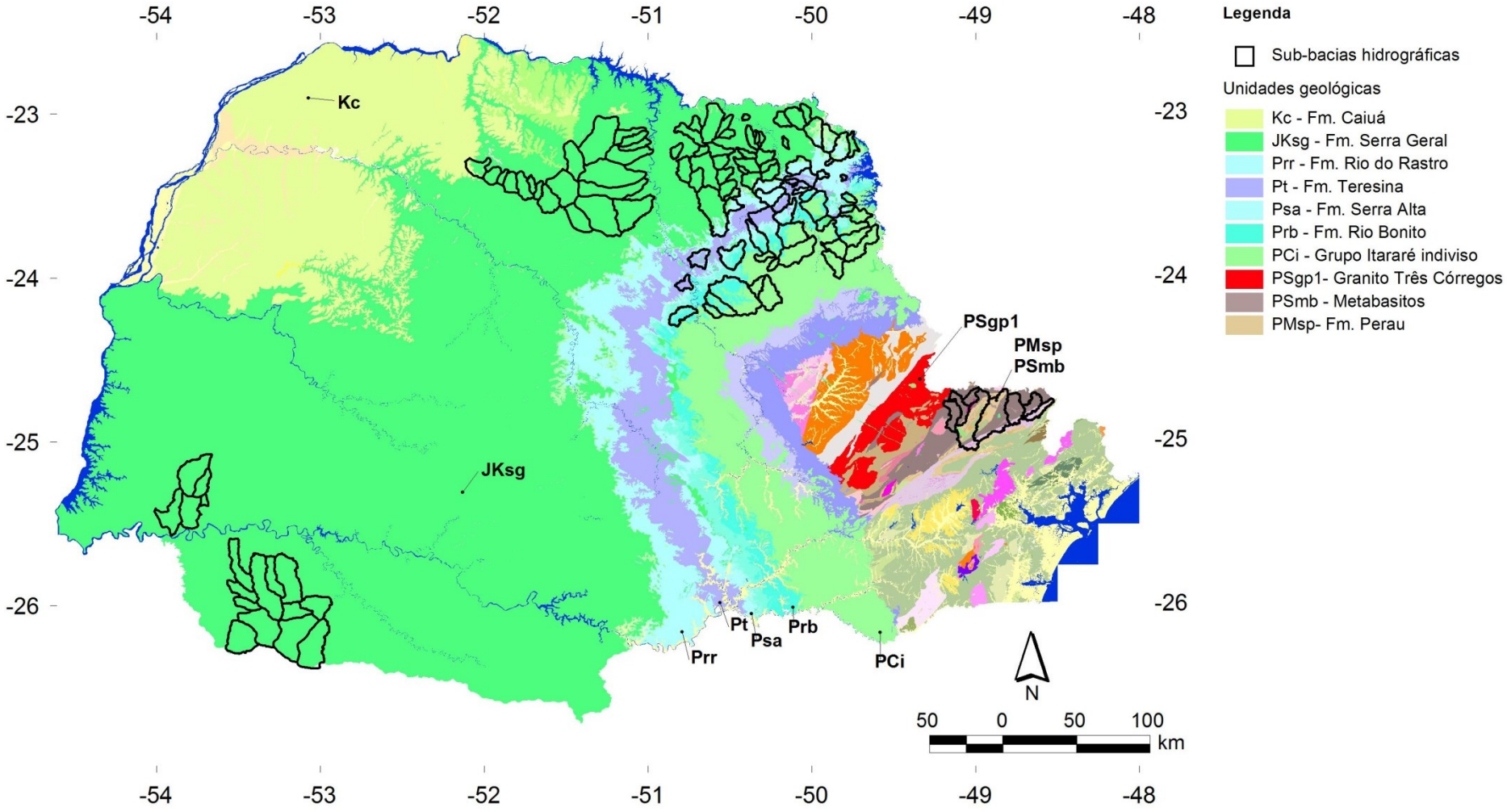


Figura 13: Mapa geológico simplificado do Paraná, com a localização das sub-bacias estudadas.
Fonte: Mineropar (2006).

3.3.1 Província Mantiqueira – Orógeno Ribeira

3.3.1.1 Complexo Gnáissico-Migmatítico

As rochas gnáissicas indiferenciadas receberam várias denominações, como Complexo Gnáissico-Migmatítico (Dantas et al. 1987), Complexo Pré-Setuva (Ebert 1971, Schöll et al. 1980) e Complexo Atuba (Siga Jr. et al. 1995).

Na área de estudo ocorrem dois corpos de direção preferencial NE-SW, associados ao eixo de dobras anticlinais, localizados nas sub-bacias RL-034 e RL-035. São migmatitos estromáticos com paleosoma de biotita-hornblenda gnaisse, mica-quartzo xisto, ultrabasito, metabasito e anfibolito (APImge), além de gnaisses ocelares, interdigitados com migmatitos estromáticos, com ocorrência de gnaisses fitados e leucocráticos e xistos feldspáticos (APImga) (Mineropar, 2006a).

O Núcleo Setuva é admitido como alto embasamento individualizado dos terrenos gnáissico-migmatíticos pertencentes ao Complexo Atuba, e ocorre em meio as sequências metassedimentares da Formação Capirú. É representado por rochas gnáissico-migmatíticas, em sua porção sul, e graníticas (sieno a monzograníticas e granodioríticas) no setor centro-norte. Os dados analíticos U-Pb indicaram idade de 2.140 ± 8 Ma, caracterizando a formação dessas rochas no Paleoproterozóico (Siga Jr et al. 2007).

3.3.1.2 Núcleo Betara e Tigre

São núcleos do embasamento com formas elipsoidais de orientação NE-SW, onde predominam sienogranitos protomiloníticos, miloníticos e ultramiloníticos, com características litogeoquímicas de granitos tipo ‘A’, anorogênicos. Os Núcleos Betara e Tigre ocorrem acima da Zona de Cisalhamento Lancinha e estão em meio a metassedimentos (Cury et al. 2002).

Os resultados obtidos pelo método U-Pb em frações de zircão sugerem tratarem-se de rochas cogenéticas e indicam idades Paleoproterozóicas de 1748 ± 5.4 Ma para o Núcleo Betara, e 1772 ± 9.5 Ma para o Núcleo Tigre (Cury et al. 2002). São rochas relacionadas à Tafrogênese Estateriana (1600-1800 Ma), associadas a processos predominantemente extensionais.

3.3.1.3 Formação Perau

A Formação Perau foi definida primeiramente por Fritzsons Jr et al. (1982) como a unidade basal do Grupo Setuva. É composta de uma sequência metavulcanossedimentar representada por quartizitos, rochas carbonáticas, mica-xistos com intercalações de anfibolitos (Basei et al. 2003). Os autores sugerem ainda que as Formações Perau e Votuverava sejam cronocorrelatas devido as análises U-Pb indicarem idades da ordem de 1470 Ma para as rochas metabásicas de ambas unidades.

Ocorrem xistos terrígenos de cores escuras, com intercalações de cálcio xistos, quartzitos micáceos e xistos carbonosos (PMspx1); biotita-sericita xistos, clorita-sericita xistos, clorita-biotita-sericita xistos e cálcio xistos (PMspx2); biotita xistos, anfibólio xistos, quartzo xistos e sericita xistos grafitosos, com intercalações de quartzitos (PMspx3); quartzitos puros, quartzitos micáceos e quartzo xistos, com frequentes impregnações de óxido de ferro, de granulometria média a fina, mal selecionados (PMspq1); quartzitos de granulação fina, bem recristalizados, normalmente de coloração clara, estrutura maciça, textura granoblástcia e equigranular, podendo gradar para quartzo xistos ou apresentando bolsões de quartzo remobilizado (PMspq3); além de metacalcários calcíticos e rochas calciosilicásticas de cor cinza clara a esverdeada (PMspc2) (Mineropar, 2006b).

Os depósitos minerais paleoproterozóicos envolvidos na Faixa de dobramento brasiliano do Ribeira, são associados à sequência sedimentar-exalativa de Perau (Pb-Zn-(Cu)-Ba-Ag).

A Formação Perau hospeda jazidas de Pb-Zn-Ag, no Vale do Ribeira (Perau, Canoas e Araçazeiro), bem como depósitos de Ba (Pretinhos, Água Clara e Tigre), com caráter estratiforme bem definido.

A Sequência Perau, de grau metamórfico baixo a médio, é constituída por três unidades: unidade basal quartzítica, com níveis de biotita xistos e anfibolitos; unidade intermediária pelito-carbonática, composta de mármores calcíticos e dolomíticos rochas calciossilicatadas e mica-carbonato xistos; unidade superior pelítica, representada por mica xistos grafitosos e carbonatados com intercalações de anfibolitos.

As mineralizações estratiformes (Daitx, 1996) aparecem na porção superior da unidade intermediária, mostrando, em geral, uma zonação mineralógica vertical e lateral bem evidenciada na jazida de Perau:

- Vênulas quartzosas com calcopirita, caracterizando uma mineralização de tipo *stringer* na base, visíveis somente na porção norte da mina Perau.
- Dois níveis de sulfetos maciços (inferior e superior), constituídos pela associação galena- esfalerita- pirita- pirrotita- calcopirita- sulfossais, gradando lateralmente para minérios do tipo semi-maciço, intercalados num pacote de mica xistos carbonáticos e sericíticos, com espessura acumulada vizinha de 8 m. No minério maciço, predominam as estruturas brechadas, com participação subordinada de estruturas bandadas. No nível inferior, a esfalerita predomina sobre a galena; contudo tal relação inverte-se no nível superior.
- Horizonte de barita bandada (espessura aproximada de 8,5 m) com leitos de sulfetos disseminados (galena, esfalerita, pirita e calcopirita) intercalados por níveis de *chert* e rochas calciossilicáticas.
- Horizonte de BIF (*banded iron formation*) rico em magnetita, com espessura variável de 3 a 10 m, intercalado em calcixistos com turmalina e espessartita, mostrando a alternância de bandas carbonáticas com níveis enriquecidos em quartzo, biotita e magnetita.

Na jazida de Canoas, a mineralização principal é do tipo disseminado com os sulfetos (galena-esfalerita-pirrotita-calcopirita-sulfosais) associados a horizontes baritíferos, rochas calciossilicáticas e silicáticas.

O modelo genético proposto para os depósitos de tipo Perau, é o modelo sedimentar-exalativo (SEDEX), a partir da atuação de sistemas hidrotermais submarinos em bacias rifte com elevado fluxo térmico, provavelmente relacionado a atividades magmáticas. (Daitx,1996, 1998; Dardenne, 1988; Barbour e Oliveira,1979).

As reservas da jazida de Perau foram estimadas em aproximadamente 3,1 Mt com teor médio de 4% Pb, 2% Zn e 60 g/t Ag (Daitx,1996). A mina produziu, entre 1974 e 1986, em torno de 200.000 t de minério com 6,1% Pb e 67g/t Ag. No período compreendido entre 1988–1995, a jazida de Canoas produziu cerca de 343.000 t de minério com 2,8% Pb, 2,6% Zn e 61g/t Ag. As reservas foram avaliadas em 967.800 t de minério com 3,1% Pb, 3,5% Zn e 63 g/t Ag, ficando a sua extensão para nordeste sem avaliação.

3.3.1.4 Formação Votuverava

A Formação Votuverava ocorre nas sub-bacias RL-032, RL-033, RL-034, RL-035, RL-036, RL-037 e RL-038 todas na bacia do Vale do Ribeira.

A Formação Votuverava é formada pelos metassedimentos de baixo grau da fácies xisto verde, distribuídos entre a Zona de Cisalhamento Lancinha ao sul, e as Zonas de Cisalhamento Morro Agudo, Ribeira e Agudos Grandes ao norte. Consiste principalmente de metapelitos (xistos, sericita filitos e ardósia), com intercalações subordinadas de metaarenitos localmente conglomeráticos, rochas carbonáticas e metabasitos frequentes (Siga Jr et al. 2011).

Ocorrem metacacários calcíticos, metadolomitos e rochas calciossilicáticas (PSavc2); metacalcários calcíticos cinza claro a escuros, intercalados com material impuro (PSavc3); metacalcários calcíticos rítimicos, acinzentados com intercalação de metapelitos (PSavc4); metasedimentos síltico-argilosos, com intercalações frequentes de epicalcários e cálcio-xistos (PSavc5); filitos e xistos (Psavf); metasedimentos síltico-argilosos, incluindo metasiltitos, micaxistos, filitos grafitosos, metaritimitos, ardósias, sericita xistos, com intercalações de lavas e tufos básicos metamorfisados (PSavs); quartzitos, as vezes micáceos, meta-arenitos e meta-arcóseos, com frequentes intercalações de metasiltitos e metaritimitos (PSavq); quartzitos maciços, brancos puros, friáveis, de granulação fina, aspectos sacaroidal e por vezes ferruginosos (PSavq1), além de intercalações de estaurolita-muscovita-biotita xistos e micaxistos (PSavx). (Mineropar, 2006a; Mineropar, 2006b).

Existem conhecidos depósitos minerais envolvidos na faixa de dobramento do Ribeira, sendo as principais jazidas compostas pelas associações Pb-Zn-Ag, W e CaF_2.

No Vale do Ribeira, as jazidas Pb-Zn-Ag de Panelas, Rocha, Furnas e Barrinha, caracterizadas por Fleischer (1976) como do tipo veios discordantes encaixam-se em rochas carbonáticas (calcários e dolomitos) das sequências plataformais pertencentes à Formação Votuverava e à Formação Itaiacoca.

A geometria dos corpos de minério é extremamente variável, sendo reconhecidos veios, lentes e “charutos” geralmente discordantes em relação à rocha encaixante carbonática, os quais aparecem, porém, também em formas subparalelas ao acamamento.

O minério é maciço, com granulação grossa e constituído essencialmente por galena-pirita-esfalerita com calcopirita e sulfossais de Sb/As subordinadas. Os minerais acessórios são arsenopirita, esfalerita rica em índio, estanita, sulfo-teluretos de prata, bournonita, tenantita, antimônio nativo, ouro. A pirrotita é rara, abundando somente em Panelas na auréola de metamorfismo de contato com a transformação da pirita original em pirrotita. Os minerais de ganga são calcita, dolomita, ankerita, quartzo, sericita e fluorita. A zona de alteração hidrotermal nas bordas dos veios é muito restrita e é marcada por um enriquecimento em Pb-Ag-Fe-F-Rb e K (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

Os depósitos do tipo Panelas foram responsáveis por cerca de 90% do chumbo e da prata produzidos no Vale do Ribeira até 1976, com destaque para as minas de Panelas (≅105.000t Pb), Rocha (≅50.000t Pb), Furnas (≅ 13.000 t Pb) e Barrinha (≅ 13.000 t Pb).

3.3.1.1 Formação Capiru

A Formação Capiru, ocorre nas sub-bacias RL-031, RL-032, RL-033, RL-034 e RL-035, todas na bacia do Vale do Ribeira.

São quartzitos, metarenitos e metacalcários (PSacq); mármores dolomíticos e metadolomitos com finas intercalações de quartzitos e metacherts (PSacd); além de metasedimentos síltico-argilosos, incluindo metasiltitos, filitos, filitos grafitosos, metaritimitos, ardósias, sericita xistos, quartzo-sericira-xistos (PSacm). (Mineropar, 2006a; Mineropar, 2006b).

3.3.1.2 Metabasitos (PSmb)

Afloram rochas Neoproterozóicas compostas por metabasitos, anfibolitos e anfibólio xistos nas sub-bacias RL-032, RL-033, RL-034 e RL-035, ambas na bacia do Vale do Ribeira (Mineropar, 2006a).

Fritzsons & Piekarz (1982) citam que as rochas metabásicas ocorrem na porção norte da falha da Lancinha, são rochas constituídas por anfibólios, plagioclásios sódicos, epidoto, zoisita e clorita. Segundo Maniesi & Oliveira (2002) os metabasitos encontram-se alojados em rochas metassedimentares, são corpos alongados segundo NE-SW, com espessura (em planta) de até 750 m, cortados por diques. São cinza escuro a esverdeado com graus de anisotropia fraca a média e granulação fina, fina-média e raramente grossa, com textura granoblástica.

Marini et al. (1967) descrevem metabasitos com espessuras inferiores a 100 metros, com composição quase exclusiva de anfibólios orientados (com alteração para clorita e epidoto) e minerais acessórios como o quartzo e plagioclásio.

3.3.1.3 Granitos Neoproterozóicos: Granito Varginha (PEgc1A, PEgc1B, PEgc1C, PEgc1D, PEgc1E)

O Granito Varginha classifica-se como monzo-granito, e localiza-se próximo ao divisor de águas das sub-bacias RL-035, RL-036 e RL-037 (Mineropar, 2006a).

O Granito Varginha foi determinado por Trein et al. (1967) como um corpo intrusivo, alongado, localizado entre as cidades de Tunas e Adrianópolis e abrangendo, aproximadamente 25 km^2. São intrusões graníticas maciças de monzogranitos, sienogranitos e quartzo-monzonitos, equigranulares médios a grossos, marcadas por textura cataclástica e milonítica em especial em sua porção setentrional. (Fuck et al. 1967).

3.3.1.4 Granito Banhado (PEgc3)

Segundo (Mineropar, 2006a) o Granito Banhado classifica-se como monzo-granito e localiza-se parcialmente na sub-bacia RL-033.

3.3.1.5 Granito Morro Grande (PEgc5C, PEgc5D)

O Granito Morro Grande (CODEPAR, 1967) cobre aproximadamente 70 km^2, com forma elipsoidal orientado segundo a direção NE-S. Uma pequena porção do corpo localiza-se na porção sudoeste da sub-bacia RL-038. O Granito Morro Grande classifica-se como monzo-granito (Mineropar, 2006a). Para CPRM (2007) trata-se de um Granitóide tipo A, Neoproterozóico, classificado entre albita granito, granito, monzogranito, quartzo monzonito, quartzo sienito, riolito a sienogranito.

Este granito está alojado em rochas da Formação Votuverava, em contatos com formação de auréolas de metamorfismo da fácies albita-epidoto-hornfels, é composto por monzo e sienogranitos que, em diagramas discriminantes de Pearce et al. (1984), plotam preferencialmente no limite entre granitóides de arco-magmático e intraplaca (Prazeres Filho, 2000).

3.3.1.6 Granito Três Córregos (PSgp1)

O Granito Três-Córregos classifica-se como monzo-granito (Mineropar, 2006a). Uma pequena porção do corpo localiza-se na porção noroeste da sub-bacia RL-038.

O Complexo Três Córregos representa a maior intrusão granítica no Sul do Brasil, classificado como granito e quartzo-diorito, e mais raramente como granodiorito. Constitui-se de um batólito alongado bem individualizado, homogêneo, com aspecto porfiróide, de 95km de comprimento NE-SW por 25 km de largura. É representado por rochas graníticas de cor cinza clara com textura porfirítica e matriz com granulação média a grossa, e muitos

fenocristais de felspato potássico com dimensões entre 1 e 2 cm, chegando até 10 cm (Fuck et al. 1967).

3.3.1.7 Granito Itaoca (PEgg7)

O Granito Itaoca pertence a Suíte Sieno-Granito equigranular rósea. (Mineropar, 2006a). Uma pequena porção do corpo localiza-se no exutório da sub-bacia RL-034.

Esse granito, em que foram reconhecidas fácies calcialcalinas monzoníticas com alto potássio e magnetita, foi classificado como do tipo I e relacionado ao desenvolvimento de um arco magmático (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

Nos escarnitos, formados por metamorfismo de contato da intrusão sobre os mármores, são encontradas wollastonita e scheelita powelita, junto com diversos sulfetos, tais como pirita-pirrotita, arsenopirita, molibdenita, esfalerita, calcopirita e bornita, os quais ilustram a paragênese W-Mo-Cu de mineralização com origem metassomática (Mello e Bettencourt, 1998). O maciço possui uma reserva medida de 115.000 t de minério com teor médio de 0,3% WO_3, e cerca de 850.000 t de escarnitos com 45.000 t de wollastonita contida.

3.3.1.8 Gabro José Fernandes (JKjf)

Localiza-se no divisor de águas entre as sub-bacias RL-035 e RL-036.

Trata-se de um corpo intrusivo básico constituído por plagioclásio (labradorita) e subordinadamente olivina, calcopirita e biotita (Chmyz et al. 2011). Os autores observaram textura equigranular fina a média (porção sul) e granulação média a grossa no restante do corpo. Apontam um possível acamamento magmático, presença de diques de granulação muito fina a média de composição gabróica e diorítica, além de xenólitos (metapelitos) e enclaves.

Farina (1996) constatou que a olivina apresenta-se em proporções de 15 a 20% na rocha e, a partir de seção polida, constatou-se a presença discretas de alguns sulfetos: pirrotita, calcopirita, pentlandita, cubanita, esfalerita e macknawita. O autor cita que foram encontradas pintas de ouro em concentrados de bateia.

3.3.1.9 Complexo gabróico do Bairro da Cruz (JKf)

Constituído predominantemente de fonolito e olivina-gabro. O Complexo gabróico do Bairro da Cruz localiza-se na sub-bacia RL-034.

3.3.1.10 Diques e soleiras básicas

Os diques básicos no Paraná foram descritos por Marini et al. (1967) como quatro tipos petrográficos distintos: diabásio, diorito, diorito-pórfiro e

quartzo diorito. Os diabásios constituem a grande maioria destes diques e são compostos, dominantemente, por plagioclásio e clinopiroxênio.

Estas intrusivas apresentam-se orientadas NW-SE e constituem um dos principais fatores de controle do modelado do relevo. Ocorrem sob a forma de um enxame de diques que se alojaram em fraturas e falhas de tensão, de idade jurássico-cretácica.

Afloram ainda diversas soleiras de diabásio intrudidas nas unidades da Sequência Sedimentar Paleozóica, nas sub-bacias situadas nas folhas Cornélio Procópio/ SF.22-Z-C (Mineropar, 2006c) e Telêmaco Borba/ SG.22-X-A (Mineropar, 2006d), localizadas nas bacias do Itararé, Cinzas e Tibagi.

3.3.1.11 Intrusivas alcalinas (Kf)

Carvalho & Pinto (1937) foram os primeiros autores a verificar a ocorrência de rochas alcalinas no Estado do Paraná. As principais ocorrências destas rochas no primeiro planalto paranaense são constituídas por fonolitos, rochas sieníticas, brechas vulcânicas, traquitos e gabros de filiação alcalina. Ocorrem cortando rochas metassedimentares, intrusões graníticas e diques básicos. Possuem direção NW-SE com formas de pequenos diques ou plugs.

No Vale do Ribeira, ocorrem depósitos de fluorita associados ao Complexo Alcalino-Carbonatítico do Mato Preto, datado em 65 Ma, e atribuído ao magmatismo do Cretáceo (Bizzi et al. 2003).

O Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto é constituído por quatro estruturas circulares principais com aproximadamente 1 km de diâmetro. Três dessas estruturas são compostas de sienitos fenitizados, carbonatitos calcíticos, dolomíticos e ankeríticos, fonólitos e tinguaítos, enquanto a última é formada por fonolitos com xenólitos e brechas explosivas tardias (Jenkins, 1987; Santos, 1988).

O depósito Clugger (Jenkins, 1987) é constituído por quatro lentes subparalelas de minério, orientadas N50–60E/80–85NW, as quais envolvem os diques de fonolito-tinguaíto. Essas lentes mostram comprimento de aproximadamente 250 m, largura acumulada de 80 m e profundidade de pelo menos 120 m. A mineralização, composta de fluorita, quartzo, barita-celestita, apatita, minerais de Elementos Terras Raras (ETR) e sulfetos, é acompanhada por alteração hidrotermal caracterizada como argilização e silicificação. Segundo Jenkins (1987), as reservas estimadas atingem cerca de 2,5 Mt de minério com 50% CaF_2.

Depósitos *stratabound* de fluorita (Ronchi et al. 1993; Silva et al. 1988): Volta Grande, Sete Barras e Mato Dentro ocorrem na mesma região em que se localizam os depósitos de Braz, associado a fraturas, Mato Preto e Barra do Itapirapuã, relacionados a carbonatitos.

Segundo Mineropar (2006) os principais litotipos aflorantes são fonolitos, tinguaítos e nefelina sienitos.

3.3.1.12 Maciço alcalino de Tunas (Kt)

O Maciço alcalino de Tunas tem sienito alcalino, como rocha predominante, constituindo a porção externa das estruturas anelares. Na parte interna ocorrem gabros de filiação alcalina, dioritos e sienodioritos, envolvidos por pulasquitos. Diques estreitos de microssienito, traquito e bostonito cortam as demais rochas do maciço, com restritas brechas magmáticas, representando fase tardia (Kt) (Mineropar, 2004).

O Sienito Tunas aflora nas sub-bacias RL-035 e RL-038.

3.3.2 Bacia Sedimentar do Paraná

A Bacia do Paraná é uma região sedimentar do continente sul-americano com aproximadamente 1.600.000 km^2 distribuída em parte dos países Brasil, Paraguai, Argentina e Uruguai. Tanto na Argentina como no Uruguai a Bacia recebe a denominação de Chaco-Paraná. No Brasil afloram aproximadamente 1.000.000 km^2 desta bacia, em parte dos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e, em menor expressão em Minas Gerais e Goiás.

Zalán et al. (1987) definem a morfologia da Bacia do Paraná como tendo um formato alongado na direção NNE-SSW, com 1750 km de comprimento e uma largura média de 900 km. A espessura máxima em torno de 7 km coincide geograficamente com o depocentro estrutural da sinéclise com a região da calha do rio Paraná (Milani et al. 2007).

Durante o Eon Fanerozóico a evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná conviveu com o desenvolvimento de ativos cinturões colisionais a ela adjacentes.

As unidades geológicas da Bacia Sedimentar do Paraná, que afloram nas sub-bacias objeto deste estudo são apresentadas a seguir:

3.3.2.1 Grupo Itararé indiviso (PCi)

As sub-bacias localizadas parcialmente e/ou integralmente sobre as rochas do Grupo Itararé são 16: TB-030, TB-081, TB-082, TB-083, TB-086, TB-087, TB-088, TB-089, TB-090, TB-145, RL-069, RL-068, RL-067, RL-066, RL-065 e RL-064. O Grupo Itararé corresponde a um conjunto heterogêneo de rochas sedimentares, incluindo arenitos, siltitos, diamictitos, tilitos e ocasionalmente níveis de carvão (Mineropar, 2006).

Com relação aos recursos minerais, os sedimentos Permocarboníferos do Grupo Itararé (na região de Tibagi) são considerados como áreas fonte, a partir das quais derivam placeres diamantíferos. Numerosas ocorrências de diamante em aluviões recentes e em paleo-aluviões do Terciário–Quaternário, e até mesmo do Cretáceo Inferior, são direta ou indiretamente relacionadas ao retrabalhamento de sedimentos paleozóicos geralmente de origem glacial, como diamictitos continentais (tilitos), e conglomerados fluvioglaciais (Gonzaga e Tompkins, 1991).

3.3.2.2 Grupo Guatá

3.3.2.2.1 Formação Rio Bonito (Prb)

O término do Grupo Itararé e início da sedimentação do Grupo Guatá são marcados por um ambiente transgressivo, resultante degelo das calotas instaladas no Carbonífero. Zalán et al. (1987) afirma, que apesar de o mar estar subindo no começo do Permiano, uma retrogradação ocorre registrando depósitos arenosos deltáicos correspondentes a Formação Rio Bonito.

Para Schneider et al. (1974) uma notável ciclicidade sedimentar pode ser observada no pacote Rio Bonito, traduzindo oscilações do nível de base na bacia de acumulação. Em função desta característica, em que se alternam pacotes ora dominantemente arenosos e ora pelíticos, a unidade foi dividida em três membros: Triunfo, Paraguaçu e Siderópolis.

Para os autores Milani e Zalán, (1999) a Formação Rio Bonito é constituída de arenitos deltáicos e camadas de carvão de idade Artinskian-Kungurian (Milani e Zalán, 1999). As camadas de carvão mais espessas ocorrem na porção basal da formação, no Membro Triunfo, e geralmente estão associadas às porções intermediárias de autos estruturais, onde os restos dos paleomangues não foram nem afogados, nem expostos. Ainda ocorrem siltitos esverdeados a roxos frequentemente bioturbados, carbonatos muitas vezes brechados e com preenchimento de óxidos, siltitos carbonosos e níveis conglomeráticos. O membro Triunfo tem espessura entre 15 e 30 m.

Informações obtidas em Mineropar (2006) indicam que o Membro Triunfo (Prbt) é representado por arenitos, siltitos e folhelhos cinzas, esverdeados e marrons, com intercalações de níveis de calcários, cinza claro, laminação paralela, ondulada, cruzada e inclinada. Assim como ocorrem níveis ocasionais de conglomerado e camadas de carvão.

Segundo Lenz e Ramos (1985), os carvões da Formação Rio Bonito mostram um aspecto listrado característico, com finas intercalações de lâminas de siltitos e folhelhos carbonosos e piritosos. Em consequência, possuem um elevado teor em matéria mineral (teor de cinzas entre 50 e 65%), o que define um carvão de baixo grau, num estágio relativamente baixo de carbonificação (*rank*), em decorrência das baixas pressão e temperatura atingidas durante o soterramento. Regionalmente, são classificados como carvões betuminosos alto voláteis, aproveitados como carvão energético e carvão metalúrgico.

Outra importante fonte de interesse econômico são as ocorrências de urânio nesta mesma unidade e do potencial petrolífero, tanto pela presença de rochas geradoras como de rochas reservatório, que encerram a Supersequência Gondwana I (Milani et al. 2007).

A jazida de urânio de Figueira está associada aos sedimentos do Membro Triunfo, fica confinada entre a camada de carvão, na base, e o arenito médio a grosso, no topo, e possui uma forma tabular peneconcordante (Morrone e Daemon, 1985). Segundo Saad (1973) a mineralização foi resultado de processos singenéticos e epigenéticos.

O corpo de minério principal é de forma lenticular e segue um paleocanal de direção norte-sul. O corpo tem cerca de 2.000 m de comprimento e largura

média de 600 m. A evolução da matéria orgânica durante o soterramento conduziu à formação de um ambiente redutor favorável à fixação do urânio, precipitado a partir dos fluidos conatos circulantes nos arenitos brancos na sua forma oxidada.

A uraninita, associada à pirita e a outros sulfetos, como calcopirita e esfalerita, preenche a porosidade secundária e substitui os arenitos encaixantes. As anomalias de Mo (teor médio 0,2%), V (200 a 500 ppm), Se e Ge associadas à mineralização uranífera, cujas reservas foram estimadas em aproximadamente 8.000 t de U_3O_8, sugerem uma concentração inicial desses elementos junto com a matéria orgânica (Bizzi et al. 2003).

As sub-bacias localizadas parcialmente e/ou integralmente sobre as rochas da Formação Rio Bonito são 22: TB-030, TB-032, TB-081, TB-082, TB-083, TB-087, TB-088, TB-089, TB-090, TB-093, TB-092, TB-112, TB-113, TB-127, TB-143, TB-144, TB-145, RL-065, RL-066, RL-068, RL-069 e TB-085.

3.3.2.2.2 Formação Palermo (Pp)

A Formação Palermo começa a ser depositada quando cessa o influxo clástico que gerou a Formação Rio Bonito e o ambiente retoma o caráter transgressivo marinho (Zalán et al. 1987), depositando siltitos e siltitos arenosos, cinza a amarelo esverdeados, frequentemente bioturbados (Shobbenhaus et al. 1984).

Segundo dados da Mineropar (2006) a Formação Palermo é representada por siltitos cinzentos, predominantemente bioturbados e laminações inclinadas.

Arenitos finos em corpos de geometria lenticular e estratificações do tipo *hummocky* ocorrem localmente, assim como aparecem folhelhos cinza escuros, compondo um horizonte de máxima inundação da Supersequência Gondwana I (Milani et al. 2007).

As sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Palermo são 14: TB-030, TB-032, TB-083, TB-088, TB-090, TB-092, TB-112, TB-113, TB-143, TB-144, TB-145, RL-069, RL-066 e RL-065.

3.3.2.3 Grupo Passa Dois

Zalán et al. (1987) descreve que o caráter transgressivo marinho atinge seu máximo em área durante a deposição dos folhelhos betuminosos, formando um novo grupo: Grupo Passa Dois, com as Formações Irati, Serra Alta e Teresina.

3.3.2.3.1 Formação Irati (Pi)

A Formação Irati, base do Grupo Passa Dois, documenta um momento singular na evolução da Bacia do Paraná: uma efetiva restrição à circulação de águas entre a sinéclise e o oceano Panthalassa culminou por desenvolver um contexto ambiental hipersalino na bacia interior. Sob tais condições,

acumularam-se carbonatos e evaporitos na porção norte, e folhelhos betuminosos na porção sul da bacia do Paraná (Milani et al. 2007).

Com relação aos recursos minerais da Formação Irati, segundo Bizzi et al. (2003), no Membro Assistência superior ocorrem folhelhos cinza-escuro e folhelhos pretos pirobetuminosos, associados a dolomitos e calcários com nódulos de sílex e presença constante de répteis fósseis do gênero Mesossauro. Os folhelhos pirobetuminosos são rochas pretas, finamente laminadas, com elevado teor de matéria orgânica na forma de querogênio.

Milani et al. (2007) descrevem que os folhelhos pirobetuminosos exibem um conteúdo orgânico quantitativo que atinge níveis dos mais elevados já registrados em depósitos sedimentares do planeta, da ordem de 23%, qualificando-os como um gerador em potencial para acumulações petrolíferas na área. Portanto, a maior parte do folhelho pirobetuminoso existente em território nacional, com características adequadas ao aproveitamento industrial está na Formação Irati, sendo produzido na jazida de São Mateus do Sul, onde o minério é encontrado em duas camadas: a superior, com 6,4 m de espessura e teor de óleo de 6,4 %, e a inferior, com 3,2 m de espessura e teor de óleo de 9,1 % (Bizzi et al. 2003).

As sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Irati são 12: TB-30, TB-032, TB-083, TB-089, TB-090, TB-092, TB-112, TB-113, TB-143, TB-144, TB-145 e RL-066.

3.3.2.3.2 Formação Serra Alta (Psa)

A restrição imposta durante a deposição do Membro Assistência cessa, depositando folhelhos, argilitos e siltitos da Formação Serra Alta. Conforme mapeamento da Mineropar (2006), a Formação Serra Alta compreende lamitos e folhelhos cinza escuro a esverdeado.

As sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Serra Alta são 17: TB-030, TB-032, TB-083, TB-089, TB-090, TB-092, TB-094, TB-112, TB-113, TB-140, TB-142, TB-143, TB-144, TB-145, TB-146, RL-066 e RL-068.

3.3.2.3.3 Formação Teresina (Pt)

A Formação Teresina é constituída de argilitos, folhelhos, siltitos e arenitos muito finos, com ocorrência de calcários e coquinas na porção superior. Já Mineropar (2006) cita a alternância de argilitos, folhelhos e siltitos de cor cinza médio esverdeada, com frequentes níveis de sílex e calcários esbranquiçados.

O número de sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Teresina são 21: TB-032, TB-083, TB-089, TB-092, TB-094, TB-112, TB-113, TB-139, TB-140, TB-141, TB-142, TB-143, TB-144, TB-145, TB-146, TB-147, RL-066, RL-067, RL-068, RL-069 e RL-070.

3.3.2.3.4 Formação Rio do Rasto (Prr)

A Formação Rio do Rasto é constituída essencialmente por siltitos e arenitos esverdeados e arroxeados em sua porção basal, gradando para siltitos e argilitos avermelhados na porção superior. Essa mudança de litologia caracteriza a subdivisão desta unidade em dois Membros, proposta por Gordon Jr (1947), determinado de Membro Serrinha na base, e Membro Morro Pelado no topo.

Almeida (1980) cita Fúlfaro et al. (1980) que interpretam como continental fluvial, com condições altamente oxidantes, o ambiente de deposição da Formação Rio do Rasto. Já Lavina (1988) define como um complexo progradacional de *red beds* incluindo lobos deltaicos, pelitos lacustres, arenitos eólicos e depósitos fluviais (Lavina, 1988).

Schobbenhaus et al. (1984) descrevem a Formação como contendo siltitos, argilitos e arenitos finos, ora com pacotes calcíferos, na base (Membro Serrinha), e arenitos vermelhos a roxos intercalados com argilitos e siltitos, localmente calcíferos na porção superior (Membro Morro Pelado).

O Membro Serrinha é constituído por arenitos finos, bem selecionados, intercalados com siltitos e argilitos cinza-esverdeados, amarronzados, bordôs e avermelhados, podendo localmente conter lentes ou horizontes de calcário margoso. Os arenitos e siltitos possuem laminação cruzada, ondulada, "*climbing*" e "*flaser*", sendo, às vezes, maciços. As camadas síltico-argilosas mostram laminação plano-paralela, "*wavy*" e "*linsen*". Os siltitos e argilitos contem "decomposição" esferoidal, servindo de critério para a identificação desta unidade. Os sedimentos deste membro resultaram de avanços progradacionais clásticos de planícies de marés, um ambiente de transição entre os depósitos de águas rasas.

Assim, a deposição da Formação Rio do Rasto é atribuída inicialmente a um ambiente marinho raso que transiciona de planície costeira e passa posteriormente à implantação de uma sedimentação flúvio-deltaica.

O número de sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Rio do Rasto são 23: TB-092, TB-094, TB-108, TB-111, TB-113, TB-114, TB-115, TB-118, TB-138, TB-139, TB-140, TB-141, TB-142, TB-145, TB-147, TB-148, TB-149, TB-150, TB-155, TB-156, TB-157, RL-069 e RL-070.

3.3.2.4 Grupo São Bento

3.3.2.4.1 Formação Pirambóia (TRp)

As rochas descritas na Formação Pirambóia são arenitos de granulação muito fina a grossa, níveis conglomeráticos, estratificação cruzadas, com ocorrência de níveis de argilito (Mineropar, 2006). Para Milani et al. (2007) trata-se de depósitos fluviais e eólicos compondo uma cunha que se adelgaça para sudoeste no sentido da porção paranaense da bacia.

De acordo com Schneider et al. (1974), o ambiente deposicional desta Formação continua sendo continental fluvial. Depósitos originados por rios meandrantes favorecem a deposição de arenitos esbranquiçados, amarelados a avermelhados com intercalações de finos estratos de argilitos e siltitos. Em alguns locais encontram-se arenitos conglomeráticos. As estruturas mais comuns são estratificação cruzada, planar e acanalada.

O número de sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Pirambóia são 07: TB-071, TB-140, TB-148, TB-149, TB-155, TB-156, TB-157.

3.3.2.4.2 Formação Botucatu (TRJb)

O Arenito Botucatu tem estratificação cruzada tabular tangencial na base, plano-paralela e cruzada acanalada de grande porte. A bimodalidade dos arenitos, evidências de processos de grãos, e as intercalações pelíticas, "*ripples*" e marcas onduladas, sugerem ambiente desértico com depósito de dunas e interdunas.

Sobre a superfície erosional estabelecida, inicia-se a Supersequência Gondwana III ou sequência Juro-Cretácea (NeoJurássico a Berriasiano), que aparece como gigantesca região de dunas, seguindo uma tendência mundial, pois os continentes estavam unidos em um único continente (Pangea).

As massas continentais unidas tornam o clima mais árido no centro do supercontinente. Estas dunas produzem os arenitos da Formação Botucatu, que consistem em arenitos finos a médios, avermelhados, bem selecionados (Schobbenhaus et al. 1984).

Informações que constam no mapa (Mineropar, 2006), determinam arenitos de granulação fina a grossa, com níveis conglomeráticos na parte superior e estratificação cruzada de médio porte.

O número de sub-bacias localizadas parcialmente sobre as rochas da Formação Botucatu são 17: TB-094, TB-108, TB-111, TB-114, TB-115, TB-118, TB-137, TB-138, TB-140, TB-141, TB-148, TB-149, TB-150, TB-155, TB-156, TB-157 e RL 071.

3.3.2.4.3 Formação Serra Geral (JKsg)

O número de sub-bacias localizadas parcialmente e/ou integralmente sobre as rochas da Formação Serra Geral são 79.

Definida por Schneider et al. (1974), a Formação Serra Geral é caracterizada por derrames basálticos dispostos em toda a bacia. Como resultado de um intenso magmatismo e vulcanismo de fissura iniciado quando ainda a Formação Botucatu estava sendo depositada, quase todos os sedimentos da bacia foram cobertos por lava.

A Formação Serra Geral, com idade Eocretácea, recobre aproximadamente 75% da bacia, com um empilhamento de aproximadamente 2.000 m de rochas vulcânicas básicas, intermediárias e ácidas, sobre os sedimentos paleozóicos e mesozóicos da Bacia do Paraná, além das intrusões de diques e *sills*.

A área de ocorrência da Formação Serra Geral no Paraná corresponde a aproximadamente 109.000 km^2, as espessuras máximas atingem até 1.347 m (município de Cianorte - PR). Apresenta registros atectônicos do ambiente deposicional vulcânico (derrames, fluxos piroclásticos, fluxos subaquosos, em diferentes graus e escalas de intensidade), assim como, estruturas tectônicas relacionadas aos eventos deformacionais superimpostos, ocorridos ao longo da evolução tectônica da Bacia Sedimentar do Paraná. Ressalta-se que no Estado do Paraná, em função da proximidade ao Arco de Ponta Grossa, as deformações possuem maior intensidade, com registros de falhas transtensionais, transpressionais, enxame de diques (Ferreira, 1982).

Thiede e Vasconcelos (2010) dataram a extrusão das rochas da Formação Serra Geral pelo método do $^{40}Ar/^{39}Ar$, sugerindo idade de 134.7 ± 1 Ma. Estes autores relatam que o vulcanismo deu-se em um intervalo < 1.2 Ma. Corroboram este resultado de "rápida" extrusão, os dados de Renner et al. (1996), que identificaram quatro inversões de campo magnético neste período.

Rüegg (1975) concluiu que as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná apresentam uma diferenciação generalizada, coexistindo distintas séries desde basaltos alcalinos, toleiítos, andesitos, latiandesitos até riolitos. Com base na composição química e mineralógica, dividiu as rochas vulcânicas da Bacia do Paraná em sub-províncias. No território paranaense, encontra-se a "II - Anomalia do centro-oeste paranaense", constituída por uma elevação dos teores de MgO, CaO, Fe total, Ba, Co, Cu, V, Zn e Zr, acompanhada por uma diminuição nos teores de SiO_2, K_2O, Na_2O, Cr, Ni, Rb e Sr.

Arioli & Licht (2006) mapearam no sudoeste paranaense unidades faciológicas representativas de basaltos continentais. Representadas esquematicamente na Figura 14, são elas: diques alimentadores, soleiras, derrames lobados, derrames tabulares e depósitos vulcanoclásticos.

Embora a definição da arquitetura faciológica propriamente dita seja feita em escalas de detalhe e em áreas com exposição abundante, os seus conceitos fundamentais podem ser aplicados, com vantagem, no mapeamento regional e em regiões com escassez de afloramentos. Na escala regional, mesmo que não seja possível ou necessário reconstituir o comportamento tridimensional das feições internas dos fluxos de lava, sequências de derrames podem ser classificadas com base nos mesmos critérios da arquitetura

faciológica. Desta forma, pode-se construir um quadro geológico bem fundamentado para situar os dados geoquímicos dentro da evolução física dos processos vulcânicos (Arioli & Licht, 2006).

Recentemente, o Serviço Geológico do Paraná publicou na forma de texto e mapa, os resultados do Mapeamento Geológico da porção setentrional desta unidade da Bacia do Paraná (Mineropar, 2013). Através da análise da arquitetura faciológica e litogeoquímica de superfície a Instituição redefiniu esta unidade para Grupo Serra Geral. As implicações sobre esta redefinição ainda serão publicadas pela Mineropar, portanto na presente tese, foi mantida a designação de Formação Serra Geral.

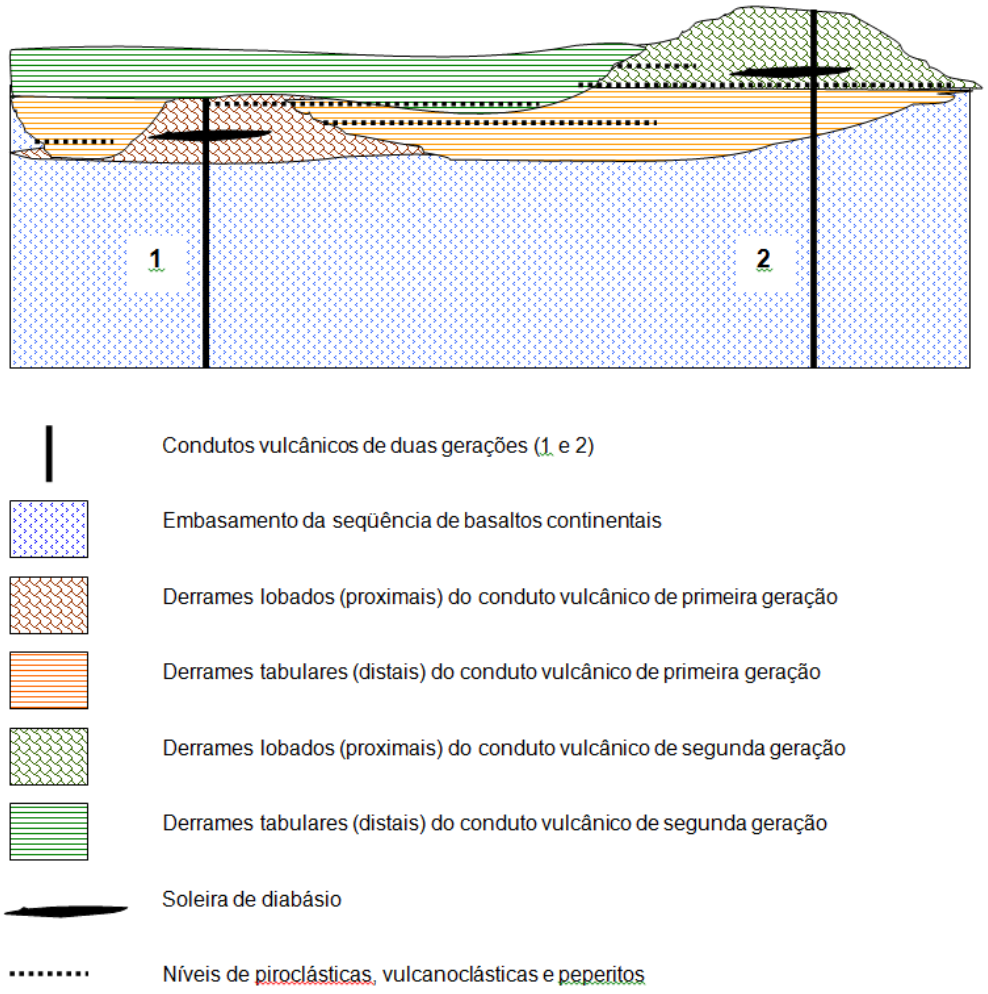


Figura 14: Representação simplificada das estruturas e produtos essenciais de uma província de basaltos continentais.
Fonte: Arioli & Licht (2006).

3.3.2.5 Grupo Bauru

3.3.2.5.1 Formação Caiuá (Kc)

Por fim, a Supersequência Bauru (NeoCretáceo), é depositada a partir da depressão criada pela 3ª fase de subsidência de Zalán et al. (1987), gerando

uma sequência subdividida em dois grupos: Grupo Caiuá, constituído por arenitos formados em ambiente eólico; e o Grupo Bauru com arenitos formados por contribuição alúvio-fluviais (Fernandes e Coimbra, 1992).

Segundo Mineropar (2006), a Formação Caiuá é composta por depósitos sedimentares continentais constituídos predominantemente por arenitos médios a finos, quartzosos, com feldspato, calcedônia e opacos. Existe uma tendência para apresentar termos mais finos na porção inferior do pacote. Os arenitos apresentam estratificação cruzada tabular ou acanalada, ocorrendo subordinadamente estratos maciços, mais comumente nas porções basais do pacote.

São arenitos quartzosos finos a médios de coloração marrom avermelhada, que apresentam, em média, 80% de fração areia, 10% de fração silte e 10% de argila. Geralmente apresentam quartzo, feldspato e acessórios, entre os quais destacam-se a magnetita e ilmenita entre seus minerais pesados. A matriz é argilosa, constituída por quartzo, montmorilonita e, secundariamente, caolinita, variando entre 2 e 15 % em peso. A cimentação, em torno de 5 a 10% em peso, é ferruginosa, carbonática e silicosa.

Apenas a sub-bacia IV-143 localiza-se parcialmente sobre as rochas da Formação Caiuá.

3.3.2.6 Sedimentos quaternários

3.3.2.6.1 Colúvios (Qc)

Colúvios derivados do Arenito Caiuá e Santo Anastácio. Depósitos sedimentares continentais inconsolidados, arenosos a areno-argilosos, dispostos sobre espigões ou rampas a meia encosta. Localizado em 1 sub-bacia (IV 143).

3.3.2.6.2 Aluviões atuais (Qa)

Aluviões atuais dispostos em planícies ao longo de drenagens e em pequenas depressões alveolares fechadas. Apresentam constituição variada, predominando depósitos homogêneos areno-argilosos, com intercalações de bancos arenosos. Depósitos pouco expressivos com ocorrência em 4 sub-bacias (IV 104, Tb 040, TB 128, TB 154).

3.3.2.6.3 Sedimentos recentes (Qha)

Sedimentos de deposição fluvial (aluviões), com areias, siltes, argilas e cascalhos, depositados em canais, barras e planícies de inundação. Aluviões indiferenciados (areias, argilas e cascalhos). Depósitos pouco expressivos com ocorrência em 8 sub-bacias (TB 155, TB 156, RL 064, TB 030, RL 036, RL 033, RL 032 e RL 031).

3.4 Depósitos minerais do Vale do Ribeira

Devido a existência de depósitos e ocorrências minerais na região do Vale do Ribeira, destaca-se na Figura 15 o Mapa Geológico esquemático da região do Vale do Ribeira no Paraná, segundo CPRM (1977), onde destaca-se a ocorrência de:

- cinco corpos graníticos (Itaoca, Três Córregos, Varginha, Banhado e Morro Grande),
- rochas alcalinas (Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto e Tunas).
- dois gabros (José Fernandes e Bairro da Cruz),
- rochas do Grupo Açungui como: metassedimentos síltico-argilosos, metassiltitos, ardósias, filitos (am), epicalcários calcíticos e dolomíticos e calcários (ac), mármores (ama), quartzitos, metaarenitos (aq), quartzo-sericita-xistos (ax), metassedimentos e metavulcânicas, incluindo filitos grafitosos, calcossilicatadas, mármores, quartzo-xistos, sericita-quartzo-xistos, xistos a biotita e/ou muscovita, eventualmente granada e estaurolita, enfibolitos, anfibólio-xistos, cálco-anfibólio-xistos e magnetita anfibólio-xistos (axa), metabasitos (amb)
- rochas do Grupo Setuva como: gnaisses cataclásticos até blastomilimíticos (sgn), paragnaisses, anfibólio-xistos, leptinolitos, anfibolitos e muscovita-biotita-gnaisses com intercalações de quartoz-xistos e/ou quartzo remobilizado (sgnx), biotita-xistos, biotita-muscovita xistos e mica-quartzo-xistos (sx), quartzitos, quartzo-xistos e quartzo remobilizado(sq), anfibolitos, anfibólio-xistos e calco-anfibólio-xistos (sa)
- Complexo gnáissico-migmatítico com: migmatitos, gnaisses, quartzitos, xistos (M).

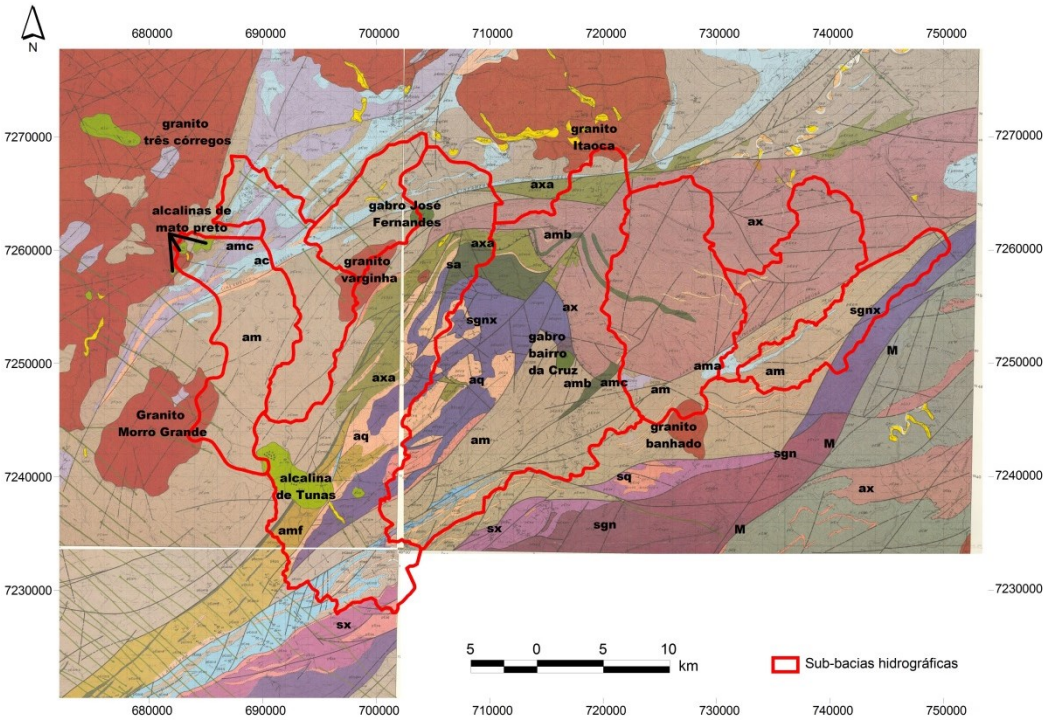


Figura 15: Mapa geológico esquemático da região do Vale do Ribeira no Paraná.

Fonte: CPRM, 1977. Folhas: Cerro Azul (SG.22-X-B-IV), Apiaí (SG.22.X-B-V), Curitiba (SG.22-X-D-I), escala 1:100.000.

3.4.1 Depósitos tipo Perau

O Vale do Ribeira se destaca no Paraná pela sua potencialidade mineral e história mineira. A Formação Perau hospeda jazidas de Pb-Zn-Ag, no Vale do Ribeira (Perau, Canoas e Araçazeiro), bem como depósitos de Ba (Pretinhos, Água Clara e Tigre), com caráter estratiforme bem definido.

As mineralizações estratiformes (Daitx, 1996) aparecem na porção superior da unidade intermediária pelito-carbonática, composta de mármores calcíticos e dolomíticos rochas calcissilicatadas e mica-carbonato xistos, mostrando, em geral, uma zonação mineralógica vertical e lateral bem evidenciada na jazida de Perau:

- Vênulas quartzosas com calcopirita, caracterizando uma mineralização de tipo stringer na base, visíveis somente na porção norte da mina Perau.
- Dois níveis de sulfetos maciços (inferior e superior), constituídos pela associação galena- esfalerita- pirita- pirrotita- calcopirita- sulfossais, gradando lateralmente para minérios do tipo semi-maciço, intercalados num pacote de mica xistos carbonáticos e sericíticos, com espessura acumulada vizinha de 8 m. No minério maciço, predominam as estruturas brechadas, com participação subordinada de estruturas bandadas. No nível inferior, a esfalerita predomina sobre a galena; contudo tal relação inverte-se no nível superior.

- Horizonte de barita bandada (espessura aproximada de 8,5 m) com leitos de sulfetos disseminados (galena, esfalerita, pirita e calcopirita), intercalados por níveis de *chert* e rochas calciossilicáticas.
- Horizonte de BIF (*banded iron formation*) rico em magnetita, com espessura variável de 3 a 10 m, intercalado em calcixistos com turmalina e espessartita, mostrando a alternância de bandas carbonáticas com níveis enriquecidos em quartzo, biotita e magnetita.

O modelo genético proposto para os depósitos de tipo Perau, é o modelo sedimentar-exalativo (SEDEX), a partir da atuação de sistemas hidrotermais submarinos em bacias rifte com elevado fluxo térmico, provavelmente relacionado a atividades magmáticas. (Daitx, 1996, 1998; Dardenne, 1988; Barbour e Oliveira,1979).

São conhecidos pelo menos oito depósitos estratiformes do tipo Perau na região do Vale do Ribeira:

1- Depósito de sulfetos de Pb, Ag (Zn, Cu) do Perau (depósito já lavrado). Tinha reservas de 703.000t de minério com 4,7% de Pb e 57g/t de Ag e 140.000t de minério com 2% de Cu (Silva et al. 1988). As reservas da jazida de Perau foram estimadas em aproximadamente 3,1 Mt com teor médio de 4% Pb, 2% Zn e 60 g/t Ag (Daitx,1996). A mina produziu, entre 1974 e 1986, em torno de 200.000 t de minério com 6,1% Pb e 67g/t Ag.

2- Depósito (operações de lavra paralisadas) de sulfetos de Pb, Ag (Zn) de Canoas. Com reservas de 968.000t de minério com 3,1% de Pb, 3,5% de Zn e 63 g/t de Ag (Biondi, 2003). No período compreendido entre 1988–1995, a jazida de Canoas produziu cerca de 343.000 t de minério com 2,8% Pb, 2,6% Zn e 61g/t Ag. As reservas foram avaliadas em 967.800 t de minério com 3,1% Pb, 3,5% Zn e 63 g/t Ag, ficando a sua extensão para nordeste sem avaliação.
3- Depósitos de sulfetos de Pb, Ag (Zn) do Araçazeiro.
4- Depósitos (operações de lavra paralisadas) de sulfetos de Pb, Ag (Zn, Cu) de João Neri.
5- Depósito de barita de Água Clara.
6- Depósito de barita (esgotado) de Pretinhos.
7- Depósito de barita do Tigre.
8- Depósito de Pb do Betara.

Os depósitos de Perau e Canoas são os mais importantes da região do Vale do Ribeira. Segundo descrições de Biondi (2003), os depósitos do tipo Perau são compostos pela seguinte sequência litológica:

(a) A sequência inferior, ou quartzítica, tem dois níveis de quartizitos separados por biotita e/ou anfibólio xistos ou anfibolitos. Contêm veios de quartzo com óxidos de cobre e pouca calcopirita, dentro de flogopita-tremolita-carbonato xistos turfáceos;

(b) A sequência intermediária é regionalmente formada por mármores dolomíticos e calcíticos, entremeados por rochas cálcio-silicáticas e mica carbonato xistos.

No perfil desta sequência intermediária, da base para o topo, ocorrem dois níveis de lentes de sulfetos maciços, compostos por leitos centimétricos com >50% de galena> esfalerita> barita> pirrotita> calcopirita> sulfossais, que gradam lateralmente para minério disseminado. O predomínio é de minério brechóide.

Esse minério está encaixado em rochas cálcio-silicatadas, mica-carbonato xistos e quartzo sericita-biiotita xistos. As lentes têm 850 m no sentido NS, cerca de 200 m no sentido EW e espessuras menores de 8 m.

O nível mineralizado inferior é zonado, com Zn > Pb na parte norte e Pb > Zn no sul. O nível superior contém quase unicamente Pb.

(c) Ocorre ainda lente de minério a barita-sulfeto, com 900m x 500m x < 8,5m, com galena, esfalerita, pirita e calcopirita distribuídos erraticamente em meio a barita e carbonatos. Esse minério está encaixado em anfibólio-mica-carbonato xistos.

(d) Acima deste nível ocorre lente de formação ferrífera bandada, fácies óxidos, composto essencialmente por magnetita.

O “horizonte Perau” é caracterizado pelas intercalações de sericita xistos carbonosos (turfáceos), rochas vulcanogênicas félsicas (metatufos, metabrechas e metariolitos), níveis mineralizados compostos por sulfetos de Pb, Zn, Fe e Cu e/ou sulfatos de Ba (barita) e formações ferríferas bandadas (BIF) quartzo-magnetíticas. A sequência superior é pelítico-aluminosa e anfibolítica, com grafita-quartzo xistos e ortoanfibolitos.

Na jazida de Canoas, a mineralização principal é do tipo disseminado com os sulfetos (galena-esfalerita-pirrotita-calcopirita-sulfosais) associados a horizontes baritíferos, rochas calciossilicáticas e silicáticas (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

O depósito (mina paralisada) de Canoas tem três corpos mineralizados, um dos quais inteiramente lavrado. São corpos lenticulares com cerca de 1000m x 300m x <7,5m, compostos por concentrações laminadas e disseminações de sulfetos de Pb e Zn em meio a sedimentos químicos representados por rochas com barita, por cálcio-silicatadas, cherts e quartzo-mica-xistos. O depósito é zonado lateralmente, predominando ganga com barita e cálcio-silicática na parte SW do depósito (mais rica em galena e ganga silicática na parte NE (mais rica em esfalerita). Horizontes ricos em magnetita superpõem-se à lentes de minério. O minério com barita é finamente laminado, com alternância de níveis de chert, quartzo, barita, pirita e de sulfetos (galena, esfalerita, pirita, pirrotita, calcopirita e sulfossais (Biondi, 2003).

3.4.2 Depósitos tipo Panelas

Existem conhecidos depósitos minerais neoproterozóicos hospedados nas rochas carbonáticas do Grupo Açungui, sendo as principais jazidas mineiras compostas pelas associações Pb-Zn-Ag, W e CaF_2.

No Vale do Ribeira, as jazidas Pb-Zn-Ag de Panelas, Rocha, Paqueiro e Barrinha, caracterizadas por Fleischer (1976) como do tipo veios discordantes encaixam-se em rochas carbonáticas (calcários e dolomitos) das sequências plataformais pertencentes à Formação Votuverava e à Formação Itaiacoca do Grupo Açungui (Neoproterozóico).

As minas de Pb e Ag (com reservas esgotadas) do Rocha (relacionada à zona de cisalhamento Morro Agudo) e Panelas (relacionada à zona de cisalhamento Ribeira), são possíveis depósitos polimetálicos em falhas extensionais associadas a zonas de cisalhamento, tipo *detachment fault-related polymetallic deposit* (Biondi, 2003).

Embora haja corpos mineralizados filoneanos, a maior parte é concordante com as encaixantes.

Existe a associação entre as mineralizações com as intrusões ácidas, visto que frequentemente as mineralizações ocupam o contato entre calcários e granitos. O Pb dos sedimentos inicialmente pode ter sido remobilizado dos calcários durante a deformação (metamorfismo) das rochas e, após a intrusão foi remobilizado, e recristalizado em filões (Flesher & Odan 1977, Odan et al. 1978 *apud* Zaccareli 1988).

Chiodi et al. (1981) e Acciari Jr. et al. (1988) sugerem que os metais estariam inicialmente nos sedimentos do pacote carbonático que contém falhas. Em um evento posterior ao dobramento da sequência, os metais teriam sido incorporados e transportados por soluções hidrotermais (salmouras), concentrando-se em zonas de alívio, representadas por fraturas conjugadas às zonas de cisalhamento.

A geometria dos corpos de minério é extremamente variável, sendo reconhecidos veios, lentes e charutos geralmente discordantes em relação à rocha encaixante carbonática, porém, também aparecem em formas subparalelas ao acamamento.

O minério é maciço, com granulação grossa, constituído essencialmente por galena-pirita-esfalerita com calcopirita e sulfossais de Sb/As subordinadas. Os minerais acessórios são arsenopirita, esfalerita rica em índio, estanita, sulfo-teluretos de prata, bournonita, tenantita, antimônio nativo, ouro. A pirrotita é rara, abundando somente em Panelas na auréola de metamorfismo de contato com a transformação da pirita original em pirrotita. Os minerais de ganga são calcita, dolomita, ankerita, quartzo, sericita e fluorita. A zona de alteração hidrotermal nas bordas dos veios é muito restrita e é marcada por um enriquecimento em Pb-Ag-Fe-F-Rb e K (Dardenne e Schobbenhaus, 2003).

Os depósitos do tipo Panelas foram responsáveis por cerca de 90% do chumbo e da prata produzidos no Vale do Ribeira até 1976, com destaque para as minas de Panelas (≅105.000t Pb), Rocha (≅50.000t Pb), Furnas (≅ 13.000 t Pb) e Barrinha (≅ 13.000 t Pb).

A mina (esgotada) de Panelas tinha filões com reservas totais de cerca de 1,31 Mt de minério com 6,9% de Pb e 120g/t de Ag, cerca de 0,5% de Cu e 1,8g/t de Au. O maior filão mineralizado com chumbo conhecido no Vale do Ribeira, o “filão A”, tinha 2,5m de espessura, 900m de comprimento e 270m de extensão em profundidade (Flesher & Odan, 1977, Odan et al., 1978, in Zaccareli, 1988). Os minerais de minério são galena, esfalerita e pirrotita. Diferencia-se dos outros depósitos do Vale do Ribeira por não ter pirita. São acessórios a bournita, tennantita-tetraedrita, electrum e arsenopirita (Biondi, 2003)

A mina (fechada) do Rocha tem vários filões com reservas totais de cerca de 132.000t de minério com 5% a 30% de Pb, 130 a 480g/t de Ag, cerca de 0,5% de Cu e 1,8g/t de ouro (Aciari Jr. 1988).

Os filões mineralizados do Rocha ocorrem em quatro grupos ou zonas, determinados São Francisco, Basseti, Egara e Matão. A mineralização preenche fraturas de tensão orientadas NS e NNW conjugadas à zona de cisalhamento Morro Agudo.

Os corpos mineralizados tem 0,10 a 0,6m de espessura e comprimentos de até 240m. A mineralização primária é sulfetada, maciça, constituída por galena argentífera, associada a pirrotita, esfalerita, bornita, tetraedita, argentita, neodigenita, arsenopirita, bornita e calcocita. Quando oxidados, os filões tem anglesita, cerusita, e piromorfita. Barita, fluorita, malaquita e quartzo ocorrem esporadicamente. A alteração das encaixantes se manifesta pelo aumento da granulometria das rochas carbonatadas, pela silicificação e pela sulfetação, sobretudo piritização (Biondi, 2003).

3.4.3 Depósitos Associados aos Granitos

3.4.3.1 Granito Itaoca

No final do Ciclo Brasiliano, numerosos granitos, tardi a póstectônicos, foram intrusivos nas sequências metassedimentares da Faixa Ribeira, e a eles são associados depósitos de tungstênio (W), estanho (Sn), molibdênio (Mo), cobre (Cu) e ouro (Au).

A idade dos escarnitos foi calculada em 520Ma (Tassinari & Mello, 1994).

Nos escarnitos, formados por metamorfismo de contato da intrusão do Granito Itaoca sobre mármores do Açungui, são encontradas wollastonita e scheelita powelita [$Ca(W,Mo)O_4$], junto com diversos sulfetos, tais como pirita-pirrotita, arsenopirita, molibdenita, esfalerita, calcopirita, pirita, arsenopirita, esfalerita e bornita, os quais ilustram a paragênese W-Mo-Cu de mineralização com origem metassomática (Mello e Bettencourt, 1998).

No granito foram reconhecidas fácies cálcio-alcalinas monazíticas com alto potássio e magnetita. Também há vária ocorrências de minérios supergênicos de cobre (malaquita e azurita) e ocorrência de ouro sobre o granito e nas suas encaixantes imediatas (Biondi, 2003).

O maciço possui uma reserva medida de 115.000 t de minério com teor médio de 0,3% WO_3, e cerca de 850.000 t de escarnitos com 45.000 t de wollastonita contida.

3.4.3.2 Granito Três Córregos

Entre os batólitos graníticos Três Córregos e Cunhaporanga há diversos depósitos filoneanos de talco, em zonas de cisalhamento que cortam mármores dolomíticos, junto ao contato com diques de diabásio (Godoy, 1997). Esses depósitos estão associados à formação Itaiacoca (Grupo Açungui), composta por mármores dolomíticos, metassiltitos e rochas metavulcânicas.

Lima e Dardenne (1987) defendem que esses depósitos formaram-se devido à percolação de fluidos silicosos de origem metamórfica, que reagiram com a dolomita dos mármores, gerando depósitos de talco. Pressupõe-se que os fluidos silicosos tenham sido emitidos pelos granitos Três Córregos e/ou Cunhaporanga. O modelo de Godoy (1997) defende que o talco foi formado por hidrotermalismo causado pela intrusão dos granitos dentro dos mármores, em zonas de cisalhamento, no final do Ciclo Brasiliano.

3.4.4 Depósitos no Complexo Alcalino-Carbonatítico de Mato Preto

No Vale do Ribeira, ocorrem depósitos de fluorita associados ao Complexo Alcalino-Carbonatítico do Mato Preto, datado em 65 Ma, e atribuído ao magmatismo do Cretáceo (Bizzi et al. 2003).

As mineralizações caracterizam-se por mecanismos de substituição e localmente de dissolução dos carbonatos pertencentes à sequência sedimentar, sendo acompanhados por precipitação de fluorita criptocristalina a microcristalina, raramente macrocristalina a partir de fluidos tardios pós-brasilianos e talvez relacionados ao magmatismo alcalino (Ronchi et al. 1993, Silva et al. 1981).

Para Biondi (2003) a fluorita é tardia, hidrotermal, e tem precipitação relacionada à intrusão de um enxame de diques fonolíticos correspondentes às últimas manifestações ígneas do complexo. A fluorita substitui carbonatitos, nefelina sienitos, brechas e rochas alcalinas indiferenciadas, muito transformadas pela alteração hidrotermal. Os corpos mineralizados são irregulares, lenticulares, em bolsões, todos muito descontínuos. Os principais minerais hidrotermais associados são: substituição de sovitos (carbonato de cálcio) por quartzo + fluorita; epidotização; carbonatação hidrotermal; piritização; baritização; feldspatização e argilização. Foram identificadas ao menos três fases de mineralização, diferenciadas pela cor roxa, com muita pirita (primeira fase), marrom amarelada (segunda fase, constituindo 80-85% das reservas conhecidas) e incolor (última fase).

No Complexo situa-se a Mina Clugger (desativada), os depósitos FS-P, FS e Pinheirinho, ainda não lavrados.

O depósito Clugger (Jenkins, 1987) é constituído por quatro lentes subparalelas de minério, orientadas N50–60E/80–85NW, as quais envolvem os diques de fonolito-tinguaíto. Essas lentes mostram comprimento de aproximadamente 250 m, largura acumulada de 80 m e profundidade de pelo menos 120 m. A mineralização, composta de fluorita, quartzo, barita-celestita, apatita, minerais de terras raras e sulfetos, é acompanhada por alteração hidrotermal caracterizada como argilização e silicificação. Segundo Jenkins (1987), as reservas estimadas atingem cerca de 2,5 Mt de minério com 50% CaF_2.

As reservas de minério de fluorita conhecidas no complexo são 2,6Mt, com 60% CaF_2 e 160.000t, com 41-55% CaF_2. Lapido Loureiro (1994) calculou um teor médio Elementos Terras Raras (ETR) de 7,7% nos carbonatitos do Mato Preto, e em média, 12,83% nos carbonatitos sideríticos.

3.5 Aspectos climatológicos regionais

Carvalho e Stipp (2004) determinaram para alguns municípios do Estado do Paraná valores médios anuais de excedente hídrico entre 372,8mm (Cambará) e 1.586,7mm (Antonina). A média anual de precipitações dos municípios estudados é sempre superior a 100mm $mês^{-1}$exceto para a cidade de Maringá, com precipitação média de 99,3mm. O déficit hídrico (DEF) está presente em apenas 10 municípios, com valores médios anuais variando entre 0,1mm a 2,7 mm.

A Figura 16 apresenta o mapa do Estado do Paraná com alguns municípios destacados segundo os valores excedentes no balanço hídrico, sendo que o municípios em azul obtiveram maiores excedentes e em laranja menores excedentes hídricos.

Os municípios em azul escuro, com balanço hídrico muito alto, não apresentam déficit hídrico e possuem excedente hídrico superior a 1.596,52 mm/ano. Já os municípios em laranja (balanço hídrico baixo) apresentam DEF ao menos em um mês por ano e valores de excedente hídrico de até 800 mm/ano. Os tons intermediários de azul representam municípios com excedentes hídricos entre 800 mm ano^{-1} e 1.600 mm ano^{-1} (Carvalho e Stipp, 2004).

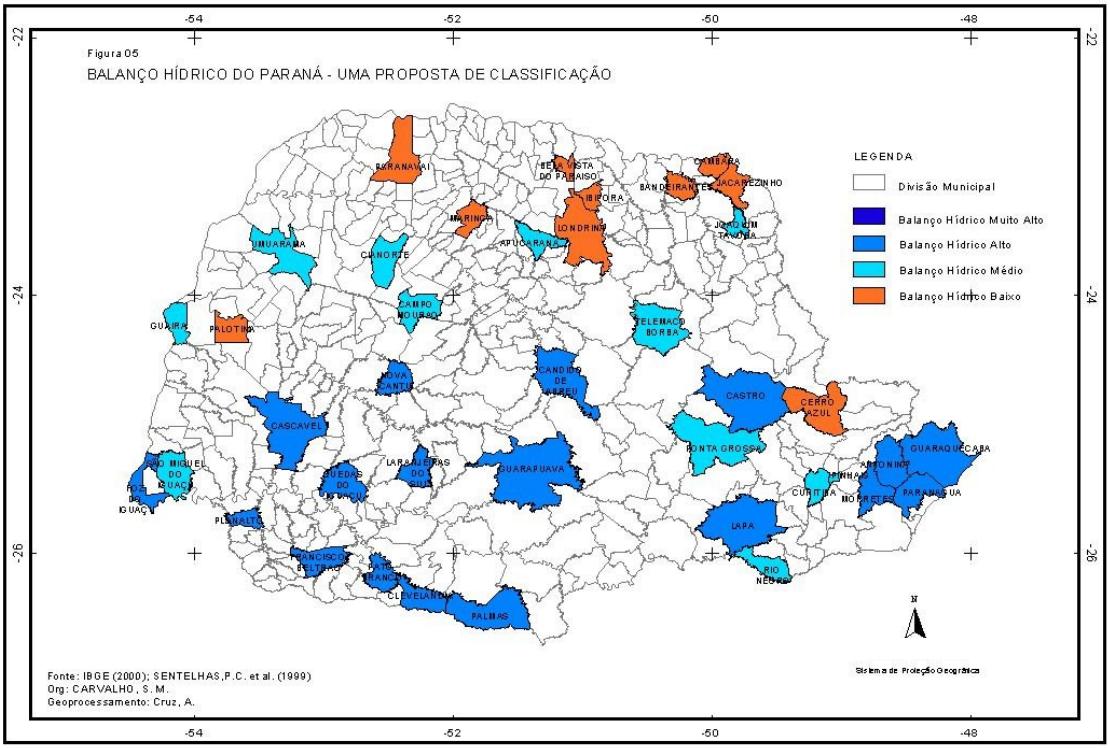


Figura 16: Mapa destacando os municípios com maiores e menores excedentes hídricos.

Fonte: Carvalho e Stipp (2004)

3.5.1 Pluviosidade anual no Estado do Paraná

Dados de CPRM (2010), considerando uma série histórica entre 1977 e 2006, destacam a região litorânea, próxima à Serra do Mar, como a região onde são registrados os maiores valores acumulados de precipitação anual no Estado do Paraná, acima de 2.500 mm ano^{-1}.

Ao considerar a localização das sub-bacias em estudo e a distribuição dos acumulados de precipitação (Figura 17), observa-se que aquelas situadas na região sudoeste apresentam valores acumulados próximo de 2.000 mm ano^{-1}.

Na região norte central as precipitações anuais somam aproximadamente 1.500 mm ano^{-1}. Na região centro-oriental, onde localizam-se as sub-bacias que abrangem parte dos municípios de Ortigueira, Telêmaco-Borba, Ventania e Arapoti as precipitações anuais variam entre 1.400 e 1.600 mm ano^{-1}.

Na região do Vale do Ribeira as precipitações somam aproximadamente 1.400 mm ano^{-1}. No norte pioneiro as precipitações variam entre 1.300 e 1.400 mm ano^{-1} próximo às áreas estudadas.

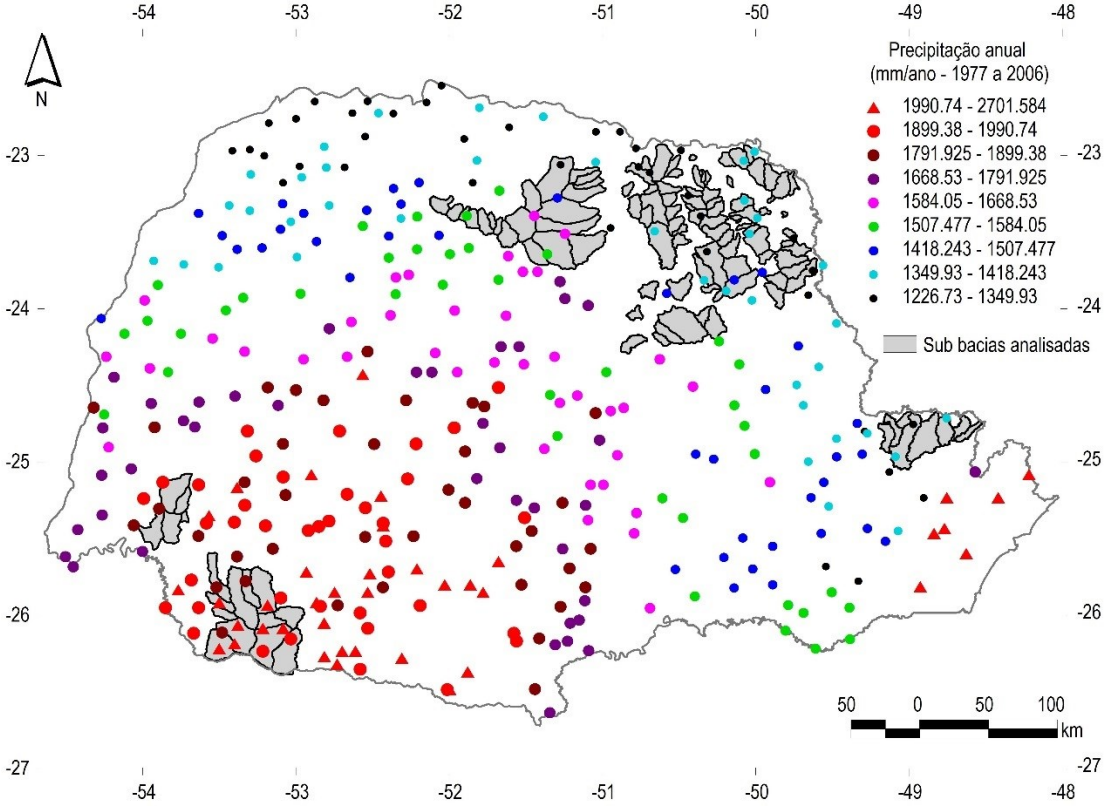


Figura 17: Precipitação anual no Estado do Paraná e localização das sub-bacias em análise.

Fonte: Modificado de CPRM (2010).

3.5.2 Vazões de base

O mapa de vazões médias em pequenas bacias (SUDERHSA, 1985), apresentado na Figura 18, possui isolinhas de vazões médias específicas (L/s/km^2) de longo termo, calculadas a partir dos dados de 57 estações fluviométricas, todas com área e drenagem inferior a 5.000 km² e série histórica superior a 10 anos.

A partir desta fonte de dados (SUDERHSA, 1985), percebe-se que as vazões médias (assim como a distribuição espacial regional da precipitação), apresentam valores mais elevados no conjunto litoral - Serra do Mar, seguido pelas regiões oeste e sudoeste paranaense. Os menores valores de escoamento superficial também se localizam na região do norte pioneiro, onde predominam vazões de 10 a 12 L/s/km^2.

As sub-bacias que localizam-se na região norte central possuem valores de escoamento superficial entre 12 e 18 L/s/km^2. As situadas no centro-oriental possuem valores entre 12 e 15 L/s/km^2.

As sub-bacias situadas no Vale do Ribeira possuem escoamento superficial médio entre 12 e 16 L/s/km^2. Já nas situadas no sudoeste, os valores médios variam de 24 a 26 L/s/km^2.

Espera-se desta forma uma maior diluição nas águas das sub-bacias situadas no sudoeste, e uma maior concentração de componentes químicos nas localizadas no Norte Pioneiro paranaense.

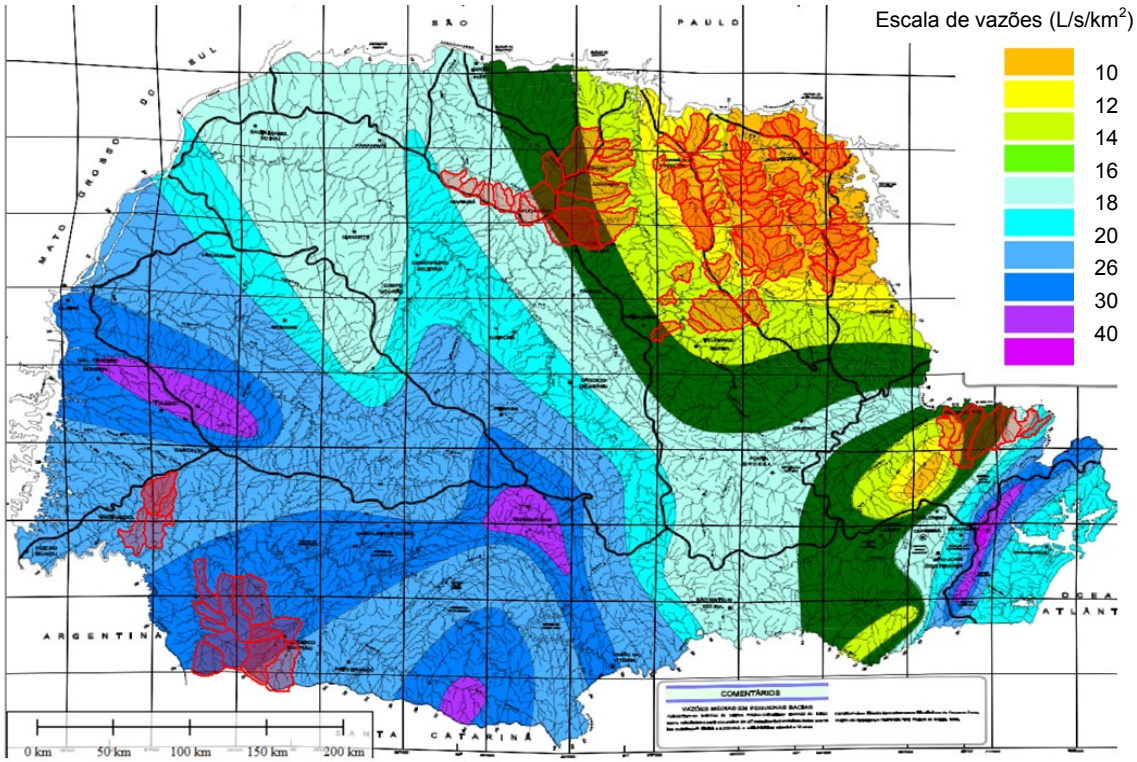


Figura 18: Mapa de vazões médias em pequenas bacias. As unidades estão em L/s/km^2.

Fonte: Modificado de SUDERHSA (1985).

3.6 Mapa de uso do solo no Estado do Paraná

O mapa de uso do solo que será utilizado para a caracterização dos usos e ocupações é apresentado na Figura 19 e foi elaborado pelo Instituto de Terras, Cartografia e Geociências do Paraná (ITCG, 2001). Neste mapa, foram delimitadas áreas com usos preponderantes como: agricultura, pastagem e campo, cobertura florestal, reflorestamento, hidrografia e uso misto.

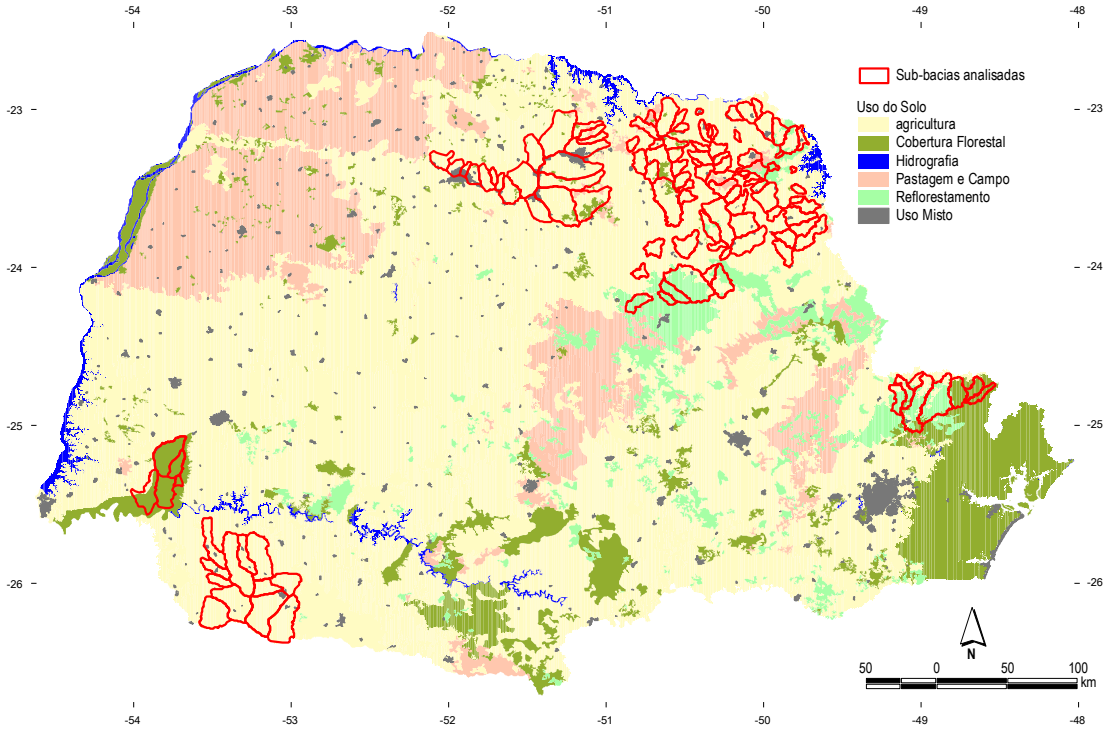


Figura 19: Mapa de uso do solo do Estado do Paraná, com destaque para as bacias em estudo.

Fonte: Modificado de ITCG (2001).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Base de dados

4.1.1 Amostras de água superficial

As bacias hidrográficas foram obtidas mediante a digitalização das cartas em escala 1:250.000 do IBGE. Esta delimitação foi realizada como parte do planejamento para coleta das amostras de água e de sedimentos ativos de drenagem do Levantamento Geoquímico Multielementar de Baixa Densidade realizado pelo Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR.

Na Figura 20 podem ser observados os pontos de coleta de água, situados no exutório das sub-bacias em destaque.

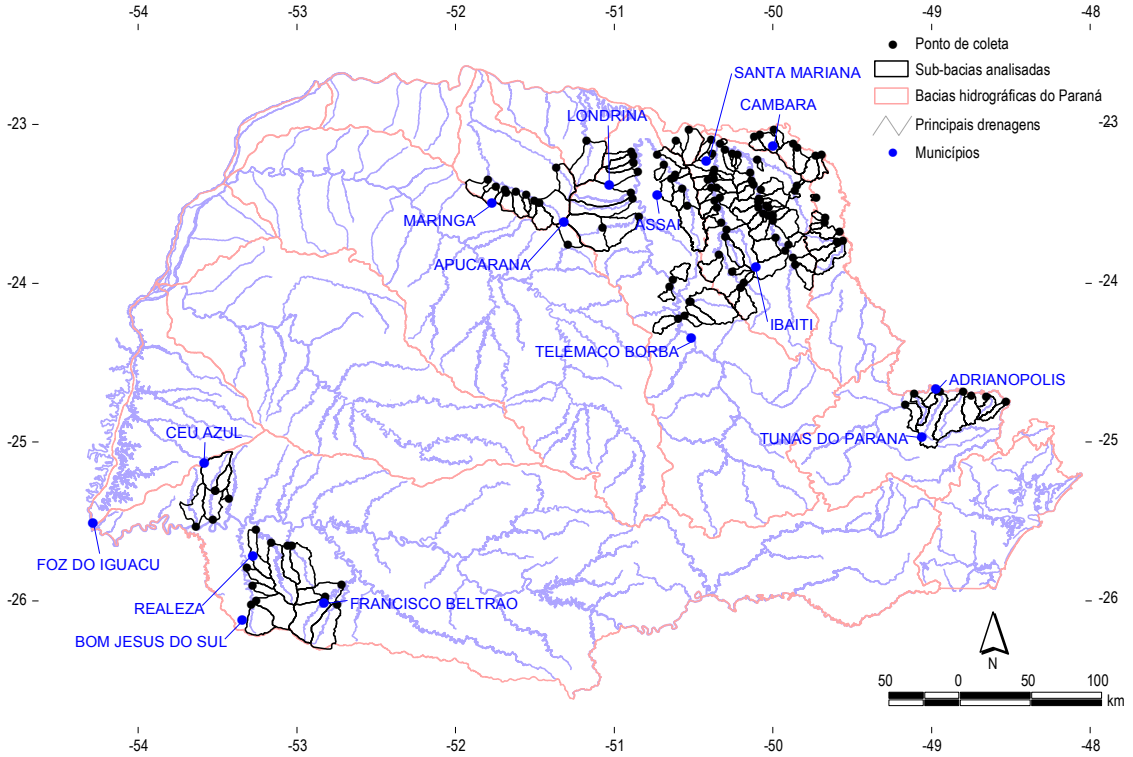


Figura 20: Mapa com a localização dos pontos de coleta de amostras, no exutório das 119 sub-bacias hidrográficas.

4.1.2 Base cartográfica

A divisão política administrativa do Estado do Paraná e o mapa de densidade populacional no ano de 2010 foram obtidos no *site* do Instituto de Terras Cartografia e geociências (ITCG, 2011).

4.1.3 Base hidrográfica

A rede hidrográfica foi consultada em diversas fontes durante o desenvolvimento da pesquisa, porém destacam-se as redes hidrográficas obtidas nos seguintes produtos:

- Mapa Geológico do Paraná, escala 1:650.000 e 1:250.000 (Mineropar, 2006).
- Mapa das Bacias Hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).
- Atlas pluviométrico do Brasil – Levantamentos da Geodiversidade (CPRM, 2010).

4.1.4 Base geológica e recursos minerais

O mapa geológico e as ocorrências minerais utilizadas nesta pesquisa foram obtidos do Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR, 2006).

Na região do Vale do Ribeira, foram consultados mapas com maior detalhe, com intuído de caracterizar a diversidade litológica e mineralizações existentes. As seguintes bases geológicas foram georreferenciadas e integradas em SIG para compor o mapa da região do Vale do Ribeira:

- Cartas CPRM 1:100.000; Projeto Leste Paraná: Folha Cerro Azul (SG-22-X-B-IV), Folha Apiaí (SG-22-X-B-V) e Folha Curitiba (SG-22-X-B-I).
- Banco de dados das turmas de mapeamento geológico, alunos de graduação em Geologia da UFPR.
- Mapa com a distribuição dos principais jazimentos de metais básicos na região do Vale do Ribeira (PR) elaborado por Daitx (1996).

Ocorrências minerais foram obtidas no *Geobank* do Serviço Geológico do Brasil - CPRM (2007).

4.2 Rotina de amostragem

Da rotina de amostragem estabelecida pelas equipes do Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR é enfatizada a descrição da obtenção dos dados que foram utilizados no presente trabalho.

4.2.1 Localização

Após a localização em campo do ponto previsto anotou-se a data, o horário (com sigla do ponto), as coordenadas UTM, a cota (m), o meridiano central e a denominação do local ou nome do curso de água amostrado.

4.2.2 Material coletado

Para amostras de águas superficiais anotou-se o volume filtrado.

4.2.3 Procedimentos de campo

4.2.3.1 Medidas físico-químicas da água *in situ*

Utilizando o equipamento HANNA HI 9828, foram medidos e anotados os valores de oxigênio dissolvido (OD $mg.L^{-1}$), pH, temperatura (°C), condutividade com compensação da temperatura (μS/cm), sólidos totais dissolvidos (ppm) e potencial redox/ Eh (ORP) (Figura 21).



Figura 21: Imagem do Hanna HI 9828 e foto durante aquisição de dados *in situ*.

4.2.3.2 Filtragem das amostras

Foram filtradas à vácuo *in situ* as amostras coletadas para a determinação dos ânions (F^-, Cl^-, NO_2^-, Br, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}) por Cromatografia iônica (IC) no Laboratório LAMIN/CPRM, bem como foram filtradas as amostras que são mantidas congeladas no arquivo do laboratório da MINEROPAR.

Com o objetivo de analisar as concentrações de 70 variáveis hidroquímicas através de ICP-MS, foram filtradas 119 amostras, as quais foram enviadas ao laboratório comercial ACMELAB em Vancouver, Canadá.

Após o procedimento de filtração à vácuo *in situ*, as águas foram acondicionadas em 2 (dois) recipientes de plástico de 130 mL de capacidade. Para evitar o rompimento dos recipientes durante o processo de congelamento das amostras, o volume coletado foi de aproximadamente 100 mL cada (Figura 22).

Estes recipientes foram envolvidos com uma fita crepe sobre a qual, com o auxílio de uma caneta, foi identificada a estação de amostragem através de sigla. Para proteger e impermeabilizar a identificação da amostra, envolveu-se a fita crepe com uma fita transparente.



Figura 22: Foto do equipamento utilizado para filtrar as amostras antes de condicioná-la nos recipientes etiquetados.

Utilizou-se uma membrana de 45μ para filtrar as amostras. Após a filtragem da água em campo a membrana foi arquivada em saco plástico com fecho zip, sendo anotada a sigla do ponto de amostragem, a data da coleta, o horário e o volume de água filtrada em mililitros (mL).



Figura 23: Fotos da membrana após filtrar a amostra.

4.2.3.3 Preservação das amostras

No campo transportava-se uma caixa de isopor com bolsas de gel congeladas onde os recipientes com as águas superficiais coletadas e os filtros utilizados foram mantidos resfriados. Ao final do dia de campo as amostras de água eram transferidas para um freezer da MINEROPAR, sendo que, para evitar que os recipientes com água se rompessem, os mesmos foram dispostos horizontalmente (Figura 24).



Figura 24: Fotografia das amostras condicionadas em isopor e freezer horizontal utilizado para a preservação pelo congelamento das amostras.

4.3 Procedimentos de Laboratório

4.3.1 Preparação das amostras

Antes de enviá-las ao laboratório ACMELAB para análise por ICP-MS, foi necessário acidificar as amostras, conforme os procedimentos descritos a seguir.

Todos os 119 frascos foram pesados, o exterior lavado com água deionizada e descongelados separadamente. No processo de descongelamento, cada amostra foi introduzida dentro de um frasco de vidro do tipo *Becker* para evitar possíveis vazamentos através de rachaduras (Figura 25). Após o descongelamento, as amostras foram transferidas para frascos novos, previamente identificados e lavados com água deionizada. (Figura 26). A estes novos frascos foram acrescentadas cinco gotas de ácido nítrico (HNO_3), conforme Figura 27.

Os novos frascos foram embalados separadamente com o auxílio de plástico filme, armazenados em caixas de isopor e enviados por transportadora para Goiás, onde o Laboratório possui uma base de preparação e posterior envio das amostras para análise por ICP-MS no exterior. (Figura 28).

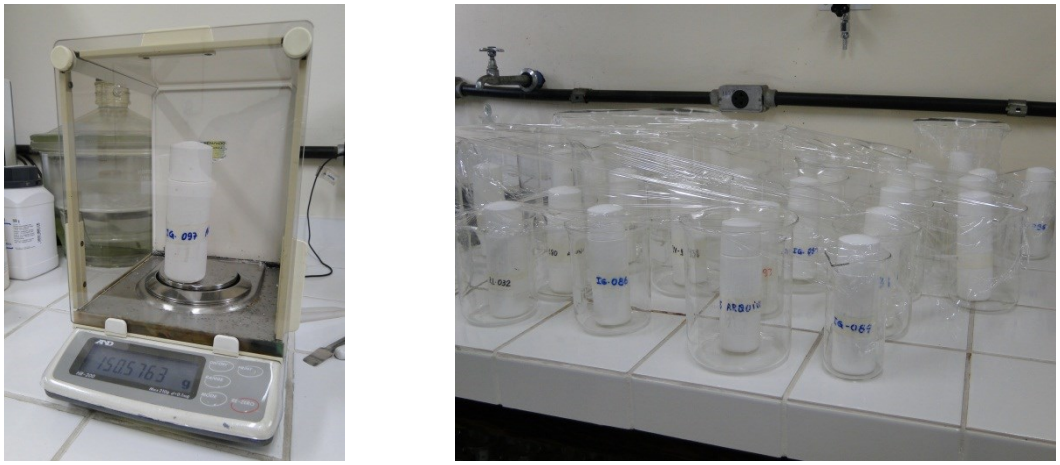


Figura 25: Fotografia da pesagem e posterior descongelamento das 119 amostras.



Figura 26: Lavagem dos novos frascos com água deionizada e posterior transferência das amostras.



Figura 27: Adição de ácido nítrico nas amostras condicionadas em novos recipientes.



Figura 28: Fotografia das amostras embaladas e condicionadas antes do envio para o laboratório ACMELAB.

4.3.2 Análises laboratoriais

4.3.2.1 Cromatografia Iônica

Ao final dos procedimentos de coleta as amostras filtradas e previamente congeladas foram encaminhados ao Laboratório LAMIN no Rio de Janeiro, para a detecção por cromatografia iônica dos seguintes parâmetros em mg L^{-1}: F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{-2} e SO_4^{-2}. Na Tabela 5 estão listados das variáveis hidroquímicas analisadas no LAMIN por Cromatografia iônica e seus respectivos limites de quantificação (LQ).

Tabela 5: Variáveis hidroquímicas analisadas por Cromatografia e respectivos LQ, conforme laboratório LAMIN.

Elemento	Unidade	LQ
Br^- (ânion brometo)	mg L^{-1}	0,01
Cl^- (ânion cloreto)	mg L^{-1}	0,01
F- (ânion fluoreto)	mg L^{-1}	0,01
NO_2^- (ânion nitrito como N)	mg L^{-1}	0,01 / 0,005 *
NO_3^- (ânion nitrato como N)	mg L^{-1}	0,01
PO_4^{-2} (ânion fosfato)	mg L^{-1}	0,10 / 0,12**
SO_4^{-2} (ânion sulfato)	mg L^{-1}	1

* LQ de NO_2^-= 0,005 mg L^{-1} apenas para 10 amostras (dentre as 119), analisadas no dia 11/11/10.
* * LQ de PO_4^{-2}= 0,12 mg L^{-1} apenas para 10 amostras (dentre as 119), analisadas no dia 11/11/10.

4.3.2.2 Análise por ICP-MS

Uma importante contribuição da presente tese no âmbito das pesquisas hidroquímicas, foi a realização das análises por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Com o auxílio deste método analítico é possível detectar a presença dos elementos químicos mais abundantes, além de detectar uma variedade de elementos traços.

As amostras selecionadas para a pesquisa foram preparadas e enviadas para o laboratório para a detecção em partes por bilhão (ppb) de 70 variáveis: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca (ppm), Cd, Ce, Cl (ppm), Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, K (ppm), La, Li, Lu, Mg (ppm), Mn, Mo, Na (ppm), Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S (ppm), Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr.

A lista das variáveis hidroquímicas analisadas no ACMELAB e seus respectivos limites de detecção (LD) foi apresentada na Tabela 1.

4.4 Tratamento dos dados

4.4.1 Elementos presentes e ausentes

Com o equipamento Hanna Hi 9828 foram medidas em campo entre 2 a 6 leituras de cada parâmetro, sendo adotadas as medianas dos parâmetros oxigênio dissolvido (OD mg/L), pH, temperatura (°C), condutividade com compensação da temperatura (mS/cm), sólidos totais dissolvidos (ppm), e potencial redox/ Eh (ORP).

Após a obtenção dos laudos analíticos dos laboratórios Lamin (Cromatografia iônica) e Acmelab (ICP-MS), foram excluídos os elementos que não apresentaram valores significativos, ou seja, os que apresentaram concentrações inferiores aos limites de detecção (LD) em todas as sub-bacias hidrográficas analisadas, que são: Ag, Au, Be, Bi, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Re, Rh, Se, Ta, Te e Ti.

Os cátions e ânions analisados que apresentaram valores abaixo do Limite de Detecção (LD) dos respectivos métodos, ICP-MS e cromatografia iônica, foram substituídos pela metade do LD de cada parâmetro, isto é, valores reportados como <0,005 foram transformados em 0,0025.

4.4.2 Cálculo das concentrações em miliequivalentes por litro (meq L^{-1})

As concentrações detectadas em laboratórios de análise de água normalmente são expressas em unidades de massa/volume como mg L^{-1} e $\mu g/L^{-1}$, porém, alguns laboratórios expressam os resultados em partes por milhão (ppm) que equivale a mg L^{-1}, ou partes por bilhão (ppb) que equivale a $\mu g/L^{-1}$.

O problema central da hidroquímica é calcular as concentrações das espécies individuais, com os dados de concentrações dos componentes dissolvidos informados nos laudos analíticos. Essas concentrações dependem das características da água, do material rochoso percolado, do tempo de interação água-rocha, da temperatura e da força iônica da solução (Hindi, 2007).

Em estudos que envolvem o comportamento de elementos dissolvidos a unidade de concentração deve reconhecer que íons de diferentes espécies possuem diferentes pesos atômicos e diferentes cargas.

A relação da composição da água, com a composição dos minerais e rochas, é melhor evidenciada quando as análises estão expressas em miliequivalentes por litro (Hem, 1985).

Nas análises expressas na unidade de concentração meq L^{-1}, a concentração de todos os íons está quimicamente equivalente. Isso significa que, se todos os íons foram determinados corretamente, o total de equivalentes por litro dos cátions é igual ao total de equivalentes por litro dos ânions (Hem, 1985). Por este motivo a transformação das concentrações para meq L^{-1} tem diversos propósitos, como o cálculo do balanço iônico, a confecção do diagrama de Piper e outros métodos de estudos de qualidade de água.

Nesta pesquisa, as concentrações dos íons informadas nos laudos analíticos inicialmente foram convertidas para meq L^{-1}. Somente após esta conversão é possível combinar os vários íons de forma quimicamente significativa (Hounslow, 1995).

A unidade equivalente por litro (meq L^{-1}) é essencialmente a medida da concentração dos solutos iônicos em mol L^{-1} (M) associada com suas cargas iônicas, ou seja:

$$eq\ L^{-1} = mol\ L^{-1} * valência$$

sendo que,

$$mol\ L^{-1} = \frac{mg\ L^{-1}}{massa\ atômica}$$

A Tabela 6 apresenta os metais e seus respectivos elétrons de valência, sendo que, foram calculadas as concentrações em meq L^{-1} para cada possível valor de valência dos metais detectados nas águas superficiais.

Tabela 6: Valência dos metais analisados.

Elemento	Massa atômica	Valência (s)
Al	26,982	3
As	74,922	3 e 5
B	10,81	3
Ba	137,33	2
Br	79,904	1,3,5 e 7
Ca	40,078	2
Ce	140,12	3 e 4
Cl	35,45	1,3,5 e 7
Co	58,933	2 e 3
Cs	132,91	1
Cu	63,456	1 e 2
Dy	162,5	2 e 3
Er	167,26	3
Eu	151,96	2 e 3
Fe	55,845	2 e 3
Ho	164,93	3
K	39,098	1
La	138,91	3
Li	6,94	1
Lu	174,97	3
Mg	24,305	2
Mn	54,938	2, 3, 4, 6 e 7
Mo	95,96	2, 3, 4, 5 e 6
Na	22,99	1
Nd	144,24	3
Ni	58,693	2 e 3
P	30,974	3 e 5
Pb	207,2	2 e 4
Pr	140,24	3 e 4
Rb	85,468	1
Sb	121,76	3 e 5
Sc	44,956	3
Si	28,085	4
Sm	150,36	2 e 3
Sr	87,62	2
Tm	168,93	2 e 3
U	238,03	3, 4, 5 e 6
V	50,942	2, 3, 4 e 5
Y	88,906	3
Yb	173,05	2 e 3
Zn	65,38	2 e 3

Os elementos químicos expressos em μgL-1, foram divididos por 1000 para a conversão dos valores para mg L^{-1}. Numa segunda etapa estes elementos foram convertidos para miliequivalentes por lito (meq L^{-1}) através da fórmula:

$$meq\ L^{-1} = \frac{mg\ L^{-1} * valência}{massa\ atômica}$$

Para estes cálculos, a massa atômica dos cátions (metais) e ânions foi consultada em Webelements (2014) e a valência dos metais analisados foi consultada em Lenntech (2014).

Para os 07 ânions analisados em mg L^{-1} (F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}), a conversão para meq L^{-1} foi realizada mediante a seguinte fórmula:

$$meq\ L^{-1} = \frac{mg\ L^{-1} * valência}{peso\ molar}$$

4.4.3 Tratamento estatístico

Os resultados analíticos das 119 amostras de águas superficiais foram submetidos à análise estatística para obter o máximo de informação univariada e multivariada com vistas à cartografia hidroquímica, associando-as com as unidades geológicas e usos do solo.

A seguir estão descritas sucintamente algumas técnicas utilizadas na pesquisa.

4.4.3.1 Estatística univariada

Os resultados analíticos foram tratados estatisticamente com vistas a obter os estimadores estatísticos, e assim subsidiar a aplicação cartográfica das variáveis hidroquímicas analisadas. Foram calculados, para cada variável: valor mínimo, primeiro quartil, mediana, média, terceiro quartil e valor máximo.

A unidade de concentração utilizada para a cartografia dos estimadores estatísticos foi a unidade original obtida nas análises físico-químicas. Sendo assim, os principais cátions e os ânions foram cartografados em mg L^{-1}, e os outros elementos foram cartografados em ppb.

4.4.3.2 Análise de correlação

Nesta pesquisa, optou-se por realizar a análise de correlação com as concentrações das variáveis hidroquímicas em miliequivalentes por litro (meq L^{-1}). Conforme citado no capítulo de FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA esta unidade de medida permite um melhor entendimento da relação água-rocha, por considerar não somente a concentração do soluto iônico em peso (molaridade), mas também a equivalência química relacionada à carga iônica.

A relação de duas variáveis hidroquímicas, que pertencem a uma única população, pode ser caracterizada e medida através da análise da correlação. Portanto, a realização da análise de correlação teve como objetivo medir a relação de uma variável com as outras variáveis.

Duas variáveis hidroquímicas de uma mesma população apresentam tendência e força de relação linear, que podem ser medidas com a covariância e o coeficiente de correlação.

A covariância mede a tendência mútua das variáveis, ao afastamento (acima ou abaixo) das respectivas médias. Neste caso, a unidade de medida da covariância é o resultado do produto da unidade (meq L^{-1}) das variáveis hidroquímicas.

Já o coeficiente de correlação (r), por não possuir unidade de medida, facilita o entendimento da relação entre duas variáveis, sendo que os resultados variam entre -1 e +1.

Devido a possíveis anomalias na dispersão dos dados, é recomendado construir o gráfico de dispersão para melhor compreender os resultados, pois uma forte correlação positiva ou negativa pode indicar a relação causa-efeito

entre as variáveis, mas não necessariamente significa que a maioria dos pares de valores esteja contida em uma reta (r=1) ou totalmente aleatórios (r=0).

A análise de correlação foi realizada através do programa *Statistica 8.1*, em dois grupos de sub-bacias hidrográficas com diferentes enfoques: aplicação ambiental e aplicação exploratória de dados hidrogeoquímicos multielementares.

No estudo referente a aplicação ambiental dos dados hidroquímicos, em específico sobre a determinação de assinaturas antrópicas na Formação Serra Geral, a correlação das variáveis, teve como objetivo utilizar o nitrato (NO_3^-) como traçador de contaminação. Para determinar as variáveis hidroquímicas com correlação positiva com o nitrato, foram considerados os coeficientes de correlação r>0,5.

Neste sentido, nas sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral, as variáveis hidroquímicas com coeficiente r>0,5 com o nitrato, representam a assinatura hídroquímica de fontes artificiais (ações antrópicas) nos recursos hídricos.

A partir do somatório (em meq L^{-1}) das variáveis relacionadas com o nitrato, e da posterior análise estatística dos resultados, foi possível cartografar as sub-bacias mais impactadas pelas ações antrópicas, e as sub- bacias com as menores influências de ações antrópicas.

Outro enfoque da análise de correção, referente a aplicação exploratória dos dados hidroquímicos multielementares, foi realizado em oito sub-bacias hidrográficas do Vale do Ribeira. Foram 42 variáveis hidroquímicas avaliadas nesta análise de correlação: Al, As, B, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Tm, U, Y, Yb, Zn, F^-. Ressalta-se que as concentrações das 42 variáveis foram inseridas em meq L^{-1}.

Quando são analisadas muitas variáveis, as inter-relações podem ser investigadas com uma matriz e por vários tipos de diagramas de correlação (Sinclair e Blackwell, 2002).

Diagramas de correlação expressam graficamente a relação entre as variáveis e podem apontar grupos de variáveis associadas por processos geoquímicos (Sinclar, 1981).

Desta forma, com a utilização do programa *Statistica 8.1*, foi elaborada a matriz de correlação das variáveis hidroquímicas determinadas nas sub-bacias localizadas na região do Vale do Ribeira.

Após a elaboração da matriz de correlação, as variáveis analisadas foram agrupadas em um diagrama de correlação, a partir dos respectivos coeficientes de correlações “r”.

Mesmo considerando que coeficientes de correlação r>0,418 são significantes, ao nível de significância de 0,01 (valor crítico de “r” obtido na tabela de “r” crítico de Pearson), optou-se por elaborar o diagrama de correlação, no estudo do Vale do Ribeira, para os coeficientes r>0,65.

A partir da análise dos coeficientes de correlação, diagrama de correlação e análise fatorial, elaborados para aplicação exploratória dos dados hidroquímicos no Vale do Ribeira, foram determinadas associações de variáveis relacionadas ao contexto geológico da região, com diferentes modelos de depósitos minerais.

A partir do somatório (em meq L^{-1}) das distintas associações de variáveis hidroquímicas e posterior análise estatística dos resultados, foi possível cartografar e elencar as sub-bacias com as melhores e piores possibilidades de exploração mineral, associadas aos diferentes modelos de depósitos minerais da região.

4.4.3.3 Análise fatorial

Para as 42 variáveis hidroquímicas, obtidas em cada uma das oito sub-bacias hidrográficas localizadas no Vale do Ribeira, foi aplicada a análise de fatores pelo método "R".

A análise fatorial, ou análise de fatores, é uma técnica estatística de modelagem. O resultado é um fator, ou seja, um vetor constituído por cargas fatoriais, cujos comprimentos são proporcionais à variação que representam. Para maximizar a carga fatorial em cada fator, é necessário um processo de rotação "varimax", onde a ortogonalidade dos eixos é mantida (Landim, 2011).

A análise dos fatores permite verificar o quanto cada fator interfere na variância total dos dados, bem como quais são os principais parâmetros hidroquímicos que determinam a variância dos dados.

Portanto, os resultados da análise fatorial, identificam os fatores, e consequentemente, os autovalores (cargas fatoriais), dos respectivos autovetores (variáveis hidroquímicas), assim como determinam a proporção da variância total explicada por cada autovetor.

Com o auxílio do programa *Statistica 8.1*, além da elaboração da matriz de correlação, foi aplicada a análise dos fatores, com a obtenção dos autovalores e autovetores das variáveis hidroquímicas. Nesta etapa, a matriz dos dados foi rotacionada através do método "varimax".

Após a obtenção dos "ρ" fatores foram selecionados os autovalores superiores a 0,7 ou inferiores a -0,7 para a interpretação hidrogeoquímica dos resultados. Sendo que, valores próximos a 1 são significantes e valores próximos a zero são insignificantes para a variância dos dados.

Os principais parâmetros hidroquímicos determinados na análise fatorial foram associados aos resultados do diagrama de correlação, com vistas à seleção de sub-bacias hidrográficas com diferentes modelos de depósitos minerais, relacionados ao contexto geológico da região do Vale do Ribeira.

4.4.3.4 Cartografia dos estimadores estatísticos

A fase final de um levantamento hidroquímico que abrange o tratamento dos dados e a elaboração de relatório, inclui a produção dos mapas hidroquímicos das variáveis analíticas isoladas e mesmo de suas combinações que foram obtidas por técnicas numéricas de correlação. Para isso utilizam-se ferramentas geotecnológicas que permitem a análise em multi-escalas e em diferentes áreas temáticas.

É necessário subsidiar os mapas e modelos gerados a partir de informações, dados processados e tratados estatisticamente, para reduzir as incertezas associadas a modelagem de elementos naturais.

A escolha correta da quantidade e da amplitude dos intervalos, da forma e dimensão dos símbolos e da gradação de cores para a representação dos valores são fundamentais para que o leitor tenha uma correta percepção das variações do fundo geoquímico, da presença de estruturas geoquímicas coincidentes ou não com a estruturação geológica e da presença de alvos indicados para estudos de detalhe (Licht, 2010).

A representação com escalas em percentis foi adotada pelos Serviços Geológicos da Grã-Bretanha e da Finlândia na edição dos seus respectivos Atlas Geoquímicos e, atualmente, é adotada por diversos serviços geológicos do mundo. Neste grupo destaca-se a Mineropar - Serviço Geológico do Paraná, que utilizou para o traçado das curvas de contorno dos mapas geoquímicos do Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001a), o valor mínimo, os percentis 5, 10, 15, 25, 50, 75, 90, 92, 94, 96, 98 e o valor máximo da variável.

Os mapas hidroquímicos da presente tese foram elaborados no programa *ArcView*, na unidade original determinada em laboratório, sendo miligrama por litro (mg L^{-1}) para os principais cátions e ânions e partes por bilhão (ppb) para o restante dos elementos químicos, respeitando o limite das 119 sub-bacias.

A variação cromática para representar a distribuição espacial dos valores contém 16 classes baseadas no valor mínimo, percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98, 99 e valor máximo, conforme demostrado na Figura 29.

Nos mapas, quando a sub-bacia não apresenta preenchimento colorido, significa que a variável em questão não foi detectada na análise físico-química.

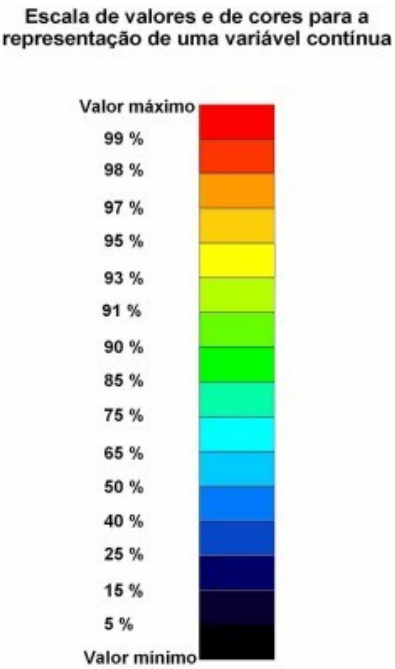


Figura 29: Exemplo da aplicação de escala de percentis na cartografia geoquímica.
Fonte: Licht (2009).

4.4.4 Abundância em relação ao Clarke

A unidade Clarke foi proposta por A.E. Fersman (1883-1945) para estabelecer uma linha de referência para a abundância dos elementos nos materiais crustais.

Para estabelecer uma linha de referência para a abundância e carência das variáveis hidroquímicas alumínio, bário, bromo, cálcio, cloro, fluoreto, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, sulfato e estrôncio, neste trabalho, foram utilizados valores de referência (valores do Clarke) obtidos no Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001a).

Dentre as 697 microbacias (sub-bacias) hidrográficas estudadas por Licht (2001a) no Estado do Paraná, foram selecionadas as microbacias correspondentes as respectivas119 sub-bacias estudadas na presente tese. A partir desta seleção, foram calculadas as concentrações medianas das variáveis hidroquímicas de Licht (2001a), as quais representam valores de referência (valor do Clarke) para as variáveis hidroquímicas: alumínio, bário, bromo, cálcio, cloro, fluoreto, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, sulfato e estrôncio.

Para as outras variáveis analisadas, os respectivos valores de referência (Clarke) foram obtidos em Levinson (1980) e podem ser consultadas em Formoso e Mattoso (2007).

Como resultado destas comparações obteve-se o *Clarke de concentração (K)*, que é um índice obtido pela divisão do valor mediano da variável no ambiente considerado (Clarke local) pelo respectivo valor do Clarke (valor de referência), obtido de Licht (2001a) ou Levinson (1980). Desse modo foi possível identificar enriquecimentos ou carências (anomalias positivas e negativas, respectivamente) com relação aos padrões regionais.

Tais processamentos foram realizados para as 119 sub-bacias hidrográficas. Posteriormente, foram realizados estudos específicos apenas nas sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral, e outro, apenas nas sub-bacias que drenam a região do Vale do Ribeira.

4.4.5 Análise multitemporal

O Estado do Paraná realizou, através da MINEROPAR, de maneira pioneira no Brasil o levantamento geoquímico de baixa densidade, o qual contemplou a coleta de sedimentos ativos de drenagem (SAD) e água superficial no ano de 1996. Dentre os resultados obtidos, destaca-se o Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001a), que distribui geograficamente as variáveis hidroquímicas: pH, condutividade, Al, Ba, Br^-, Ca, Cl^-, F^-, Fe, K, Mg, Mn, NO_3^-, NO_2^-, Na, Sr e SO_4^{-2}. As análises químicas foram realizadas por espectrometria de emissão ótica (ICP-ES) e cromatografia iônica (CI).

Além destas 17 variáveis citadas, foram analisados na mesma ocasião (Licht, 2001a) os elementos Ag, B, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Li, Mo, Ni, Pb, Tl, V, W e Zn. Porém, não foram elaborados os respectivos mapas com a distribuição espacial em virtude da pequena porcentagem de valores válidos.

Na presente pesquisa foi realizada uma análise comparativa com os resultados da primeira companha de mapeamento hidroquímico do Estado do Paraná (Licht, 2001a).

O objetivo desta análise multitemporal foi avaliar a persistência das anomalias e a variação quantitativa entre as concentrações detectadas no intervalo aproximado de 13 anos entre os dois trabalhos.

Dentre as 697 bacias amostradas em Licht (2001a), foram selecionadas as bacias correspondentes as 119 sub-bacias da atual pesquisa. É importante ressaltar que ambos os procedimentos de amostragens foram realizados pelas equipes do Serviço Geológico do Paraná, sendo assim foi possível manter o mesmo padrão de amostragem (técnica de amostragem) em ambos os projetos de pesquisa.

Uma diferença entre os resultados das 119 sub-bacias amostradas em 1996 e 2009 foi a utilização do ICP-MS nesta última, com o limite de detecção (LD) em partes por bilhão (ppb) ou micrograma por litro (μg L^{-1}) para grande parte dos multielementos analisados. Já Licht (2001a) obteve resultados a partir do ICP-ES, com LD em miligrama por litro (mg L^{-1}). Esta alteração do método analítico favoreceu o aumento da porcentagem de valores válidos, bem como a detecção de novos elementos.

Deste modo, nesta pesquisa foram espacializadas as concentrações dos elementos B, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Tl, V e Zn, que haviam sido analisados em Licht (2001a), mas não constam no Atlas Geoquímico do Paraná em virtude da pequena porcentagem de valores válidos.

Além destes elementos, foram detectadas e espacializadas as concentrações de novos elementos: As, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, P, Pr, Rb, S, Sc, Si, Sm, Tb, Tm, U, Y, Yb e Zr. A porcentagem de valores válidos de cada variável hidroquímica poderá ser consultada na Tabela 11, inserida no capítulo referente aos RESULTADOS.

4.5 Aplicações Ambientais Multipropósito

4.5.1 Aptidão para consumo humano

Os usos múltiplos da água e as permanentes necessidades de água para fazer frente ao crescimento populacional e às demandas industriais e agrícolas tem gerado permanente pressão sobre os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. A aptidão das águas será avaliada para consumo humano, ou seja, um dos principais uso no Estado do Paraná e no mundo.

As necessidades humanas de água são complexas e representam, em primeiro lugar, uma demanda fisiológica. Em média 60% a 70% do peso do ser humano é constituído por moléculas de água. Em níveis bioquímico e celular, há necessidade de água para atuar como solvente e para o funcionamento do organismo (Tundisi & Tundisi, 2011).

Segundo o relatório da UNICEF/WHO (2012) mais de um décimo da população mundial em 2010 não tinha água potável disponível, portanto fazem uso de águas impróprias para beber e cozinhar.

As fontes impróprias de água, utilizadas para consumo, foram divididas em duas categorias: águas superficiais e outras fontes impróprias. As águas superficiais incluem a água coletada diretamente dos rios, lagos, lagoas, canais de irrigação e outras fontes superficiais. Cerca de 3% da população mundial (187 milhões de habitantes) fazem uso deste tipo de água, ou seja, consomem águas superficiais sem nenhum tipo de tratamento. Deste total, 94% habitam áreas rurais (UNICEF/WHO, 2012).

O relatório de 2012 da UNICEF e Organização Mundial da Saúde destacou oito diferentes fontes de água utilizadas para consumo humano (Tabela 7): água encanada, torneira públicas, poços tubulares, água de chuva, poços escavados, nascentes, caminhões pipas e água superficial (água coletada diretamente dos rios, lagos, lagoas, canais de irrigação e outras fontes superficiais).

Tabela 7: Tendências mundiais no uso de diferentes fontes de água potável (porcentagem) .

Fontes (Facility type)	Urbana (%)		Rural (%)		Total (%)	
	1990	2010	1990	2010	1990	2010
Água encanada	81	80	18	29	45	54
Torneiras públicas	5	6	6	8	5	7
Poços (bombeados manualmente)	6	8	29	30	19	18
Água de chuva	0	0	1	2	1	1
Poços escavados	5	4	27	19	18	12
Nascentes	1	1	8	6	5	4
Caminhões pipas	1	1	1	1	1	1
Água superficial	1	0	10	5	6	3
Água engarrafada*	1	6	0	1	1	3

A pesquisa indica que a maioria da população que utiliza água engarrafada como principal fonte de água, possui a água de torneira como fonte secundária. Usuários de água engarrafada são computados na categoria "água encanada" na tabela acima.
Fonte: UNICEF/WHO (2012).

Segundo dados da mesma pesquisa, nas regiões rurais houve um acréscimo de 18% para 29% da população mundial abastecida por água potável (encanada) nas últimas duas décadas (1990 a 2010). Cabe destacar que, a água encanada pode ter uma origem superficial ou subterrânea. Trata-se de um recurso hídrico que foi coletado, tratada e distribuído. No mesmo período a confiança para o uso de água superficial (sem tratamento) foi reduzida, de 10% a 5% nas áreas rurais.

Segundo consta em (UNICEF/WHO, 2012), o número de pessoas que dependem de caminhões pipa e pequenos fornecedores de água potável quase dobrou em relação ao mesmo período de 20 anos, de 44 milhões de habitantes para 85 milhões, sendo que esta categoria levanta preocupações com a qualidade da água fornecida.

Os dados apresentados no relatório da UNICEF e Organização Mundial da Saúde destacam que o número de pessoas que utilizam poços (que são normalmente bomba manual operado) passou de 1 bilhão em 1990 para 1,3 bilhões em 2010, sendo que 80% dos usuários de poço, também estão em áreas rurais.

No estudo de UNICEF/WHO (2012), as águas engarrafadas (inseridas na categoria de águas canalizadas na Tabela 7) são consumidas principalmente nas regiões urbanas por populações já abastecidas por água encanada. O

número de consumidores de águas engarrafadas nas áreas urbanas subiu de 37 milhões em 1990 para 228 milhões em 2010.

Estes dados de tendência mundiais destacam a importância dos recursos hídricos superficiais, devido à elevada demanda por coleta, tratamento e distribuição por companhias de abastecimento ou serviços autônomos, como também destaca a importância de conhecer a qualidade da água superficial em virtude da sua utilização para consumo sem tratamento (principalmente em regiões rurais).

Para averiguação da aptidão da água para consumo humano nas 119 sub-bacias hidrográficas avaliadas, foi realizada uma comparação com valores orientadores nacionais e internacionais.

Mediante análises estatísticas e geoprocessamento foi elaborado um Índice de Risco para uso das águas na bacia hidrográfica. Um modelo matemático avaliará a existência ou não de risco a saúde em função da exposição cumulativa aos compostos químicos de interesse.

4.5.1.1 Comparação com Valores Máximos Permitidos (VMP)

Os valores obtidos nas análises físico-químicas das águas foram comparados com valores de referência para a potabilidade de água, ou seja, foram comparados aos valores máximos permitidos (VMP) nacionais e, na falta de valores orientadores nacionais foram consultadas legislações internacionais.

Na Tabela 8 observa-se a compilação das variáveis hidroquímicas detectadas na pesquisa, os respectivos valores máximos permitidos (VMP) e a indicação da legislação utilizada como referência.

Tabela 8: Lista das variáveis hidroquímicas detectadas, com os respectivos VMP e referência.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	VMP (mg L^{-1})	Referência
Temperatura (°C)	temp.	T °C		
pH	pH	-	6,5-8,5	EPA/09
Cor	cor	uH	15	PRT 2914/11
Condutividade	cond.	-	-	-
Alumínio*	Al	mg L^{-1}	0,2	PRT 2914/11
Antimônio*	Sb	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11
Arsênio*	As	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11
Bário*	Ba	mg L^{-1}	0,7	PRT 2914/11
Berílio*	Be	mg L^{-1}	0,004	RES 396/08
Bismuto	Bi	-	-	-
Boro*	B	mg L^{-1}	0,5	RES 396/08
Bromo	Br	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11
Cádmio*	Cd	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11
Cálcio	Ca	-	-	-
Cério	Ce	-	-	-
Césio	Cs	-	-	-
Chumbo*	Pb	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11
Cianeto	Cn	mg L^{-1}	0,07	DEC 1190/04
Cloro	Cl	mg L^{-1}	5	PRT 2914/11
Cloretos*	Cl^-	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11
Cobalto*	Co	mg L^{-1}	0,005	CETESB (2005)
Cobre*	Cu	mg L^{-1}	2	PRT 2914/11
Cromo total*	Cr	mg L^{-1}	0,05	PRT 2914/11
DBO	DBO	mg L^{-1}	<3	RES 357/05

(continua)

(continuação)

Parâmetro	Símbolo	Unidade	VMP (mg L-1)	Referência
Disprósio	Dy	-	-	-
Dureza	dureza	mg L^{-1}	500	PRT 2914/11
Enxofre	S	-	-	-
Érbio	Er	-	-	-
Escândio	Sc	-	-	-
Estanho*	Sn	mg L^{-1}	0,05	DEC 1190/04
Estrôncio	Sr	-	-	-
Európio	Eu	-	-	-
Ferro total*	Fe	mg L^{-1}	0,3	PRT 2914/11
Fluoretos*	F^-	mg L^{-1}	1,5	PRT 2914/11
Fosfatos totais	PO_4	-	-	-
Fósforo total	P	mg L^{-1}	0,02	DEC 1190/04
Gadolíneio	Gd	-	-	-
Gálio	Ga	-	-	-
Germânio	Índice de Risco.	-	-	-
Háfnio	Hf	-	-	-
Hólmio	Ho	-	-	-
Itérbio	Yb	-	-	-
Índio	In	-	-	-
Ítrio	Y	-	-	-
Lantânio	La	-	-	-
Lítio*	Li	mg L^{-1}	0,5	DEC 1190/04
Lutécio	Lu	-	-	-
Magnésio	Mg	-	-	-
Manganês*	Mn	mg L^{-1}	0,1	PRT 2914/11
Molibidênio*	Mo	mg L^{-1}	0,07	CETESB (2005)
Mercúrio*	Hg	mg L^{-1}	0,001	PRT 2914/11
Neodímio	Nd	-	-	-
Nióbio	Nb	-	-	-
Níquel*	Ni	mg L^{-1}	0,07	PRT 2914/11
Nitrato*	$N\text{-}NO_3$	mg L^{-1}	10 (N)	PRT 2914/11
Nitrito*	$N\text{-}NO_2$	mg L^{-1}	1 (N)	PRT 2914/11
OD	OD	mg L^{-1}	>5	RES 357/05
Ouro	Au	-	-	-
Paládio	Pd	-	-	-
Platina	Pt	-	-	-
Potássio	K	-	-	-
Praseodímio	Pr	-	-	-
Prata*	Ag	mg L^{-1}	0,05	CETESB (2005)
Rênio	Re	-	-	-
Ródio	Rh	-	-	-
Rubídio	Rb	-	-	-
Rutênio	Ru	-	-	-
Salinidade	salin.	%.	<0,5	RES 357/05
Samário	Sm	-	-	-
Selênio*	Se	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11
Silício	Si	-	-	-
Sódio*	Na	mg L^{-1}	200	PRT 2914/11
Sólidos totais dissolvidos	STD	mg L^{-1}	1000	PRT 2914/11
Sulfatos*	SO_4	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11
Sulfeto de Hidrogênio (S)		-	-	-
Tálio*	Tl	mg L^{-1}	0,025	DEC 1190/04
Tântalo	Ta	-	-	-
Térbio	Te	-	-	-
Titânio	Ti	-	-	-
Tório	Th	-	-	-
Túlio	Tm	-	-	-
Tungstênio	W	-	-	-
Turbidez	Turb.	uT	15	PRT 2914/11
Urânio total*	U	mg L^{-1}	0,03	PRT 2914/11
Vanádio*	V	mg L^{-1}	0,05	RES 396/08
Zinco*	Zn	mg L^{-1}	5	PRT 2914/11
Zircônio	Zr	-	-	-

* parâmetros utilizados no cálculo do Índice de Risco.

4.5.2 O cálculo do Índice Relativo de Risco – IRR

A Política Nacional dos Recursos Hídricos (Brasil, 1997), instituída pela Lei nº 9.433/1997 (Lei das Águas), visa a gestão integrada dos recursos hídricos, o aproveitamento eficiente da água, bem como estabelecer mecanismos para o desenvolvimento sustentável.

As decisões tomadas em projetos que fazem usos dos recursos hídricos envolvem a unidade territorial representada pela bacia hidrográfica. Este fato amplia a necessidade de aplicar métodos e técnicas que permitam gerenciar informações qualitativas e quantitativas das águas.

Neste estudo a ferramenta aqui proposta, denominada Índice Relativo de Risco (IRR), foi aplicada com o objetivo de determinar, quais das 119 bacias hidrográficas amostradas possuem os maiores e menores riscos toxicológicos, devido a ingestão de água *in natura*. No cálculo do IRR foram utilizados os valores máximos permitidos (VMP) estabelecidos em legislações nacionais e internacionais, com a finalidade de uso para consumo humano (potabilidade).

Em áreas inóspitas ou não contempladas com sistemas de abastecimento de água, a aplicação da ferramenta proposta pode auxiliar na seleção e definição de bacias hidrográficas com qualidades químicas mais propícias, reduzindo custos de tratamento da água e também reduzindo riscos à saúde humana.

4.5.2.1 Estado da arte

A presença de alguns metais na água (superficial e/ou subterrânea) e seus efeitos adversos à saúde humana são amplamente discutidos em literatura científica internacional e nacional.

No contexto de análise para exposição humana, o risco é definido como a probabilidade de ocorrências de efeito adverso à saúde, como resultado de uma exposição a substâncias tóxicas.

No Estado do Paraná mais de 90% dos municípios são abastecidos com água tratada, porém esta realidade não ocorre em todas as regiões do país. Os gestores, empresas, e usuários de recursos hídricos podem utilizar o IRR para mananciais superficiais e subterrâneos em futuros projetos, beneficiando-se com decisões mais acertadas, robustas, com menores riscos financeiros e menores riscos à saúde dos usuários.

O método do IRR também poderá ser utilizado, conforme a necessidade de gestores municipais ou tomadores de decisões, em projetos de recursos hídricos que visem classificar bacias hidrográficas com outras finalidades de uso; como dessedentação de animais, irrigação, recreação e outros usos; desde que os usos pretendidos possuam valores orientadores ou valores de referência estabelecidos em leis, decretos ou portarias (nacionais e/ou internacionais).

A resolução CONAMA nº 357/05 (Brasil, 2005) classifica e determina padrões de qualidade para os corpos superficiais de água. Com o prévio conhecimento da classe das bacias hidrográficas de uma determinada área ou região (classe especial, classe 1, 2, 3 ou 4) é possível elencar quais são as bacias que mais, ou menos, se enquadram dentro de cada classe.

A criação de um Índice Relativo de Risco para cada bacia hidrográfica pode ser benéfica para o setor de águas e para os responsáveis pela gestão integrada dos recursos hídricos, visando o aproveitamento eficiente, de forma sustentável, estabelecendo mecanismos de controle e monitoramento qualitativo das diferentes classes e usos pretendidos.

O IRR pretende contribuir na tomada de decisão em programas de gestão de bacias hidrográficas, direcionando ações como: planejamento integrado de dados, monitoramento qualitativo e quantitativo, prever e propor investimentos de remediações em áreas possivelmente impactadas, selecionar áreas para a investigação de possíveis mineralizações, selecionar populações para investigar possíveis efeitos indesejáveis na saúde (ocasionados pela ingestão da água), propor soluções em conflitos relacionados aos principais usos e demandas dos recursos hídricos, etc.

Para fins de comparação e também detalhamento dos estudos toxicológicos, foi também aplicada a avaliação de risco toxicológico pelo programa RBCA (2007). O objetivo da avaliação de risco pelo método *Risk-Based Corrective Action* (RBCA) foi identificar bacias impactadas e hierarquizá-las segundo índices de perigo (*Hazard index*).

A avaliação de risco à saúde humana tem por objetivo a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana, decorrentes da exposição a substancias tóxicas oriundas de uma área contaminada. Os métodos são baseados nos princípios de toxicidade humana, mobilidade dos contaminantes e rotas de exposição para o contato entre o composto químico e o receptor (CETESB, 2001).

Os valores orientadores, padronizados em inúmeras portarias e decretos, estabelecem individualmente (para cada parâmetro normatizado) o risco à saúde associado à ingestão desta água, seja subterrânea ou superficial.

O risco toxicológico que pode causar efeitos adversos à saúde pode ser: individual ou cumulativo. O risco individual é risco causado pelo efeito tóxico de um único elemento. Conforme mencionado, os valores orientadores padronizados em portarias e decretos estabelecem concentrações individuais máximas permitidas, ou seja, para cada elemento ou parâmetro existe uma concentração máxima tolerável, acima da qual o indivíduo pode se intoxicar ou adoecer. Já o risco toxicológico cumulativo é o risco causado pela associação de elementos, mesmo que nenhum elemento ultrapasse seu limite individual.

Conhecendo estes dois métodos de avaliação de riscos toxicológicos, o resultado obtido a partir do IRR das 119 bacias analisadas será comparado com os resultados obtidos na avaliação de risco toxicológico pelo método *Risk-Based Corrective Action* – RBCA.

Portanto, o trabalho também contemplou a utilização dos resultados do índice de perigo, método RBCA, para hierarquizar e verificar se existem bacias hidrográficas que apresentem águas com restrição para o consumo *in natura*, decorrentes da exposição cumulativa à substâncias tóxicas e carcinogênicas.

Atualmente a Agência Nacional das Águas (ANA) faz uso de diversos índices de qualidade da água. Dentre estes índices destaca-se o Índice de Qualidade de Água (IQA), onde os parâmetros inseridos no cálculo são em sua maioria indicadores de contaminações antrópicas, como o lançamento de esgotos domésticos ou águas servidas.

A ANA também determina o índice de Contaminação por Tóxicos. Este índice compara as concentrações de amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianeto, cobre, cromo, fenóis, mercúrio, nitrito, nitrato e zinco, com os limites estabelecidos para as respectivas classes de enquadramento do trecho amostrado. O produto final separa os pontos amostrados em 3 classes ordinais de contaminação por tóxicos: baixa, média e alta.

Outro índice aqui destacado por ser utilizado na ANA é o Índice de qualidade da água bruta para fins de Abastecimento Público (IAP). Este índice é calculado pelo produto entre o IQA e o ISTO (índice de substâncias tóxicas e organolépticas). Para o cálculo do ISTO são obrigatórias as seguintes variáveis: alumínio, ferro, manganês e potencial de formação de trihalometanos. Como produto final do ISTO ocorre a separação de 3 classes considerando os padrões de potabilidade da Portaria 518/04 (Brasil, 2004), e padrões de qualidade da água Tipo doce Classe 3 da Resolução CONAMA nº 357/05 (Brasil, 2005). No produto final do IAP são determinadas 5 categorias: ótima, boa, regular, ruim e péssima.

Os métodos utilizados pela ANA, não possibilitam estabelecer um diferença qualitativa entre bacias hidrográficas classificadas no mesmo intervalo de classe (baixo, médio, alto; ótima, boa, regular, ruim ou péssima), uma vez que não há valores numéricos a eles associados. Por exemplo: duas bacias hidrográficas classificadas com IAP ótimos são vistas como iguais, não podendo diferenciar quais das duas representa o melhor “ótimo”.

A vantagem da ferramenta Índice Relativo de Risco (IRR) é a possibilidade de elencar ou classificar bacias hidrográficas conforme o tipo de uso pretendido para o recurso hídrico. Para isso, é necessário executar a coleta de água e posterior análise multielementar da mesma, (com os menores limites de detecção possíveis), o que resulta na determinação de dados multivariados como elementos dissolvidos e parâmetros físico-químicos, os quais devem ser comparados com valores de referência estabelecidos conforme o(s) uso(s) pretendido(s).

O IRR permite diferenciar todas as bacias hidrográficas analisadas e comparar relativamente o quanto uma bacia é mais, ou menos apropriada, para um determinado tipo de uso do recurso hídrico; desde que o uso pretendido tenha limites qualitativos estabelecidos em regulamentos, decretos, portarias ou leis. Com o método, cada bacia terá um índice que poderá ser representado na forma de mapa ou tabela.

Neste trabalho a ferramenta IRR será comparada e complementada com os resultados obtidos na análise de risco pelo método *Risk-Based Corrective Action* – RBCA. Dentre outras utilidades do método, o programa RBCA permite calcular o risco toxicológico cumulativo para crianças, adolescentes e adultos em diferentes cenários de exposição e diferentes vias de ingresso do contaminante. Sendo assim, a análise de risco resultante do programa RBCA é mais específica e considera as características dos receptores potencialmente expostos.

4.5.2.2 O método IRR

Após o primeiro procedimento, que dividiu as concentrações menores que o limite de detecção (<LD), pela metade do LD, iniciou-se o cálculo do IRR onde os 29 parâmetros detectados foram comparados com os respectivos valores máximos permitidos (VMP) para o consumo humano da água (potabilidade), estabelecidos em resoluções, portarias, decretos e/ou leis nacionais e internacionais.

Ressalta-se que, dentre todas as variáveis hidroquímicas analisadas no trabalho, apenas 32 possuem concentrações máximas estabelecidas para o consumo humano da água. Na Tabela 9 podem ser observados estes 32 parâmetros que possuem concentrações máximas estabelecidas para o consumo humano, o valor máximo permitido e a portaria, resolução ou decreto que os define.

Tabela 9: Lista das 32 variáveis com os respectivos VMP e referência.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	VMP (mg L^{-1})	Referência
Alumínio	Al	mg L^{-1}	0,2	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Antimônio	Sb	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Arsênio	As	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Bário	Ba	mg L^{-1}	0,7	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Berílio*	Be*	mg L^{-1}	0,004	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Boro	B	mg L^{-1}	0,5	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Cádmio	Cd	mg L^{-1}	0,005	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Chumbo	Pb	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Cloretos	Cl^-	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Cobalto	Co	mg L^{-1}	0,005	CETESB (2005)
Cobre	Cu	mg L^{-1}	2	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Cromo total	Cr	mg L^{-1}	0,05	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Estanho	Sn	mg L^{-1}	0,05	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Ferro total	Fe	mg L^{-1}	0,3	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Fluoretos	F^-	mg L^{-1}	1,5	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Lítio	Li	mg L^{-1}	0,5	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Manganês	Mn	mg L^{-1}	0,1	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Molibdênio	Mo	mg L^{-1}	0,07	CETESB (2005)
Mercúrio	Hg	mg L^{-1}	0,001	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Níquel	Ni	mg L^{-1}	0,07	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Nitrato	$N\text{-}NO_3$	mg L^{-1}	10 (N)	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Nitrito	$N\text{-}NO_2$	mg L^{-1}	1 (N)	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Prata*	Ag*	mg L^{-1}	0,05	CETESB (2005)
Selênio*	Se*	mg L^{-1}	0,01	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Sódio	Na	mg L^{-1}	200	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Sulfatos	SO_4	mg L^{-1}	250	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Tálio	Tl	mg L^{-1}	0,025	DEC 1190/04 (SMMA, 2004)
Urânio total	U	mg L^{-1}	0,03	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
Vanádio	V	mg L^{-1}	0,05	RES 396/08 (Brasil, 2008)
Zinco	Zn	mg L^{-1}	5	PRT 2914/11 (Brasil, 2011)
pH	pH	-	6,5-8,5	USEPA (2009)
Oxigênio dissolvido	OD	mg L^{-1}	>5	RES 357/05 (Brasil, 2005)

* Os elementos Ag, Be e Se, não foram detectados em nenhumas das 119 amostras, portanto não foram inseridos no cálculo do índice relativo de risco (IRR).

As bacias hidrográficas, cujas concentrações das variáveis hidroquímicas detectadas em laboratório e campo excederam os limites estabelecidos para fins de consumo humano (Tabela 9), foram caracterizadas como “bacias com risco”. Estas “bacias com risco” foram destacadas em mapa.

Para o restante das bacias, que não ultrapassaram as concentrações máximas permitidas, foi calculado o Índice Relativo de Risco (IRR).

Os elementos Ag, Be e Se não foram detectados em nenhum dos laudos analíticos, portanto não foram utilizados no cálculo do IRR. Já os parâmetros pH e oxigênio dissolvido (OD) por possuírem uma faixa de valores aceitáveis e não apenas um valor máximo, também não foram inseridos nos passos seguintes do cálculo do IRR.

O IRR foi calculado pela divisão entre a concentração dos 27 elementos químicos detectados na amostra e seus respectivos VMP's. Ao final os 27 quocientes (Q) foram somados resultando no índice da bacia em questão (Figura 30). Este procedimento foi realizado para cada uma das 119 bacias hidrográficas gerando-se um Índice Relativo de Risco (IRR) para o consumo humano ou potabilidade.



Figura 30: Fluxograma do cálculo do IRR aplicado para bacias que não apresentaram risco, na comparação inicial com valores orientadores.

Os 119 IRR foram tratados estatisticamente por meio dos percentis com o objetivo de demonstrar e ressaltar as bacias hidrográficas com maiores e menores riscos relativos, ocasionados pela presença de multielementos dissolvidos, que em elevadas concentrações podem causar efeitos indesejados à saúde, devido à sua toxicidade.

Para a representação em mapa e tabela dos resultados do Índice Relativo de Risco (IRR), foram adotados os percentis 25 e 75%, ou seja, primeiro quartil (Q1), e terceiro quartil (Q3).

Os estimadores estatísticos dos valores do IRR foram utilizados na comparação deste método com os resultados obtidos na avaliação de risco pelo método RBCA - *Risk-Based Corrective Action.*

4.5.2.3 Cálculo do risco pelo programa RBCA

Para a determinação do risco pelo método RBCA - *Risk-Based Corrective Action*, foi utilizado o programa RBCA - *Tool Kit for Chemical Releases* – V2-2007®.

Com o suporte da EPA (*Environnmental Protection Agency – United States*) e da ASTM (*American Society of Testing Materials*), o processo RBCA tem sido adotado por muitos estados nos Estado Unidos, em um esforço para melhorar a gestão ambiental de áreas impactadas.

A ASTM ES 38-94 lançou em julho de 1994 um guia padrão de emergência para ações corretiva baseada no risco, aplicado para o gerenciamento de áreas contaminadas. O guia foi reeditado e finalizado em dezembro de 1995 como ASTM E 1739-95 (ASTM, 1995) e mais tarde foi expandido e reeditado como ASTM PS 104-98 *Provisional Standart Guide for Risk-Based Corrective Action* - Guia padrão provisório para ação corretiva baseada no risco (ASTM 1998), abordando todos os tipos de derramamentos químicos no meio ambiente (Connor & McHugh, 2002).

O processo RBCA, conforme definido na norma ASTM, é uma estrutura de gestão flexível, baseada em ciência, que pode ser personalizada por agências reguladoras individuais para projetar ou rever seus programas de ações corretivas. Segundo ASTM (1998), a avaliação de risco é dividida em quatro etapas: coleta e avaliação dos dados, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade e caracterização do risco. Nesta pesquisa, o banco de dados da avaliação de risco é composto pelas análises físico-químicas de 119 bacias hidrográficas.

A avaliação da exposição é a estimativa da magnitude real ou potencial a exposição humana, frequência e duração desta exposição e os caminhos pelos quais o receptor está potencialmente exposto (USEPA, 1989).

Os parâmetros de exposição dos receptores foram programados no RBCA conforme características da população brasileira, determinadas em CETESB (2013). Algumas destas características que representam os parâmetros de exposição são: massa corporal, área da pele em contato com a água, quantidade de litros de água ingeridos por dia, expectativa de vida e outros, conforme Tabela 10.

Nesta etapa da avaliação do risco, para ser mais conservador, optou-se por calcular o risco considerando como receptor uma criança de seis anos.

A avaliação da toxicidade corresponde ao estudo dos efeitos adversos à saúde humana, associados à exposição de um receptor a um dado composto químico, durante um determinado tempo. Para isso são utilizados os bancos de dados toxicológicos como fonte de informações sobre o perfil toxicológico das substâncias químicas consideradas.

Os compostos químicos utilizados na análise de toxicidade são classificados em não carcinogênicos e carcinogênicos. Para estes últimos não existe, teoricamente, um nível de exposição isento de risco. Para os compostos e substâncias não carcinogênicas, por outro lado, existem concentrações abaixo das quais efeitos adversos a saúde não são observados (CETESB, 2001).

O banco de dados do programa RBCA possui informações e características de centenas de substâncias e compostos químicos de interesse, com destaque para hidrocarbonetos, produtos agrícolas, solventes clorados, dentre outros. Nesta pesquisa, o processamento realizado analisou 20 variáveis hidroquímicas: Al, As, Ba, B, Cd, Cr, Co, Cu, F^-, Sr, Li, Mn, Hg, Mo, Ni, NO_2^-, NO_3^-, U, V e Zn.

A caracterização do risco representa a etapa final do processo de avaliação de risco, onde as fases de avaliação da exposição e a análise da toxicidade são sumarizadas e integradas em expressões quantitativas de risco.

Tabela 10: Parâmetros de exposição para população brasileira.

Parâmetros de exposição	Receptores		
	Crianças	Adolescentes	Adultos
Média de tempo de exposição para carcinogênicos (anos)		72	
Média de tempo de exposição para não- carcinogênicos (anos)	6	12	30
Massa corporal (kg)	15	35	70
Duração da exposição (anos)	6	12	30
Média de tempo de exposição de vapores (anos)		16	
Frequência de exposição (dias/anos)		350	
Frequência de exposição para contato dérmico (dias/anos)		350	
Área de exposição da pele (cm2/d)	4783	4783	10367
Fator de aderência do solo na pele (mg/cm2)	0,2	0,2	0,07
Taxa de ingestão de água (litros por dia)	1	1	2
Taxa de ingestão do solo (mg/dia)	200	200	100
Tempo de exposição durante recreação na água – natação (horas/evento)	2	2	1
Frequência de eventos - natação (eventos/ano)	104	104	104
Taxa de ingestão de água durante recreação– natação (litros/horas)	0,05	0,05	0,05
Área de exposição da pele – natação (cm2)	4783	8100	10367
Taxa de consumo de peixes (kg/dia)	0,025	0,025	0,025
Taxa de ingestão de vegetais que crescem acima do nível do solo (kg/dia)	0,002	0,002	0,006
Taxa de ingestão de vegetais que crescem abaixo do nível do solo (kg/dia)	0,001	0,001	0,002
Fração de peixes contaminados (-)		1	

Fonte: Planilha do RBCA modificada. Parâmetros de exposição da população brasileira, segundo de CETESB (2013).

A quantificação do risco carcinogênico para um determinado composto químico, associado a um cenário de exposição (neste caso ingestão de *água in natura*), é estimado multiplicando a dose de ingresso (L/dia) pelo fator de carcinogenicidade da substância. Nesta pesquisa apenas o elemento arsênio (As) é considerado carcinogênico.

A quantificação de risco individual para compostos não carcinogênicos é dada pela razão entre a dose de ingresso de um composto de interesse e a dose de referência correspondente, sendo o resultado denominado de quociente de perigo (*Hazard Quocient*, conforme o programa RBCA).

O risco total oriundo de exposições simultâneas a múltiplas substâncias químicas não carcinogênicas é denominado índice de perigo (*Hazard Index*, no programa RBCA). Este índice representa a somatória dos quocientes de perigo (*Hazard Quocient*) calculados para cada uma das substâncias não carcinogênicas. Quando o valor resultante é superior a um, existe perigo de efeitos tóxicos à saúde humana.

Depois de hierarquizadas, as bacias hidrográficas que apresentaram resultados do índice de perigo ou *Hazard Index* superiores a um, bem como aquelas onde os valores obtidos são considerados carcinogênicos, foram identificadas e distribuídas em mapa.

As bacias que não apresentaram risco foram hierarquizadas, tendo como referência os resultados do índice de perigo (*Hazard Index*). Para a representação em mapa e tabela, dos resultados do índice de perigo das bacias hidrográficas, também foram adotados estimadores estatísticos como os percentis 25% e 75%. Ressalta-se que estes estimadores estatísticos foram utilizados na comparação deste método (RBCA), com os resultados obtidos pelo método do Índice Relativo de Risco (IRR).

4.5.3 Assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais da Formação Serra Geral

Com o objetivo de verificar a influência das ações antrópicas em sub-bacias com diferentes usos do solo, porém sobre uma mesma unidade geológica, a determinação das assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais foi realizada nas 63 sub-bacias hidrográficas que drenam a Formação Serra Geral.

O enriquecimento das águas superficiais em nitrato ocasiona danos à saúde humana, nos animais, gera prejuízos econômicos e impactos ambientais.

O consumo de elevadas concentrações de nitrato pode causar a metamoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (Alaburda e Nishihara 1998, Feitosa e Manoel Filho 2000).

O ônus financeiro para a sociedade, relacionado a contaminação da água por nitrato, deve-se a uma serie de custos relacionados à investigação do passivo ambiental, remediação e monitoramento sistemático do impacto gerado.

Os diferentes usos do solo são responsáveis pela produção de inúmeros elementos e compostos químicos, os quais são detectados dissolvidos em água superficial, representando uma assinatura de atividades antrópicas nos recursos hídricos.

O uso de fertilizantes e insumos nitrogenados, práticas agrícolas, ausência ou vazamentos em sistemas de coleta de esgoto, utilização de fossas negras, resíduos da criação de aninais e atividades industriais como usinas de cana de açúcar, dentre outras, representam fontes potencias de contaminação e aporte de nitrato nos recursos hídricos (Cetesb 2007, Hounslow 1995, WHO 1978).

Em virtude da origem e ocorrência de nitrato no ambiente, e conforme descrito no capítulo dos Traçadores químicos de assinaturas artificiais (Capítulo 2.3.1.3), o nitrato representa um traçador de efluentes antrópicos no ciclo hidrogeológico.

Os materiais e métodos utilizados, bem como a sequência de trabalho para caracterizar as assinaturas antrópicas, em bacias hidrográficas que drenam a Formação Serra Geral no Paraná, foram:

- Seleção das bacias hidrográficas que drenam apenas a Formação Serra Geral.

- Análise estatística univariada e distribuição espacial dos teores.
- Conversão das concentrações para meq L^{-1}.
- Análise de correlação para identificar as principais variáveis hidroquímicas que estão associados ao nitrato, ou seja, r>0,5. (Conforme descrito no Capítulo 4.4.3.2 Análise de correlação).
- Soma das variáveis hidroquímicas identificadas na análise de correlação, e espacialização deste somatório.
- Soma das variáveis nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{-3}) e potássio (K), chamado de "NPK" nesta pesquisa, e espacialização deste somatório.
- Discussão quanto a possíveis fontes de nitrato e outras variáveis hidroquímicas detectadas, responsáveis pela assinatura antrópica nos recursos hídricos.

Com o intuito de relacionar elevadas concentrações de nitrato nas águas com a presença atividades antrópicas (principalmente relacionadas a atividades urbanas e agrícolas), foram utilizados mapas elaborados pelo Instituto de Terras, Cartografia e Geociências (ITCG), com destaque para o Mapa de densidade demográfica em 2010 (ITCG, 2011a) e mapa do uso do solo 2001/2002 (ITCG, 2008).

Estudos de detalhe visando identificar fontes potenciais de contaminação foram realizados mediante análise de imagens *Google Earth*. Complementaram a caracterização das atividades potencialmente poluidoras as imagens e banco de dados do projeto *Wikimapia* (2013).

4.6 Aplicação de dados hidroquímicos multielementares na exploração mineral

Qualquer abordagem de aspectos relativos à água em ambientes naturais deve considerar o meio hídrico como um todo, onde os diferentes tipos de reservatórios estão relacionados através do ciclo hidrológico (Bittencourt e Tubbs Filho, 2007).

Os constituintes dissolvidos dos rios são resultado do somatório da precipitação, escoamento superficial, solução do solo e da água subterrânea, sendo que o maior tempo de contato da água com a rocha mineralizada permite que a solução incorpore metais do minério ou ganga.

A hidroquímica como instrumento para prospecção de bens minerais fundamenta-se no fato de que um material rochoso, ao interagir com o ambiente superficial, tem seus elementos químicos redistribuídos conforme as fases minerais disponíveis, sua mobilidade, concentração, estrutura química, afinidades; controlados pelo conteúdo energético do sistema (pH, potencial redox, trocas iônicas, hidrólise, potencial iônico), até a estabilidade dos elementos dissolvidos (modificado de Bittencourt e Tubbs Filho, 2007).

Na prospecção hidroquímica, um conceito fundamental é o conceito de fluxo geoquímico, que trata das massas de elementos químicos que se deslocam na paisagem. Portanto neste capítulo, os constituintes químicos detectados em oito bacias hidrográficas da região do Vale do rio Ribeira de

Iguape-PR, foram inicialmente normalizados conforme seus respectivos pesos moleculares.

Após esta etapa inicial foram detalhados os processamentos estatísticos que culminaram na matriz de correlação dos constituintes químicos em miliequivalente por litro (meq L^{-1}). A interpretação gráfica e espacialização das principais correlações favoreceu a identificação de áreas de interesse para a prospecção mineral.

Destaca-se que a região estudada (Vale do Ribeira, no Paraná), possui importantes depósitos minerais conhecidos, muitos já exauridos, algumas minas inativas, outras ativas.

Porém, o objetivo deste capítulo foi desenvolver uma metodologia de trabalho que, a partir do processamento de dados hidroquímicos multielementares, auxilie o tomador de decisão em etapas iniciais de projetos de exploração mineral.

Existem diversos depósitos minerais conhecidos no país, porém ainda existem diversas regiões não amostradas e pouco estudadas. Portanto o trabalho visa prever e direcionar de ações com enfoque na gestão mineral de áreas.

Na região estudada, o processamento de dados hidroquímicos multielementares apontou associações químicas de metais, corroborando com a existência de depósitos metálicos na região. Porém, caso não houvesse estudos anteriores na área, a metodologia utilizada auxiliaria na identificação de associações de interesse econômico, com suas respectivas localizações em mapa, permitindo selecionar áreas (bacias hidrográficas) para estudos mais detalhados (seleção de áreas alvo).

A comparação entre os grupos de multielementos detectados na região, e sua associação com grupos de elementos encontrados em modelos de depósitos minerais amplamente conhecidas (nacionais e internacionais), também fornece indícios quanto a gênese dos depósitos minerais da região.

4.6.1 Comportamento dos elementos

A prospecção hidroquímica é baseada na dispersão geoquímica secundária de metais. Um guia aproximado para a mobilidade química dos elementos no ambiente secundário ou supergênico é dado pelo potencial iônico, que é o quociente da carga iônica pelo raio iônico (Licht, 1998)

O potencial iônico (carga/ raio) é um parâmetro que caracteriza o quão firmemente encontra-se focada a carga de um íon, ou o quão densa é sua carga.

Os cátions com potencial iônico baixo (p. ex, K^+, Na^+, Sr^{2+}) são solúveis em solução aquosa, potencialmente abundantes em águas naturais, sendo que sua concentração de carga positiva faz com que estes cátions entrem em minerais ígneos tão tardiamente (apenas em temperaturas relativamente baixas), que se encontram entre os íons “incompatíveis” na cristalização de magmas silicáticos.

Muitos cátions com potencial iônico intermediário (entre 3 e 10) formam óxidos, estão concentrados no solo e nódulos marinho de Fe-Mn, formam fases

ígneas precoces. Sua estabilidade como óxidos e hidróxidos resulta em baixa solubilidade e baixa concentração em águas naturais (p. ex,: Al, Si, Ti, Sc, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U, Ce, W, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn As, Sn, Sb, Y, La) (Souza & Railsback, 2012).

Por outro lado, cátions com potencial iônico >8, incluem íons abundantes na água do mar, íons importantes como nutrientes e íons que formam oxissais, tais como sulfatos e arsenatos. Portanto, íons com potenciais iônicos muito elevados atraem oxigênio e formam ânions complexos solúveis (PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}). Alguns exemplos de elementos com potencial iônico >8 são: B, C, N, Si, P, S, V, Cr, As, Se, Te.

Souza & Railsback (2012), separaram os elementos da tabela periódica em cátions “Tipo A” ou “duros”, cátions intermediários, cátions “moles” ou “Tipo B”, formas elementares, ânions e gases nobres.

Cátions “Tipo A” ou “duros são aqueles sem elétrons na camada de valência, coincidem com os elementos litófilos, ligam-se fortemente a F^- e O^{2-}, mas não ligam-se a S^{2-}. Cátions “tipo A”, com potencial iônico <4 formam os fluoretos, incluem íons abundantes nas águas dos rios e mar, e incluem íons importantes como nutrientes. Por exemplo: Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, Rb, Ba, Cs e lantanídeos (ETR) em seu estado 3 (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Cátions intermediários são aqueles em que alguns elétrons permanecem na camada de valência, tem coordenação provável com S ou O. Cátions “Tipo B” ou “moles” são aqueles em que muitos elétrons permanecem na camada de valência, coordenam com I, Br, S. Cátions intermediários a “Tipo B”, aqueles com no mínimo alguns elétrons na camada de valência, coincidem de maneira geral com os elementos siderófilos e cacófilos, ligam-se fortemente a S^{2-} e aos haletos grandes Br^- e I^-.

Cátions intermediários com potencial iônico entre 3 e 8 também formam óxidos, estão concentrados em solos, entram em fases ígneas precoces e etc. Exemplo: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ti, Nb, Mo, W, U, Ga, As, Sn, Sb. Por outro lado, potenciais iônicos baixos (1 e 2) ressaltam cátions moles, que incluem os metais da cunhagem Cu, Ag e Au (Souza & Railsback, 2012).

5. RESULTADOS

5.1 Análise hidroquímica regional

5.1.1 Elementos presentes e ausentes

Dentre os 70 elementos analisados por ICP-MS os elementos Ag, Au, Be, Bi, Ga, Ge, In, Pd, Pt, Re, Rh, Se, Ta, Te e Ti não foram detectados em nenhuma das 119 amostras analisadas. Desta forma, os 55 elementos químicos analisados por ICP-MS e estudados nesta pesquisa são apresentados em destaque na Figura 31.

Os ânions analisados por cromatografia iônica e avaliados na pesquisa foram: Br^-, Cl^-, F^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{-2} e SO_4^{-2}. Dentre as variáveis medidas em campo serão estudados os resultados obtidos para temperatura, pH, potencial de redox (ORP), condutividade e sólidos totais dissolvidos (SDT).

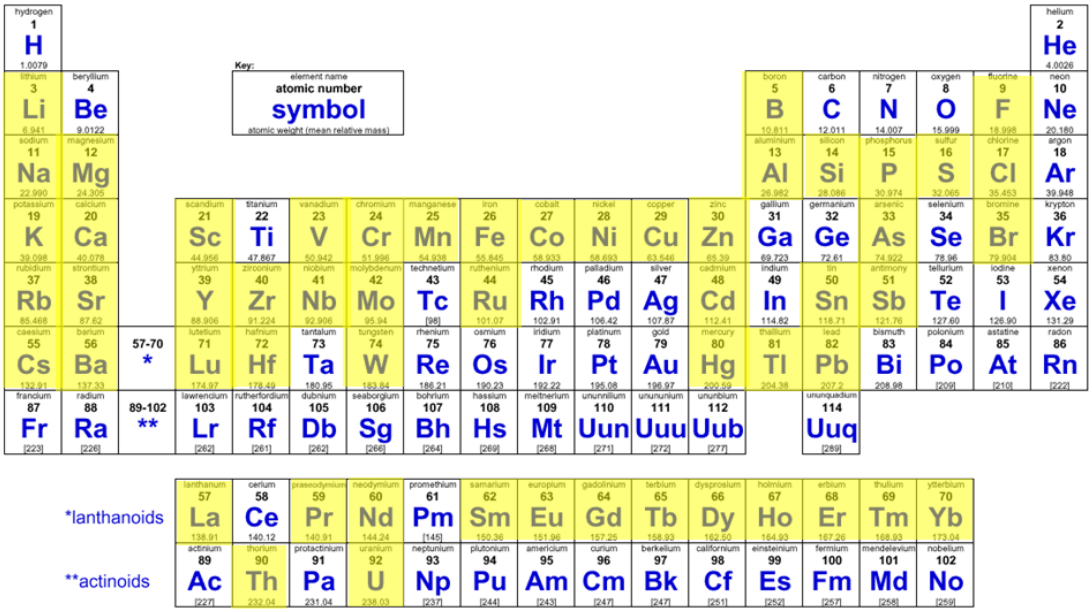


Figura 31: Tabela periódica com os elementos químicos abordados nesta pesquisa, destacados em amarelo.

5.1.1 Análise estatística

Inicialmente foram aplicadas técnicas estatísticas univariadas como a determinação da média geométrica, mediana, valor mínimo, máximo e variância, para todas as variáveis hidroquímicas de interesse. Ressalta-se que esta ferramenta auxilia na determinação do tipo de distribuição dos dados, que pode ser gaussiana, lognormal, truncada, polimodal ou outras.

Os resultados estatísticos como o número de observações válidas (N), valor mínimo, 1º quartil, mediana, média, 3º quartil e valor máximo das 67 variáveis hidroquímicas são apresentadas na Tabela 11.

A análise univariada também foi aplicada de forma a compor a legenda dos mapas hidroquímicos através da classificação dos parâmetros segundo escala de percentis, na unidade original década variável. Na Tabela 15 as 67 variáveis hidroquímicas analisadas foram classificadas segundo o valor mínimo, percentil 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98, 99 e valor máximo.

Tabela 11: Variáveis hidroquímicas analisadas, método analítico, limites de detecção (LD), número (N) de valores válidos e estimadores estatísticos.

Variáveis	Método analítico	Limite de detecção (LD)	Menor que o LD		Valores válidos		mínimo	1º quartil	mediana	média	3º quartil	máximo
			N	%	N	%						
Al $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	1	0	0	119	100	4	7	10	15,16	15	134
As $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,5	99	83,19	20	16,81	0,25	0,25	0,25	0,323	0,25	1,2
B $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	5	48	40,34	71	59,66	2,5	2,5	6	5,983	7	32
Ba μ/L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	6,8	16,41	26,94	32,644	41,61	142,36
Br $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	5	0	0	119	100	6	16	23	27,55	34	103
Ca $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	2,56	5,55	9,36	10,69	12,92	45,40
Cd $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	68	57,14	51	42,86	0,025	0,025	0,025	0,479	1,24	3,76
Ce $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	12	10,08	107	89,92	0,005	0,01	0,03	0,55	0,05	0,83
Cl $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	1	0	0	119	100	2	5	6	6,79	7	24
Co $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,02	0	0	119	100	0,03	0,09	0,17	0,221	0,26	2,34
Cr $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,5	98	82,35	21	17,65	0,25	0,25	0,25	0,323	0,25	1,1
Cs $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	71	59,66	48	40,34	0,005	0,005	0,005	0,012	0,02	0,06
Cu $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,1	0	0	119	100	0,2	0,6	0,8	0,985	1,2	3,2
Dy $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	85	71,43	34	28,57	0,005	0,005	0,005	0,009	0,01	0,07
Er $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	94	78,99	25	21,01	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,03
Eu $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	96	80,67	23	19,33	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,03
Fe $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	10	28	23,53	91	76,47	5	12	25	45,101	55	367
Gd $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	81	68,07	38	31,93	0,005	0,005	0,005	0,012	0,02	0,11
Hf $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,02	115	96,64	4	3,36	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Hg $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,1	113	94,96	6	5,04	0,05	0,05	0,05	0,094	0,05	3,9
Ho $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	98	82,35	21	17,65	0,005	0,005	0,005	0,007	0,005	0,03
K $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	0,24	0,81	1,27	1,61	2,02	7,81
La $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	43	36,13	76	63,87	0,005	0,005	0,01	0,03	0,03	0,48
Li $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,1	17	14,29	102	85,71	0,05	0,1	0,3	1,175	1,6	14,4
Lu $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	97	81,51	22	18,49	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,04
Mg $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	1,17	2,82	4,12	4,95	6,09	20,11
Mn $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	1,61	7,94	17,71	32,097	37,43	323,13
Mo $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,1	76	63,87	43	36,13	0,05	0,05	0,05	0,166	0,1	1,5
Na $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	0,91	2,75	4,27	5,838	7,22	25,28
Nb $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	118	99,16	1	0,84	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01
Nd $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	38	31,93	81	68,07	0,005	0,005	0,02	0,035	0,03	0,54
Ni $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,2	17	14,29	102	85,71	0,1	0,2	0,3	0,391	0,4	3,5
P $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	20	36	30,25	83	69,75	10	10	29	68,30	56	757
Pb $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,1	3	2,52	116	97,48	0,05	0,3	3,4	16,87	43,3	132,2
Pr $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	87	73,11	32	26,89	0,005	0,005	0,005	0,01	0,01	0,14
Rb $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,01	0	0	119	100	0,43	1,94	2,52	2,78	3,34	8,66
Ru $\mu g\ L^{-1}$	ICP-MS	0,05	118	99,16	1	0,84	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,05
S $mg\ L^{-1}$	ICP-MS	1	86	72,27	33	27,73	0,5	0,5	0,5	1,10	1	12

(continua)

(continuação)

Variáveis	Método analítico	Limite de detecção (LD)	Menor que o LD		Valores válidos		mínimo	1º quartil	mediana	média	3º quartil	máximo
			N	%	N	%						
Sb μg L^{-1}	ICP-MS	0,05	111	93,28	8	6,72	0,025	0,025	0,025	0,031	0,025	0,28
Sc μg L^{-1}	ICP-MS	1	17	14,29	102	85,71	0,5	1	2	1,88	2	5
Si μg L^{-1}	ICP-MS	40	0	0	119	100	1618	5149	6961	6894,43	8331	14890
Sm μg L^{-1}	ICP-MS	0,02	103	86,55	16	13,45	0,01	0,01	0,01	0,013	0,01	0,11
Sn μg L^{-1}	ICP-MS	0,05	108	90,76	11	9,24	0,025	0,025	0,025	0,029	0,025	0,1
Sr μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	0	0	119	100	11,07	32,24	49,1	67,21	82,87	343,49
Tb μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	97	81,51	22	18,49	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,03
Th μg L^{-1}	ICP-MS	0,05	117	98,32	2	1,68	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,05
Tl μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	108	90,76	11	9,24	0,005	0,005	0,005	0,006	0,005	0,06
Tm μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	99	83,19	20	16,81	0,005	0,005	0,005	0,008	0,005	0,03
U μg L^{-1}	ICP-MS	0,02	78	65,55	41	34,45	0,01	0,01	0,01	0,078	0,05	1,2
V μg L^{-1}	ICP-MS	0,2	10	8,4	109	91,6	0,1	0,5	1,3	1,739	2,3	9,5
W μg L^{-1}	ICP-MS	0,02	118	99,16	1	0,84	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03
Y μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	12	10,08	107	89,92	0,005	0,01	0,03	0,041	0,05	0,44
Yb μg L^{-1}	ICP-MS	0,01	83	77,31	27	22,69	0,005	0,005	0,005	0,009	0,005	0,04
Zn μg L^{-1}	ICP-MS	0,5	0	0	119	100	0,8	1,7	3,3	7,655	14,4	61,3
Zr μg L^{-1}	ICP-MS	0,02	57	47,90	62	52,10	0,01	0,01	0,02	0,24	0,55	1,3
Br^- mg L	CI	0,01	40	33,61	79	66,39	0,005	0,005	0,010	0,018	0,020	0,10
F^- mg L^{-1}	CI	0,01	0	0	119	100	0,02	0,04	0,08	0,118	0,14	1,04
Cl- mg L^{-1}	CI	0,01	0	0	119	100	0,12	1,33	2,09	3,44	3,64	19,75
NO_2^- mg L^{-1}	CI	0,01/0,005*	54	45,37	65	54,62	0,0025	0,005	0,01	0,065	0,03	1,72
NO_3^- mg L^{-1}	CI	0,01	5	4,2	114	95,8	0,005	0,45	1,07	2,609	3,09	28,18
SO_4^{-2} mg L^{-1}	CI	0,01	0	0	119	100	0,06	0,5	0,98	2,384	2,35	32,71
PO_4 mg L^{-1}	CI	0,1/0,12**	101	84,87	18	15,13	0,050	0,050	0,050	0,104	0,050	1,70
temp °C		-5°C a 55°C	0	0	119	100	13,955	16,380	17,770	17,831	19,040	24,49
pH	peagâmetro	0,00 a 14,00	0	0	119	100	6,23	6,88	7,08	7,11	7,38	8,14
ORP mV***		±2.000,0	0	0	119	100	-124,700	56,500	82,900	88,675	111,800	233,10
Condutividade μS/cm	condutivímetro	0 a 9999	0	0	119	100	26,000	56,000	94,000	111,794	153,000	463,00
SDTmg L^{-1}		0 a 400.000	0	0	119	100	13,000	28,000	47,000	55,861	76,000	231,00

*LD de NO_2^- = 0,005 mg/L^{-1} e **LD de PO_4 mg L^{-1}= 0,12 apenas em 10 amostras analisadas no dia 11/11/2010. ***ORP= potencial redox.

5.1.2 Abundância em relação ao Clarke

A abundância das variáveis nas bacias hidrográficas foi dividida em três categorias arbitrárias segundo o índice Clarke (K).

Dentre as variáveis hidroquímicas determinadas nas 119 bacias hidrográficas, aquelas com K < 0,25 (elementos carentes) foram zinco, cobre, lítio, neodímio, alumínio e ítrio. As variáveis na faixa da normalidade (0,25 < K < 1,0) foram: cobalto, ferro, boro, cério, silício, samário e tório. O grupo das variáveis abundantes (K > 1,0) é composto, em ordem decrescente, por: escândio, cloro, flúor, sódio, rubídio, cálcio, magnésio, manganês, estrôncio, vanádio, potássio, fosforo, bromo, chumbo, bário e níquel (Tabela 12).

O grupo das variáveis abundantes reflete a heterogeneidade litológica e de uso do solo das 119 bacias hidrográficas. Nota-se uma elevada abundância de variáveis relacionadas ao uso agrícola do solo, sendo que as variáveis cloro, potássio, fosforo e bromo podem estar relacionadas a aplicação de agroquímicos, assim como cálcio, magnésio e potássio associam-se a prática de calagem empregada para corrigir a acidez de solos. Também é de se esperar a presença dos elementos: cálcio, magnésio, sódio e potássio visto a abundância destes nas rochas.

Tabela 12: Teores medianos das variáveis hidroquímicas obtidas nas 119 amostras de água em superfície (clarke local), o valor mediano nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K).

Elemento	Clarke local	Clarke	K
	ppb		
Sc	2	0,004	500,00
Cl	6000	800	7,50
F	80	27,5	2,91
Na	4270	1680	2,54
Rb	2,52	1	2,52
Ca	9360	3810	2,46
Mg	4120	1810	2,28
Mn	17,71	10	1,77
Sr	49,1	30	1,64
V	1,3	0,9	1,44
K	1270	890	1,43
P	29	25	1,16
Br	23	20	1,15
Pb	3,4	3	1,13
Ba	26,94	25	1,08
Ni	0,3	0,3	1,00
Co	0,17	0,2	0,85
Fe	25	40	0,63
B	6	10	0,60
Ce	0,03	0,06	0,50
Si	6961	14000	0,50
Sm	0,01	0,03	0,33
Th	0,03	0,1	0,30
Zn	3,3	20	0,17
Cu	0,8	7	0,11
Li	0,3	3	0,10
Nd	0,02	0,2	0,10
Al	10	125	0,08
Y	0,03	0,7	0,04

Nesta pesquisa, as maiores concentrações de manganês nas águas situam-se na região Norte Pioneiro e Norte Central. Em Licht (2001a) estas regiões também apresentaram elevadas concentrações de manganês em sedimentos ativos de drenagem e águas superficiais.

O chumbo, aqui classificado como elemento dentro da normalidade, apresentou elevadas concentrações nas bacias que drenam a área urbana de Londrina-PR. Este elemento, distribuído em mapa por Licht (2001a), apresentou elevadas concentrações em sedimentos de fundo na região próxima à Londrina (Norte Central), estendendo-se até a região próxima a Jacarezinho (Norte Pioneiro).

Na região Norte Central, no município de Londrina, foram estabelecidos valores de referência de chumbo no sangue (Paoliello et al.,2001; Paoliello et al., *no prelo* 2014), e analisadas concentrações de Pb no leite materno (Koyashiki et al., 2010) de doadoras. Concentrações de manganês no sangue também foram estudas por Fukushigue (2014) no município de Cambé, próximo à Londrina.

Dada a distribuição espacial destas variáveis (Pb e Mn) em solo e água citadas, e tendo em vista que já existem estudos pioneiros que avaliam as concentrações destas variáveis na população de municípios da região Norte Central, seria interessante uma abordagem multidisciplinar para o tema, no âmbito da geomedicina, em populações inseridas em sub-bacias hidrográficas do Norte Pioneiro do Estado.

5.1.2.1 Clarke de concentração na Formação Serra Geral

A Tabela 13 apresenta os teores medianos (Clarke local) das variáveis analíticas nas amostras de água das sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral, o valor mediano nas águas superficiais (Clarke), e o respectivo índice Clarke ($\underline{K}$).

Considerando apenas as bacias que drenam a Formação Serra Geral os elementos cobre, zinco, alumínio e ítrio foram considerados carentes ($\underline{K} < 0,25$).

Na faixa da normalidade ($0,25 < \underline{K} < 1,0$) estão cobalto, bário, chumbo, silício, ferro, cério, boro e cromo.

Foram considerados abundantes ($\underline{K} > 1,0$) os elementos escândio, cloro, sódio, flúor, magnésio, cálcio, vanádio, rubídio, estrôncio, fósforo, manganês, bromo, potássio e níquel.

Tabela 13: Teores medianos das variáveis hidroquímicas obtidas nas 63 amostras de água em superfície (clarke local), o valor mediano nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K).

Elemento	Clarke local	Clarke	K
	ppb		
Sc	2	0,004	500
Cl	7000	800	8,75
Na	4.460	1.680	2,65
F	70	27,5	2,55
Mg	4.490	1.810	2,48
Ca	9.280	3.810	2,44
V	2	0,9	2,22
Rb	2,16	1	2,16
Sr	48,89	30	1,63
P	36	25	1,44
Mn	14,28	10	1,43
Br	26	20	1,3
K	1.070	890	1,2
Ni	0,3	0,3	1
Co	0,17	0,2	0,85
Ba	18,9	25	0,76
Pb	2	3	0,67
Si	7.401	14.000	0,53
Fe	21	40	0,53
Ce	0,02	0,06	0,33
B	2,5	10	0,25
Cr	0,25	1	0,25
Cu	1,1	7	0,16
Zn	2,9	20	0,15
Al	9	125	0,07
Y	0,02	0,7	0,03

Novamente destaca-se a elevada abundância de elementos relacionados ao uso agrícola do solo (aplicação de agroquímicos) como: cloro, fósforo, potássio e bromo. Também não pode ser descartada a contribuição de efluentes antrópicos para a origem destes elementos, uma vez que as maiores concentrações (observadas nos mapas de distribuição espacial) estão situadas na região Norte Central e Norte Pioneiro do Estado, com destaque para a área urbana praticamente conurbada entre Maringá e Londrina.

Repete-se a abundância de cálcio, magnésio, sódio e potássio em virtude da abundância destes nas rochas, associado à elevada mobilidade em meio aquoso, bem como o uso em práticas agrícolas (calagem) do cálcio, magnésio e potássio.

A presença do flúor, rubídio, estrôncio podem indicar rochas magmáticas com indícios de contaminação e assimilação crustal. Esta possibilidade foi embasada no mapeamento geológico da porção setentrional da unidade Serra Geral no Estado do Paraná (Mineropar, 2013), onde, a partir de litogeoquímica de superfície, foram caracterizadas associações elementares e estabelecidos conjuntos de elementos que refletem a diversidade dos processos, origens e contaminações crustais sofridas pelos magmas básicos que constituem a província magmática do Paraná.

Os elementos escândio, vanádio, manganês e níquel apresentaram boa relação com as concentrações em sedimentos de drenagem de Licht (2001a), e também foram relacionados por Licht (2001b) e Mineropar (2013) em um conjunto robusto de dados, com rochas de filiação básica, provavelmente de origem mantélica.

5.1.2.2 Clarke de concentração no Vale do Ribeira – PR

Na região do Vale do Ribeira – PR (VR) os elementos potássio, praseodímio, samário, bromo, gadolínio, ferro, itérbio, bário, lítio, érbio, disprósio, európio, silício, vanádio, boro, chumbo e cobalto pertencem ao grupo dos elementos dentro da normalidade ($0,25 < \underline{K} < 1,0$).

No grupo dos elementos carentes ($\underline{K} < 0,25$) estão presentes: arsênio, neodímio, lantânio, molibdênio, urânio, zinco, alumínio, antimônio, ítrio, cobre e zinco.

Visto que muitos dos elementos carentes e dentro da faixa da normalidade (Pb, Ba, Co, Cu, Zn, As) estão relacionados aos principais depósitos minerais sulfetados do Vale do Ribeira, destaca-se que, possivelmente, estes índices de Clarke associam-se ao valor do pH das sub-bacias do Vale do Ribeira. Na região a média de pH é 7,4, o que está acima do pH de hidrólise destes elementos, ou seja, tendem a sair da solução por processos de precipitação. Dentro do grupo de elementos carentes e dentro da faixa de normalidade nas águas, muitos são ETR (Nd, La, Pr, Sm, Gd, Yb, Er, Dy, Eu).

Os elementos escândio, cloro, flúor, lutécio, térbio, túlio, cálcio, magnésio, rubídio, manganês, césio, sódio, fósforo e estrôncio são elementos abundantes na região do Vale do Ribeira.

Cálcio e magnésio representam os elementos abundantes nas águas, coerentes com as ocorrências de mármores calcíticos e dolomíticos existentes no VR.

O estrôncio ocorre na forma de carbonatos e sulfatos, associados a processos hidrotermais. Segundo Licht (2001b), se trata de um mineral cujas elevadas concentrações (em água ou rocha) também estão associadas à presença de carbonatitos (rocha ultramáfica).

Neste mesmo contexto, tanto em carbonatitos, quanto em rochas alcalinas (alto teor de Na_2O e K_2O em relação à sílica), o sódio ocorre principalmente associado a anfibólios e piroxênios.

Os elementos rubídio e manganês também representam assinaturas de magmas máficos.

A abundância do ânion fluoreto, bem como a bacia com maior concentração deste elemento nas águas do Vale do Ribeira, reflete a mineralização de fluorita, concentrada em veios no complexo alcalino-carbonatítico do Mato Preto e, disseminada nos mármores da região.

Cabe destaque ao grupo dos ETR dissolvidos em água, presentes de maneira abundante no Vale do Ribeira (Lu, Tb e Tm), provavelmente reflexo da interação entre a água e as rochas dos complexos alcalinos da região, ou relacionados a veios pegmatíticos.

Desta forma, os ETR confirmam um elevado potencial exploratório na região do VR. No capítulo sobre aplicação da hidroquímica como ferramenta exploratória, este tema é abordado com maior detalhe.

A Tabela 14 apresenta os teores das variáveis analíticas nas amostras de água das bacias localizadas no Vale do Ribeira, o valor médio nas águas superficiais, e o respectivo contraste.

Tabela 14: Teores das variáveis hidroquímicas obtidas nas amostras de água em superfície (clarke local), o valor médio nas águas superficiais (Clarke) e o respectivo índice Clarke (K).

Elemento	Clarke local	Clarke	K
	ppb		
Sc	1,063	0,004	265,75
Cl	4500	800	5,63
F	126,25	27,5	4,59
Lu	0,031	0,008	3,88
Tb	0,03	0,008	3,75
Tm	0,028	0,009	3,11
Ca	9598,75	3810	2,52
Mg	4302,5	1810	2,38
Rb	1,853	1	1,85
Mn	16,51	10	1,65
Cs	0,031	0,02	1,55
Na	2576,25	1680	1,53
P	28,62	25	1,14
Sr	32,35	30	1,08
K	867,5	890	0,97
Pr	0,024	0,03	0,80
Sm	0,024	0,03	0,80
Br	15,5	20	0,78
Gd	0,03	0,04	0,75
Fe	27,125	40	0,68
Yb	0,033	0,05	0,66
Ba	15,81	25	0,63
Li	1,71	3	0,57
Er	0,025	0,05	0,50
Dy	0,024	0,05	0,48
Eu	0,029	0,07	0,41
Si	5374,62	14000	0,38
V	0,313	0,9	0,35
B	3,44	10	0,34
Pb	0,975	3	0,33
Co	0,05	0,2	0,25
As	0,41	2	0,21
Nd	0,041	0,2	0,21
La	0,039	0,2	0,20
Mo	0,144	1	0,14
U	0,05	0,4	0,13
Zn	2,375	20	0,12
Al	11,37	125	0,09
Sb	0,065	1	0,07
Y	0,044	0,7	0,06
Cu	0,35	7	0,05

5.1.3 Distribuição espacial dos teores

Ao espacializar as variáveis hidroquímicas na escala em percentil, observa-se que para algumas variáveis existe uma tendência dos valores mais elevados se agrupar em três grandes regiões:

- Sub-bacias que drenam a área conurbada entre Maringá e Londrina (representando forte assinatura antrópica).
- Sub-bacias que drenam as rochas do permiano na Bacia do Paraná, sequência essencialmente argilosa.

- Sub-bacias que drenam a região do Vale do Ribeira, local onde existem inúmeros empreendimentos mineiros.

As sub-bacias que drenam a região conurbada entre Maringá e Londrina (região Norte Central) apresentaram concentrações elevadas de cobre, cromo, nitrato e cloreto. Os mapas destas variáveis delimitam e identificam com nitidez o impacto provocado pela ação antrópica (presença de áreas urbanas e/ou uso agrícola do solo).

As variáveis hidroquímicas césio, disprósio, érbio, európio, gadolínio, hólmio, itérbio, lutécio e térbio apresentaram concentrações superiores ao terceiro quartil na área entre Maringá e Londrina, e nas bacias que drenam o Vale do Ribeira.

Na região do Vale do Ribeira, as variáveis arsênio, lantânio, praseodímio, samário e túlio também apresentaram concentrações relativamente elevadas. A aplicação da hidroquímica multielementar na prospecção mineral terá o Vale do Ribeira como área de estudo.

Anomalias positivas das variáveis arsênio, antimônio, bário, estrôncio, enxofre, fluoreto, lítio, molibdênio, tálio e urânio apontam forte correspondência geográfica com as rochas do permiano da Bacia Sedimentar do Paraná (região do Norte Pioneiro). O cálcio, cério, cromo e sulfato, também apresentam uma correspondência geográfica com as rochas do permiano da Bacia do Paraná, porém de forma mais sutil.

As sub-bacias com estas anomalias positivas na região do Norte Pioneiro posicionam-se próximas a duas anomalias geoquímicas regionais de Licht (2001b), as quais são coincidentes com anomalias magnéticas de Ferreira (1996).

As variáveis bário (sedimento e água), estrôncio e fluoreto em água, contribuem com as anomalias geoquímicas regionais S-4 e A-6 descritas por Licht (2001b). Segundo o autor, esta associação multielementar indica que as águas superficiais estão enriquecidas em elementos indicativos de rochas de filiação alcalina, não aflorantes.

Soares et al (1996) estudando a deformação e gênese do alto estrutural de Quatiguá (também localizado na região do Norte Pioneiro) interpretaram que a energia térmica durante a deformação plástica elevou localmente as isotermas e facilitou a percolação de íons e fluidos, com formação de depósitos minerais metálicos. Isso explicaria as elevadas concentrações em solo e mesmo a mineralização em rocha para Zn, Pd, Mo, V e eventualmente U, entre Ortigueira – PR e Sarutaia – SP.

Nesta pesquisa, as anomalias hidroquímicas de arsênio, antimônio, bário, estrôncio, enxofre, fluoreto, lítio, molibdênio, tálio e urânio, localizadas em sub-bacias do Norte Pioneiro do Estado do Paraná, apresentam estrutura hidrogeoquímica com direção NE-SW.

Dois principais fatores sugerem condicionar anomalias nesta direção: controle estrutural (lineamento Guaxupé e Jacutinga, atuaram como conduto de fluídos), e a presença de espessa sequência de camadas argilosas (Permiano), que podem atuar como barreira geoquímica natural, devido suas características de sorção, concentrando os elementos químicos e destacando anomalias hidroquímicas com direção NE-SW.

Na Tabela 15 as 67 variáveis hidroquímicas analisadas foram classificadas segundo os, percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98 e 99.

Os mapas com a distribuição espacial das variáveis hidroquímicas são apresentados sequencialmente entre a Figura 32 e a Figura 98.

Tabela 15: Percentis das variáveis, os quais subsidiam a escala em cores dos mapas hidroquímicos.

Percentil	Al ppb	As ppb	B ppb	Ba ppb	Br ppb	Ca ppm	Cd ppb	Ce ppb	Cl ppm	Co ppb	Cr ppb	Cs ppb	Cu ppb	Dy ppb	Er ppb
99	121,88	0,90	21,38	130,15	97,96	36,21	2,27	0,70	18,10	1,08	0,96	0,06	2,68	0,05	0,03
98	87,88	0,90	14,00	98,01	72,12	30,08	1,92	0,32	14,00	0,89	0,80	0,06	2,49	0,03	0,03
97	63,50	0,85	13,46	92,97	64,30	24,47	1,83	0,22	14,00	0,64	0,75	0,05	2,30	0,03	0,03
95	38,20	0,71	12,10	79,99	54,10	22,97	1,72	0,16	13,00	0,50	0,70	0,04	1,81	0,03	0,02
93	28,48	0,70	12,00	62,83	50,74	21,32	1,67	0,11	12,00	0,45	0,60	0,04	1,70	0,02	0,02
91	26,38	0,60	11,00	56,89	47,52	20,34	1,60	0,10	12,00	0,43	0,60	0,03	1,64	0,02	0,02
90	26,00	0,60	11,00	53,33	46,00	19,38	1,60	0,09	12,00	0,41	0,60	0,03	1,60	0,02	0,02
85	18,90	0,50	9,30	48,57	42,00	16,90	1,54	0,07	9,30	0,35	0,50	0,02	1,43	0,02	0,01
75	14,50	0,25	7,00	41,38	34,00	12,74	1,22	0,05	7,00	0,26	0,25	0,02	1,20	0,01	0,01
65	12,00	0,25	6,70	34,99	29,70	11,56	0,10	0,04	7,00	0,20	0,25	0,01	1,10	0,01	0,01
50	10,00	0,25	6,00	26,94	23,00	9,36	0,03	0,03	6,00	0,17	0,25	0,01	0,80	0,01	0,01
40	9,00	0,25	3,00	22,04	21,00	7,36	0,03	0,02	6,00	0,12	0,25	0,01	0,80	0,01	0,01
25	7,00	0,25	2,50	16,57	16,00	5,56	0,03	0,02	5,00	0,09	0,25	0,01	0,60	0,01	0,01
15	6,00	0,25	2,50	13,78	13,70	4,90	0,03	0,01	4,00	0,07	0,25	0,01	0,60	0,01	0,01
5	4,90	0,25	2,50	9,89	11,00	3,41	0,03	0,01	3,00	0,05	0,25	0,01	0,39	0,01	0,01

Percentil	Eu ppb	Fe ppb	Gd ppb	Hf ppb	Hg ppb	Ho ppb	K ppm	La ppb	Li ppb	Lu ppb	Mg ppm	Mn ppb	Mo ppb	Na ppm	Nb ppb
99	0,03	324,06	0,08	0,02	0,79	0,03	5,64	0,42	8,98	0,03	14,07	230,79	1,36	22,78	0,01
98	0,03	230,44	0,04	0,02	0,26	0,03	4,55	0,20	7,03	0,03	13,93	167,28	1,16	18,83	0,01
97	0,03	172,04	0,03	0,01	0,15	0,02	4,40	0,09	5,25	0,03	13,37	131,28	0,88	16,12	0,01
95	0,03	134,90	0,03	0,01	0,05	0,02	3,66	0,08	4,56	0,03	10,97	102,77	0,70	14,31	0,01
93	0,02	112,44	0,03	0,01	0,05	0,02	3,12	0,06	3,90	0,02	10,26	92,57	0,57	13,80	0,01
91	0,02	106,76	0,03	0,01	0,05	0,02	2,91	0,05	3,50	0,02	9,53	78,55	0,50	12,82	0,01
90	0,02	99,60	0,03	0,01	0,05	0,02	2,82	0,04	2,94	0,02	9,26	71,57	0,42	12,74	0,01
85	0,01	83,90	0,02	0,01	0,05	0,01	2,57	0,04	2,13	0,01	7,70	57,40	0,30	10,02	0,01
75	0,01	54,50	0,02	0,01	0,05	0,01	2,02	0,03	1,55	0,01	6,06	37,12	0,10	7,08	0,01
65	0,01	41,00	0,01	0,01	0,05	0,01	1,69	0,03	0,90	0,01	5,03	25,02	0,10	5,56	0,01
50	0,01	25,00	0,01	0,01	0,05	0,01	1,27	0,01	0,30	0,01	4,12	17,71	0,05	4,27	0,01
40	0,01	19,40	0,01	0,01	0,05	0,01	1,15	0,01	0,20	0,01	3,41	12,91	0,05	3,46	0,01
25	0,01	12,50	0,01	0,01	0,05	0,01	0,85	0,01	0,10	0,01	2,83	8,02	0,05	2,82	0,01
15	0,01	5,00	0,01	0,01	0,05	0,01	0,70	0,01	0,10	0,01	2,47	4,96	0,05	2,49	0,01
5	0,01	5,00	0,01	0,01	0,05	0,01	0,56	0,01	0,05	0,01	1,66	2,94	0,05	1,90	0,01

(continua)

(continuação)

Percentil	Nd ppb	Ni ppb	P ppb	Pb ppb	Pr ppb	Rb ppb	Ru ppb	S ppm	Sb ppb	Sc ppb	Si ppb	Sm ppb	Sn ppb	Sr ppb	Tb ppb
99	0,45	1,96	563,68	79,13	0,09	8,18	0,03	8,92	0,22	5,00	12470,04	0,08	0,09	297,39	0,03
98	0,21	1,23	482,12	65,71	0,04	6,03	0,03	4,00	0,07	5,00	12271,08	0,03	0,08	233,44	0,03
97	0,12	1,05	411,52	63,60	0,03	5,70	0,03	4,00	0,07	4,46	12114,10	0,03	0,08	172,64	0,03
95	0,11	0,91	325,40	58,94	0,03	5,08	0,03	3,10	0,06	4,00	11240,70	0,03	0,06	165,69	0,03
93	0,08	0,80	234,86	56,24	0,02	4,94	0,03	3,00	0,03	4,00	10546,72	0,02	0,05	146,74	0,02
91	0,06	0,74	169,42	55,00	0,02	4,34	0,03	2,38	0,03	3,00	10151,68	0,02	0,03	135,20	0,02
90	0,06	0,70	162,00	54,20	0,02	4,20	0,03	2,00	0,03	3,00	10069,00	0,02	0,03	127,33	0,02
85	0,05	0,60	100,90	50,23	0,02	3,92	0,03	2,00	0,03	3,00	9310,20	0,01	0,03	107,69	0,01
75	0,03	0,40	55,50	43,25	0,01	3,34	0,03	1,00	0,03	2,00	8303,00	0,01	0,03	82,77	0,01
65	0,03	0,40	40,00	5,94	0,01	2,83	0,03	0,50	0,03	2,00	7654,50	0,01	0,03	63,51	0,01
50	0,02	0,30	29,00	3,40	0,01	2,52	0,03	0,50	0,03	2,00	6961,00	0,01	0,03	49,10	0,01
40	0,01	0,30	24,20	1,14	0,01	2,34	0,03	0,50	0,03	2,00	6353,80	0,01	0,03	41,98	0,01
25	0,01	0,20	10,00	0,30	0,01	1,98	0,03	0,50	0,03	1,00	5152,50	0,01	0,03	32,94	0,01
15	0,01	0,10	10,00	0,20	0,01	1,65	0,03	0,50	0,03	1,00	4172,80	0,01	0,03	28,28	0,01
5	0,01	0,10	10,00	0,10	0,01	1,06	0,03	0,50	0,03	0,50	2847,90	0,01	0,03	22,94	0,01

Percentil	Th ppb	Tl ppb	Tm ppb	U ppb	V ppb	W ppb	Y ppb	Yb ppb	Zn ppb	Zr ppb
99	0,05	0,01	0,03	0,92	8,20	0,01	0,35	0,04	32,00	1,26
98	0,03	0,01	0,03	0,83	5,86	0,01	0,23	0,03	24,80	1,12
97	0,03	0,01	0,03	0,62	5,42	0,01	0,14	0,03	21,85	0,97
95	0,03	0,01	0,02	0,36	4,50	0,01	0,09	0,03	18,83	0,91
93	0,03	0,01	0,02	0,29	4,27	0,01	0,09	0,03	18,37	0,89
91	0,03	0,01	0,02	0,20	4,20	0,01	0,06	0,02	17,94	0,85
90	0,03	0,01	0,02	0,17	4,12	0,01	0,06	0,02	17,58	0,85
85	0,03	0,01	0,01	0,11	3,23	0,01	0,06	0,02	16,13	0,71
75	0,03	0,01	0,01	0,05	2,25	0,01	0,05	0,01	14,35	0,54
65	0,03	0,01	0,01	0,01	1,77	0,01	0,04	0,01	7,90	0,07
50	0,03	0,01	0,01	0,01	1,30	0,01	0,03	0,01	3,30	0,02
40	0,03	0,01	0,01	0,01	1,00	0,01	0,02	0,01	2,32	0,01
25	0,03	0,01	0,01	0,01	0,55	0,01	0,01	0,01	1,70	0,01
15	0,03	0,01	0,01	0,01	0,40	0,01	0,01	0,01	1,30	0,01
5	0,03	0,01	0,01	0,01	0,10	0,01	0,01	0,01	1,00	0,01

(continua)

(continuação)

Percentil	F^- mg L^{-1}	Cl^- mg L^{-1}	NO_2 mg L^{-1}	Br^- mg L^{-1}	NO_3 mg L^{-1}	PO_4 mg L^{-1}	SO_4 mg L^{-1}	temp °C	pH	ORP (mV)	Cond. µS/cm	SDT mg L^{-1}
99	0,45	16,03	1,25	0,08	20,28	1,32	27,55	23,86	8,05	187,30	338,14	169,48
98	0,43	14,93	0,72	0,06	16,89	0,63	12,49	22,29	8,01	181,82	308,08	154,04
97	0,42	13,46	0,40	0,05	11,16	0,47	11,11	21,74	7,95	175,33	294,00	147,00
95	0,31	11,16	0,22	0,05	9,48	0,40	8,39	21,15	7,83	167,58	272,70	136,80
93	0,29	10,46	0,14	0,04	7,08	0,18	6,49	21,01	7,76	162,41	246,29	122,71
91	0,26	9,94	0,11	0,04	6,66	0,15	5,34	20,64	7,75	161,44	215,66	107,83
90	0,26	9,56	0,10	0,04	6,32	0,13	5,04	20,43	7,66	154,58	209,00	104,50
85	0,20	6,47	0,07	0,04	4,66	0,07	4,03	19,58	7,47	141,36	178,60	89,30
75	0,14	3,57	0,03	0,02	3,05	0,05	2,26	19,01	7,38	109,78	150,50	75,00
65	0,12	2,79	0,02	0,02	1,90	0,05	1,49	18,13	7,23	98,87	118,00	59,00
50	0,08	2,09	0,01	0,01	1,07	0,05	0,98	17,77	7,08	82,90	94,00	47,00
40	0,06	1,82	0,01	0,01	0,79	0,05	0,74	17,36	7,02	73,52	74,00	37,00
25	0,04	1,33	0,01	0,01	0,46	0,05	0,51	16,38	6,88	56,75	56,50	28,00
15	0,03	0,90	0,01	0,01	0,25	0,05	0,46	16,03	6,69	48,45	46,10	22,70
5	0,02	0,42	0,01	0,01	0,02	0,05	0,22	14,88	6,45	36,00	33,90	16,90

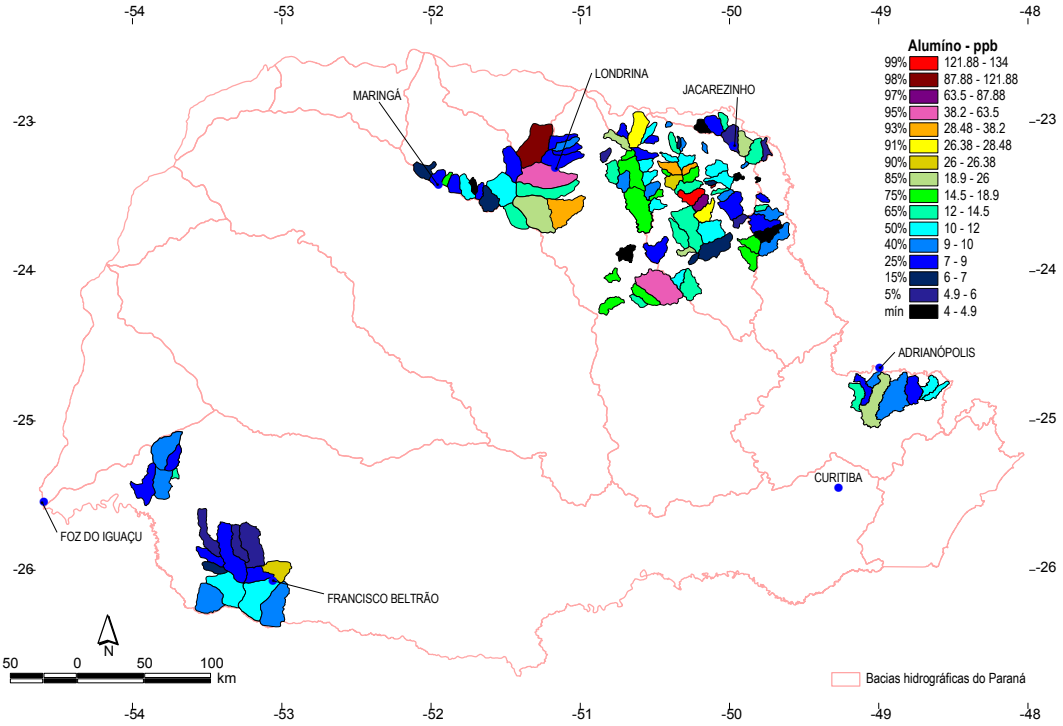


Figura 32: Mapa com a distribuição espacial do Alumínio (Al) em ppb.

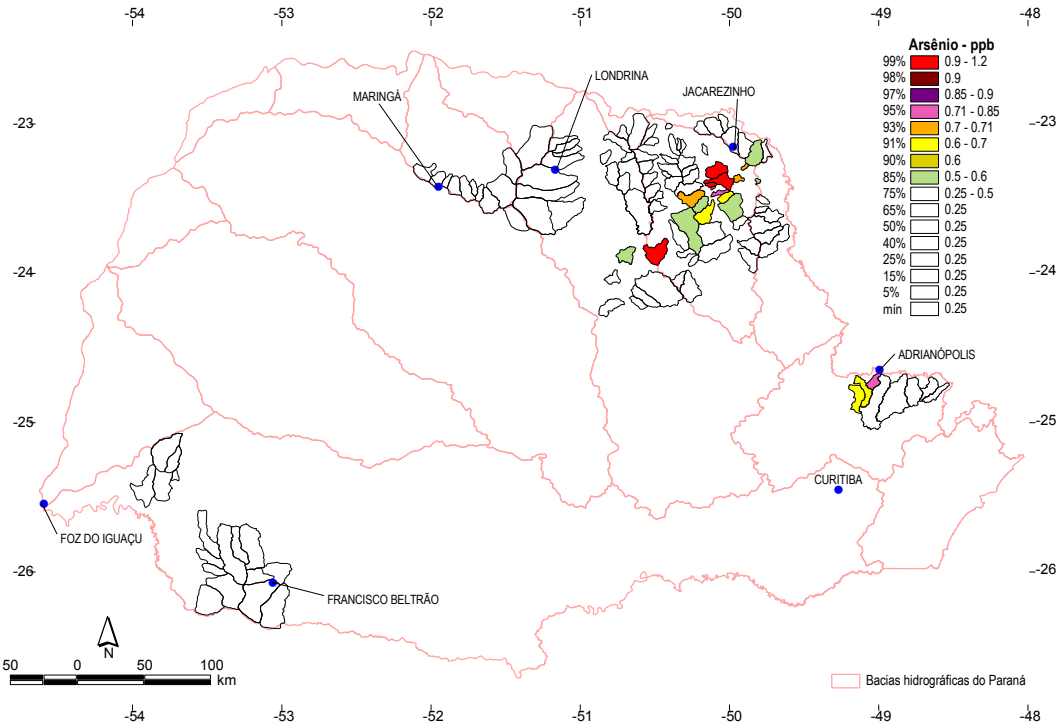


Figura 33: Mapa com a distribuição espacial do Arsênio (As) em ppb.

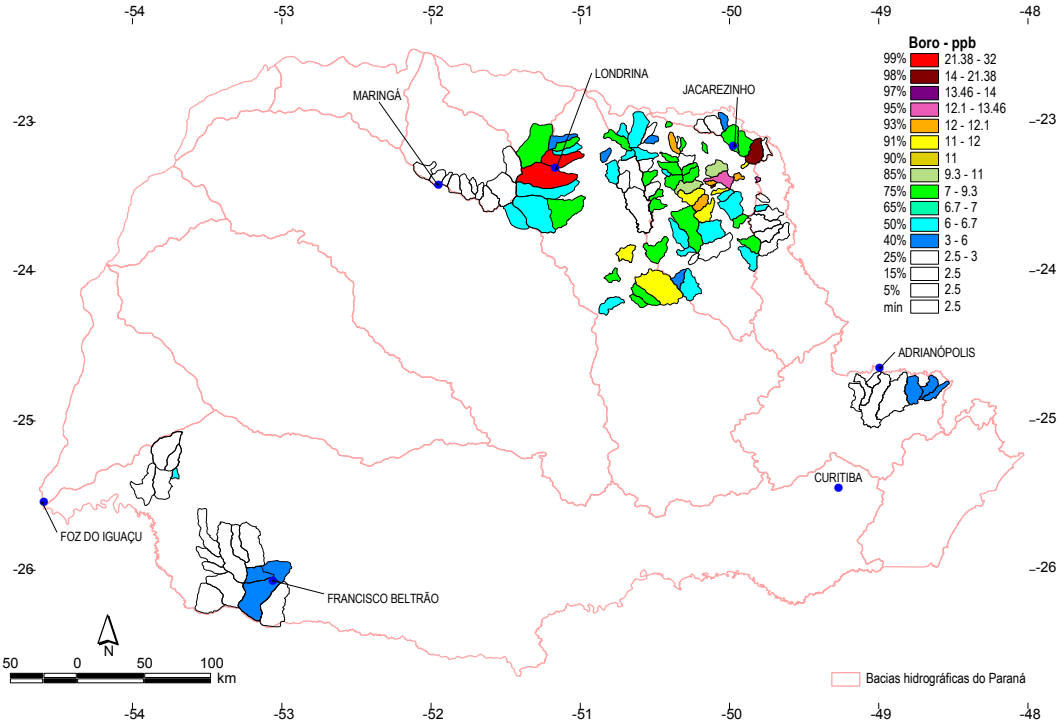


Figura 34: Mapa com a distribuição espacial do Boro (B) em ppb.

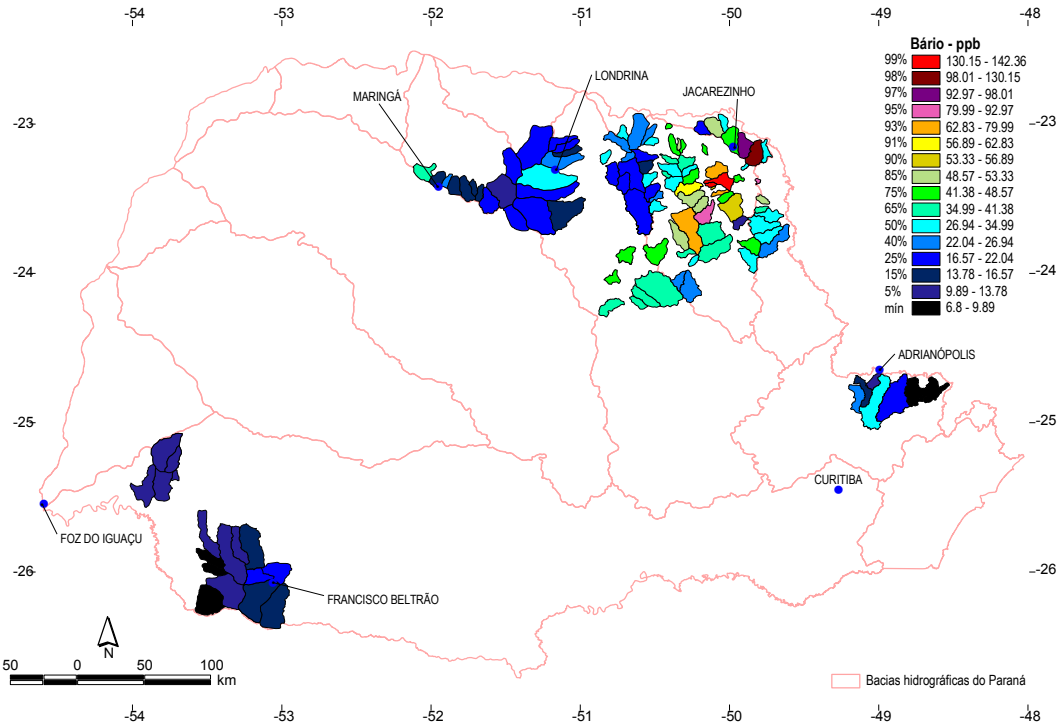


Figura 35: Mapa com a distribuição espacial do Bário (Ba) em ppb.

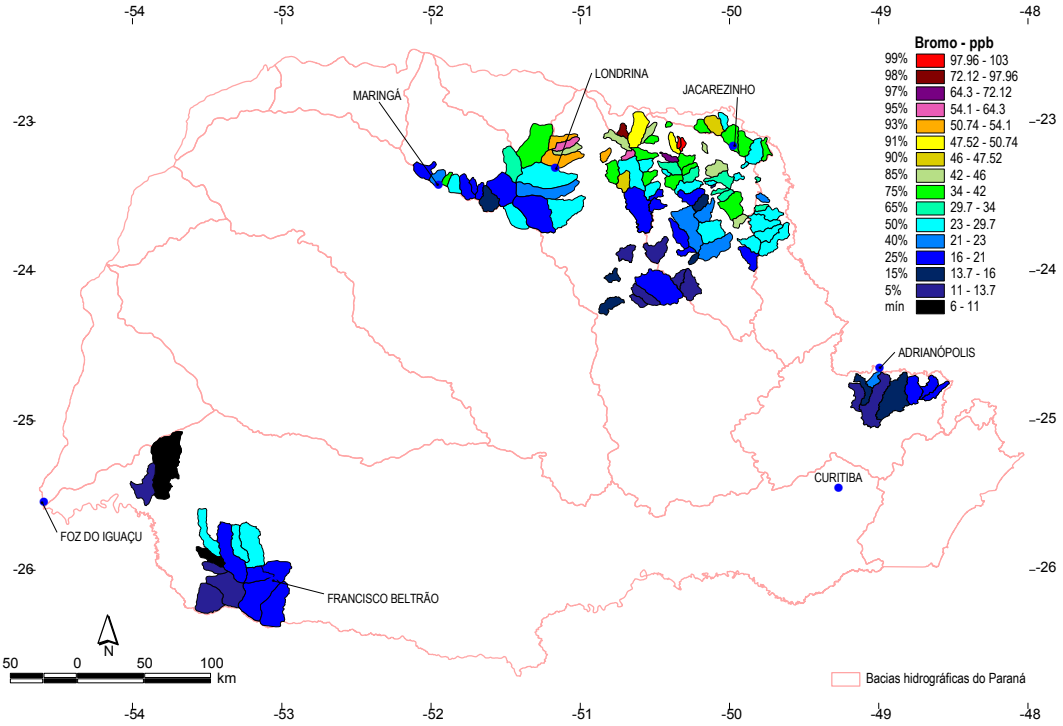


Figura 36: Mapa com a distribuição espacial do Bromo (Br) em ppb.

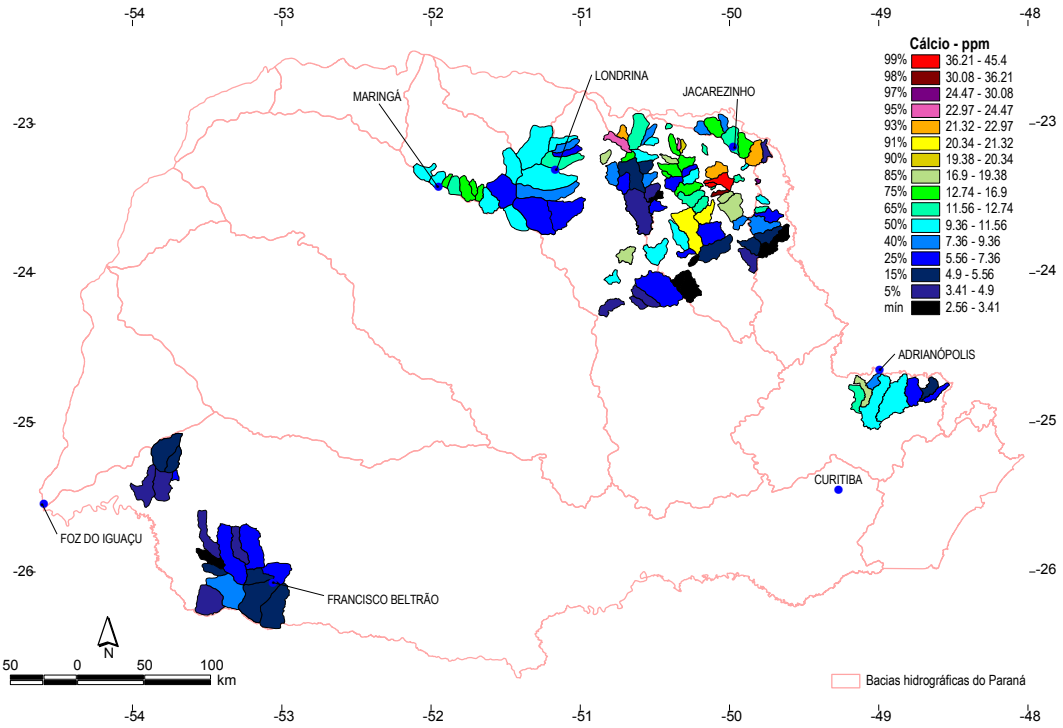


Figura 37: Mapa com a distribuição espacial do Cálcio (Ca) em ppm.

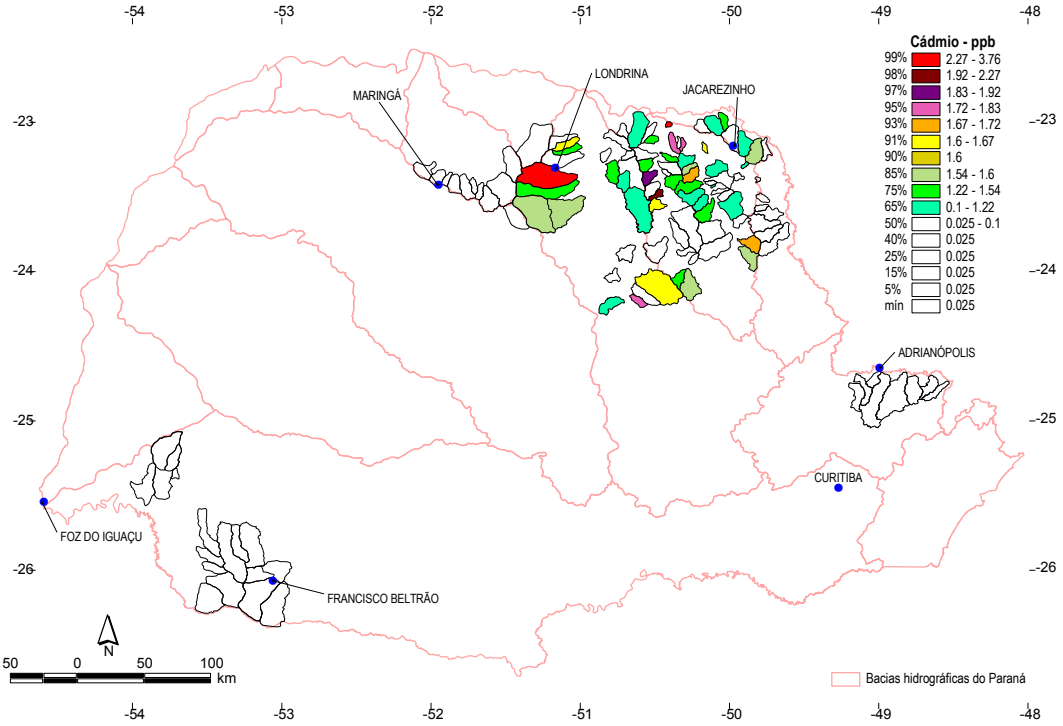


Figura 38: Mapa com a distribuição espacial do Cádmio (Cd) em ppb.

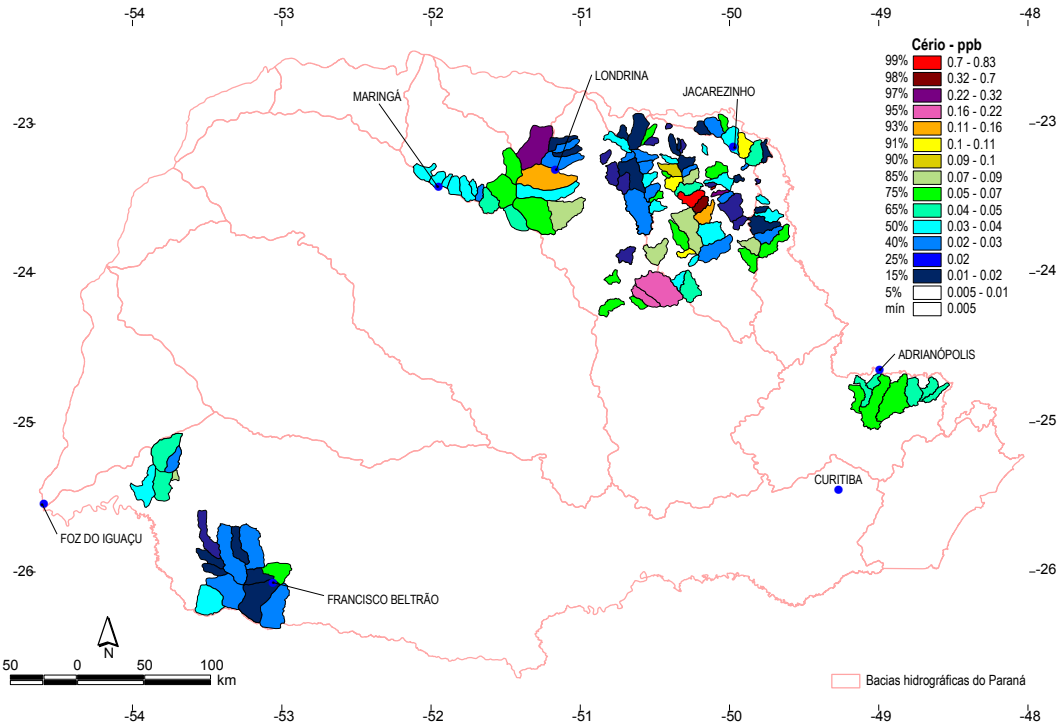


Figura 39: Mapa com a distribuição espacial do Cério (Ce) em ppb.

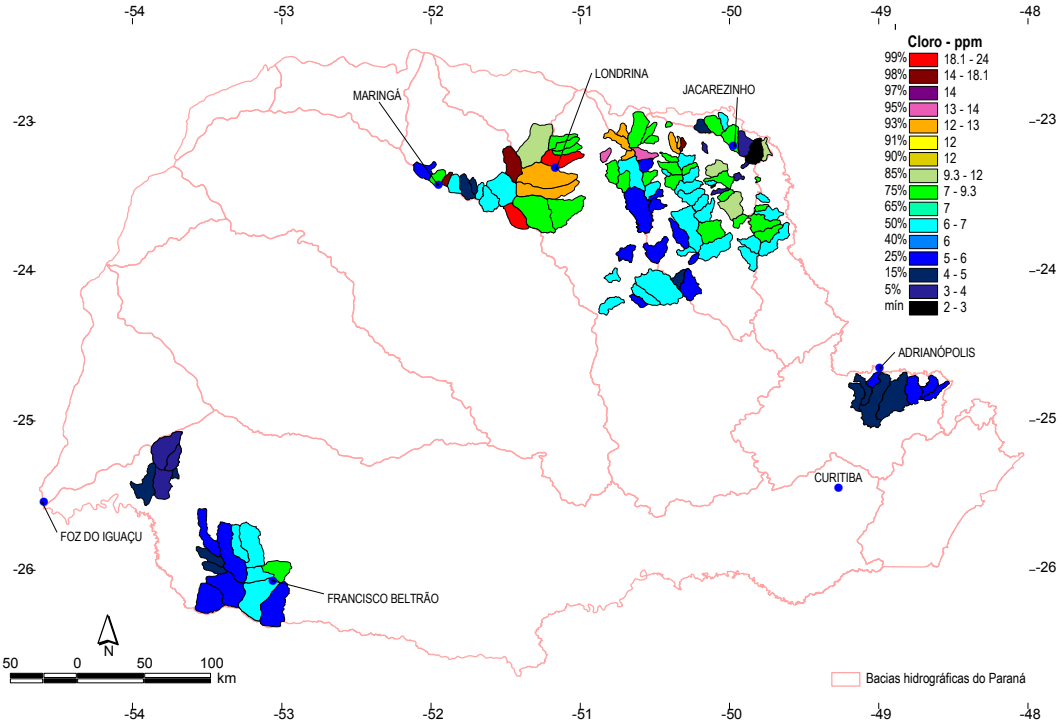


Figura 40: Mapa com a distribuição espacial do Cloro (Cl) em ppm.

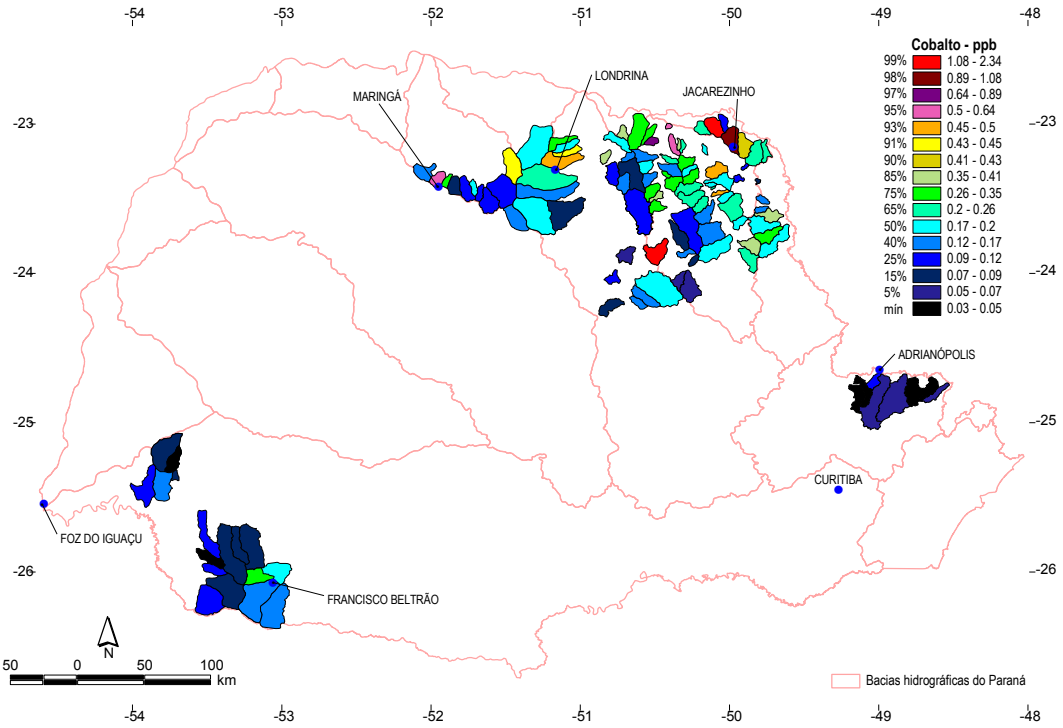


Figura 41: Mapa com a distribuição espacial do Cobalto (Co) em ppb.

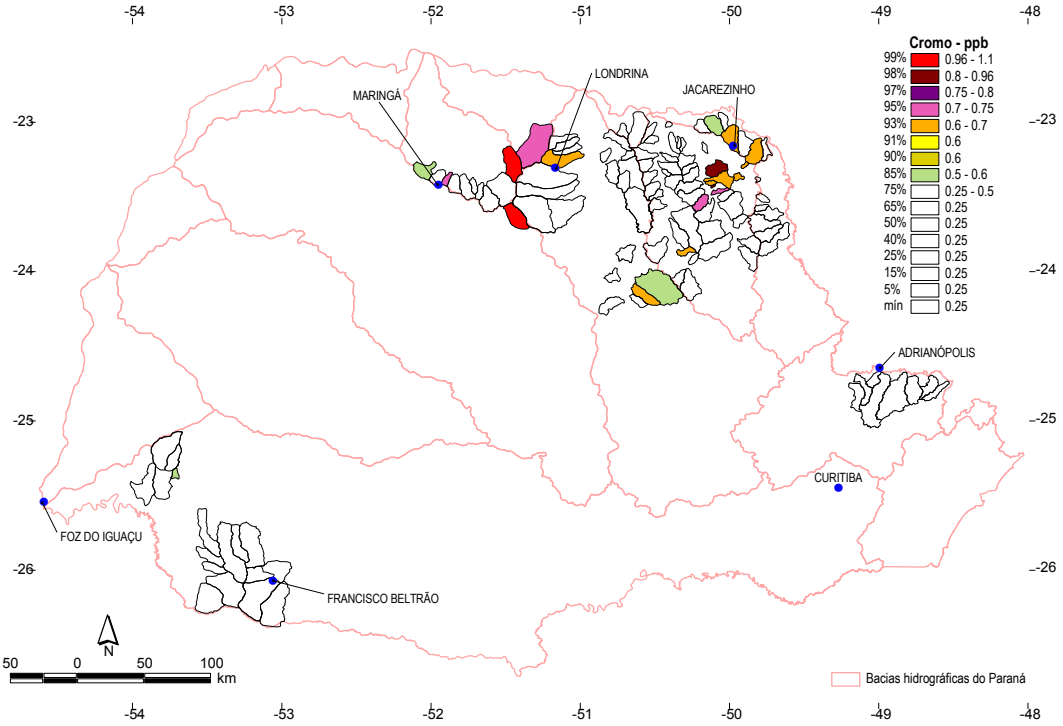


Figura 42: Mapa com a distribuição espacial do Cromo (Cr) em ppb.

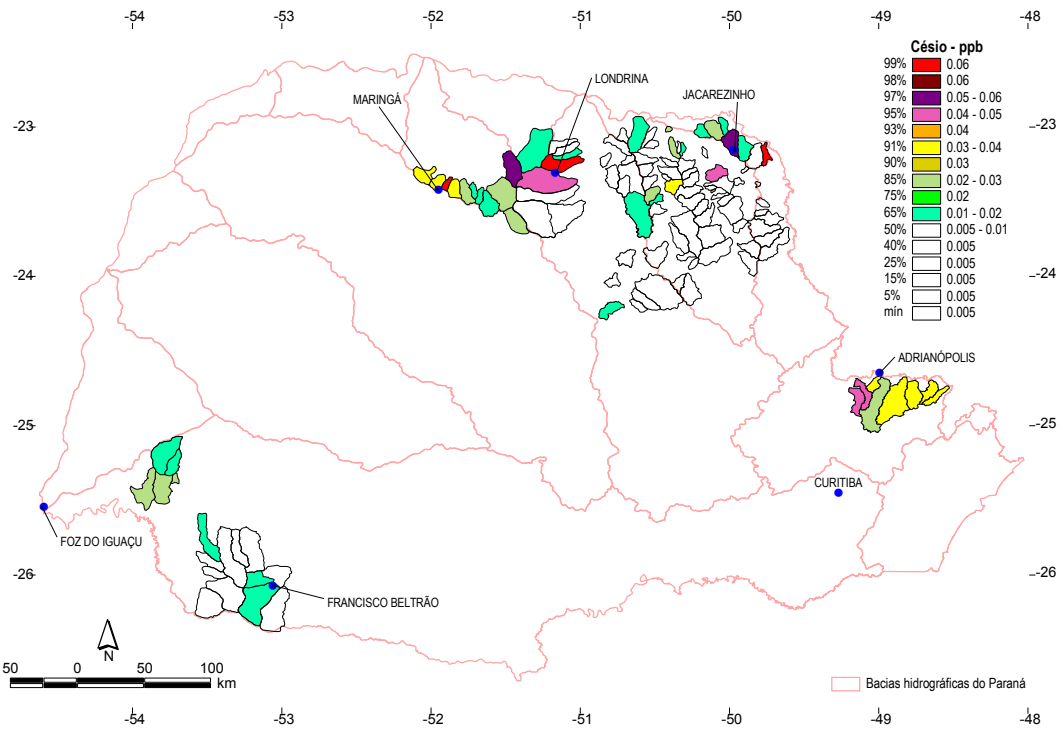


Figura 43: Mapa com a distribuição espacial do Césio (Cs) em ppb.

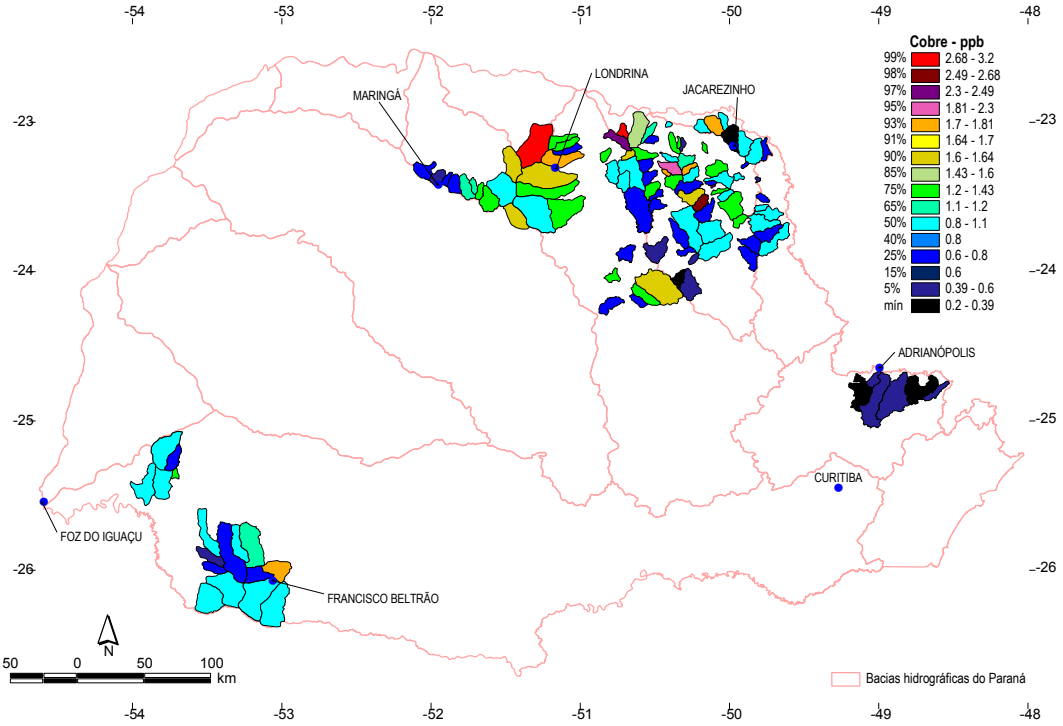


Figura 44: Mapa com a distribuição espacial do Cobre (Cu) em ppb.

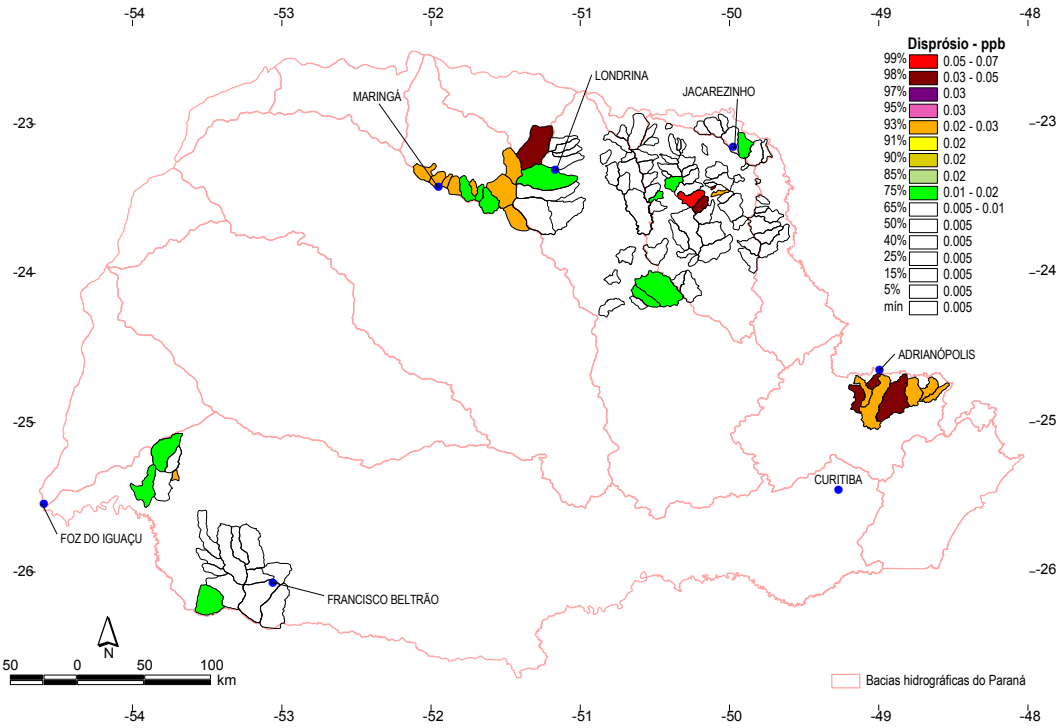


Figura 45: Mapa com a distribuição espacial do Disprósio (Dy) em ppb.

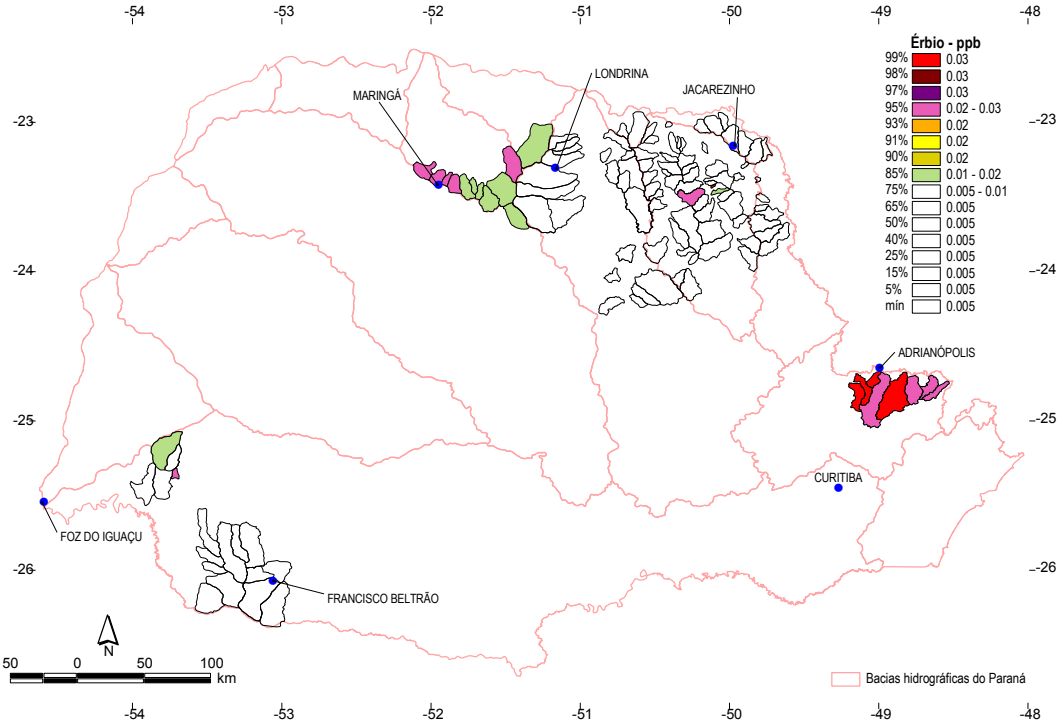


Figura 46: Mapa com a distribuição espacial do Érbio (Er) em ppb.

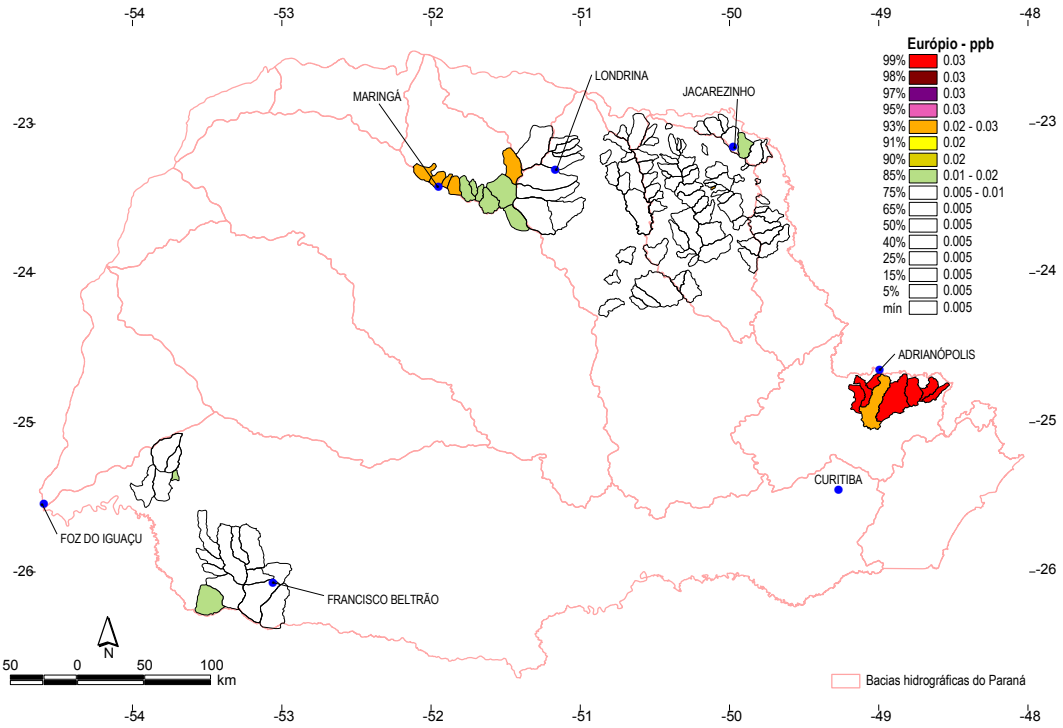


Figura 47: Mapa com a distribuição espacial do Európio (Eu) em ppb.

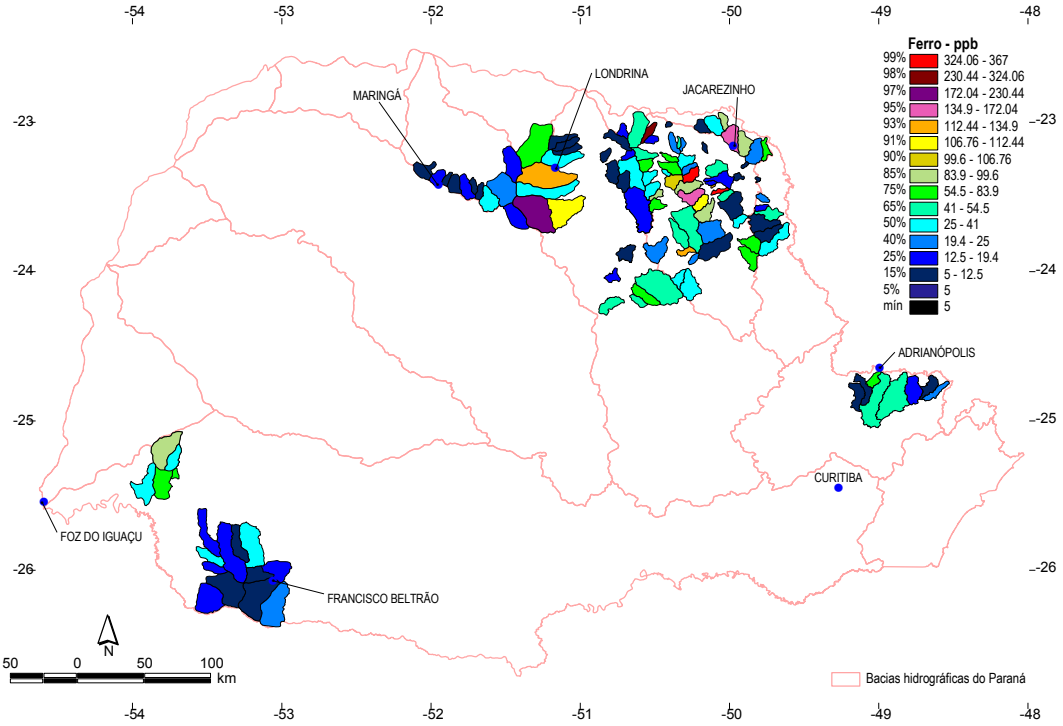


Figura 48: Mapa com a distribuição espacial do Ferro (Fe) em ppb.

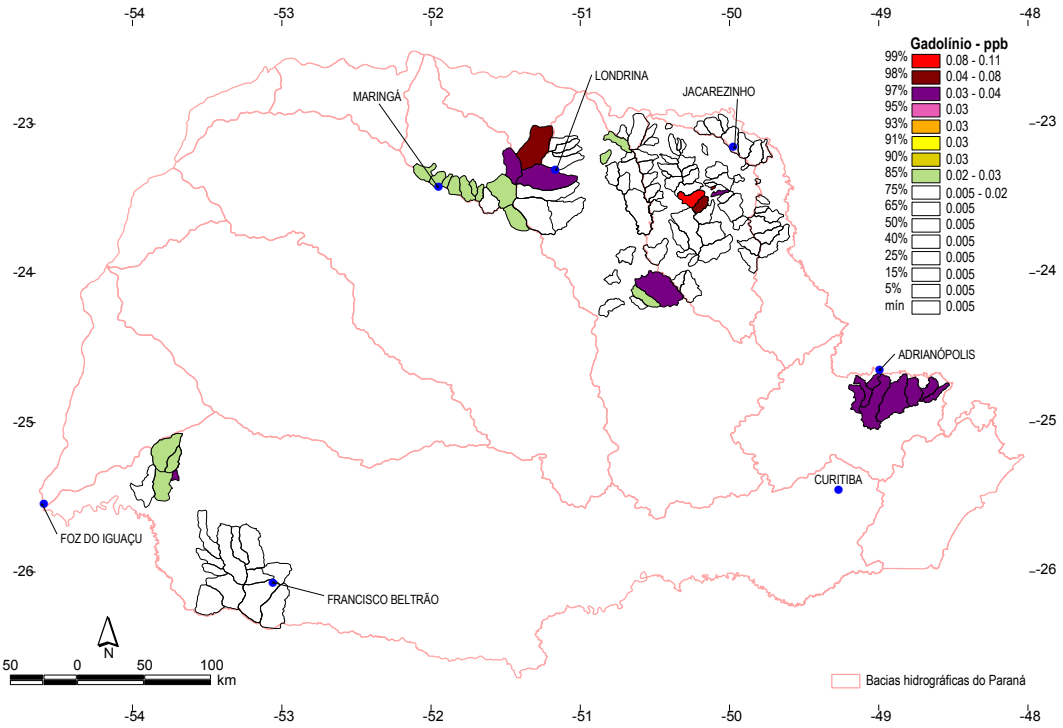


Figura 49: Mapa com a distribuição espacial do Gadolínio (Gd) em ppb.

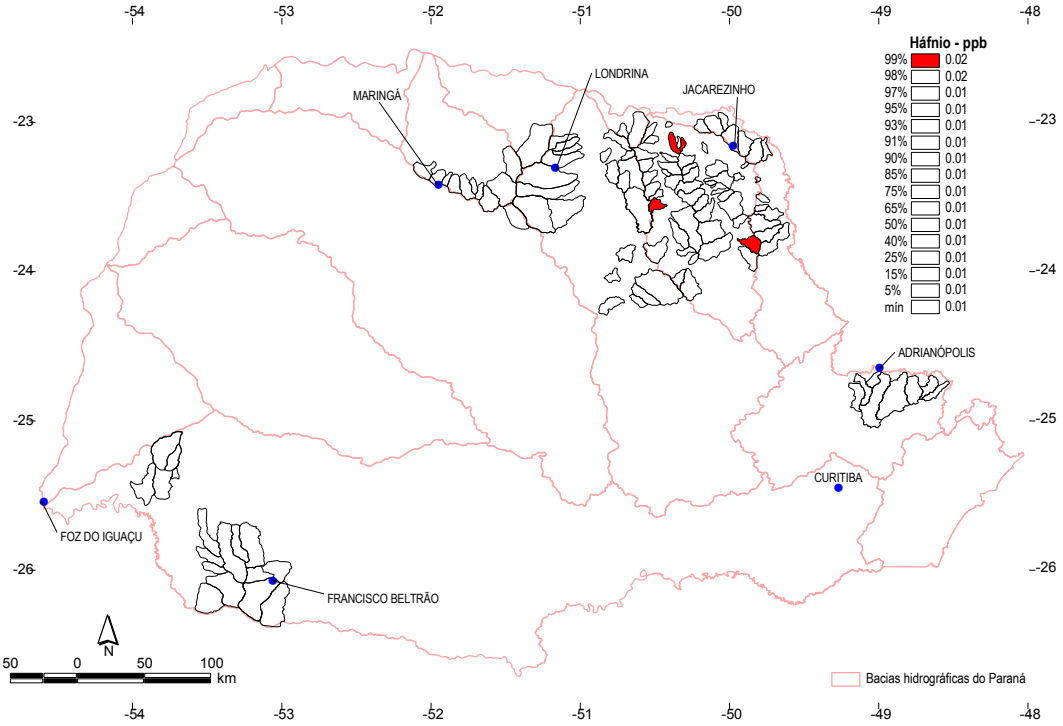


Figura 50: Mapa com a distribuição espacial do Háfnio (Hf) em ppb.

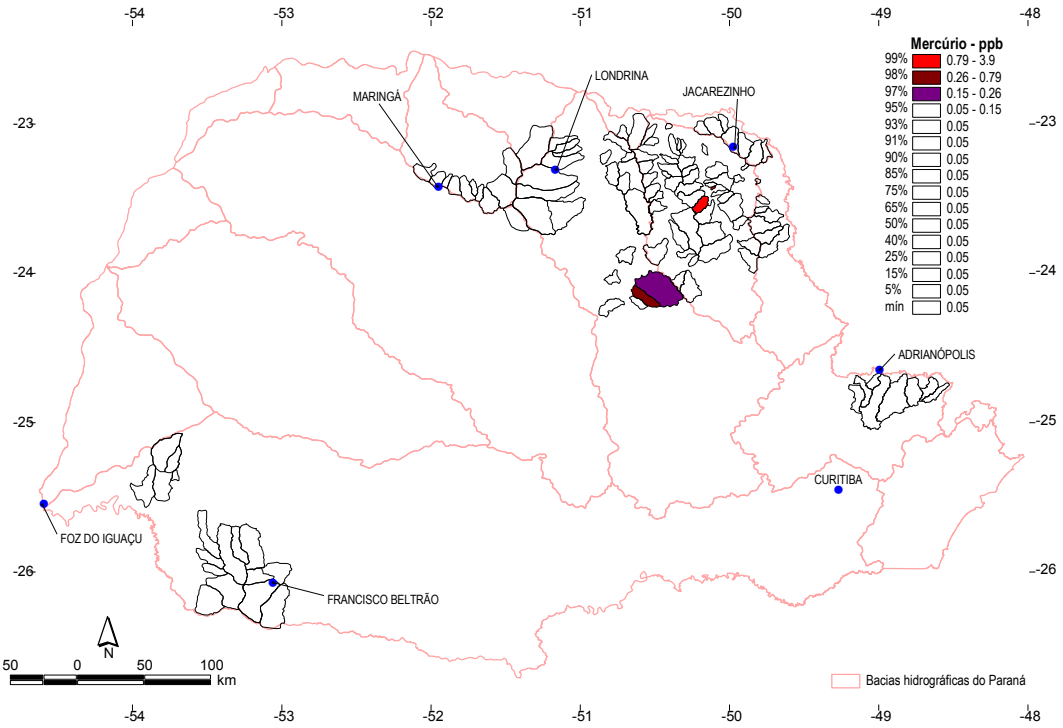


Figura 51: Mapa com a distribuição espacial do Mercúrio (Hg) em ppb.

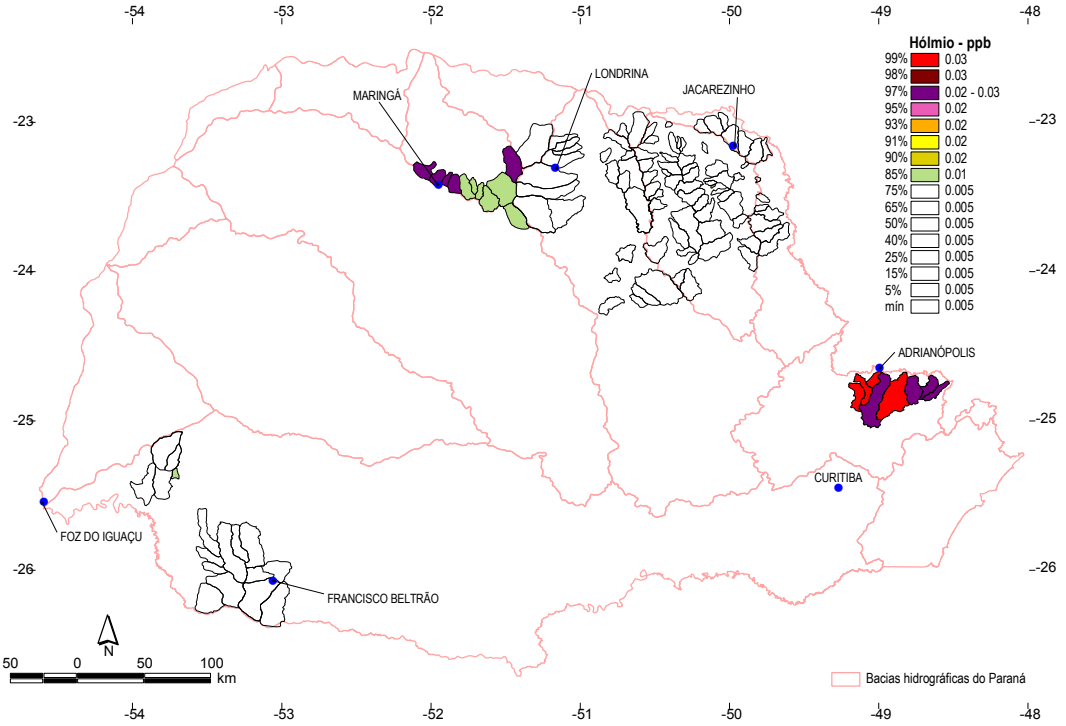


Figura 52: Mapa com a distribuição espacial do Hólmio (Ho) em ppb.

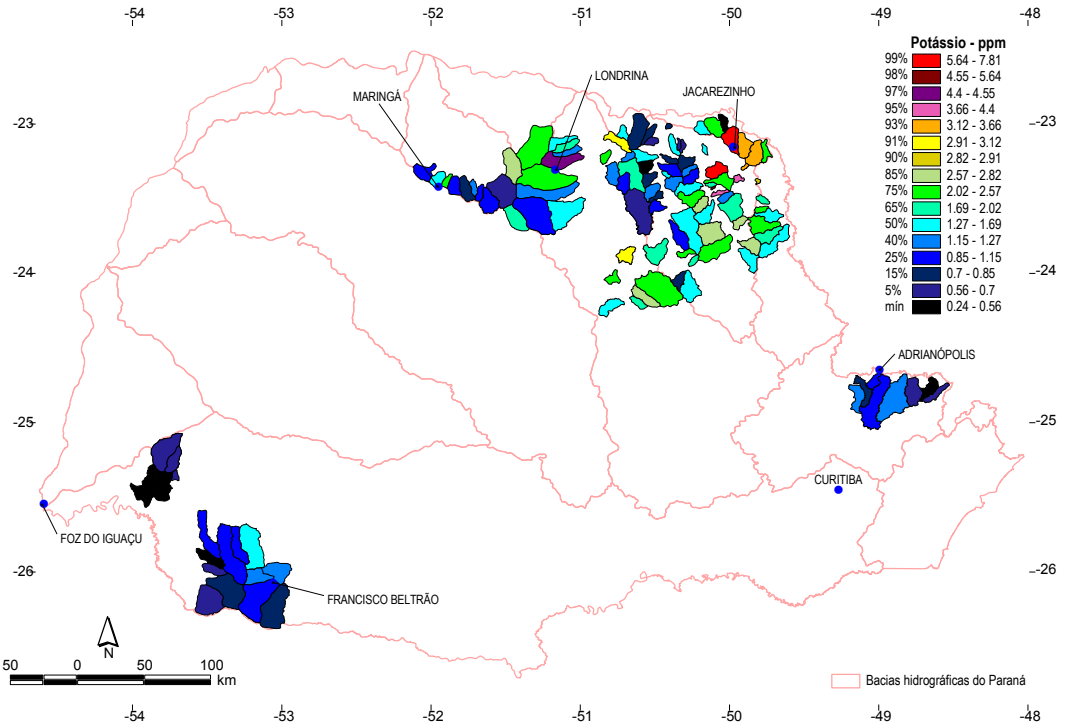


Figura 53: Mapa com a distribuição espacial do Potássio (K) em ppm.

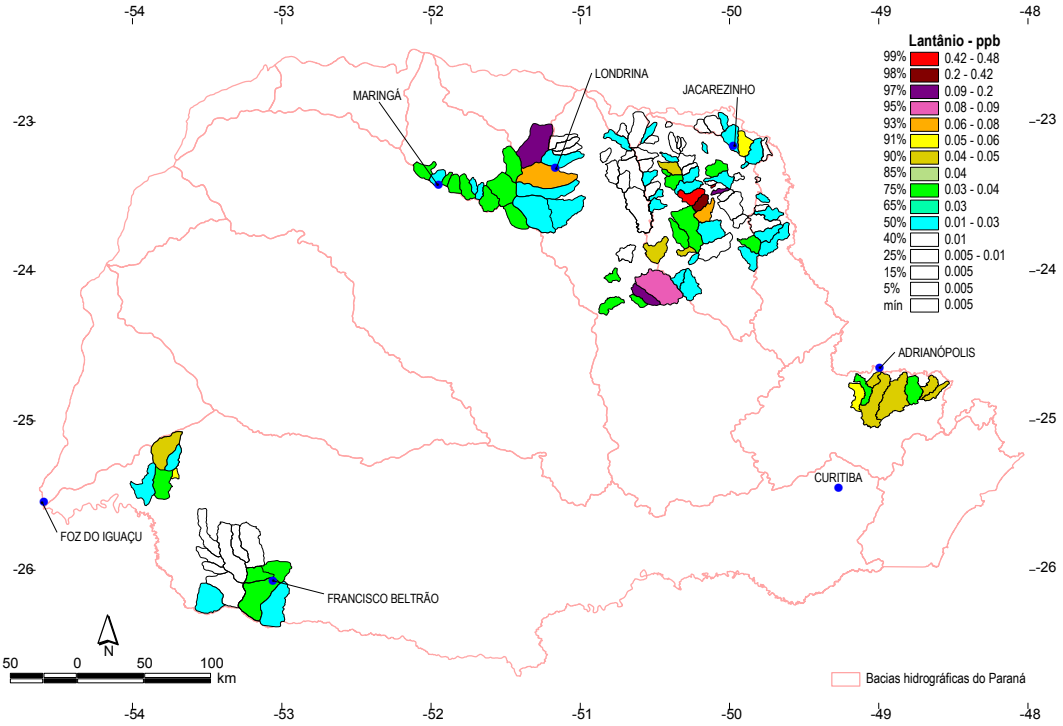


Figura 54: Mapa com a distribuição espacial do Lantânio (La) em ppb.

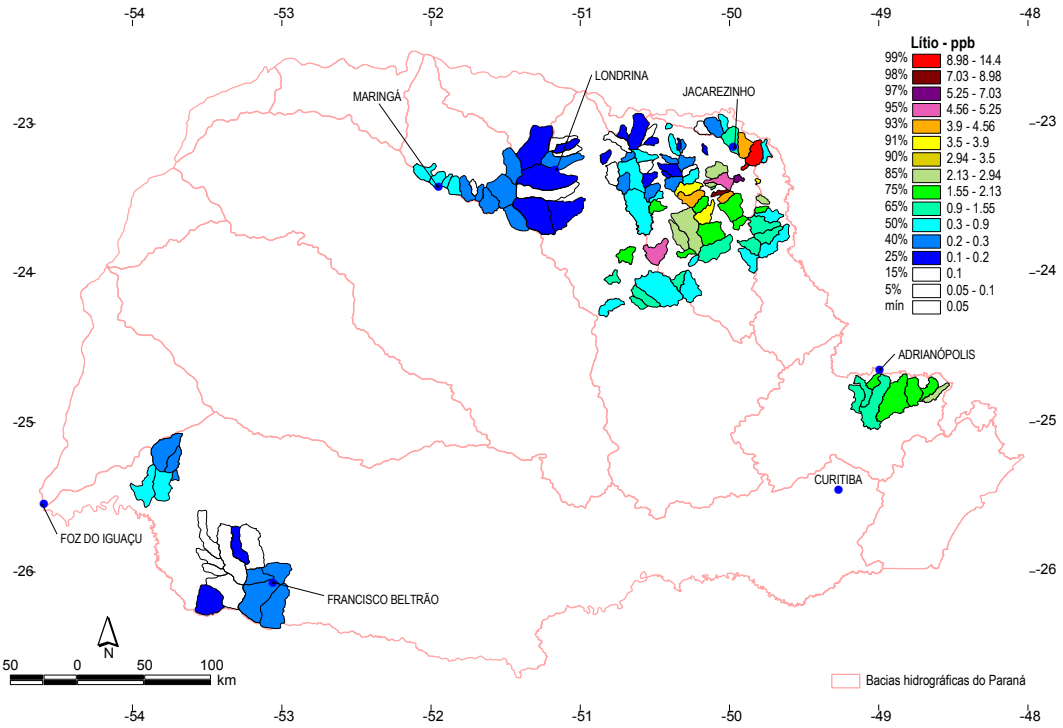


Figura 55: Mapa com a distribuição espacial do Lítio (Li) em ppb.

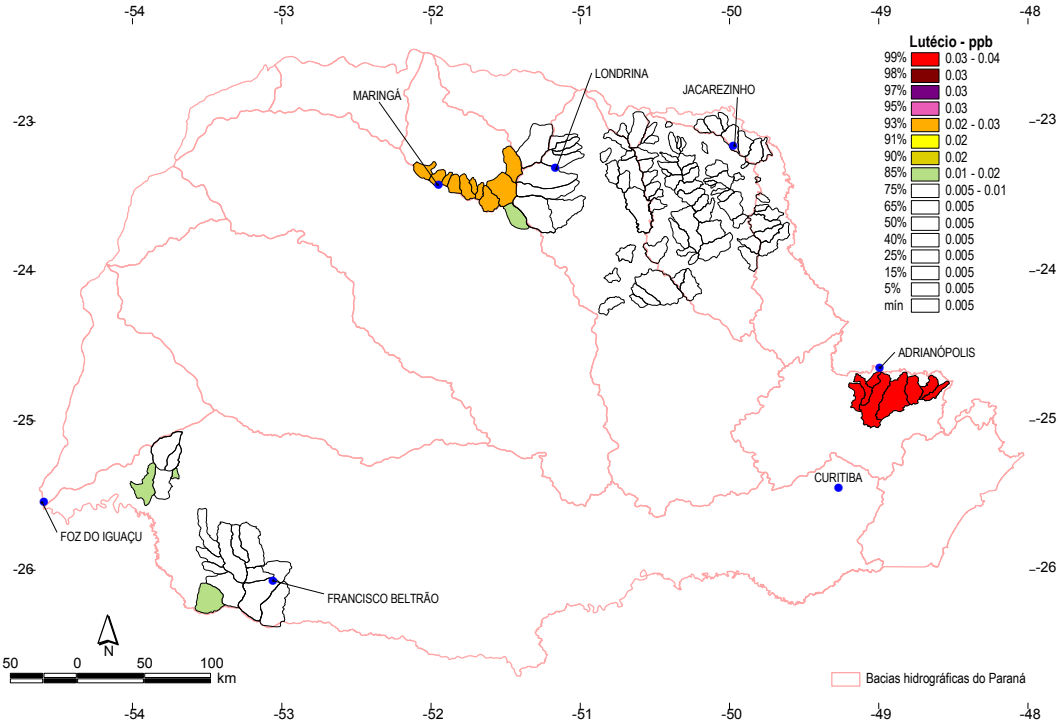


Figura 56: Mapa com a distribuição espacial do Lutécio (Lu) em ppb.

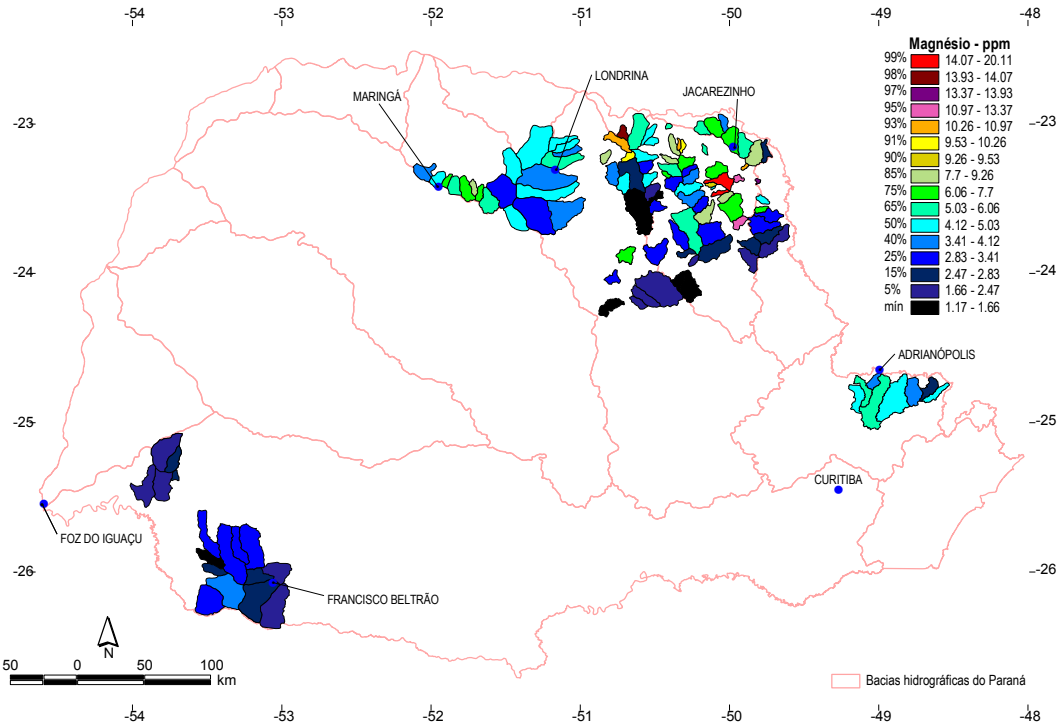


Figura 57: Mapa com a distribuição espacial do Magnésio (Mg) em ppm.

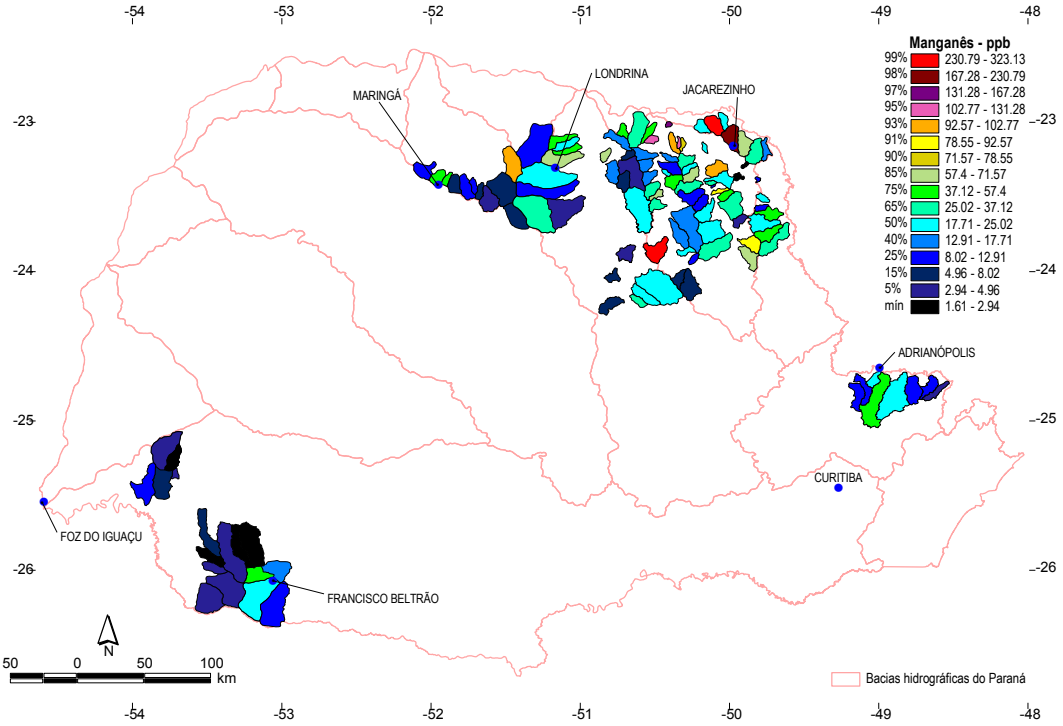


Figura 58: Mapa com a distribuição espacial do Manganês (Mn) em ppb.

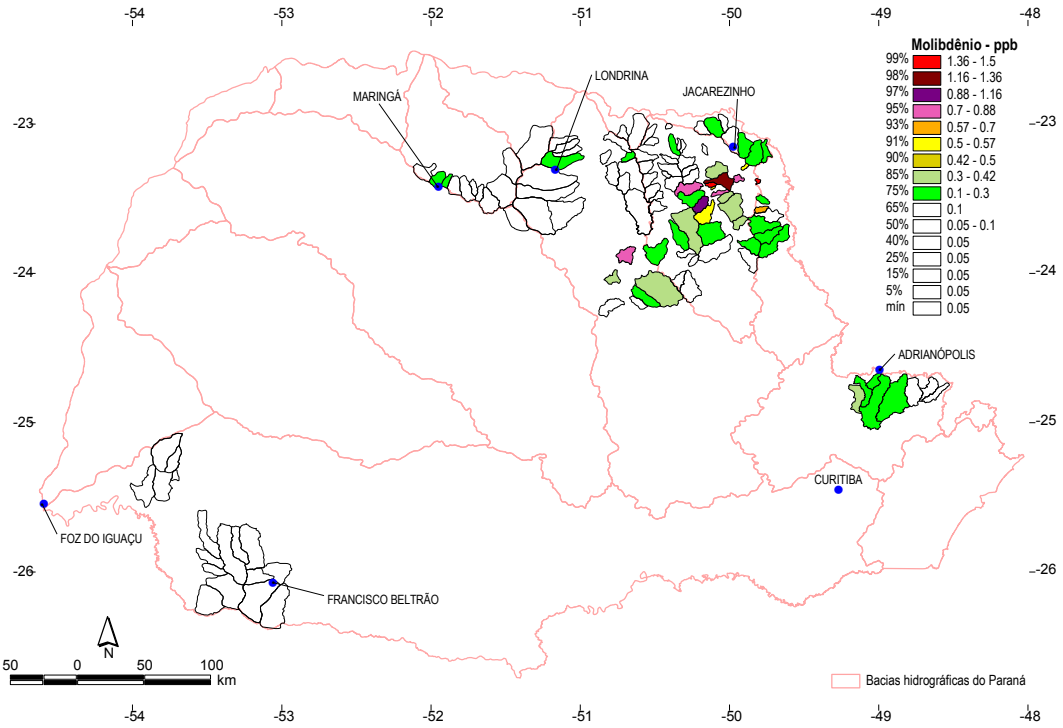


Figura 59: Mapa com a distribuição espacial do Molibdênio (Mo) em ppb.

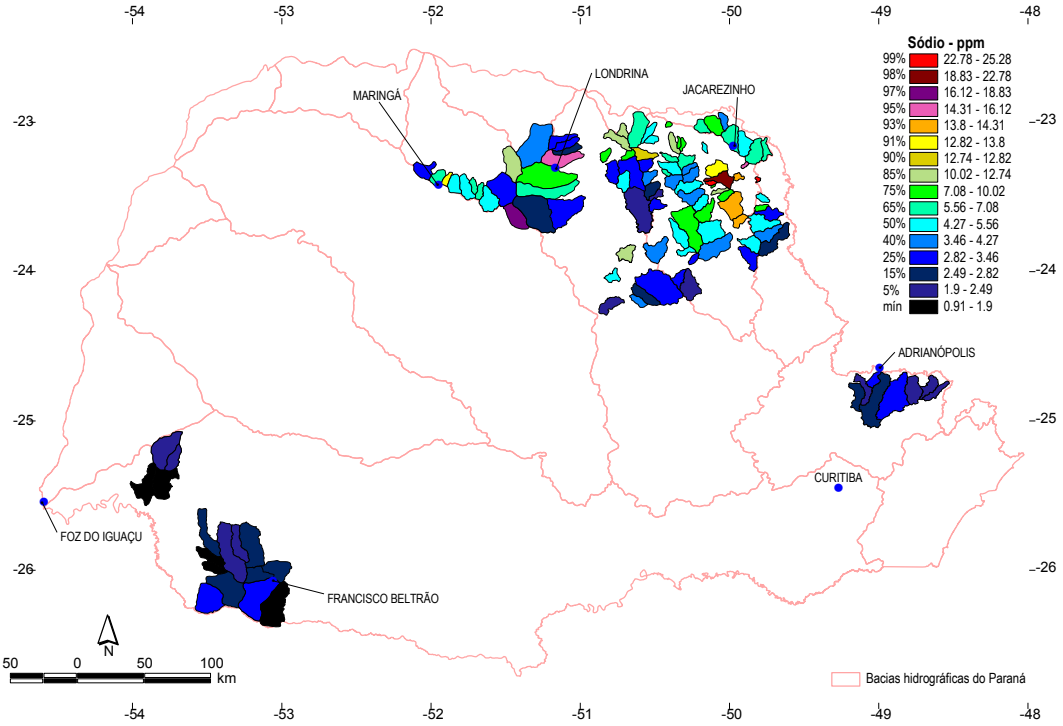


Figura 60: Mapa com a distribuição espacial do Sódio (Na) em ppm.

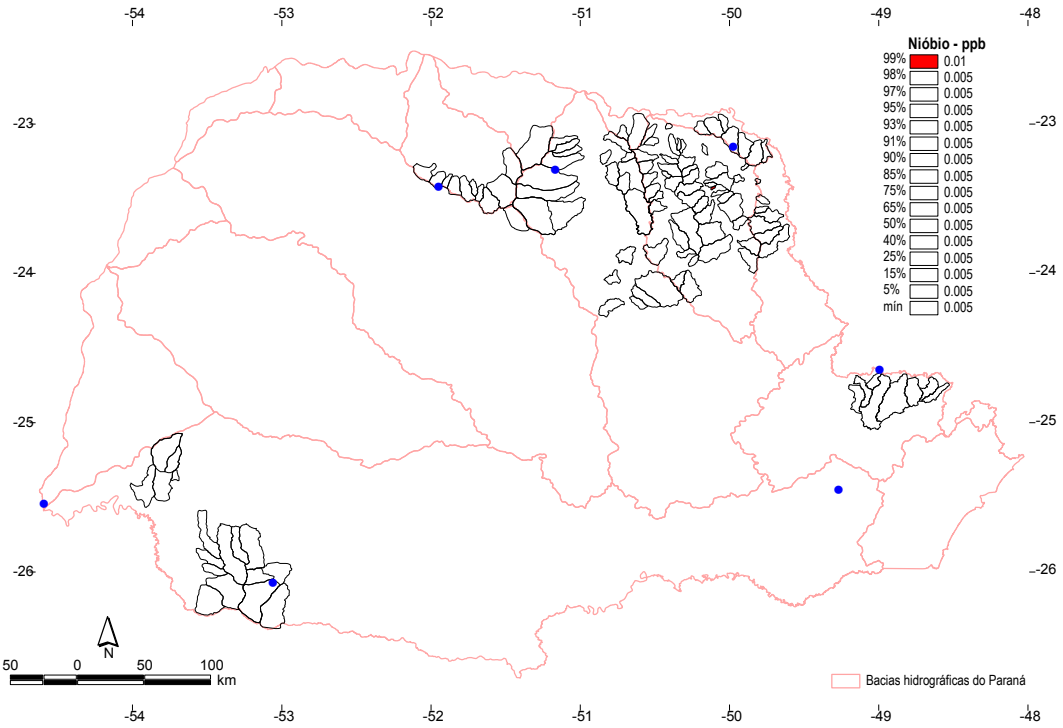


Figura 61: Mapa com a distribuição espacial do Nióbio (Nb) em ppb.

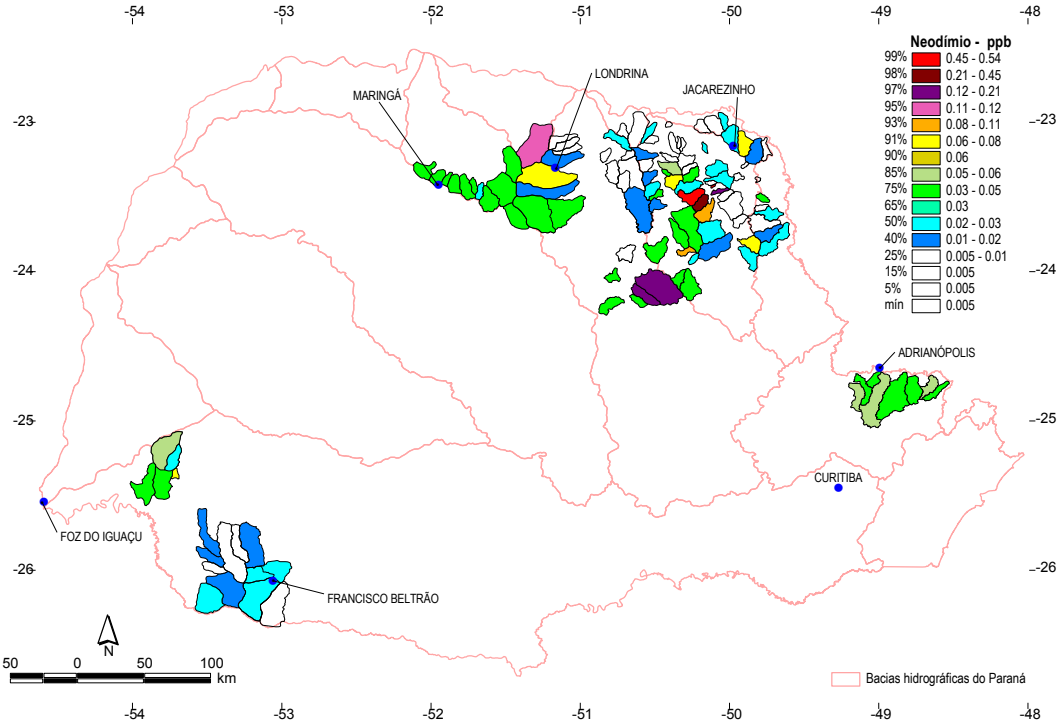


Figura 62: Mapa com a distribuição espacial do Neodímio (Nd) em ppb.

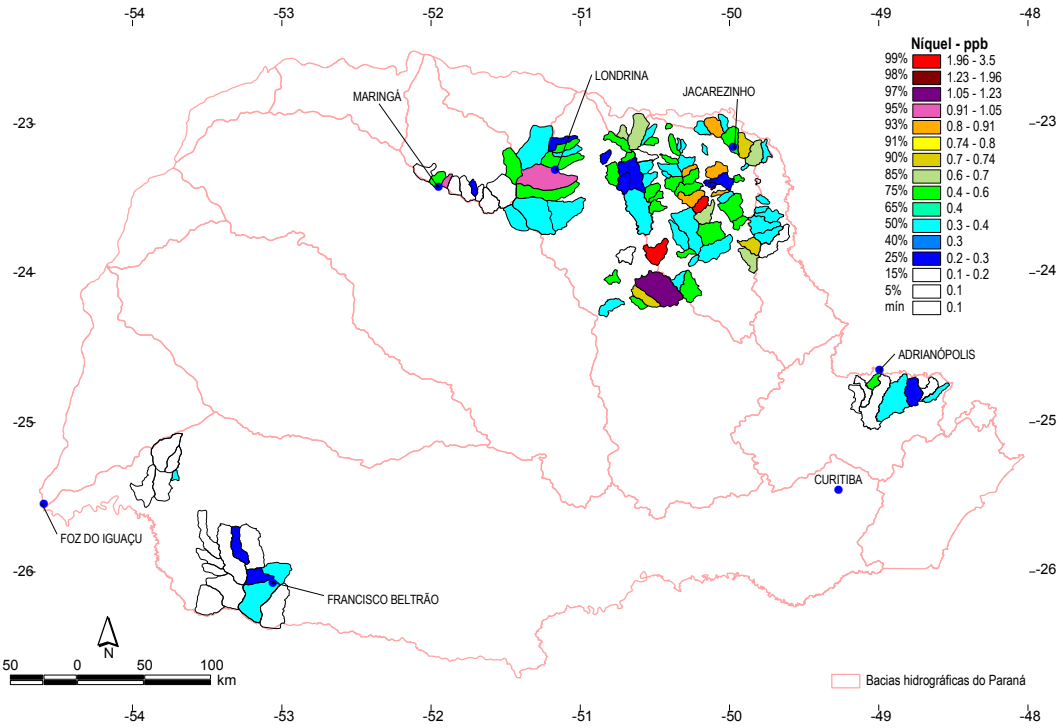


Figura 63: Mapa com a distribuição espacial do Níquel (Ni) em ppb.

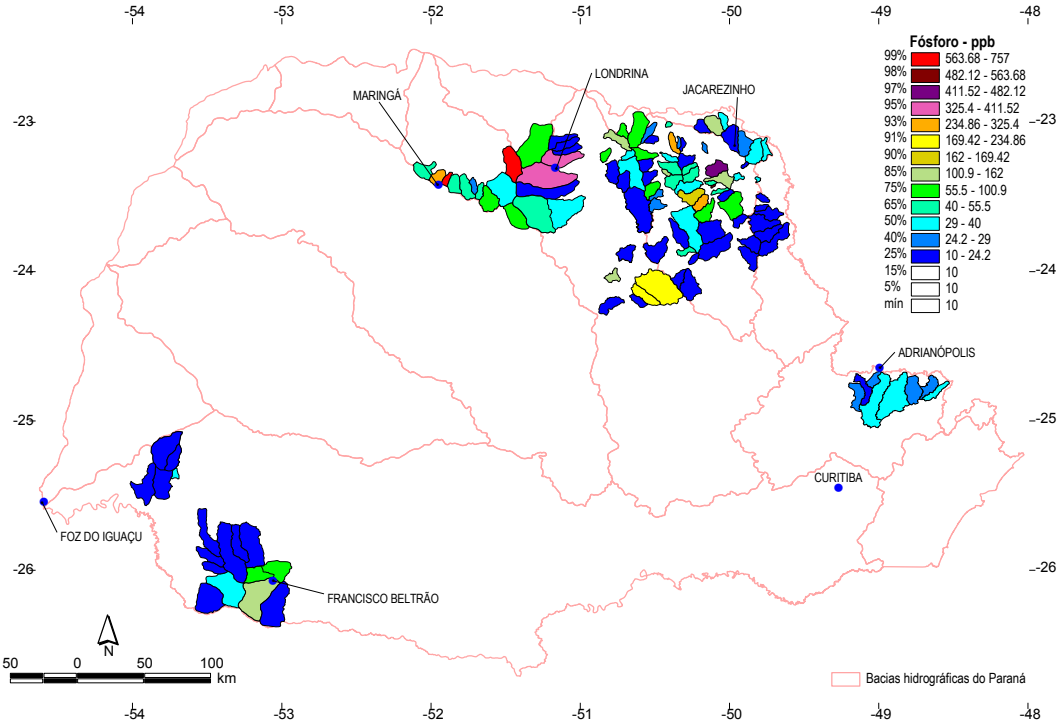


Figura 64: Mapa com a distribuição espacial do Fósforo (P) em ppb.

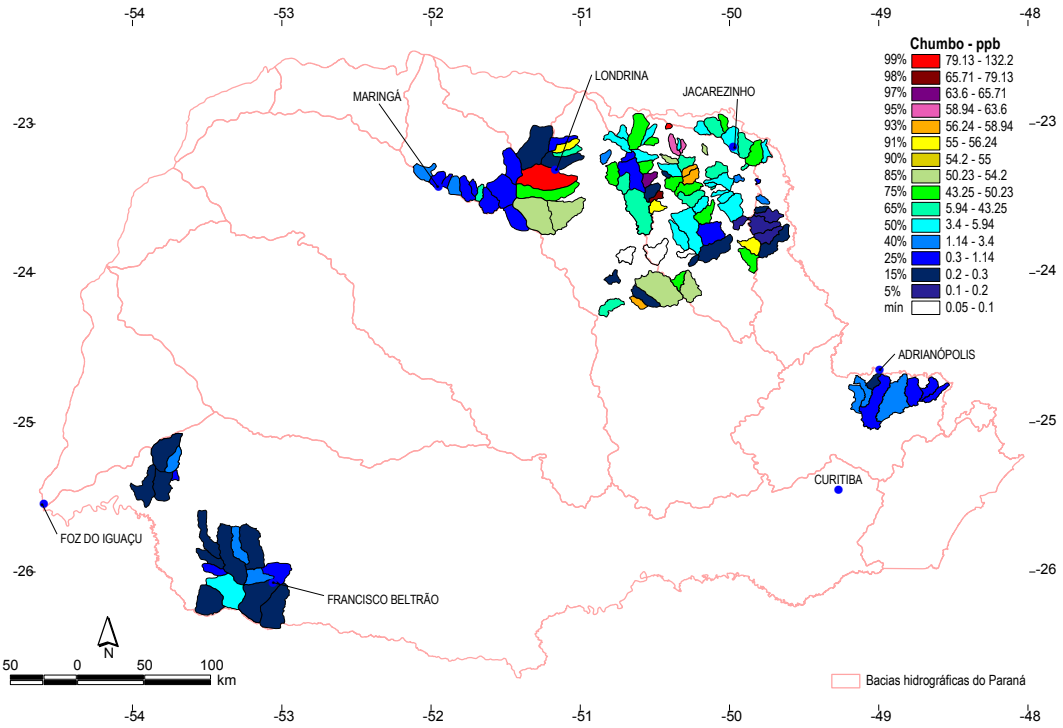


Figura 65: Mapa com a distribuição espacial do Chumbo (Pb) em ppb.

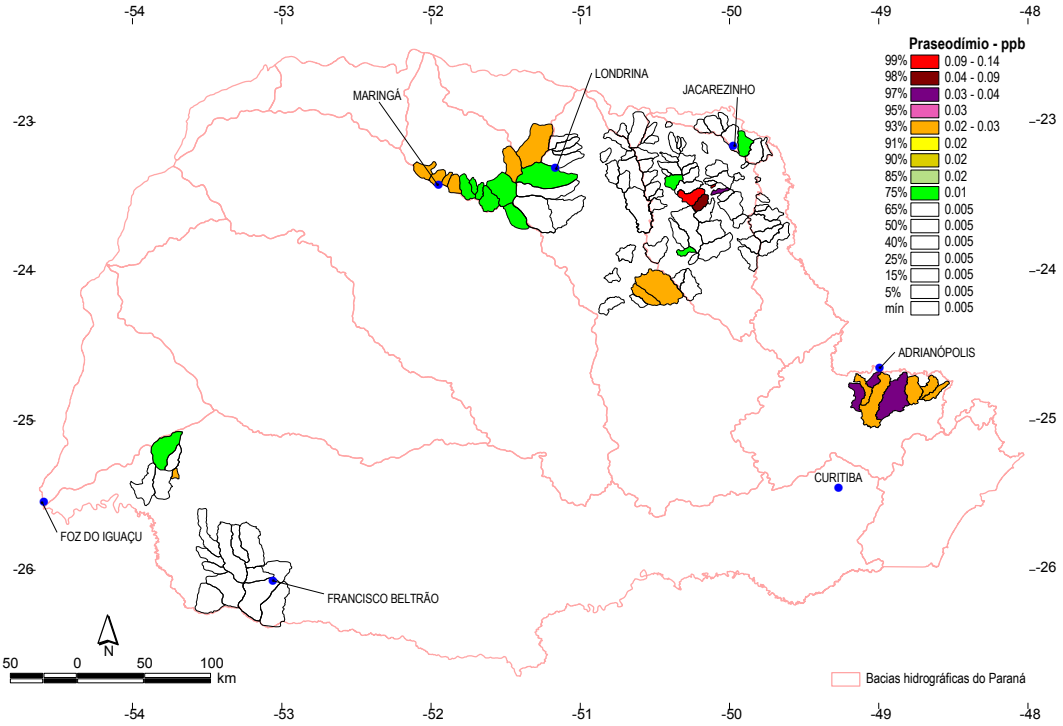


Figura 66: Mapa com a distribuição espacial do Praseodímio (Pr) em ppb.

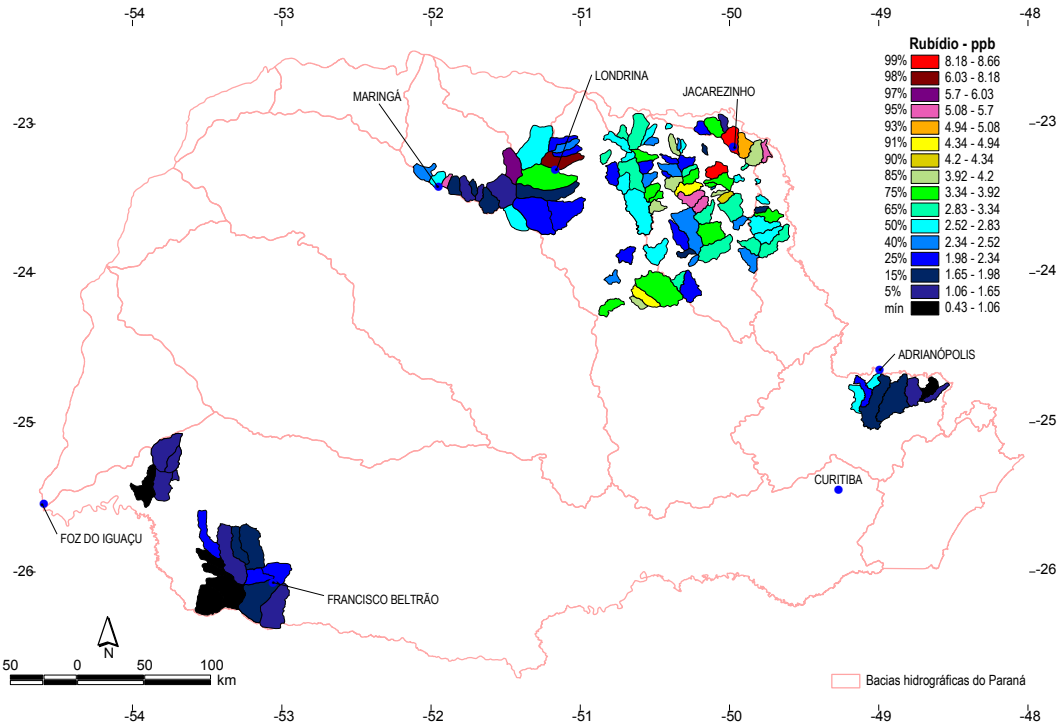


Figura 67: Mapa com a distribuição espacial do Rubídio (Rb) em ppb.

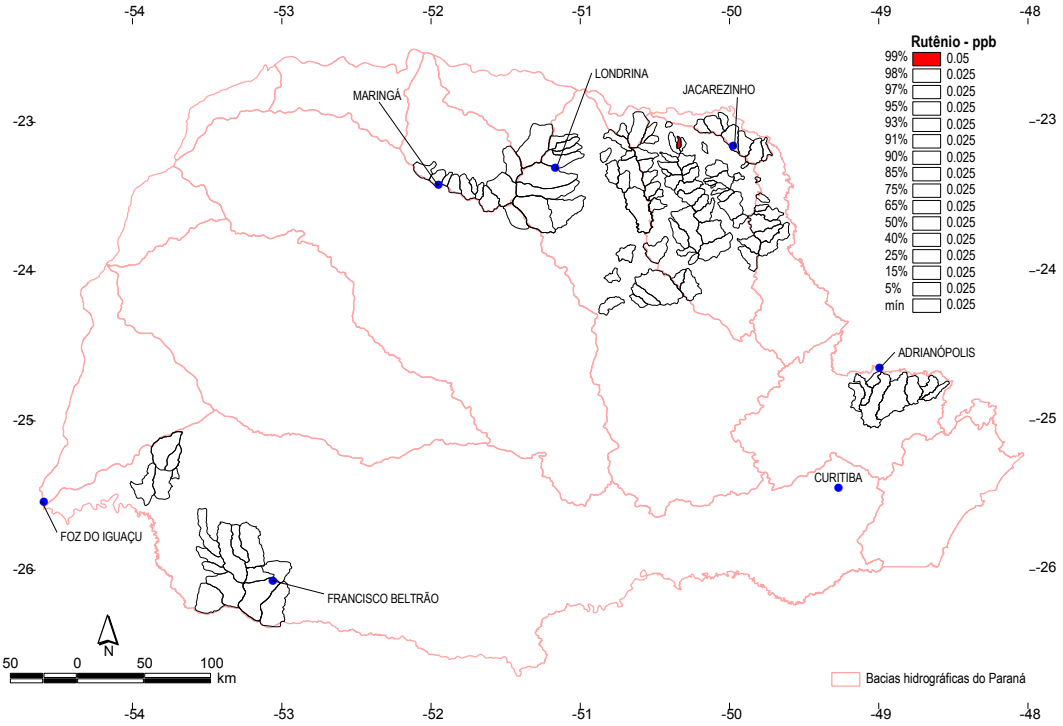


Figura 68: Mapa com a distribuição espacial do Rutênio (Ru) em ppb.

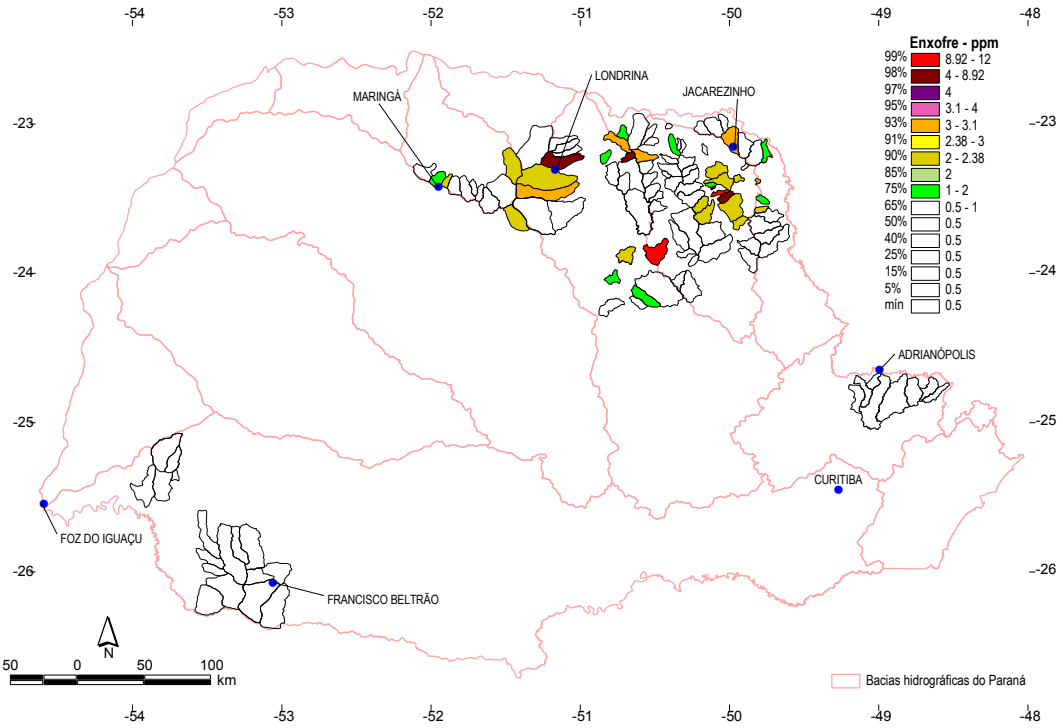


Figura 69: Mapa com a distribuição espacial do Enxofre (S) em ppm.

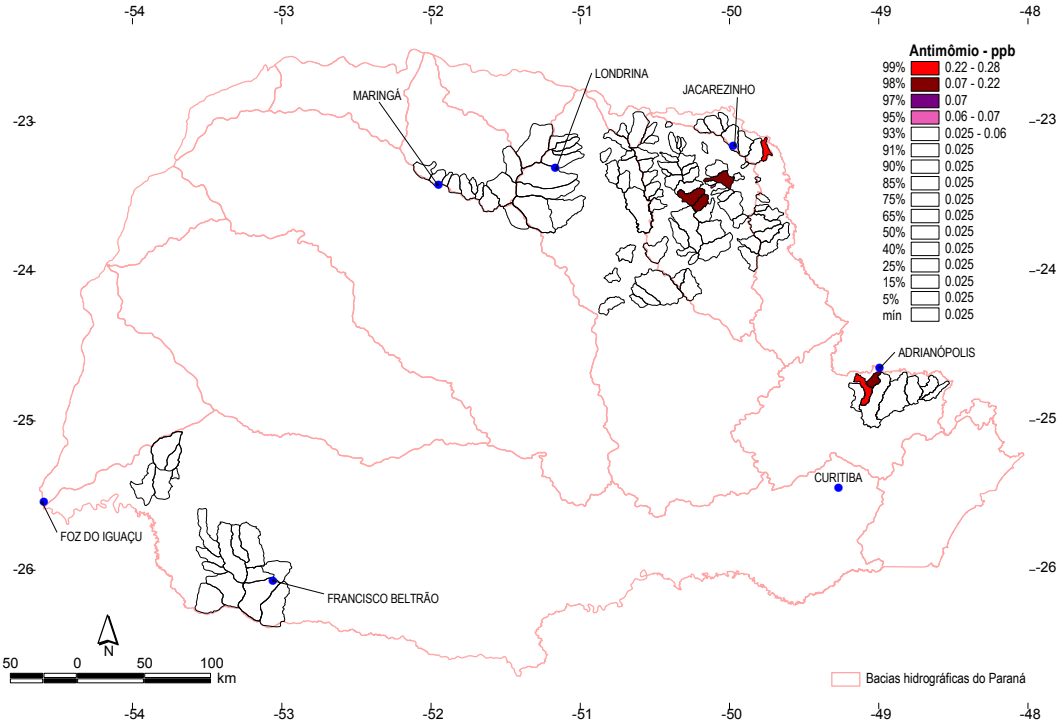


Figura 70: Mapa com a distribuição espacial do Antimônio (Sb) em ppb.

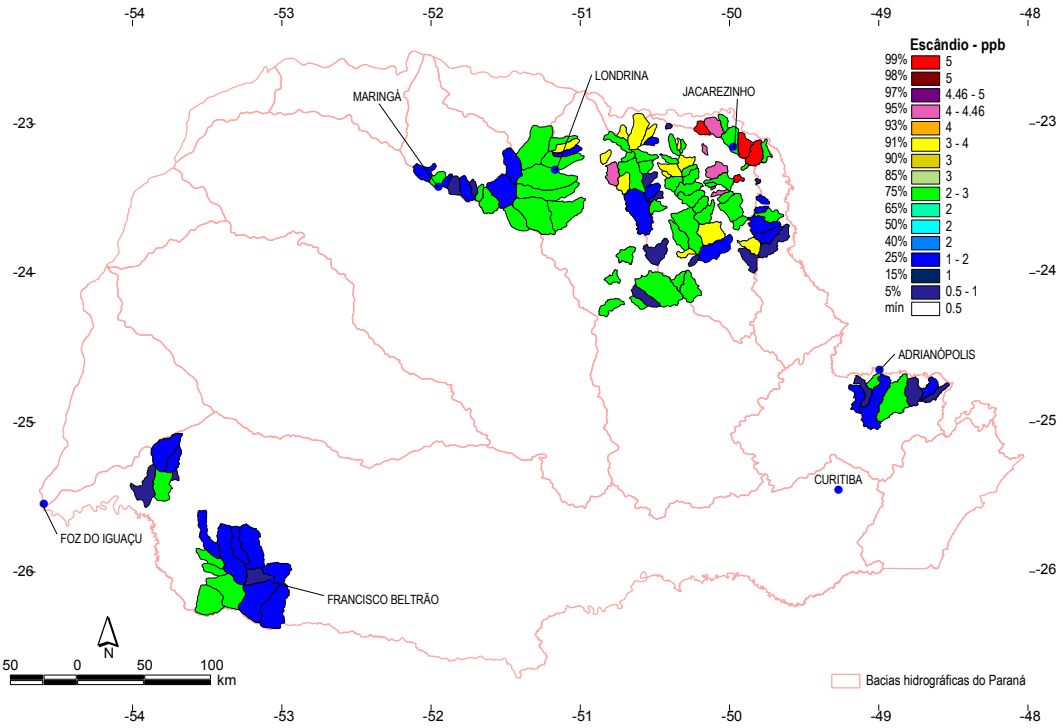


Figura 71: Mapa com a distribuição espacial do Escândio (Sc) em ppb.

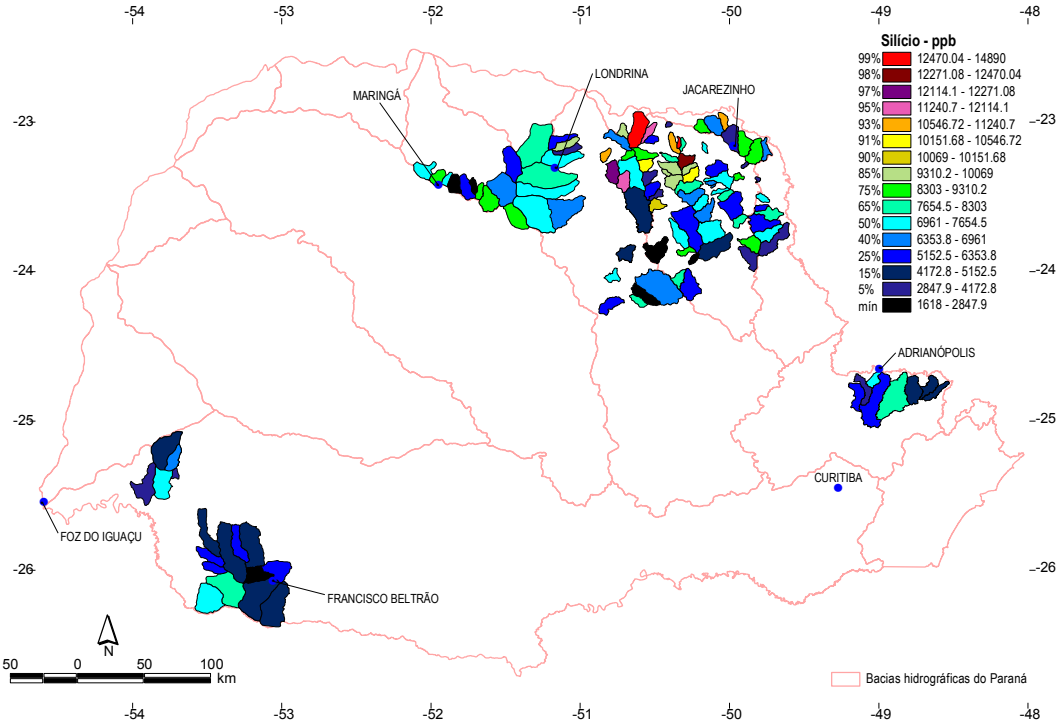


Figura 72: Mapa com a distribuição espacial do Silício (Si) em ppb.

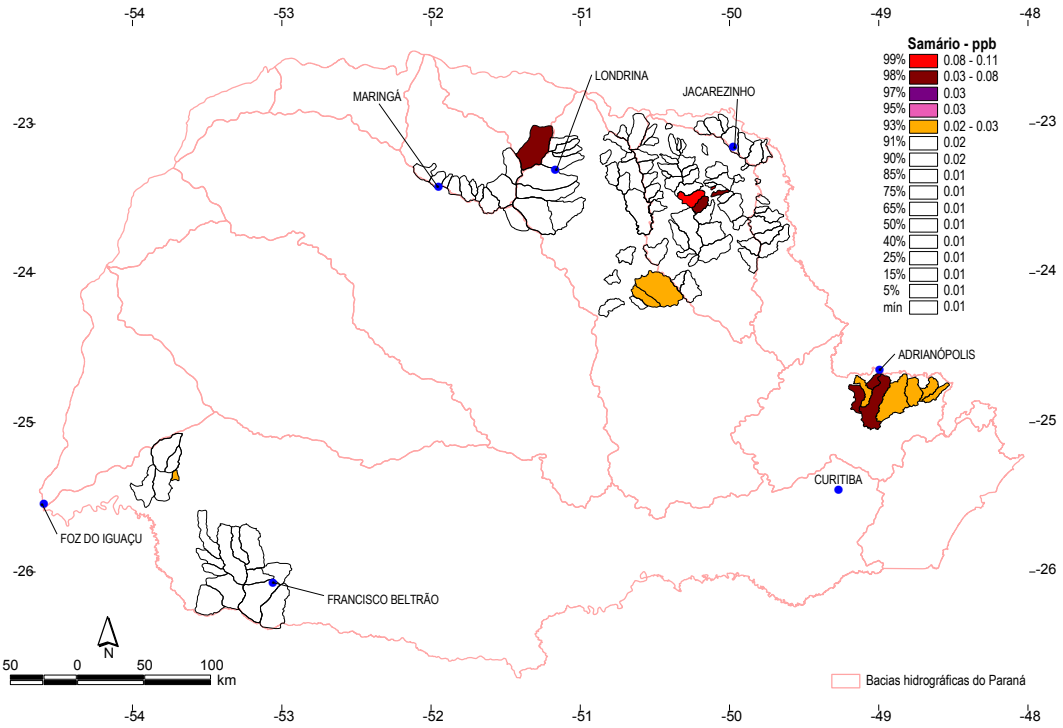


Figura 73: Mapa com a distribuição espacial do Samário (Sm) em ppb.

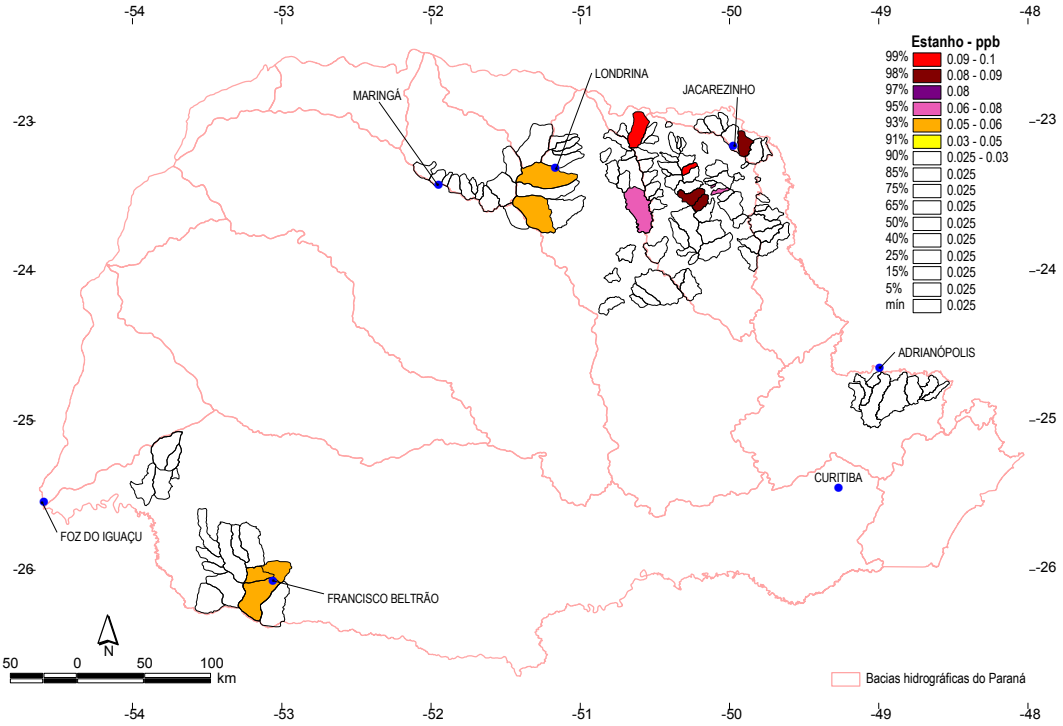


Figura 74: Mapa com a distribuição espacial do Estanho (Sn) em ppb.

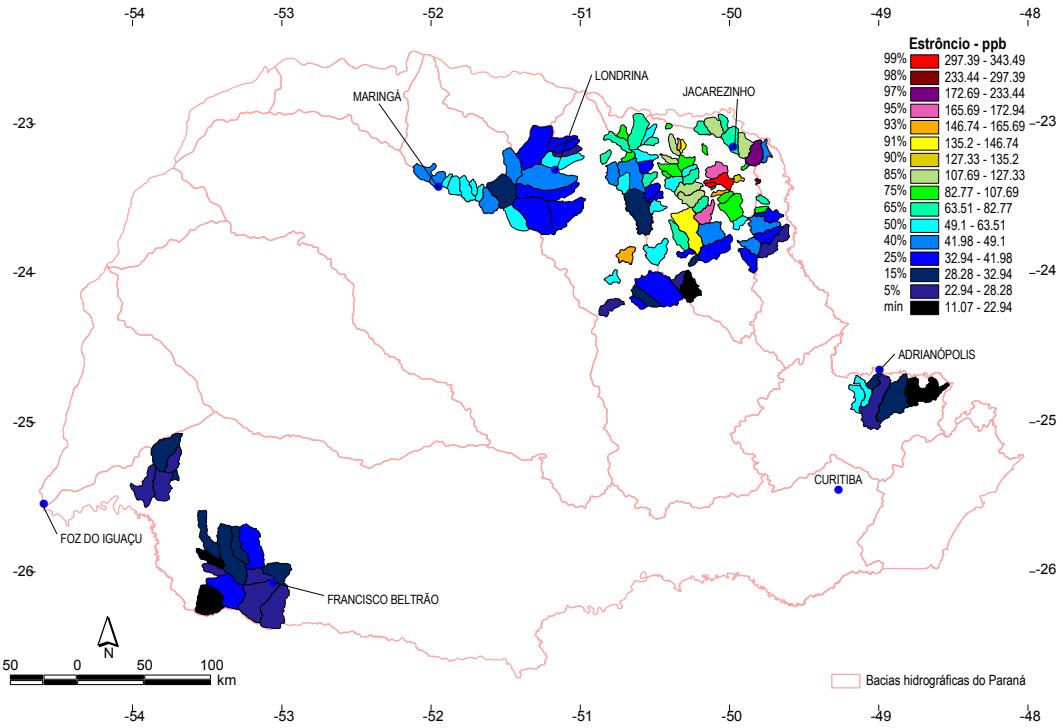


Figura 75: Mapa com a distribuição espacial do Estrôncio (Sr) em ppb.

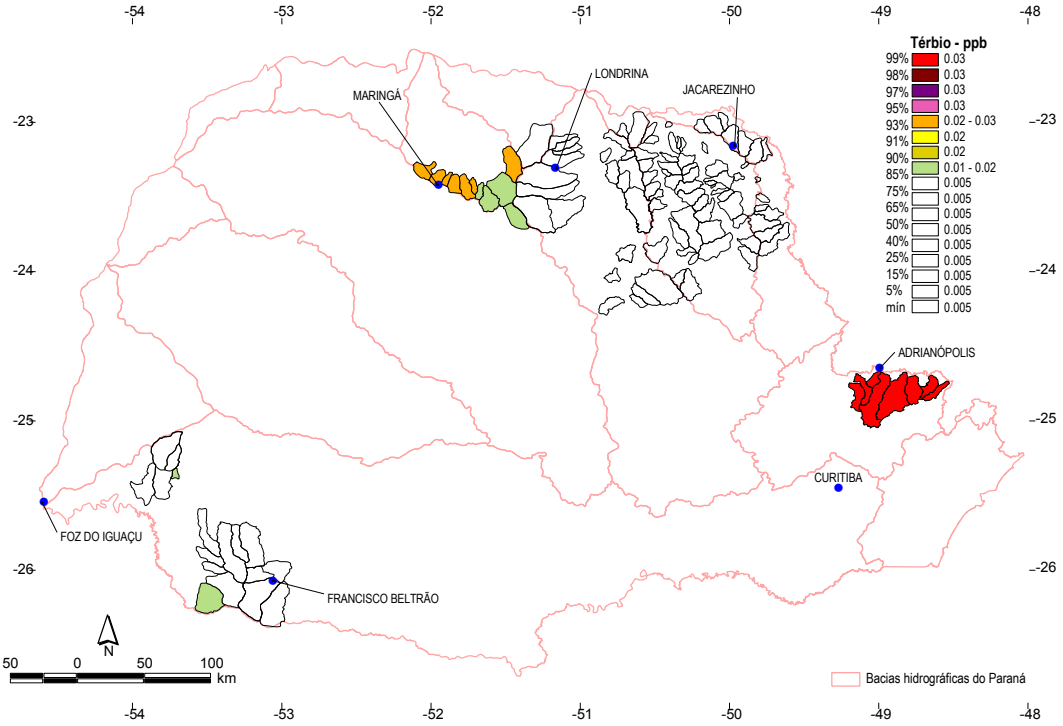


Figura 76: Mapa com a distribuição espacial do Térbio (Tb) em ppb.

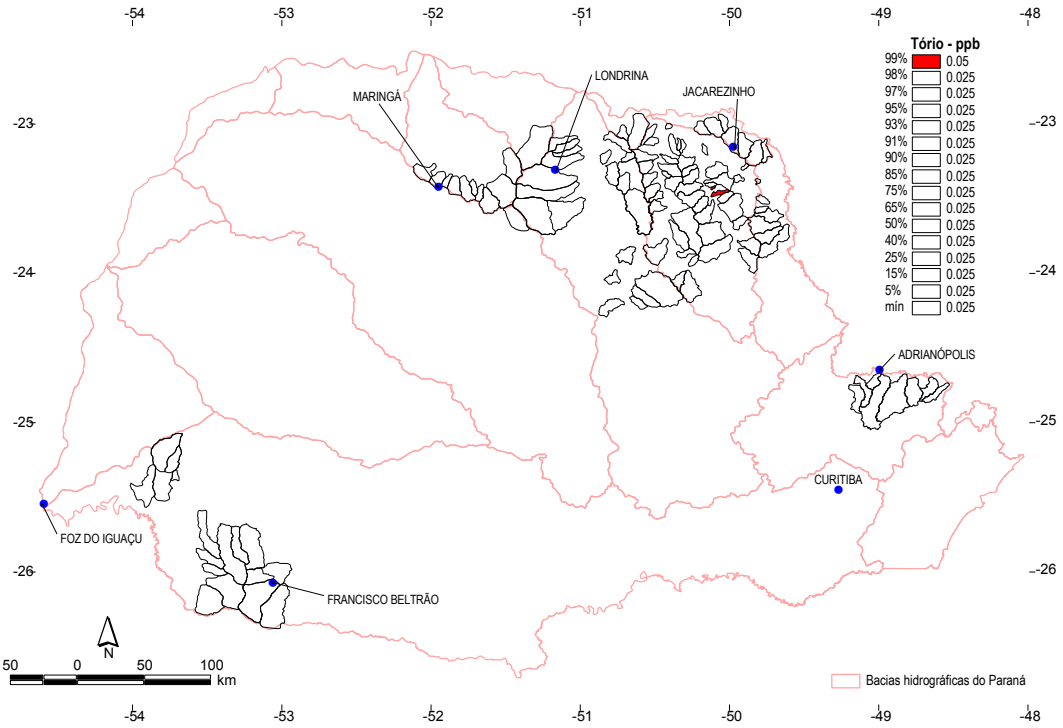


Figura 77: Mapa com a distribuição espacial do Tório (Th) em ppb.

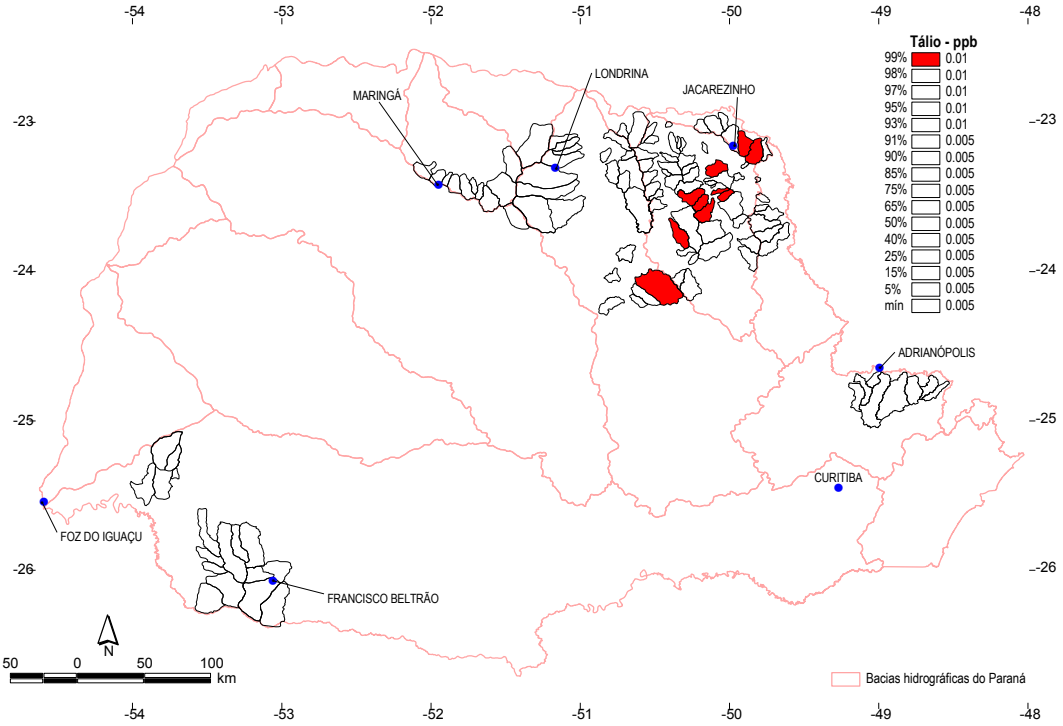


Figura 78: Mapa com a distribuição espacial do Tálio (Tl) em ppb.

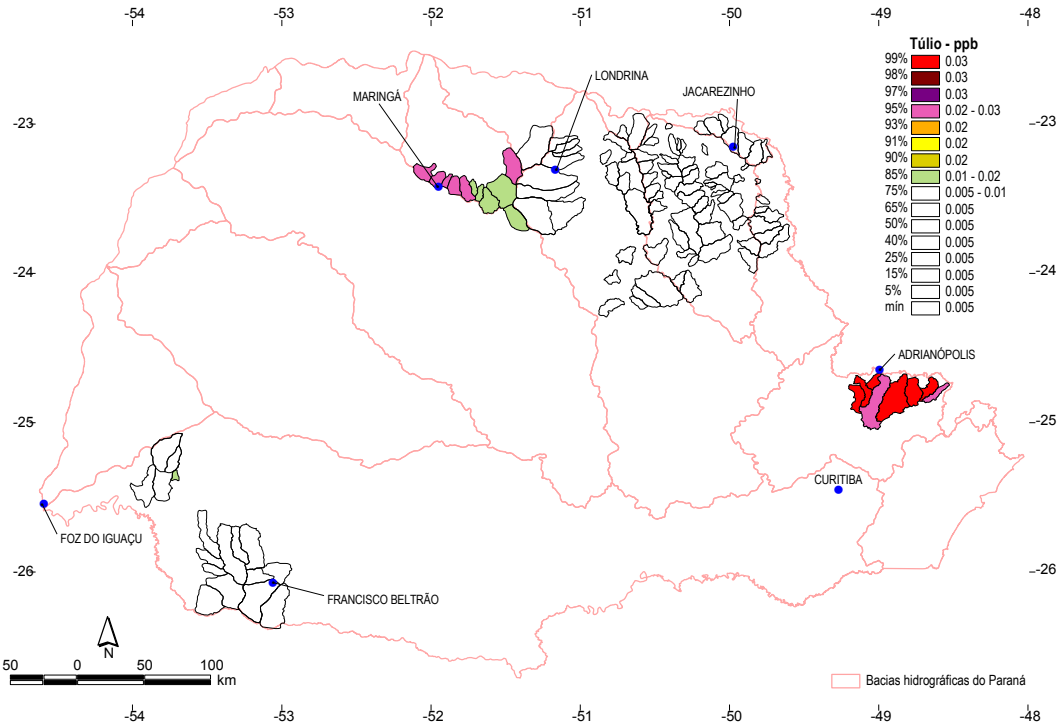


Figura 79: Mapa com a distribuição espacial do Túlio (Tm) em ppb.

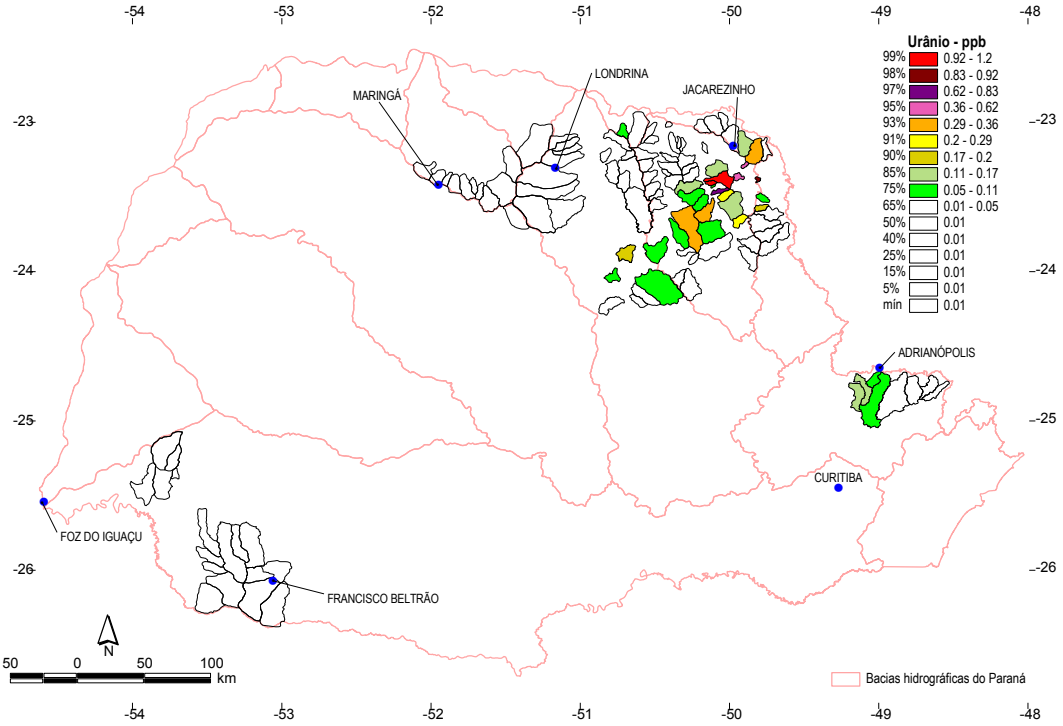


Figura 80: Mapa com a distribuição espacial do Urânio (U) em ppb.

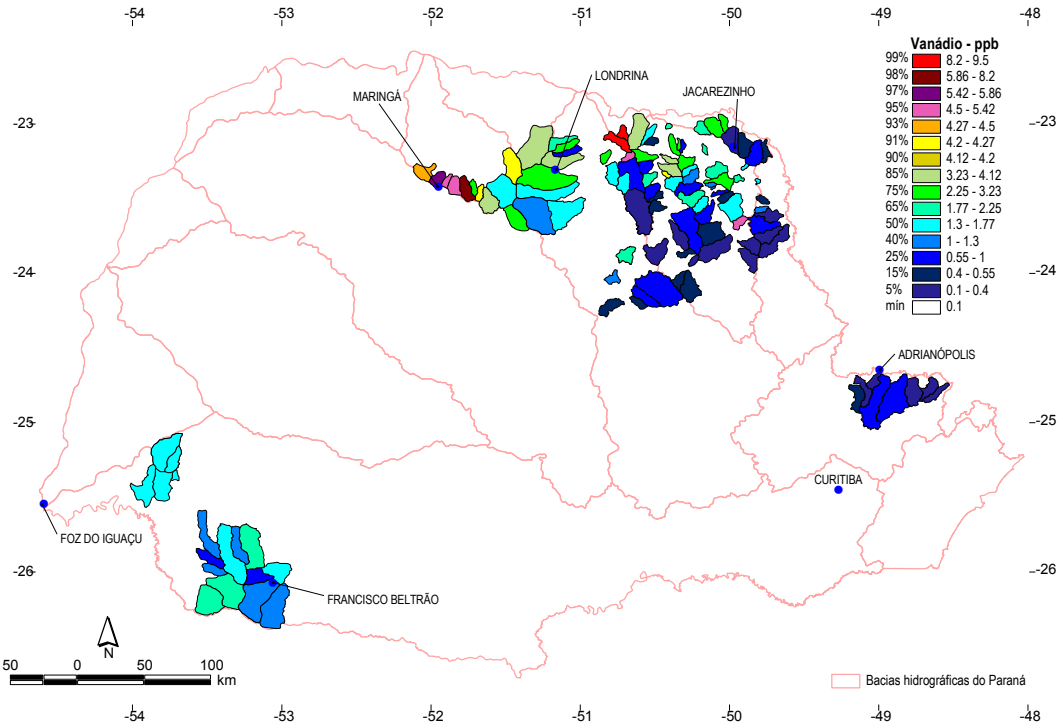


Figura 81: Mapa com a distribuição espacial do Vanádio (V) em ppb.

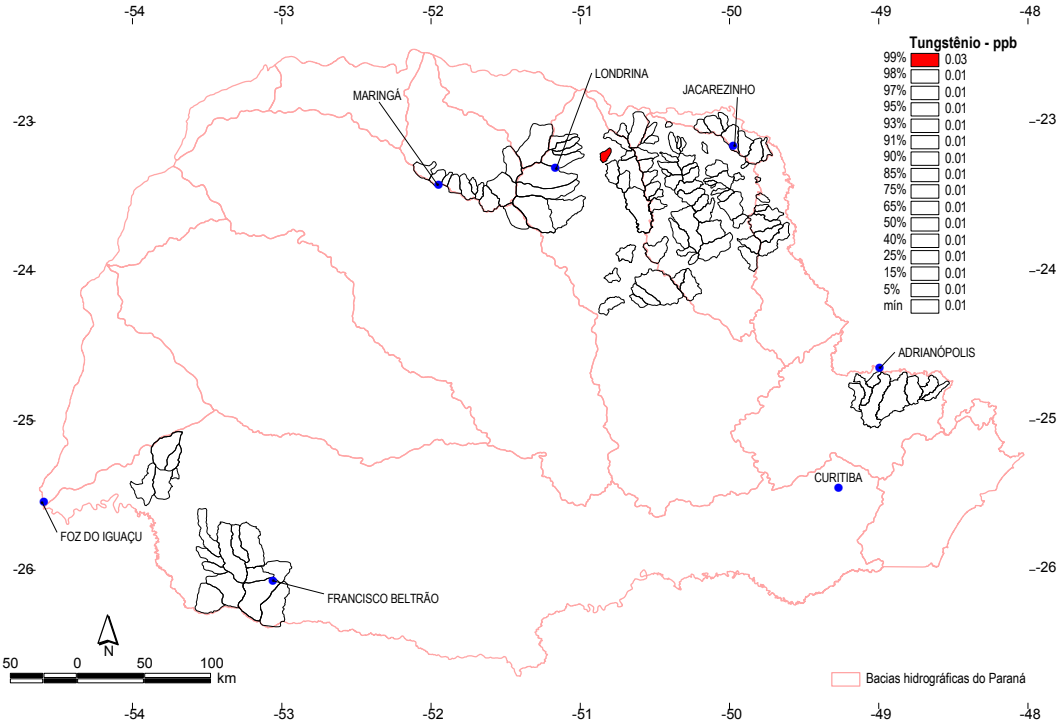


Figura 82: Mapa com a distribuição espacial do Tungstênio (W) em ppb.

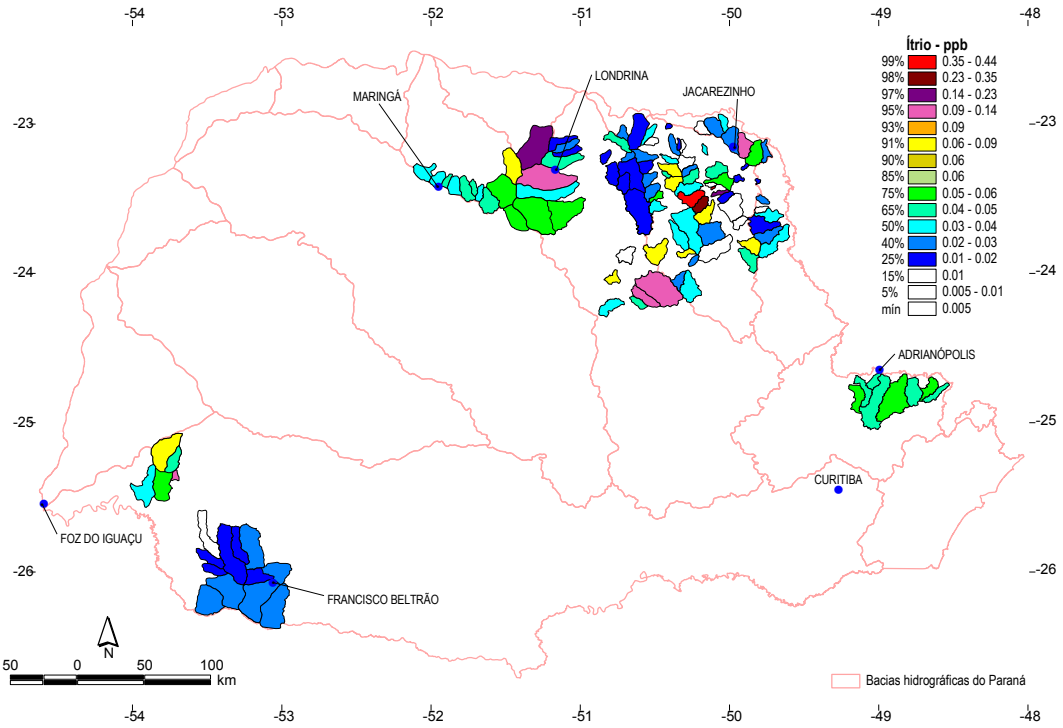


Figura 83: Mapa com a distribuição espacial do Ítrio (Y) em ppb.

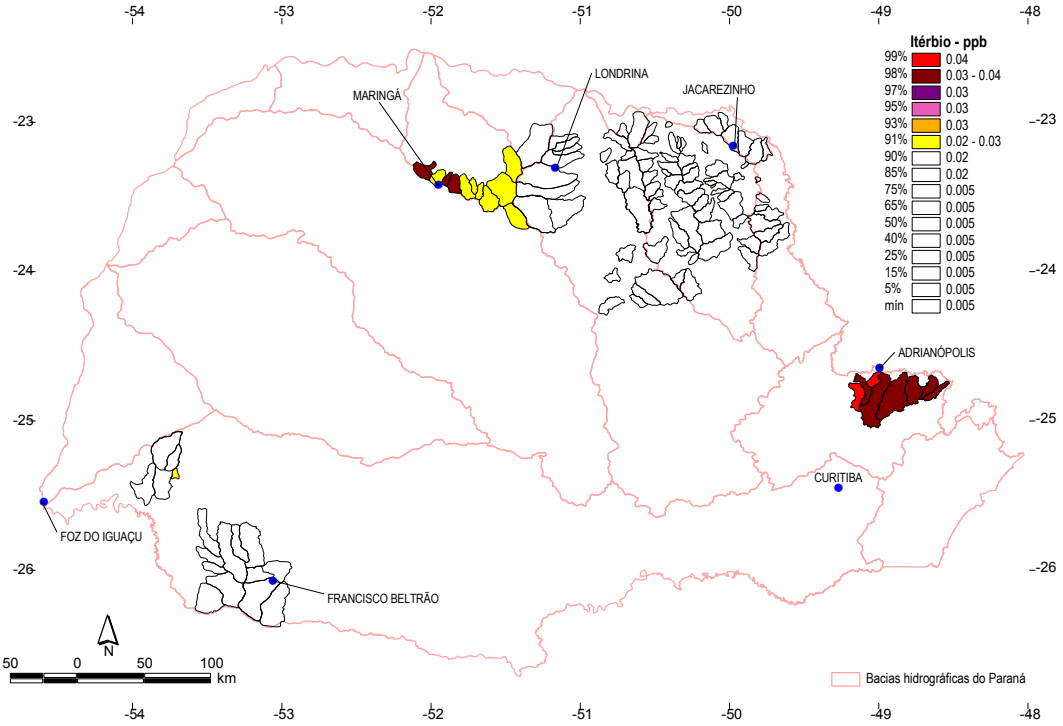


Figura 84: Mapa com a distribuição espacial do Itérbio (Yb) em ppb.

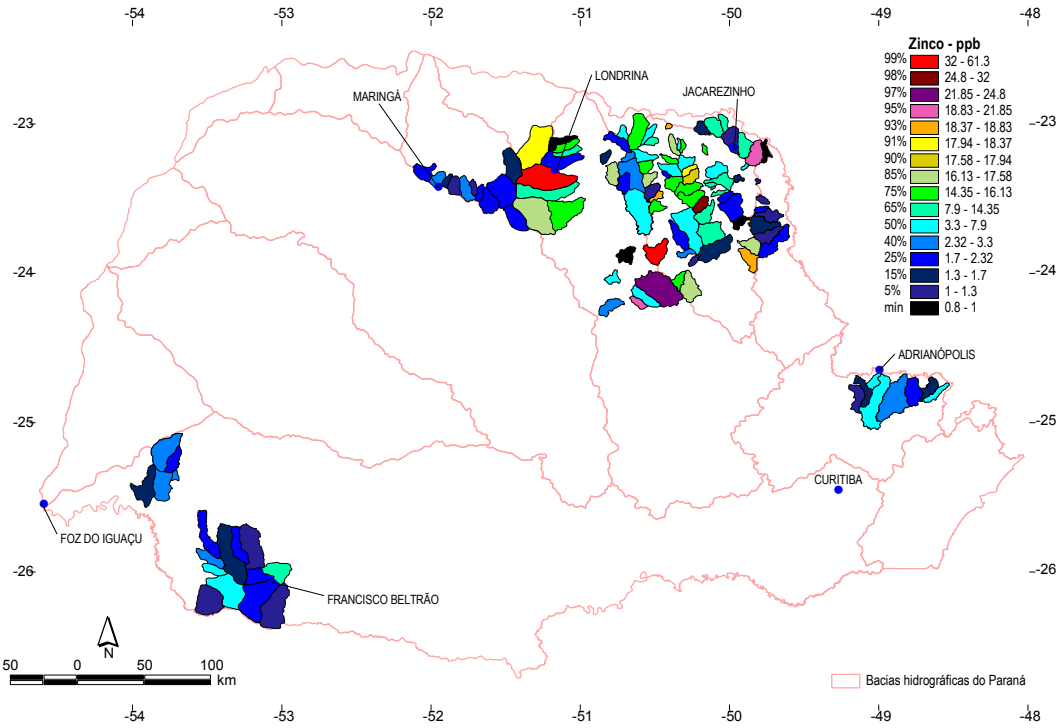


Figura 85: Mapa com a distribuição espacial do Zinco (Zn) em ppb.

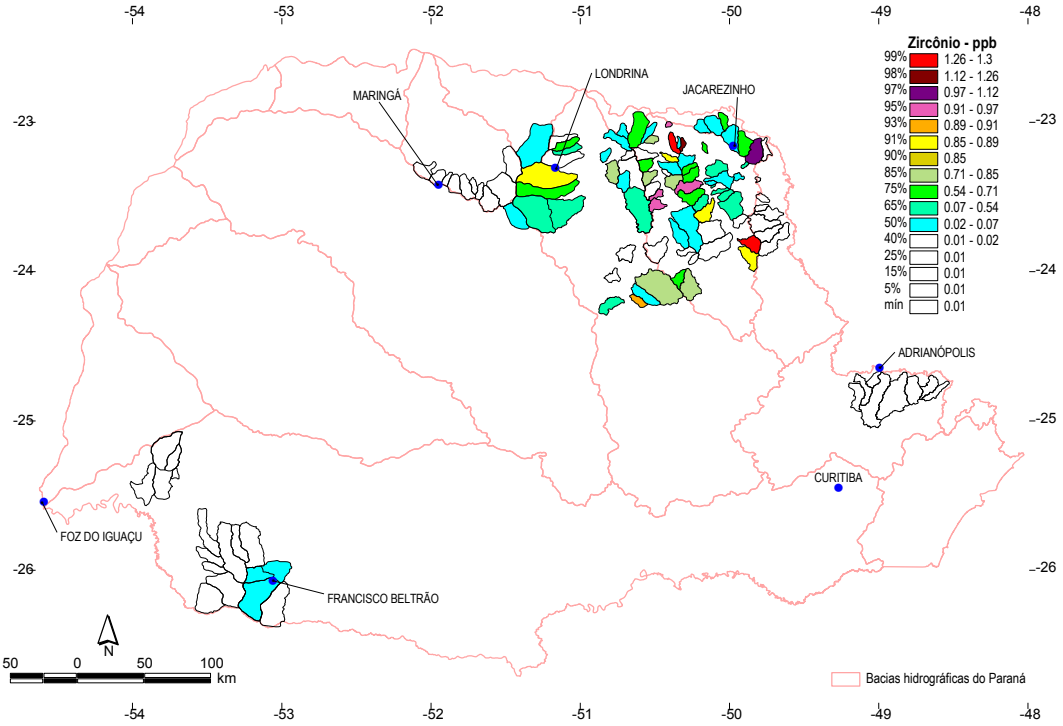


Figura 86: Mapa com a distribuição espacial do Zircônio (Zr) em ppb.

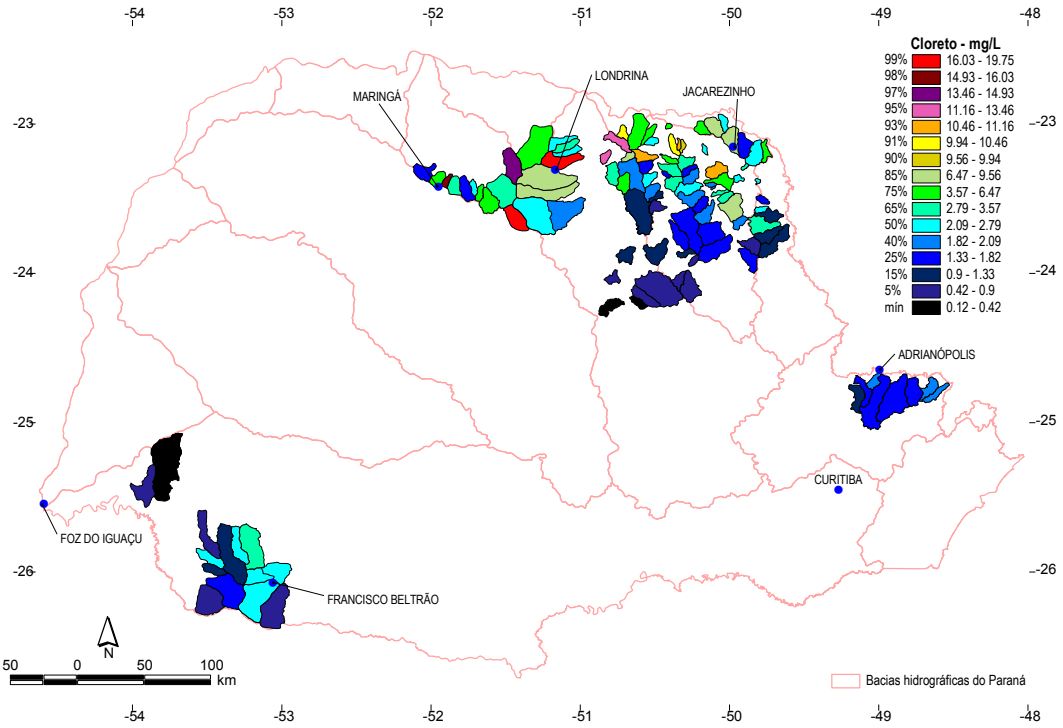


Figura 87: Mapa com a distribuição espacial do Cloreto (Cl^-) em mgL^{-1}.

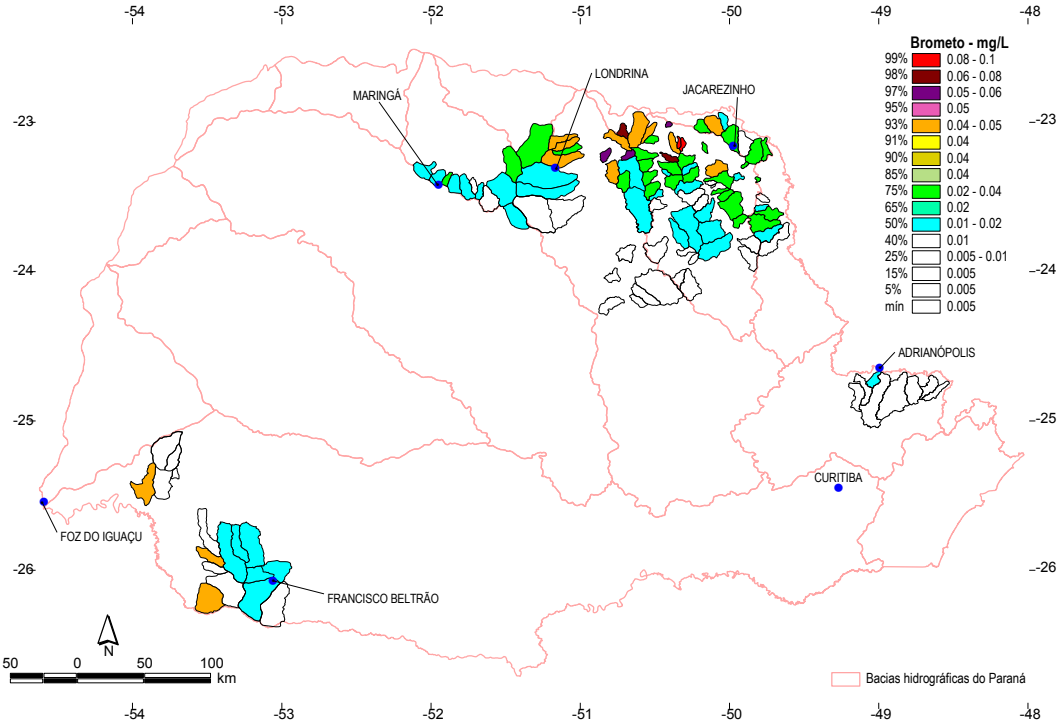


Figura 88: Mapa com a distribuição espacial do Brometo (Br^-) em mgL^{-1}.

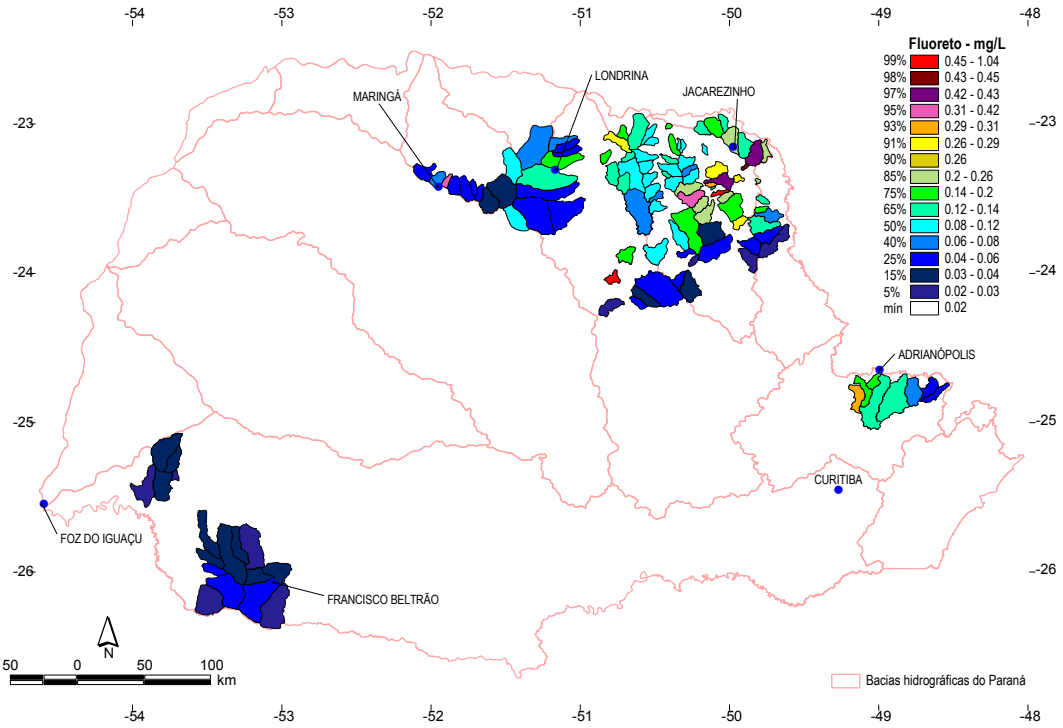


Figura 89: Mapa com a distribuição espacial do Fluoreto (F^-) em mgL^{-1}.

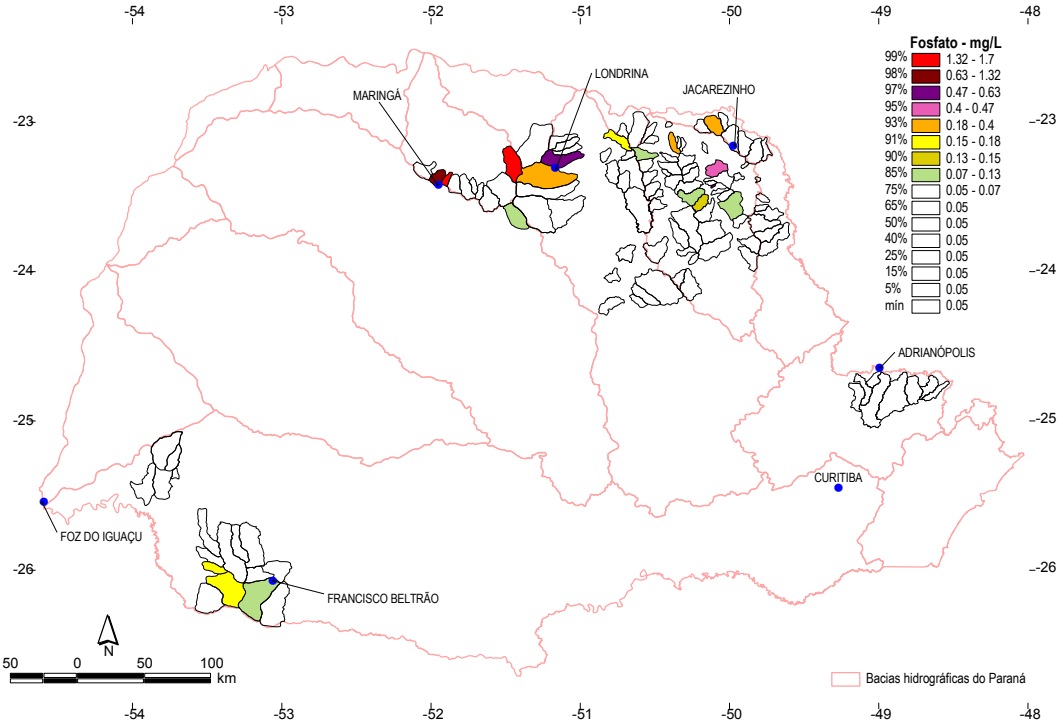


Figura 90: Mapa com a distribuição espacial do Fosfato (PO_4) em mgL^{-1}.

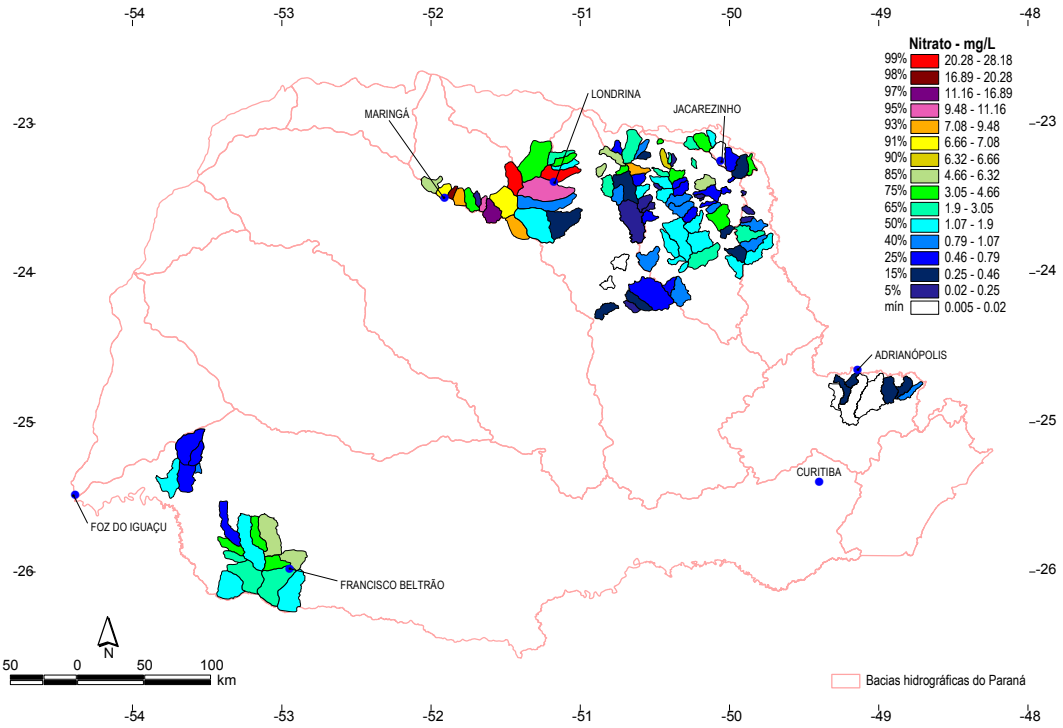


Figura 91: Mapa com a distribuição espacial do Nitrato(NO_3) em mgL^{-1}.

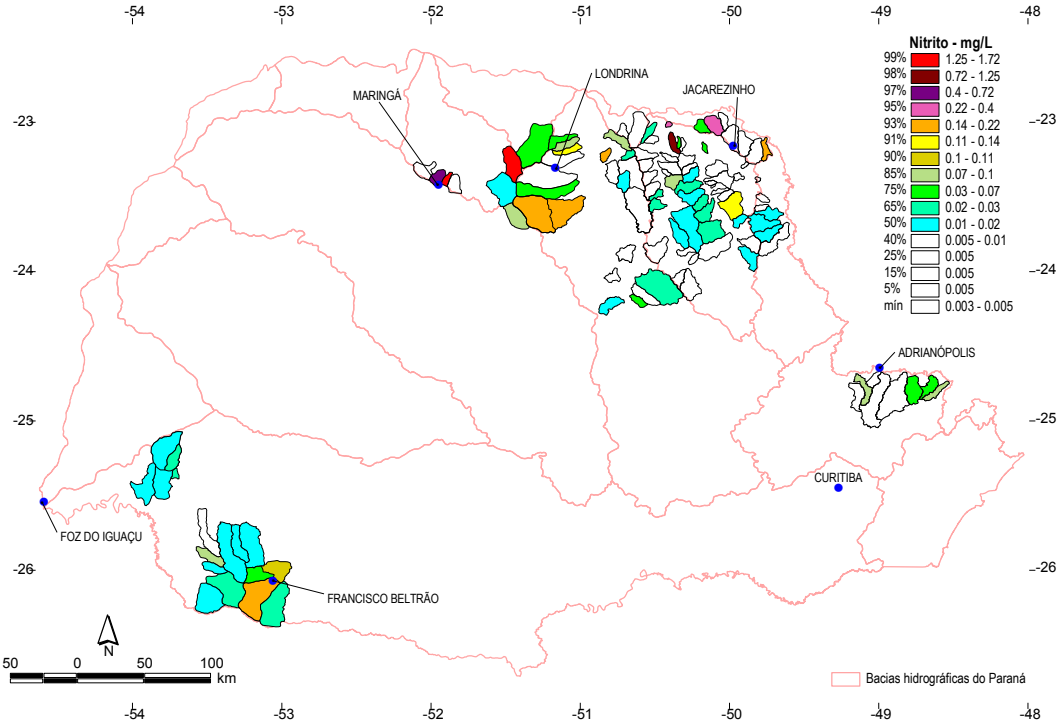


Figura 92: Mapa com a distribuição espacial do Nitrito (NO_2) em mgL^{-1}.

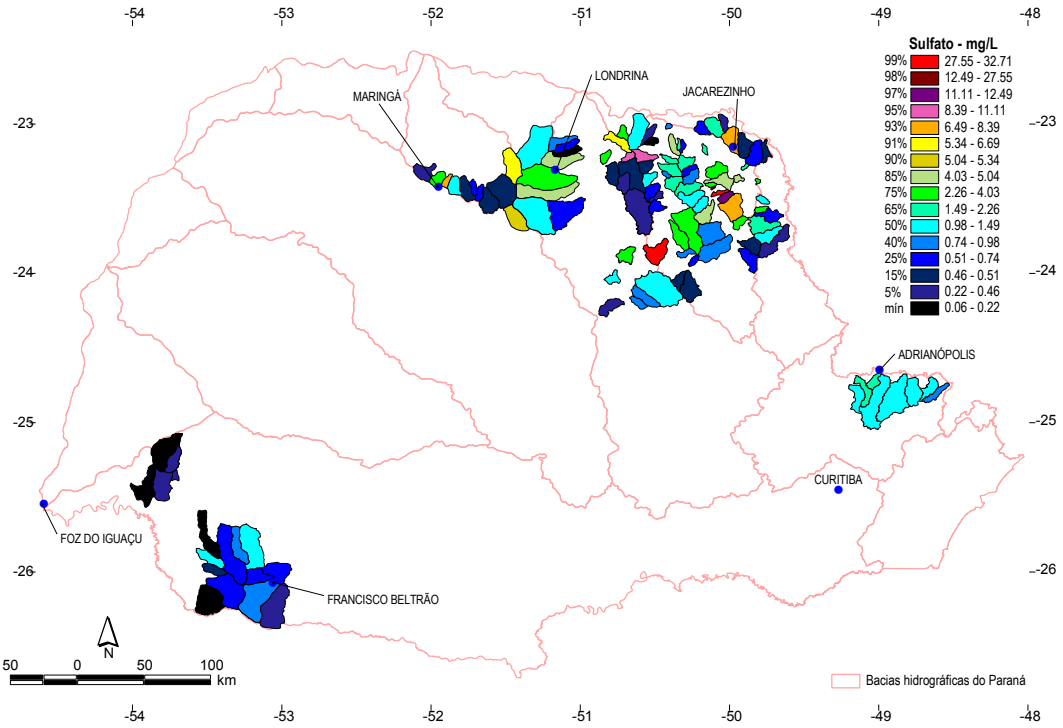


Figura 93: Mapa com a distribuição espacial do Sulfato (SO_4) em mgL^{-1}.

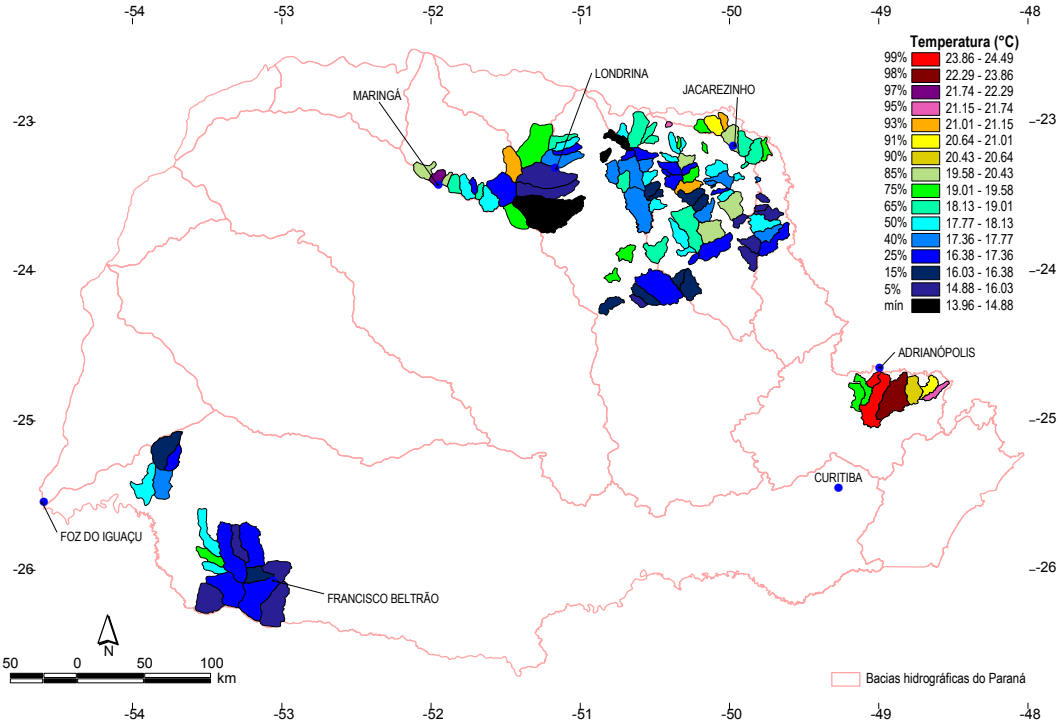


Figura 94: Mapa com a distribuição espacial da Temperatura em ºC.

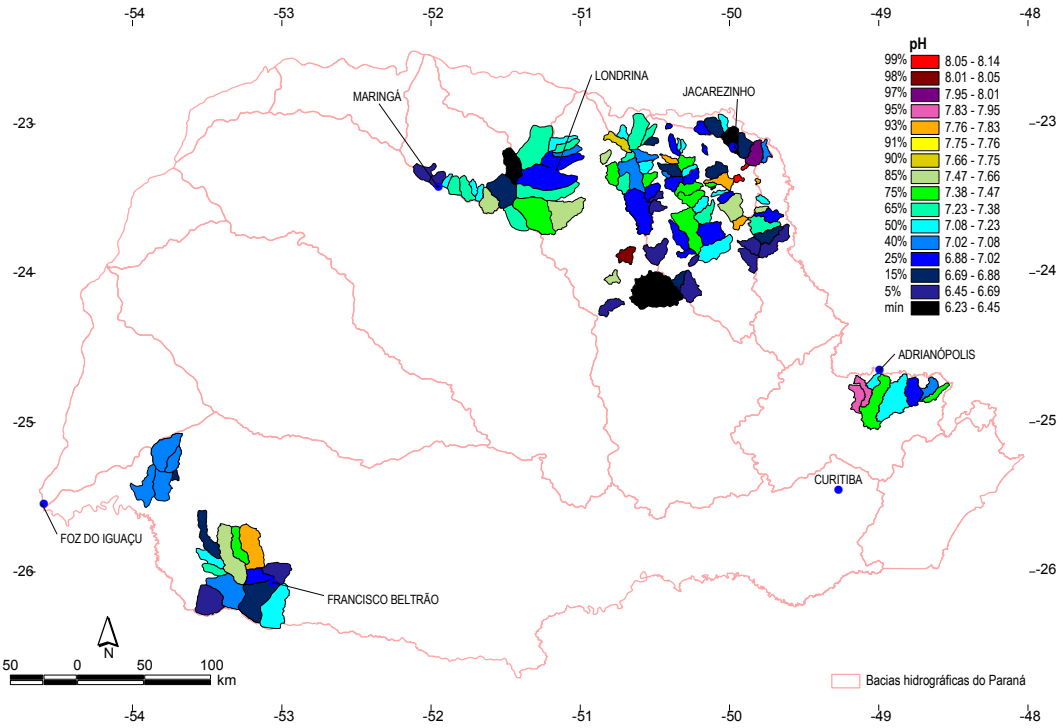


Figura 95: Mapa com a distribuição espacial do pH.

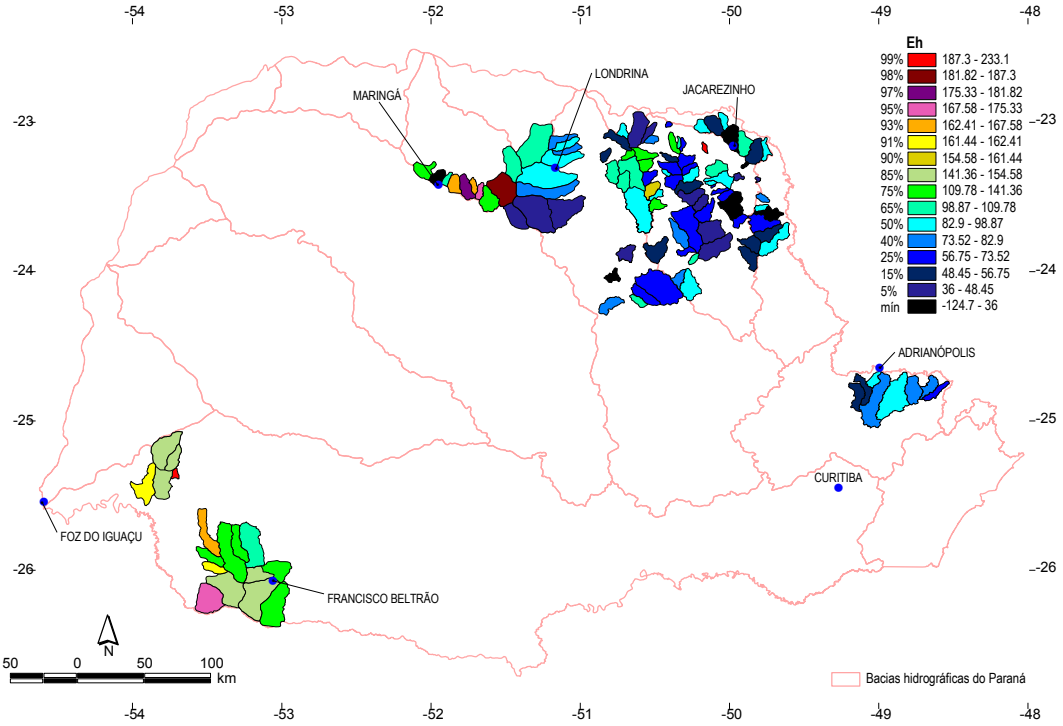


Figura 96: Mapa com a distribuição espacial do potencial de oxiredução (Eh) em mV.

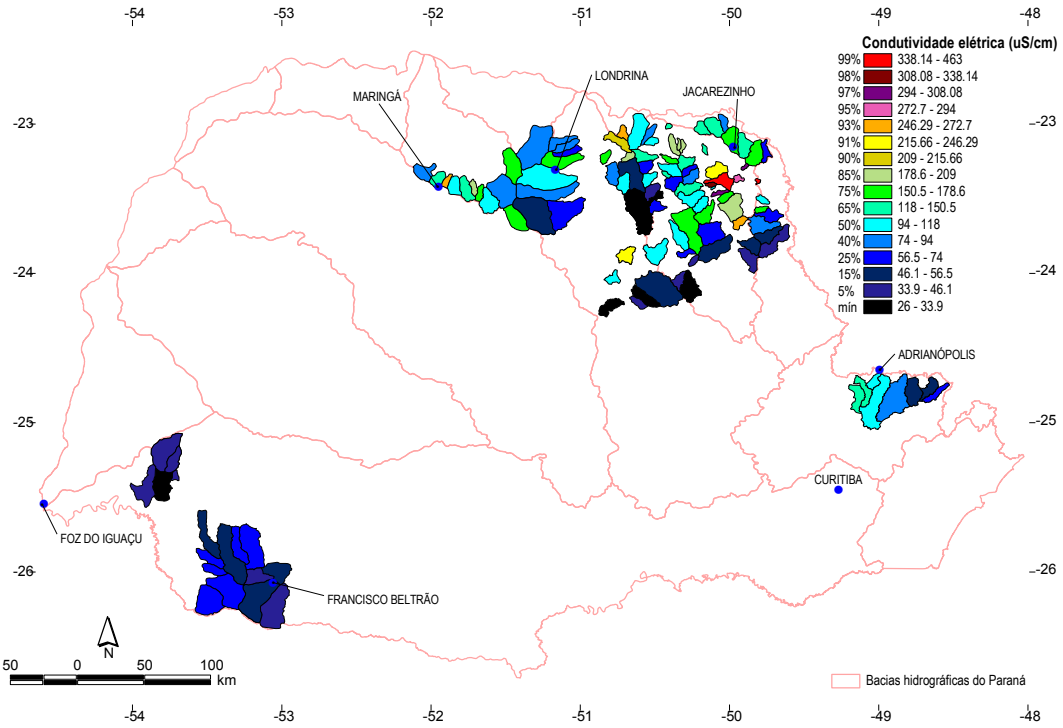


Figura 97: Mapa com a distribuição espacial da Condutividade elétrica em μS/cm.

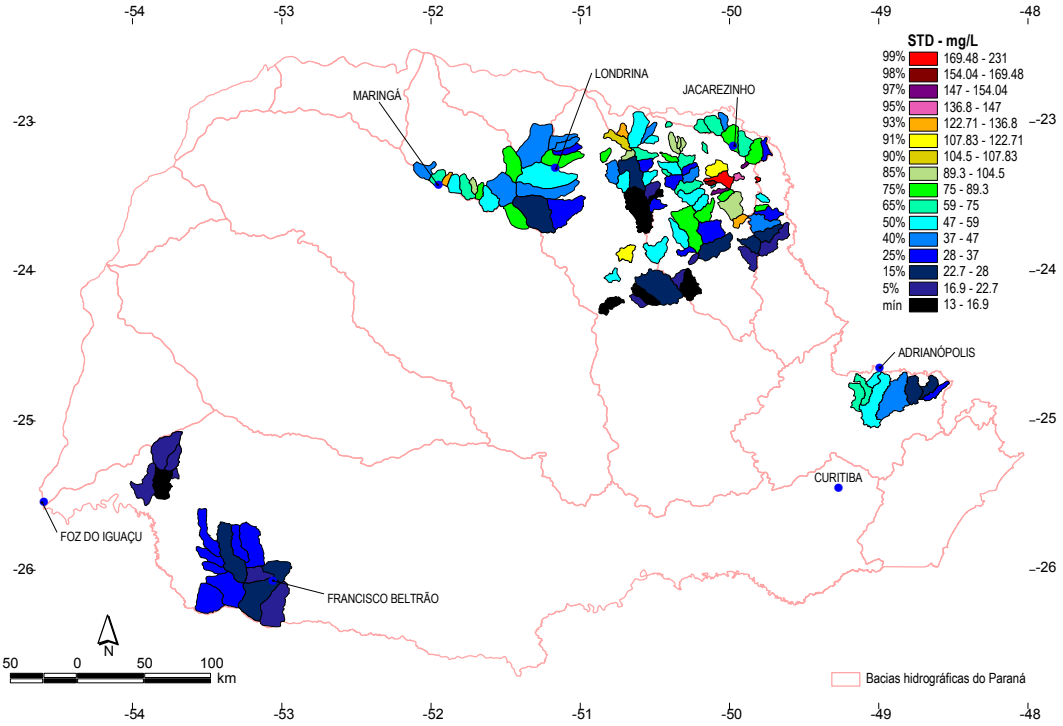


Figura 98: Mapa com a distribuição espacial dos Sólidos Totais Dissolvido (STD) em mgL^{-1}.

5.1.4 Análise multitemporal

Considerando os levantamentos realizados em 1996 e 2009/2010, os valores medianos das variáveis hidroquímicas analisadas não apresentaram variações significativas, exceto às concentrações de alumínio, cujos valores reduziram de 0,125 para 0,01 mg L^{-1}. Esta redução pode ter relações com procedimentos mais eficientes de filtragem na segunda campanha de amostragem.

Nas bacias analisadas, a baixa variação dos teores medianos (Figura 99), das duas campanhas de amostragens, traz mais robustez à detecção de elementos que representam a interação água-rocha e/ou o aporte de efluentes antrópicos.

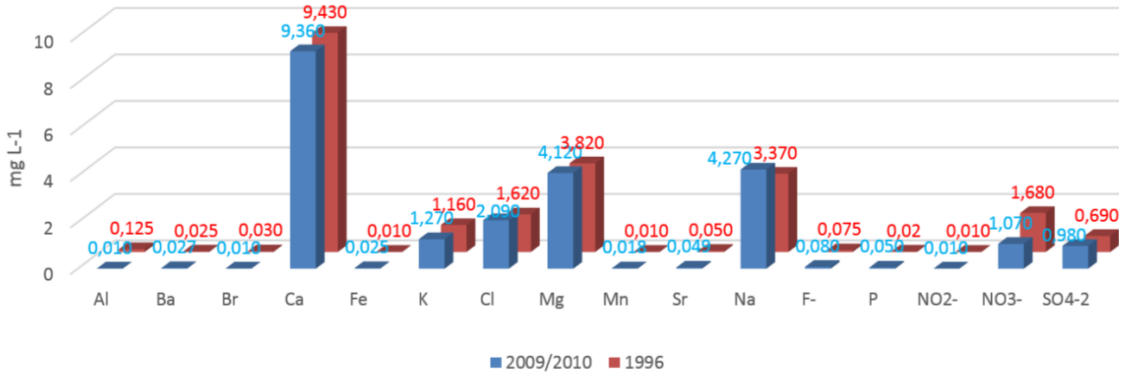


Figura 99: Valores da mediana das variáveis analisados em ambos levantamentos.

Apresentaram pequena tendência de redução nas concentrações as variáveis alumínio, bromo e nitrato. Tendência de aumento nas concentrações de ferro, cloreto, manganês, fosfato, cloreto e sódio. As variáveis: bário, cálcio, potássio, magnésio, estrôncio, fluoreto, nitrito e sulfato apresentaram as menores variações nas concentrações, entre 1996 e 2009/2010.

Cabe destaque para a redução do número de amostras abaixo do limite de detecção, reflexo da melhor, mais sensível e acurada técnica analítica adotada.

Dentre as variáveis hidroquímicas detectadas em ambos os levantamentos, observa-se que na campanha de 2009/2010 poucas são as bacias com valores abaixo do LD, e quando isso ocorre, o número de <LD é bem menor, ao comparar com o levantamento de 1996.

Desta forma, as concentrações obtidas podem ser utilizadas para fins de estabelecer valores de *background* nos recursos hídricos, nas bacias amostradas.

A Figura 100 apresenta a comparação dos valores válidos para das variáveis estudadas em ambos os levantamentos.

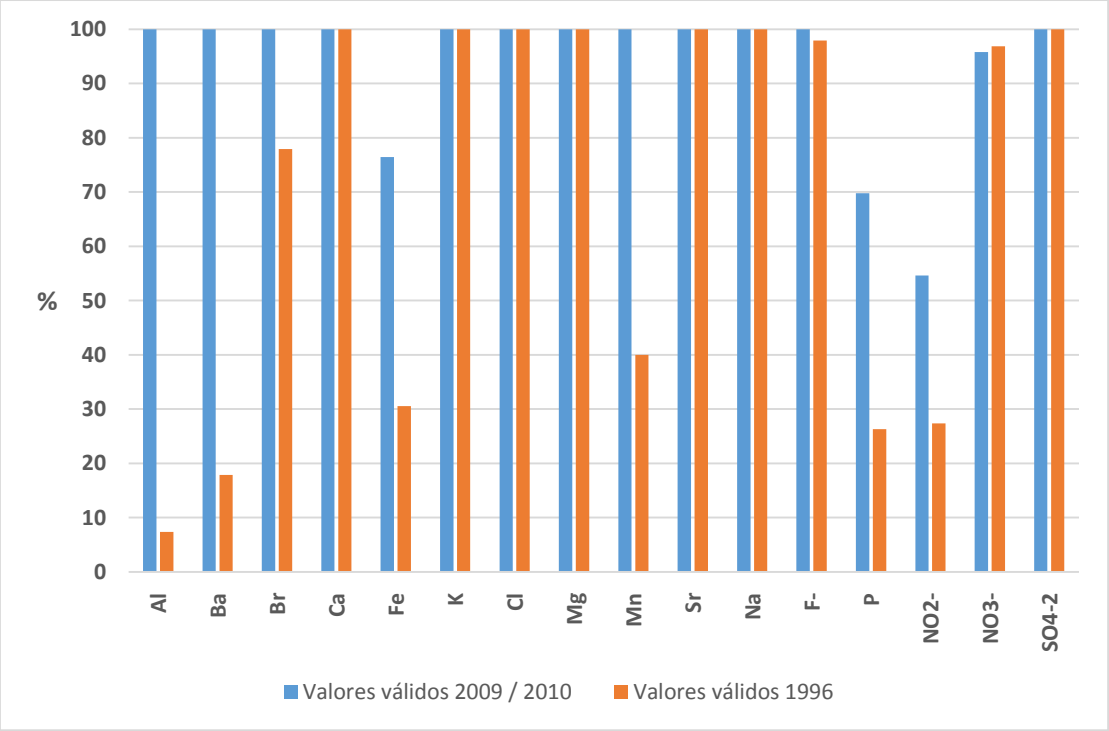


Figura 100: Comparação do número valores válidos entre os levantamentos.

Outro fato de destaque foi a coincidência na localização (relação espacial positiva) das bacias com as maiores e menores concentrações detectadas em cada levantamento, ou seja, as áreas anômalas positivas e negativas mantiveram-se nas mesmas regiões em ambos os levantamentos realizados.

Esta boa relação, entre os mapas desta pesquisa e o Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001a), pode ser exemplificada pela distribuição espacial do Ba, Ca, Sr e F^-, cujas concentrações mais elevadas localizam-se na região do Norte Pioneiro, e tendem a formar uma estrutura hidroquímicas de direção NE-SW, próximo às rochas do permiano da Bacia do Paraná.

Na região do Norte Pioneiro as variáveis Mg, K, Na, SO_4^{-2} destacam-se em ambos os levantamentos, assim como o NO_3^- no Norte Central.

Já concentrações relativamente elevadas de Br^-, Pb, Cl^- são observadas em ambos os levantamentos, nas regiões Norte Central e Norte Pioneiro do estado.

As análises estatísticas univariadas, das variáveis detectadas nos levantamentos de 1996 e 2009/2010, são apresentadas na Tabela 16 e Tabela 17.

Tabela 16: Dados estatísticos do levantamento realizado em 1996.

Variáveis	Método analítico	Limite de detecção (LD)	Menor que o LD		Valores válidos		Mínimo	1º quartil	Mediana	Média	3º quartil	Máximo
			N	%	N	%						
Al mg L^{-1}	ICP-ES	0,05	88	92,63	7	7,37	0,125	0,125	0,125	0,217	0,125	3,710
Ba mg L^{-1}	ICP-ES	0,05	78	82,11	17	17,89	0,010	0,025	0,025	0,034	0,025	0,150
Br mg L^{-1}	CI	0,02	21	22,11	74	77,89	0,02	0,020	0,030	0,050	0,050	0,160
Ca mg L^{-1}	ICP-ES	0,2	0	0	95	100	2,360	5,590	9,430	12,320	16,410	48,610
Fe mg L^{-1}	ICP-ES	0,02	66	69,47	29	30,53	0,010	0,010	0,010	0,072	0,030	2,350
K mg L^{-1}	ICP-ES	0,1	0	0	95	100	0,370	0,830	1,160	1,568	1,550	18,840
Cl mg L^{-1}	ICP-ES	0,02	0	0	95	100	0,080	1,100	1,620	3,003	2,880	41,400
Mg mg L^{-1}	ICP-ES	0,05	0	0	95	100	1,070	2,840	3,820	5,110	5,970	33,170
Mn mg L^{-1}	ICP-ES	0,02	57	60	38	40	0,010	0,010	0,010	0,054	0,050	1,440
Sr mg L^{-1}	ICP-ES	0,01	0	0	95	100	0,010	0,030	0,050	0,077	0,090	0,410
Na mg L^{-1}	ICP-ES	0,25	0	0	95	100	0,940	2,000	3,370	5,406	6,220	31,610
F^- mg L^{-1}	CI	0,001	2	2,11	93	97,89	0,002	0,030	0,075	0,117	0,150	0,980
P mg L^{-1}	CI	0,02	70	73,68	25	26,32	0,02	0,02	0,02	0,02	0,030	0,440
NO_2^- mg L^{-1}	CI	0,02	69	72,63	26	27,37	0,010	0,010	0,010	0,050	0,020	0,230
NO_3^- mg L^{-1}	CI	0,02	3	3,16	92	96,84	0,010	0,750	1,680	3,080	3,800	15,400
SO_4^{-2} mg L^{-1}	CI	0,02	0	0	95	100	0,030	0,390	0,690	4,094	1,680	232,120

Tabela 17: Dados estatísticos do levantamento realizado em 2009/2010.

Variáveis	Método analítico	Limite de detecção (LD)	Menor que o LD		Valores válidos		Mínimo	1º quartil	Mediana	Média	3º quartil	Máximo
			N	%	N	%						
*Al mg L^{-1}	ICP-MS	0,001	0	0	119	100	0,004	0,007	0,010	0,015	0,015	0,134
*Ba mg L^{-1}	ICP-MS	0,00005	0	0	119	100	0,007	0,016	0,027	0,033	0,042	0,142
*Br mg L^{-1}	ICP-MS	0,005	0	0	119	100	0,006	0,016	0,023	0,027	0,034	0,100
Ca mg L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	2,560	5,550	9,360	10,685	12,920	45,400
*Fe mg L^{-1}	ICP-MS	0,01	28	23,5	91	76,4	0,005	0,012	0,025	0,045	0,055	0,367
K mg L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	0,240	0,810	1,270	1,610	2,020	7,810
Cl mg L^{-1}	ICP-MS	0,01	0	0	119	100	0,120	1,330	2,090	3,440	3,640	19,750
Mg mg L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	1,170	2,820	4,120	4,947	6,090	20,110
*Mn mg L^{-1}	ICP-MS	0,00005	0	0	119	100	0,002	0,008	0,018	0,032	0,037	0,323
*Sr mg L^{-1}	ICP-MS	0,00001	0	0	119	100	0,011	0,032	0,049	0,067	0,083	0,343
Na mg L^{-1}	ICP-MS	0,05	0	0	119	100	0,910	2,750	4,270	5,838	7,220	25,280
F mg L^{-1}	CI	0,01	0	0	119	100	0,020	0,040	0,080	0,118	0,140	1,040
*P mg L^{-1}	ICP-MS	0,02	36	30,2	83	69,7	0,050	0,050	0,050	0,104	0,050	1,700
NO_2^- mg L^{-1}	CI	0,01	54	45,3	65	54,6	0,003	0,005	0,010	0,065	0,030	1,720
NO_3^- mg L^{-1}	CI	0,01	5	4,2	114	95,8	0,005	0,450	1,070	2,609	3,090	28,180
SO_4^{-2} mg L^{-1}	CI	0,01	0	0	119	100	0,060	0,500	0,980	2,384	2,350	32,710

* Nesta tabela, as variáveis originais em µg L^{-1} foram transformadas para mg L^{-1}.

5.2 Aplicações ambientais multipropósito

Os estudos relacionados aos recursos hídricos possuem simultaneamente enfoques exploratórios e ambientais. Na exploração mineral, a análise multielementar dos recursos hídricos é uma ferramenta útil na identificação de halos geoquímicos em regiões mineralizadas. Em estudos ambientais, análises hidroquímicas multielementares são úteis na identificação de regiões impactadas por ações antrópicas.

Necessitamos de quantidade suficiente de recursos hídricos para atender as demandas de consumo, sejam humanas, industriais ou irrigação. Concomitante, necessitamos que este recurso possua qualidade físico-química, de maneira que as concentrações não exponham usuários a riscos.

Desta forma, mediante a mesma análise físico-química realizada, podemos trabalhar na identificação de assinaturas químicas que representem depósitos minerais, e/ou, com enfoque ambiental, procurando estabelecer locais com melhores condições para captação, identificar bacias poluídas e suas possíveis fontes de contaminação.

Ambos os enfoques da hidrogeoquímica, identificar potencialidades minerais e áreas de risco à saúde, partem de uma análise química multielementar, permitindo a tomada de decisão embasada em métodos hidroquímicos e tratamento estatístico dos dados.

Nesse sentido, este capítulo apresenta aplicações ambientais multipropósito, mediante o uso das análises físico-químicas e tratamento estatístico dos dados. Três abordagens foram realizadas:

- Identificação da aptidão das águas para o consumo *in natura.*
- Elaboração de um Índice Relativo de Risco (IRR), o qual permite hierarquizar bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público, mediante aplicação de técnicas estatísticas, hidroquímica multielementar e comparação com valores orientadores.
- Caracterização de assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais da Formação Serra Geral. Neste estudo é abordado o uso do nitrato como traçador para caracterizar assinaturas antrópicas nos recursos hídricos, assim como suas possíveis fontes, decorrentes do uso e ocupação do solo.

5.2.1 Aptidão para consumo humano

Comparando os valores detectados com os valores orientadores para consumo humano estabelecidos em decretos, portarias e resoluções (ver Tabela 9), verificou-se que dentre as 119 sub-bacias estudadas, 52 apresentam restrição ao consumo *in natura*.

As variáveis hidroquímicas responsáveis pela não potabilidade destes 52 corpos hídricos foram: nitrato e nitrito (1 amostra), nitrato (2 amostras), pH, nitrato e nitrito (1 amostra), pH (3 amostras), ferro (1 amostra), ferro e chumbo (1 amostra), chumbo (27 amostras), chumbo e nitrato (1 amostra), chumbo e oxigênio dissolvido (1 amostra), chumbo e pH (5 amostras), chumbo e manganês (3 amostras), oxigênio dissolvido (1 amostra), manganês, pH e oxigênio dissolvido (1 amostra), manganês (3 amostras) e mercúrio (1 amostra).

O mapa com a localização das variáveis hidroquímicas que excederam os valores máximos permitidos (VMP) nas sub-bacias é apresentado na Figura 101.

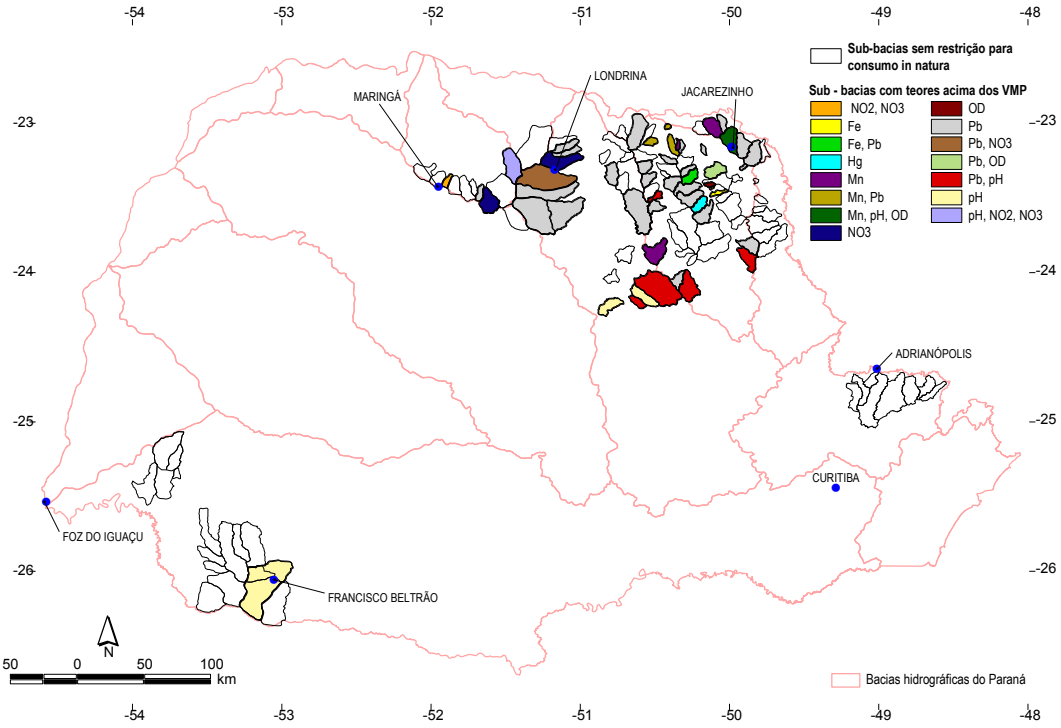


Figura 101: Sub-bacias com as variáveis hidroquímicas que não se enquadram nos valores de referência..

5.2.2 O Índice Relativo de Risco (IRR)

Numa primeira etapa, que precede ao cálculo do IRR, as concentrações obtidas nos laudos físico-químicos de 119 bacias hidrográficas foram comparadas com valores de referências (Tabela 9). Neste sentido, foi verificado que 43,7% das amostras eram impróprias para o consumo humano *in natura*.

A localização espacial destas 52 bacias que ultrapassaram padrões de referência (VMP) nacionais e internacionais, e que foram consideradas como "bacias com risco" para o consumo humano *in natura*, pode ser observada na Figura 102.

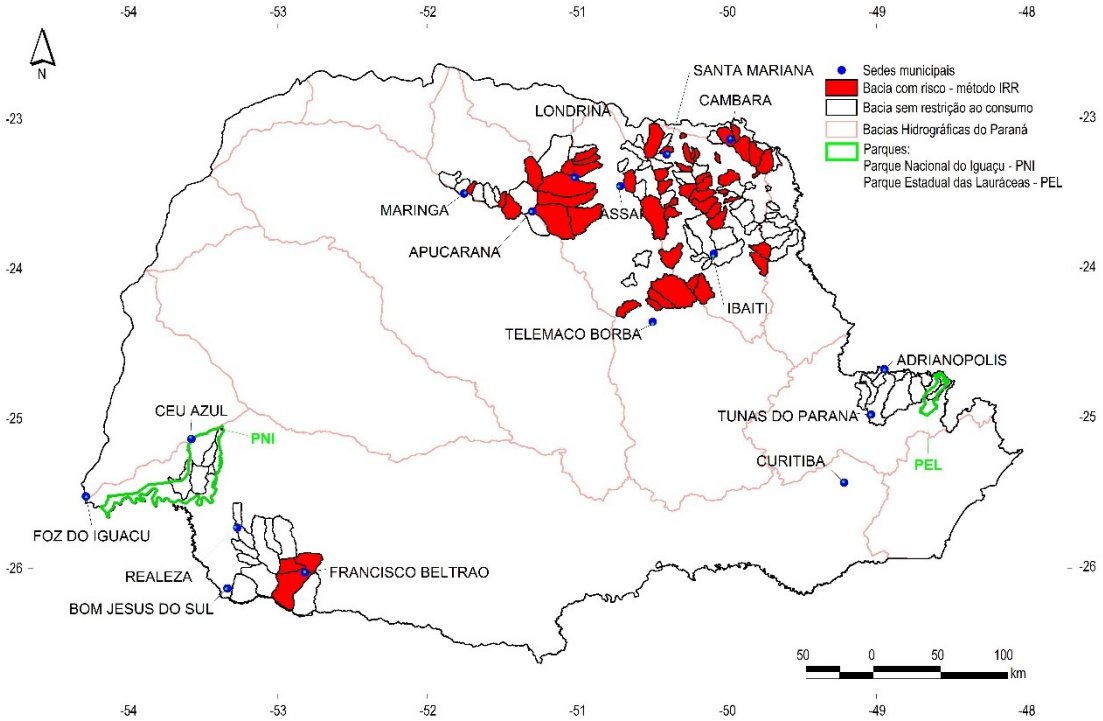


Figura 102: Bacias com restrição ao consumo de água *in natura* pelo método do Índice Relativo de Risco (IRR).

Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná: SUDERHSA, (2007).

Sendo assim, dentre as 119 amostras apenas 67 (56,30%) satisfizeram os parâmetros de potabilidade e foram selecionadas para o cálculo do Índice Relativo de Risco (IRR). O resultado do IRR destas 67 bacias variou de 0,43 a 2,23; com valor de 0,73 para o primeiro quartil (Q1); 0,97 para a mediana/ segundo quartil (Q2) e 1,35 para o terceiro quartil (Q3).

Numa segunda etapa, o ordenamento das bacias através do resultado do IRR permitiu selecionar as bacias com os maiores valores de IRR, ou seja, aquelas menos propícias ao consumo *in natura*. Para a seleção das bacias com piores condições para o uso pretendido (potabilidade) foi utilizado o intervalo estatístico do terceiro quartil (Q3), que representa 25% dos valores mais elevados do IRR, dentro deste grupo estão 17 amostras. O nome do principal curso de água, o código das amostras e os valores dos índices relativos de risco estão na Tabela 18.

Tabela 18: Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método do IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR.

Amostra	Bacia	IRR
IG 093	Rio Santa Rosa	1,36
TB 153	Rib.das Antas	1,39
TB 110	Rib. S.Luis	1,42
TB 144	Rio Piranha	1,55
IV 138	Rib.Sarandi	1,56
TB 126	Rio Palmital	1,68
TB 052	Rio Vermelho	1,73
IV 104	Rio Barra Nova	1,75
TB 140	Rib. Bonito	1,75
TB 124	Rib.S.Luis	1,86
RL 071	Rio Claro	1,88
TB 135	Ag.S.Bento da Farinhei	1,90
TB 105	Tangará	1,93
TB 106	Água do Paranito	2,09
TB 129	Rib.Taquaruþu	2,18
TB 145	Rib.Barra Grande	2,18
IV 139	Rib.Maringá	2,23

Ressalta-se que, do universo amostral de 119 corpos hídricos, 52 já haviam sido considerados como "bacias com risco", por apresentarem concentrações restritivas considerando os limites estabelecidos para potabilidade.

Diferentemente das duas etapas anteriores que localizaram e ordenaram as bacias inaptas e menos propícias ao consumo humano, nesta terceira etapa foram selecionadas as bacias com melhores condições para o consumo *in natura*, utilizando o intervalo estatístico do primeiro quartil (Q1), que representa 25% dos valores mais baixos do IRR. Dentro deste grupo estão 17 amostras. O nome do principal curso de água das bacias mais propícias ao consumo *in natura*, o código das amostras e os valores dos índices relativos de risco estão na Tabela 19.

Tabela 19: Lista das bacias mais propícias ao consumo *in natura* pelo método do IRR, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do IRR.

Amostra	Bacia	IRR
IG 100	Rio Sarandi	0,43
RL 032	Rio João Surra	0,51
IG 086	Rio Cotegipe	0,51
IG 213	Rio Planalto	0,55
IV 134	Rib. Araçu	0,55
TB 085	Rib. Agua Grande	0,56
TB 094	Rio Lambari	0,59
IG 097	Rio XV de Novembro	0,59
RL 031	Rio S.João	0,61
IG 091	Rio Marmeleiro	0,61
IG 205	Rio Castro Alves	0,61
IG 204	Rio Floriano	0,62
TB 108	Rio Congonhas	0,63
RL 033	Rio Tatupeba	0,63
RL 068	Rib. Boqueirão	0,67
IG 207	Benjamim Constant	0,68
IG 214	Rio Pilão	0,71

Portanto, excluindo as 52 bacias com concentrações acima dos VMP, foi possível elencar, dentro das 67 amostras restantes quais apresentavam as melhores e piores condições para o uso pretendido. A localização espacial destas bacias, respectivamente pertencentes ao primeiro e terceiro quartis (Q1 e Q3) segundo cálculo do IRR, podem ser observadas na Figura 103.

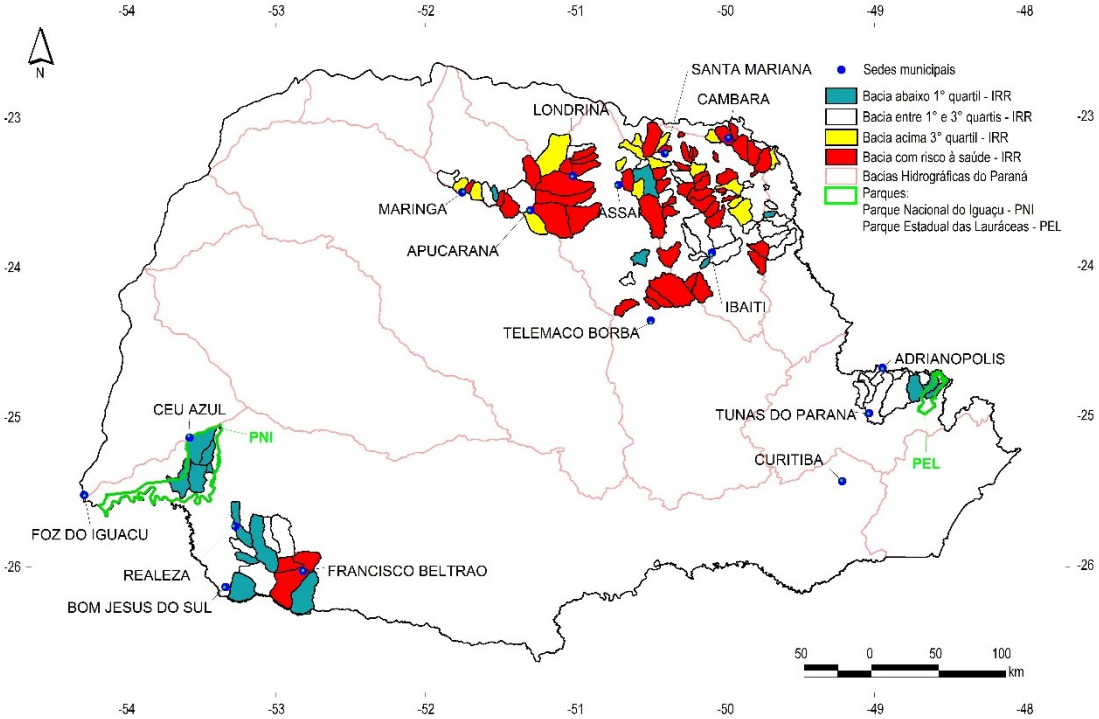


Figura 103: Localização das bacias mais propícias ao uso, pertencentes ao primeiro quartil (Q1) e menos propícias ao uso, pertencentes ao terceiro quartil (Q3), pelo método do IRR.

Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Os resultados apontaram a importante relação entre do uso do solo e a qualidade das águas superficiais, com destaque positivo para o conjunto de bacias localizadas no Parque Nacional do Iguaçu (PNI), representando o padrão de referência para qualidade das águas superficiais.

5.2.2.1 Risco Toxicológico e carcinogênico pelo RBCA

Considerando os resultados obtidos no programa RBCA, dentre as 119 bacias hidrográficas avaliadas, 24 apresentaram risco à saúde de crianças, para a via de ingestão água *in natura* (Figura 104).

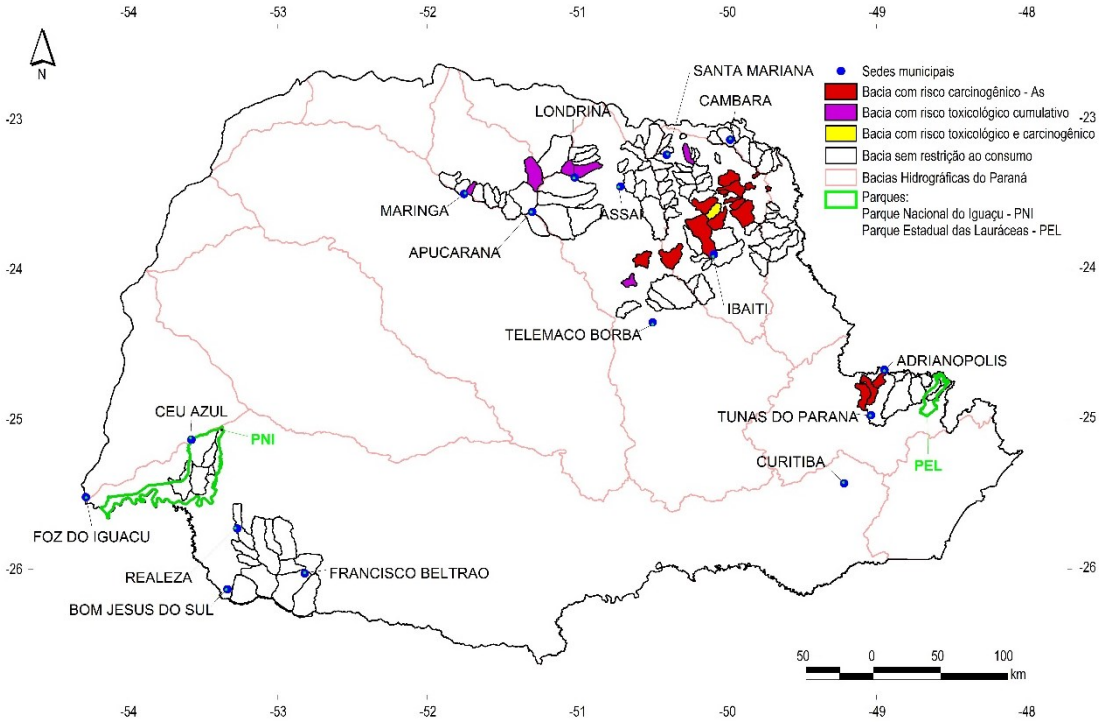


Figura 104: Bacias com restrição ao consumo de água *in natura* segundo método RBCA.

Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Destas 24 bacias com risco caracterizado, cinco (5) apresentaram risco toxicológico cumulativo (*Hazard Index*), 19 apresentaram risco carcinogênico para arsênio e uma (1) apresentou risco cumulativo e carcinogênico. Ambos os resultados consideram uma criança como receptor potencialmente exposto.

Na Tabela 20 podem ser observadas as 24 bacias que apresentaram risco segundo o método RBCA, o código da bacia, o nome do principal curso de água, o tipo de risco detectado (cumulativo, carcinogênico ou ambos) e o valor do risco cumulativo calculado (*Hazard Index*).

Tabela 20: Lista das bacias com risco ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água, valor do índice de perigo e tipo de risco detectado no programa.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (*Hazard Index*)	Risco (tipo)
RL 036	Rio Carumbé	0,39	Carcinogênico (As)
TB 094	Rio Lambari	0,39	Carcinogênico (As)
RL 037	Rio do Rocha	0,4	Carcinogênico (As)
TB 113	Rib. Do Engano	0,4	Carcinogênico (As)
TB 144	Rio Piranha	0,48	Carcinogênico (As)
RL 038	Rio Mato Preto	0,5	Carcinogênico (As)
RL 070	Agua da Barra	0,52	Carcinogênico (As)
TB 148	Rio Jacarezinho	0,55	Carcinogênico (As)
TB 092	Rio das Pedras	0,57	Carcinogênico (As)
TB 147	Rib.Canastra	0,59	Carcinogênico (As)
TB 143	Rib. Vermelho	0,6	Carcinogênico (As)
TB 145	Rib.Barra Grande	0,66	Carcinogênico (As)
TB 139	Rib. Dourado	0,67	Carcinogênico (As)
TB 141	Rio das Contas	0,67	Carcinogênico (As)
TB 149	Rib.do Meio	0,75	Carcinogênico (As)
TB 146	Rib. Corimbatá	0,85	Carcinogênico (As)
TB 150	Rio Boi	0,9	Carcinogênico (As)
TB 140	Rib. Bonito	0,93	Carcinogênico (As)
TB 045	Rio Jacutinga	1,1	Cumulativo
TB 032	Rio Mocóca	1,2	Cumulativo
TB 132	Rib.das Antas	1,3	Cumulativo
TB 142	Rib.das Pedras	1,3	Cumulativo e carcinogênico (As)
IV 180	Rib. Morangueira	2,2	Cumulativo
IV 153	Rib. Barro Preto	2,5	Cumulativo

Noventa e cinco sub-bacias (79,83% do total) não apresentaram risco à saúde de crianças pela ingestão de água *in natura*. O resultado do índice de perigo (*Hazard index*) nestas sub-bacias variou de 0,15 a 0,92; com valor de 0,22 para o primeiro quartil (Q1); 0,33 para a mediana (Q2) e 0,41 para o terceiro quartil (Q3).

O ordenamento das 95 sub-bacias que não apresentaram risco pelo método RBCA permitiu selecionar aquelas menos propícias ao consumo *in natura*. Para a seleção das bacias com piores condições para o uso pretendido (potabilidade), foi utilizado o intervalo estatístico do terceiro quartil (Q3), que representa 25% dos valores mais elevados do índice de perigo, dentro deste grupo estão 25 amostras. O nome do principal curso de água, o código das amostras e os valores dos riscos estão na Tabela 21.

Tabela 21: Lista das bacias menos propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (Hazard Index)
IV 129	Rio Pirapó	0,41
TB 052	Rio Vermelho	0,41
TB 107	Rib.do Tigre	0,41
TB 155	Rio Fartura	0,41
TB 109	Rib.Macuco	0,42
TB 118	Rib.Penacho	0,42
TB 089	Rib.Barra Mansa	0,44
TB 128	Rib.dos Veados	0,46
TB 151	Rio Agua da Areia	0,47
TB 122	Rio dos Indios	0,48

(continua)

(continuação)

Amostra	Bacia	Índice de perigo (Hazard Index)
TB 047	Rio Cágado	0,5
TB 138	Rio Jundiaí	0,5
TB 124	Rib.S.Luis	0,53
IV 131	Rib. Vitória	0,56
IV 138	Rib.Sarandi	0,56
RL 071	Rio Claro	0,59
IV 104	Rio Barra Nova	0,61
IV 130	Rib. Dourados	0,64
TB 106	Água do Paranito	0,66
TB 105	Tangará	0,73
TB 154	Rio Lambari	0,76
IV 139	Rib.Maringá	0,77
TB 157	Rio Anhumas	0,82
TB 131	Rib.Jaborandi	0,9
TB 044	Rio Três Bocas	0,92

A hierarquização destas 95 sub-bacias permitiu selecionar também aquelas mais propícias para o consumo humano "*in natura*", ou seja, aquelas com menores valores de índices de perigo.

Para a seleção das bacias com melhores condições para o uso pretendido (potabilidade) foi utilizado o intervalo estatístico do primeiro quartil (Q1), que representa 25% dos valores mais baixos do valor do índice de perigo. Dentro deste grupo estão 25 amostras. O nome do principal curso de água das bacias mais propícias ao consumo *in natura*, o código das amostras e os valores do risco cumulativo (*Hazard index*) estão na Tabela 22.

Tabela 22: Lista das bacias hidrográficas mais propícias ao consumo *in natura* pelo método RBCA, com a identificação da amostra, nome do principal curso de água e valor do índice de perigo.

Amostra	Bacia	Índice de perigo (*Hazard Index*)
IG 100	Rio Sarandi	0,15
TB 030	Rio Lajeadinho	0,15
IG 204	Rio Floriano	0,16
IG 206	Rio Floriano	0,16
TB 085	Rib. Agua Grande	0,16
IG 091	Rio Marmeleiro	0,17
IG 205	Rio Castro Alves	0,17
IG 214	Rio Pilão	0,17
RL 032	Rio João Surra	0,17
RL 064	Rio Fartura	0,17
IV 134	Rib. Araçu	0,18
IG 086	Rio Cotejipe	0,19
IG 207	Benjamim Constant	0,19
IG 213	Rio Planalto	0,19
RL 065	Rio das Pombas	0,19
TB 108	Rio Congonhas	0,19
TB 111	Rio Congonhas	0,2
TB 117	Rib.Branco	0,2
RL 031	Rio S.João	0,21
RL 033	Rio Tatupeba	0,21
TB 093	Rib.Capivara	0,21
IG 097	Rio XV de Novembro	0,22
RL 067	Rib. Morimbondo	0,22
TB 082	Rio Pinheiro Seco	0,22
TB 090	Rib.Jaboticabal	0,22

A localização espacial das bacias inseridas no primeiro e terceiro quartis (Q1 e Q3), segundo o programa RBCA podem ser observadas na Figura 105.

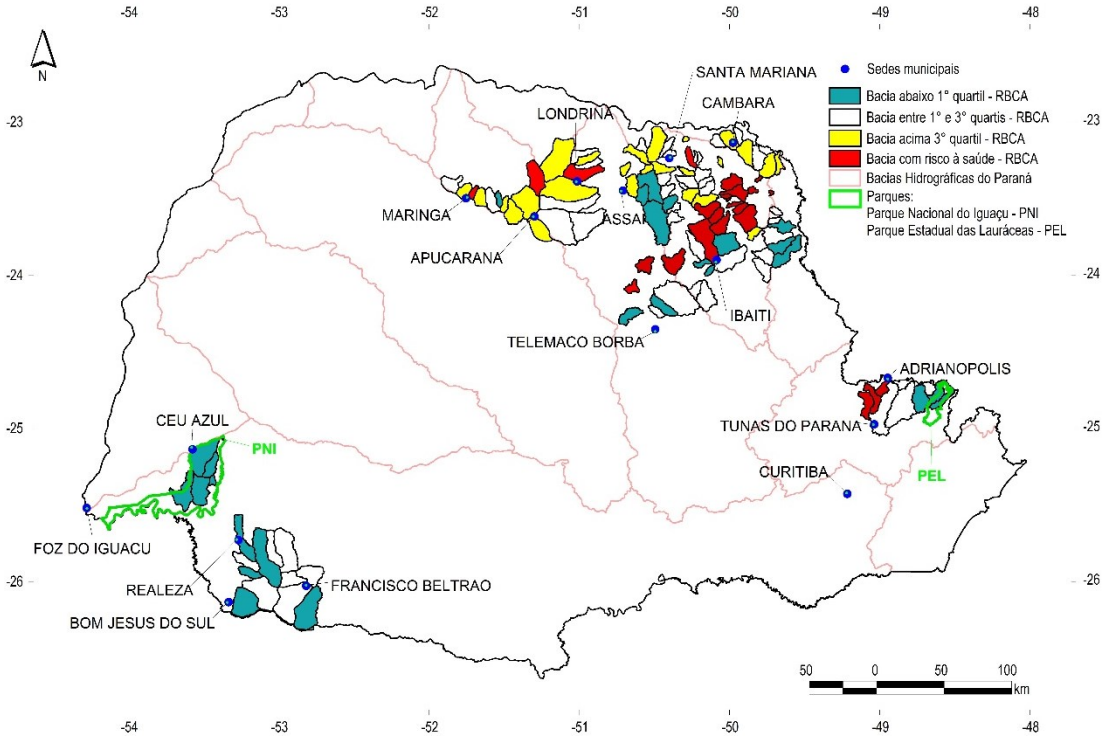


Figura 105: Localização das bacias mais propícias ao uso, pertencentes ao primeiro quartil (Q1) e menos propícias ao uso, pertencentes ao terceiro quartil (Q3), pelo método RBCA.

Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Assim como nos resultados do IRR, os resultados obtidos a partir do RBCA, salientam o conjunto de sub-bacias do Parque Nacional do Iguaçu (PNI) como áreas de referência pela qualidade dos recursos hídricos.

5.2.2.2 Discussão dos resultados

Aplicando o método IRR foram identificadas 52 bacias hidrográficas que não se enquadraram aos valores máximos e mínimos estabelecidos em regulamentos, decretos e portarias. Segundo o método RBCA, 25 sub-bacias apresentaram risco. Isto demonstra que o método do IRR é mais conservador, ou menos tolerante, em comparação ao programa RBCA.

Dentre as 52 sub-bacias identificadas como “bacias com risco” pelo método IRR, 25% (13 sub-bacias) também apresentaram riscos pelo método RBCA.

Por outro lado, dentre as 25 sub-bacias que apresentaram risco pelo método RBCA, 52% (13 sub-bacias) já haviam sido diagnosticadas com valores acima ou abaixo do permitido, na primeira etapa do método do IRR.

Sendo assim, dentre as 119 sub-bacias hidrográficas analisadas, treze apresentaram risco em ambos os métodos (Figura 106).

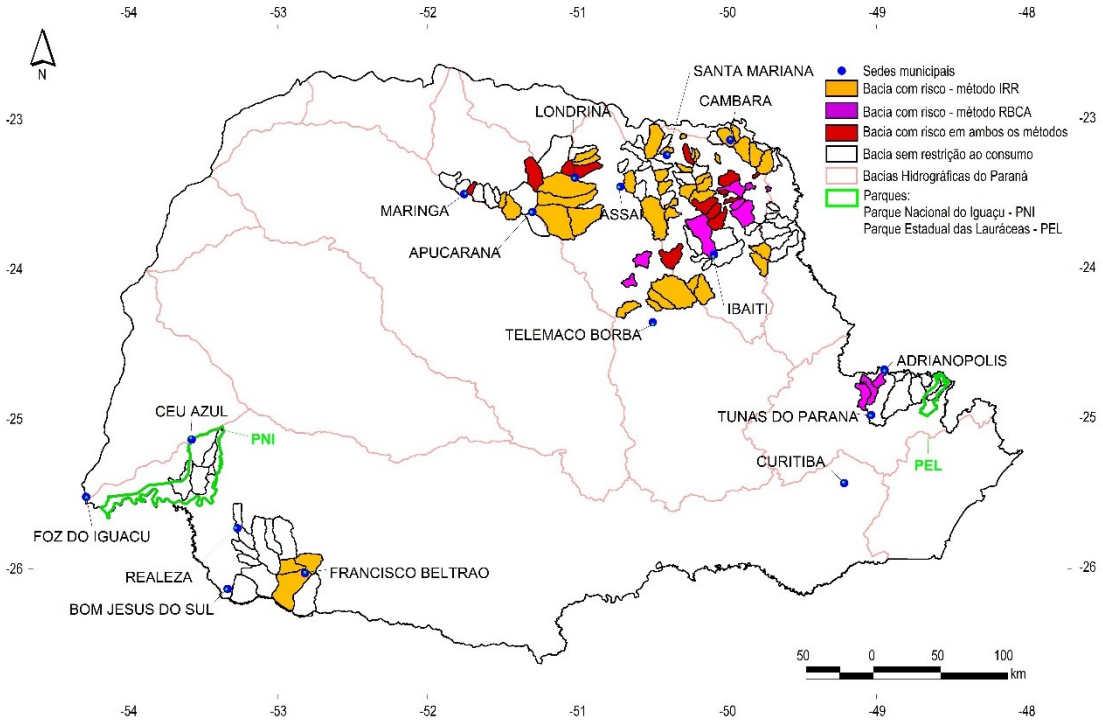


Figura 106: Mapa com as “bacias com risco” pelo método IRR, bacias com risco cumulativo e/ou carcinogênico pelo método RBCA e bacias com risco em ambos os métodos.

Fonte das Bacias hidrográficas do Paraná (SUDERHSA, 2007).

Centros urbanos como os municípios de Maringá, Arapongas, Londrina, Bandeirantes, Santo Antônio da Platina, conforme observado na Figura 107, estão localizados sobre algumas destas 13 sub-bacias hidrográficas com risco em ambos os métodos. Cabe destacar que, para o restante das bacias que apresentaram risco em ambos os métodos, predomina o uso do solo com atividades rurais e não ocorrem aglomerados urbanos.

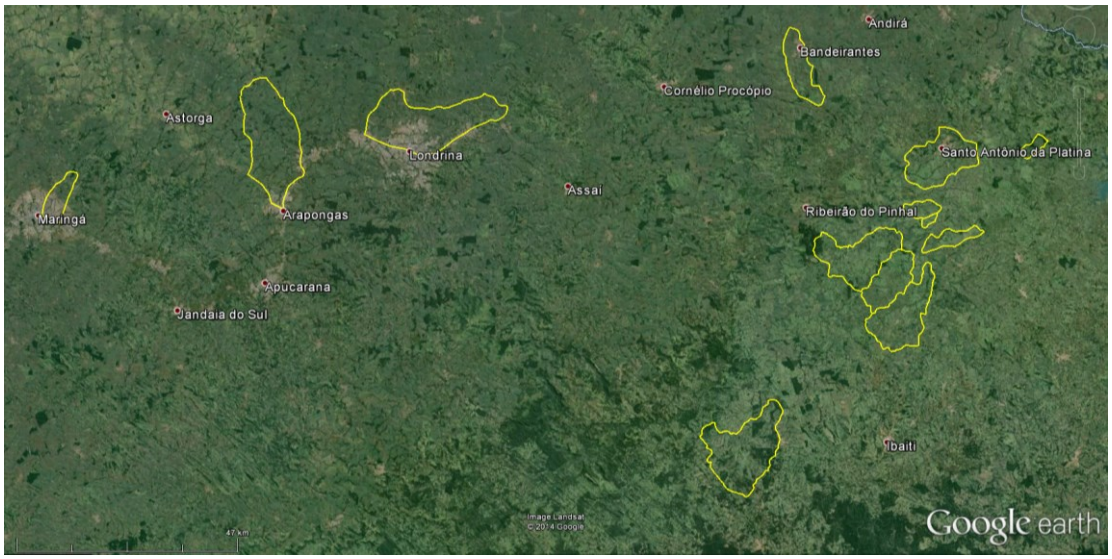


Figura 107: Bacias hidrográficas que apresentaram risco em ambos.
Fonte da imagem: *Google Earth* (2013).

Dentro do grupo composto com as 17 sub-bacias hidrográficas que apresentaram as piores condições para consumo pelo método do IRR; 11 sub-bacias (64,70%) também foram destacadas pelo método RBCA; tanto pelo diagnóstico de risco positivo em 3 amostras, quanto por 8 pertencerem ao grupo das amostras com as piores condições pelo método RBCA (acima do terceiro quartil), considerando o consumo de água *in natura* por crianças.

A comparação do IRR com o RBCA indica semelhança geográfica para as sub-bacias hidrográficas que apresentaram risco à saúde, bem como, para as sub-bacias mais favoráveis a captação, o que traz maior robustez ao IRR uma vez que o método RBCA já possui aplicação consagrada internacionalmente.

Ainda que mais restritivo, o método do IRR proposto demonstra ser uma ferramenta de fácil aplicação e baixo custo de implantação.

Já no grupo composto com as 17 sub-bacias hidrográficas que apresentaram as melhores condições de uso para potabilidade pelo método IRR, 15 também estavam presentes no grupo com as melhores condições para consumo humano pelo método RBCA, correspondência de 88,23%.

Com relação ao grupo de sub-bacias aptas ao consumo humano, tanto no método do IRR quanto no RBCA foi constatada a importância da existência de florestas para a conservação da qualidade da água. Sendo que, participam do grupo de sub-bacias hidrográficas mais propícias ao uso para consumo humano *in natura* as bacias hidrográficas que drenam o Parque Nacional do Iguaçu (PNI), e as bacias que drenam o Parque Estadual das Lauráceas (Vale do Ribeira).

A importância da vegetação na qualidade das águas foi destacada por Tundisi (2014), estimando que o desmate da vegetação que recobre as bacias hidrográficas resulta em um acréscimo de 100 vezes no custo do tratamento necessário para torná-la potável. O autor também destaca que a mudança na

composição química da água é ainda mais acentuada quando há criação de gado ou uso de fertilizantes e pesticidas nas margens dos rios.

Os resultados comprovam que, havendo valores orientadores para determinado tipo de uso da água, a análise hidroquímica multielementar e posterior comparação das concentrações detectadas com valores orientadores, pode ser de grande utilidade para o gerenciamento, planejamento e monitoramento dos recursos hídricos. Em investigações preliminares, este procedimento apresenta excelentes resultados, tendo em vista a relação de custo e benefício.

Sendo assim, espera-se que com o IRR os gestores dos recursos hídricos estejam subsidiados tecnicamente, com o auxílio da hidroquímica multielementar, para a tomada de decisão em projetos de abastecimento público.

O método do IRR sugerido não necessita de investigações locais detalhadas, portanto, os custos envolvidos não são elevados, o que viabiliza o uso nos projetos de gerenciamento dos recursos hídricos e seleção de bacias hidrográficas destinadas ao abastecimento público.

Os custos que envolvem o método ocorrem durante a aquisição da amostra (custos de campo), e posterior análise laboratorial para a obtenção de laudos físico-químicos. Neste caso, quanto menor o limite de detecção do método analítico utilizado, melhor será o resultado. Se o limite do método analítico for superior ou igual ao respectivo valor de referência, o método tornar-se-á inapropriado e pouco consistente.

A aplicação do método depende da prévia definição de concentrações máximas toleráveis, ou permitidas por lei, para qualquer que seja o uso pretendido do recurso hídrico analisado.

Ressalta-se que, as concentrações dos elementos nas amostras correspondem a valores totais, portanto, em caso de necessidade de consumo destas águas, é apropriado realizar a especiação química e estudos toxicológicos de detalhe para confirmar a toxicidade dos elementos.

Sendo assim, espera-se que com o IRR os gestores dos recursos hídricos estejam subsidiados tecnicamente, com o auxílio da hidroquímica multielementar, na tomada de decisão em projetos de abastecimento público.

Além de ser uma ferramenta para tomada de decisão, o IRR também contribui para evitar a exposição da população ao risco toxicológico e/ou carcinogênico.

5.2.3 Assinaturas antrópicas nos recursos hídricos superficiais da Formação Serra Geral

A aplicação de técnicas hidroquímicas multielementares na detecção de passivos ambientais tem se tornado cada vez mais importante nos estudos sobre a influência antrópica no meio natural. Com esta abordagem, este item apresenta o estudo sobre assinaturas antrópicas nos recursos hídricos drenam a Formação Serra Geral no Estado do Paraná.

5.2.3.1 Localização das bacias hidrográficas

Dentre as 119 sub-bacias pertencentes ao banco de dados desta pesquisa, 61 drenam exclusivamente a Formação Serra Geral.

Considerando a espacialização destas sub-bacias, quatro regiões foram individualizadas (Figura 108):

- No Norte Central do estado, entre os municípios de Maringá e Londrina, em uma área com intensa ocupação urbana.
- No Norte Pioneiro do estado, próximo aos municípios de Cornélio Procópio, Bandeirantes, Andirá e Cambará, onde o uso do solo predominante é agrícola (destaque para o plantio de cana de açúcar)
- No sudoeste do estado, região de Francisco Beltrão, próximo à fronteira com Santa Catarina.
- Na região oeste do estado, próximo ao município de Medianeira, destacam-se as bacias que drenam o Parque Nacional do Iguaçu, e desta forma representam o "branco" em relação ao uso do solo, em função do predomínio de matas e florestas preservadas.

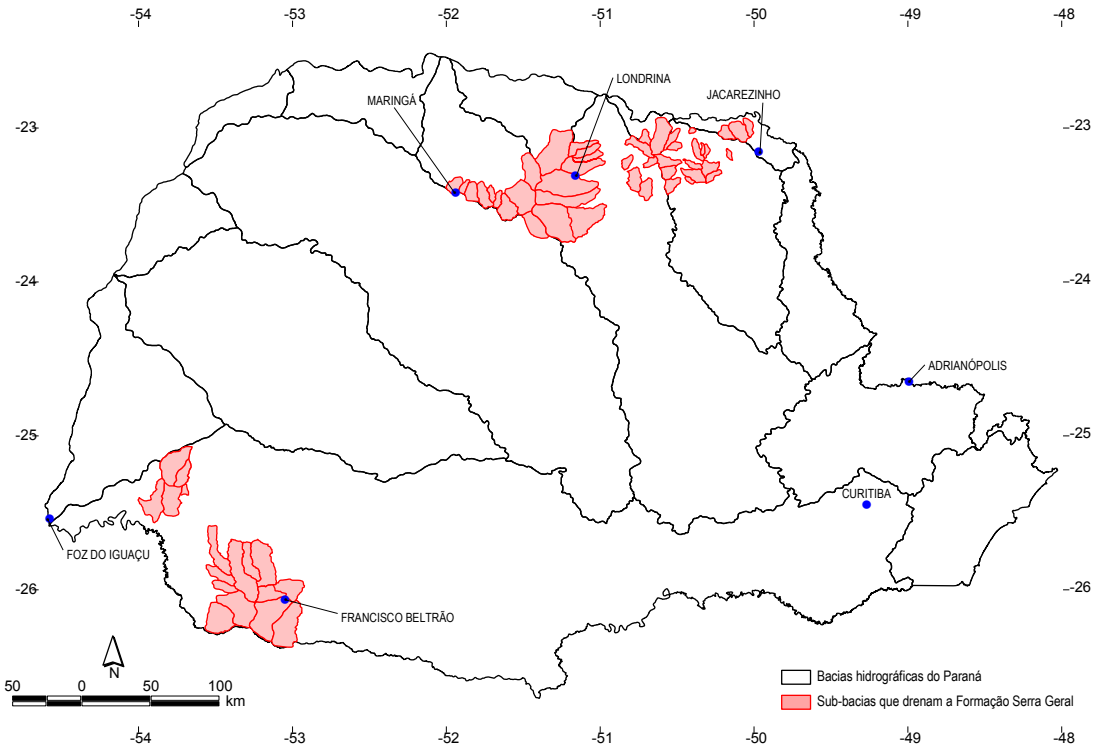


Figura 108: Sub-bacias hidrográficas que drenam a Formação Serra Geral.

5.2.3.2 Análise estatística e distribuição dos teores de nitrato

Considerando as 61 sub-bacias que drenam a Fm. Serra Geral, os valores de nitrato dissolvidos nas águas variaram entre 0,12 mg L^{-1} e 28,18 mg L^{-1}. A mediana foi 2,5 mg L^{-1}, primeiro e terceiro quartis: 1,06 mg L^{-1} e 4,74 mg L^{-1} respectivamente.

Os valores mais elevados estão situados na região Norte Central e Norte Pioneiro do estado. As bacias que drenam a área urbana de Maringá e Londrina apresentaram as mais elevadas concentrações.

A Figura 109 apresenta a distribuição espacial do nitrato nas águas, seguindo a escala em percentil.

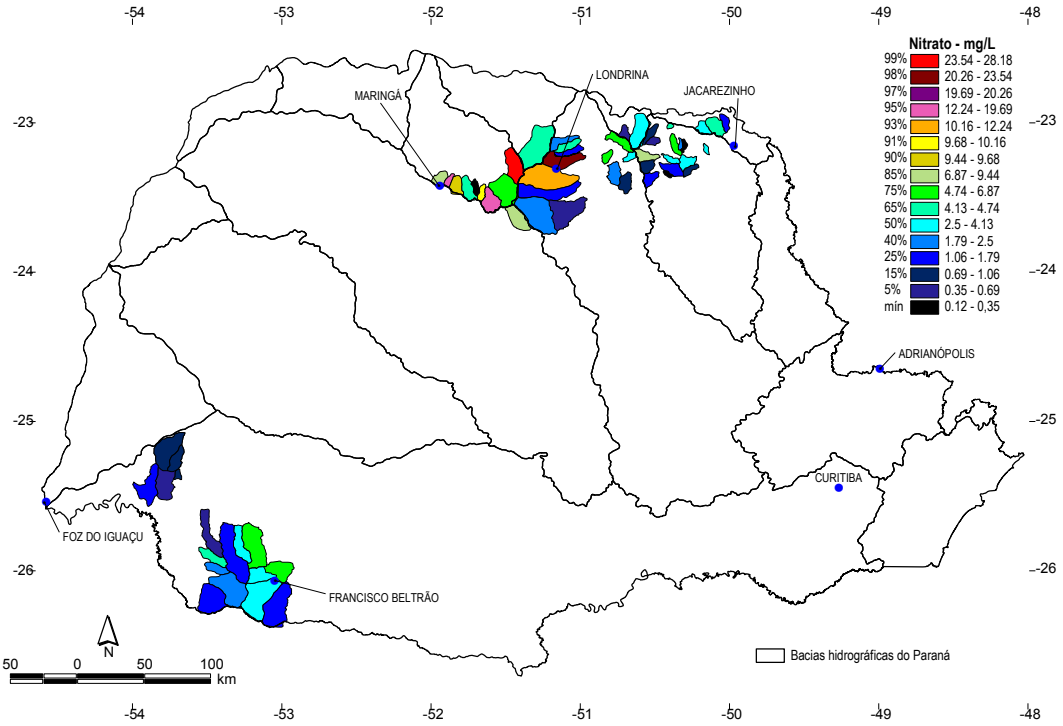


Figura 109: Distribuição espacial do nitrato nas águas.

5.2.3.3 Análise de correlação

Na presente tese, as correlações inicialmente foram registradas na forma de tabela ou matriz, com o auxílio do *software Statística 8.1*. Destaca-se que, no cálculo da matriz de correlação, os valores de "r" não se alteraram para aqueles elementos que podem apresentar mais de uma valência possível. Ou seja a correlação entre dois elementos (X e Y) permanece a mesma independentemente dos diferentes valores de valência. Por exemplo, o valor do coeficiente de correlação "r" entre As [3+] e Rb [1+] é igual ao "r" entre As [5+] e Rb [1+].

Dentre as 55 das variáveis avaliadas, não foram detectadas concentrações de As, Nb, Sb, Th, Tl em nenhuma das 61 sub-bacias sobre a Fm. Serra Geral. Sendo assim, as 57 variáveis hidroquímicas analisadas foram: Al, B, Ba, Br, Br^-, Ca, Cd, Ce, Cl, Cl^-, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, F^-, PO_4^{-2}, Gd, Hf, Hg, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, NO_3^-, NO_2^-, P, Pb, Pr, Rb, Ru, S, Sc, Si, Sm, Sn, Sr, SO_4^{-2}, Tb, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr.

Ainda que o resultado de "r" crítico 0,354 ao nível de significância de 0,01 (valor crítico de "r" obtido na tabela de "r" crítico de Pearson) possa ser utilizado para indicar correlações significantes, optou-se por utilizar coeficientes maiores que 0,5 para indicar elementos associados ao nitrato.

Esta correlação objetiva representar associações multielementares cuja fonte esteja associada a atividades antrópicas. A Tabela 23 apresenta as variáveis com coeficientes de correlação r > 0,5.

Tabela 23: Variáveis hidroquímicas com coeficientes de correlação com o nitrato maiores ou iguais a 0,5.

Elemento	Coeficientes de correlação com o nitrato
P	0,824
Cs	0,804
Fosfato	0,776
Nitrito	0,692
Rb	0,685
Cr	0,681
K	0,678
Cloretos	0,671
Ho	0,638
Eu	0,624
Tm	0,586
STD calculado	0,584
Na	0,576
Cl	0,561
Er	0,546
Pr	0,532
Lu	0,523
Sulfatos	0,513
Yb	0,512
Tb	0,508

Conforme descrito no capítulo Material e métodos, as variáveis hidroquímicas identificadas mediante a análise estatística tiveram suas concentrações convertidas para meq L^{-1}. Em sequência, as concentrações foram somadas e espacializadas, com o intuito de identificar as bacias com maiores e menores concentrações de elementos cuja origem seja atribuída a efluentes antrópicos (urbano, industrial, rural, ou soma destes). A Figura 110 apresenta as bacias hidrográficas com a espacialização desta soma.

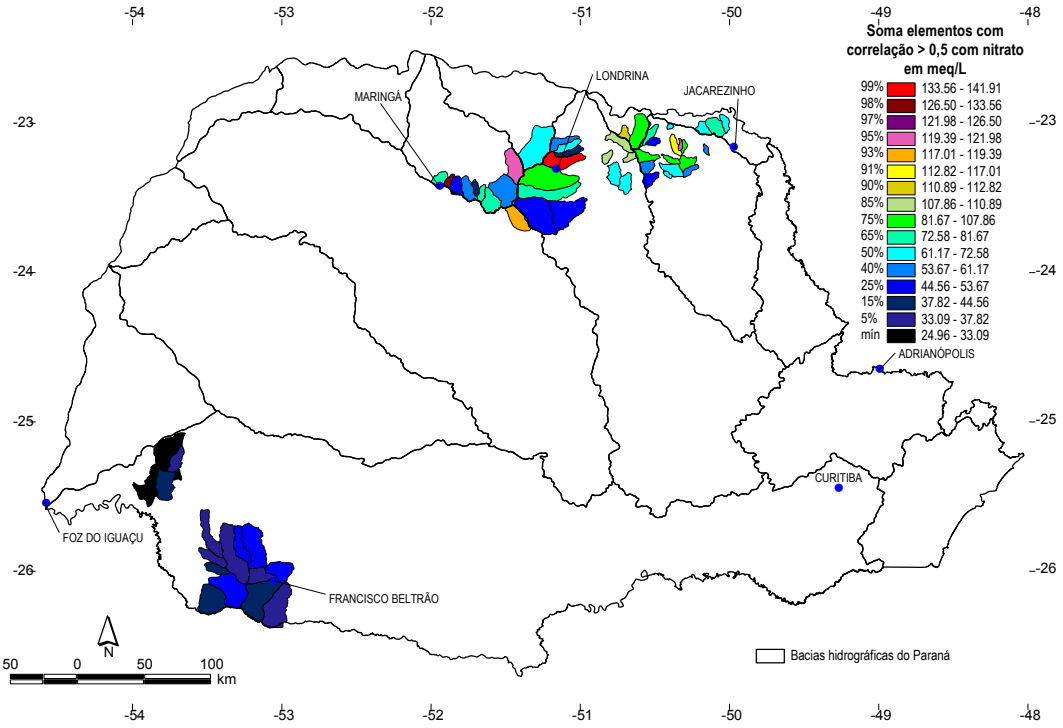


Figura 110: Espacialização do somatório das concentrações das variáveis com coeficientes de correlação com o nitrato maiores que 0,5.

5.2.3.4 Assinaturas antrópicas na Formação Serra Geral

Comparando os resultados obtidos na espacialização dos teores da análise de correlação, com imagens de satélite, observa-se que as concentrações mais elevadas (acima do terceiro quartil) estão associadas a presença de áreas urbanas de elevada densidade populacional e extensão territorial (Figura 111).

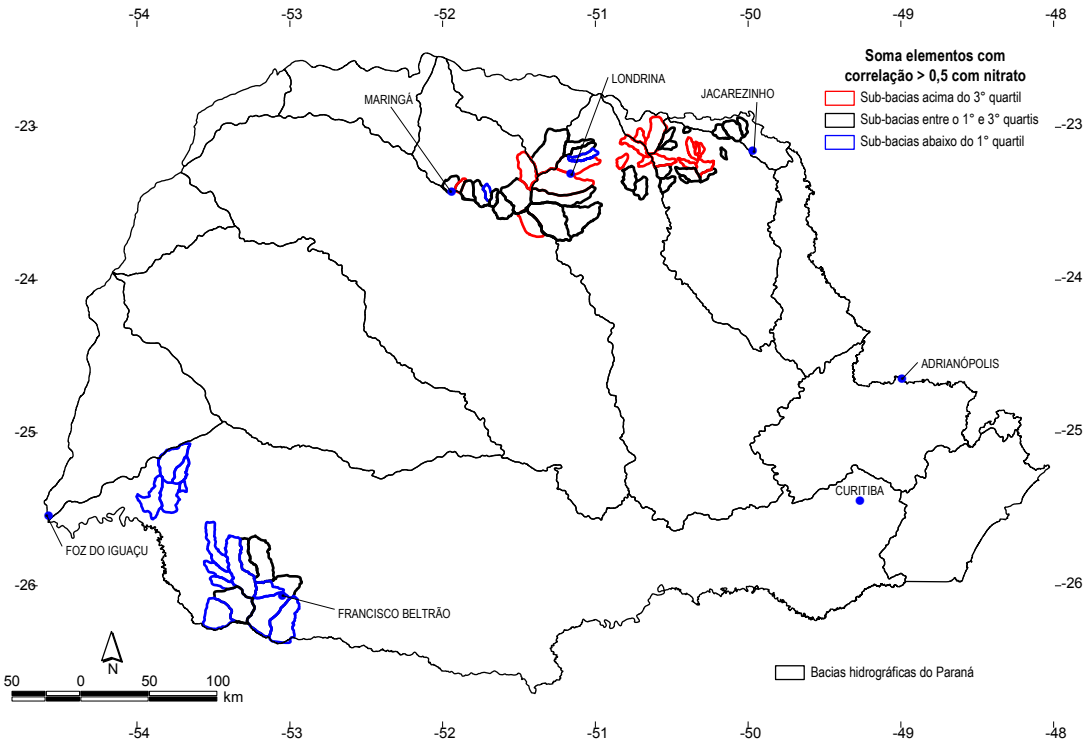


Figura 111: Sub-bacias hidrográficas acima do 3° quartil (vermelho) e abaixo do 1° quartil (azul) relacionadas as concentrações das variáveis com coeficientes de correlação com o nitrato maior que 0,5.

Cabe destaque para a região praticamente conurbada entre os municípios de Maringá e Londrina, onde foram detectadas elevadas concentrações de nitrato e efluentes correlatos nas águas superficiais. Nesta região, também são encontradas as maiores concentrações de nitrato nas águas subterrâneas, segundo Athayde (2013).

Aumenta a possibilidade de concentrações elevadas de efluentes antrópicos nas regiões Norte Central e Norte Pioneiro do Paraná, o fato destas regiões situarem-se sobre áreas com as menores precipitações do estado (muitas estações detectam < 1400 mm ano^{-1}), este fenômeno favorece a concentração de elementos químicos dissolvidos nas águas das bacias hidrográficas.

As menores concentrações de nitrato estão associadas à áreas onde predominam florestas sem ação antrópica (Parque Nacional do Iguaçu). Baixas concentrações também são destaque nas sub-bacias da região sudoeste, onde não ocorrem aglomerados urbanos expressivos, ainda que predomine o uso agrícola de solo.

Duas sub-bacias situadas na região entre Maringá e Londrina apresentaram concentrações abaixo do primeiro quartil. Ao verificar estas sub-bacias nas imagens orbitais, pode-se observar que são áreas onde não existem zonas urbanas. Isso torna os resultados mais robustos, indicando que as atividades urbanas representam a maior fonte poluição, e as áreas verdes as regiões com melhor qualidade das águas.

Corrobora o predomínio de baixos valores de nitrato na região sudoeste, o fato deste território receber valores de precipitação elevados, acima de 1700 mm ano^{-1}(conforme observações na Figura 17), ocasionando uma possível diluição dos efluentes no ciclo hidrológico.

Comparando as concentrações obtidas nos recursos hídricos com o mapa de densidade populacional do Paraná (Figura 112), observa-se boa relação espacial das sub-bacias hidrográficas com elevadas concentrações de elementos dissolvidos, e áreas com alta densidade populacional, contribuindo com o diagnóstico de fontes antrópicas e suas assinaturas nas águas.

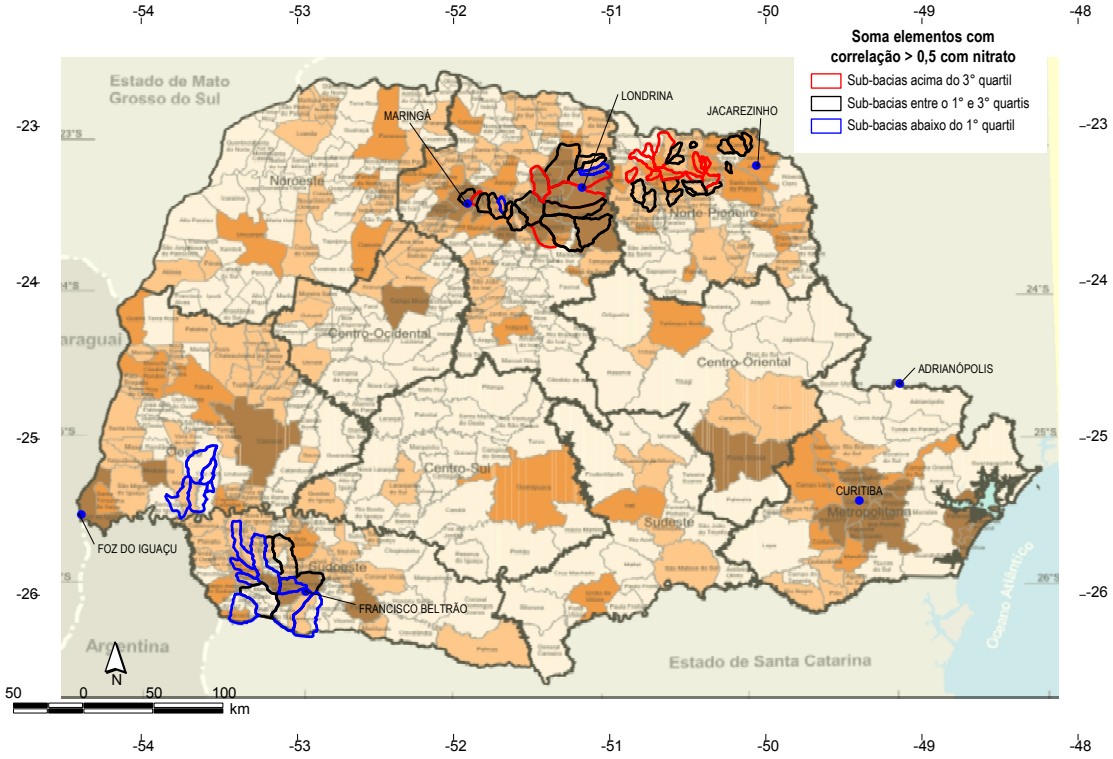


Figura 112: Distribuição espacial das concentrações das variáveis que representam assinaturas antrópicas nas águas sobre o mapa de densidade populacional do Paraná.

Considerando as variáveis detectadas na matriz de correlação, podemos observar que a ocorrência associada ao nitrato, fósforo, fosfato, nitrito, cromo, potássio, cloreto, cloro, sulfato e STD, representam uma assinatura antrópica, cujas fontes estão relacionadas à poluição urbana e/ou pelo uso agrícola do solo.

A grande tradição agrícola do estado do Paraná é marcante na associação entre os elementos: N, P, K. Considerando apenas as concentrações somadas destes três elementos, pode-se observar que bacias com valores maiores que o terceiro quartil predominam na região Norte Central e Norte Pioneiro do estado.

Na região de Maringá e Londrina, elevados valores representam um somatório de usos do solo (urbano e agrícola). Cabe destaque para a região noroeste, próximo aos municípios de Bandeirantes e Abatiá, onde predomina o uso do solo agrícola e as áreas urbanas são pouco expressivas. Nestas bacias, atualmente, existe intensa ocupação do solo pela indústria da cana de açúcar.

A soma em meq L^{-1} dos elementos N+P+K também ressalta as sub-bacias da região sudoeste do estado, próximas ao município de Francisco Beltrão (Figura 113).

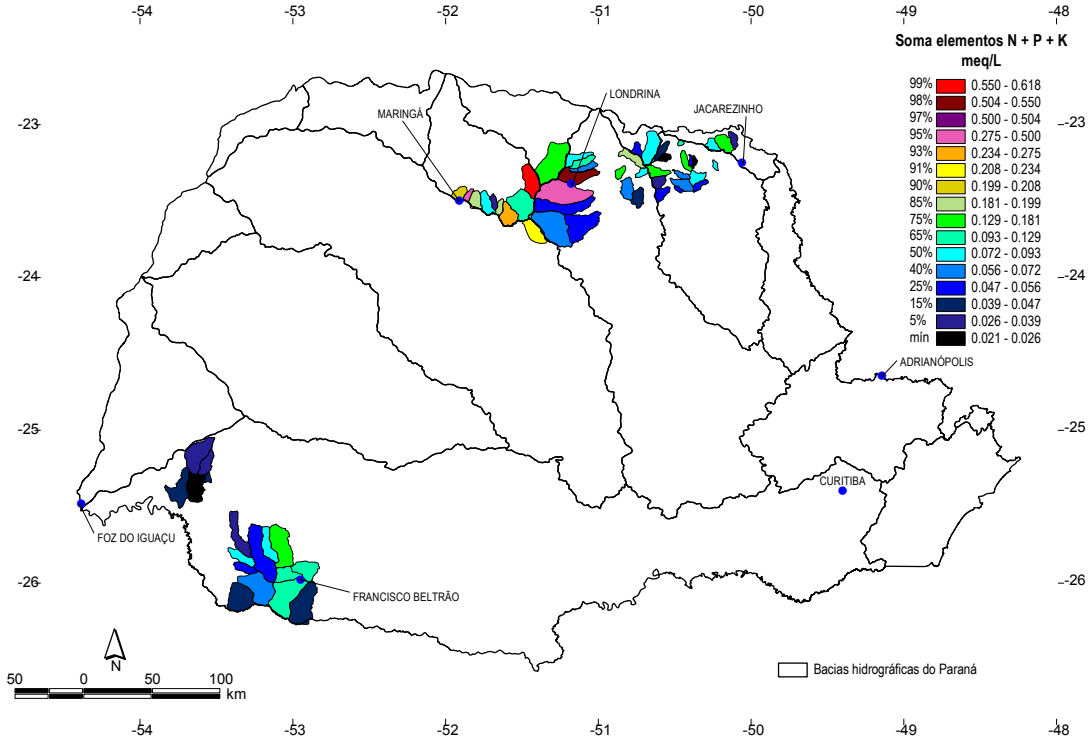


Figura 113: Distribuição espacial dos valores da soma "N+P+K".

As bacias hidrográficas que apresentaram valores da soma N+P+K menores que o primeiro quartil localizam-se predominantemente na região do Parque Nacional do Iguaçu.

Ressalta-se a importância do elemento cromo como indicador de poluição urbana, associada à disposição inadequada de resíduos (aterros), estações de tratamento de esgoto ineficientes, bem como (e principalmente) à indústria têxtil e curtumes. Estas últimas atividades são destaque na região entre Maringá e Londrina.

O cromo obteve boa correlação com o nitrato (0,681) e representa um contaminante de extrema periculosidade em função de sua toxicidade. A Figura 114 apresenta a distribuição espacial do cromo. Sua fonte antrópica está associada, principalmente, a curtumes e a indústria têxtil. O cromo foi detectado em sete sub-bacias hidrográficas. Mais uma vez, a região Norte Central (onde localizam-se os municípios de Maringá e Londrina) detectou cinco, destas sete sub-bacias, que apresentam as maiores concentrações de cromo (entre 0,6 e 1,1 µg L^{-1}).

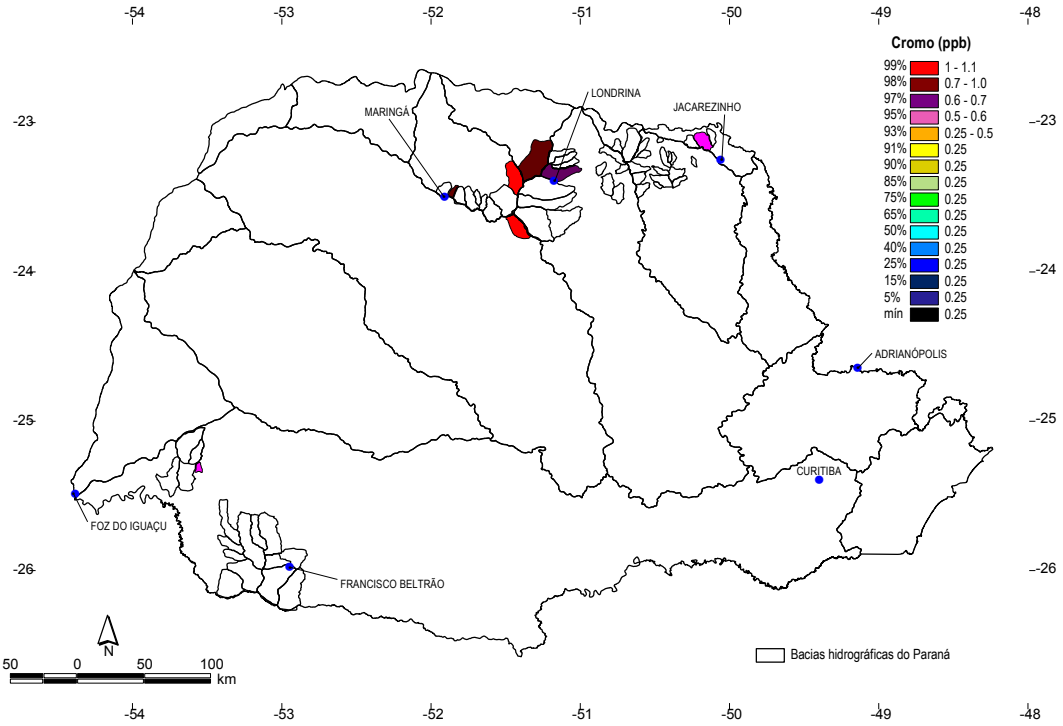


Figura 114: Distribuição espacial do cromo.

Nas sub-bacias IV-153 e IV-104, que apresentaram as maiores concentrações de cromo total dissolvido nas águas, foi observada a existência de curtumes, aterros sanitários / lixões, estações de tratamento de esgoto e usinas de cana de açúcar. Tais atividades são fontes potenciais de contaminação das águas.

Duas sub-bacias hidrográficas apresentaram teores de 0.5 µg L^{-1} de cromo. Uma está localizada na região do Norte Pioneiro e outra no limite leste do Parque Nacional do Iguaçu. Para esta última, observa-se que mesmo drenando uma área com predomínio de florestas, a proximidade com áreas agrícolas (onde o cromo está presente nos agroquímicos), pode ser indicativa da fonte deste elemento.

Cabe também ressaltar a ocorrência de elementos terras raras (ETR) correlacionados com o nitrato.

Nas áreas urbanas, como em Maringá, a fonte destes elementos pode estar associada a depósitos de resíduos que contenham baterias, telas de LED/LCD, pilhas, dentre outros equipamentos que utilizam os ETR em seu processo produtivo. Entretanto, não foram descritos teores elevados nas bacias que drenam o município de Londrina (local com as maiores concentrações de nitrato nas águas). Este fato sugere fonte natural (interação água - rocha) para estes elementos.

Tais fatos sugerem uma assinatura natural, fonte geológica, para os elementos: ETR, Rb e CS. Sendo assim, a correlação positiva com o nitrato é devida a coincidência espacial entre as bacias hidrográficas que drenam as áreas urbanas e o substrato geológico.

5.2.3.5 Fontes de poluição

Os resultados aqui obtidos sugerem que a presença de áreas urbanas, em especial as grandes densidades populacionais, contribuem significativamente para o aporte de inúmeras substancias químicas nos recursos hídricos.

Mediante análise de imagens orbitais (*Google Earth* 2013 e Wikimapia 2013) foi possível identificar diferentes atividades antrópicas que se caracterizam como fontes pontuais de contaminação, entretanto detectadas no exutório das bacias hidrográficas. Dentre estas fontes, cabe destaque para estações de tratamento de esgoto, curtumes, zonas industriais, usinas de álcool, distribuidora de combustíveis, cemitérios.

Ao comparar as sub-bacias hidrográficas acima do terceiro quartil (no que diz respeito as concentrações das variáveis que indicam assinaturas antrópicas), com a localização das fontes potenciais de poluição mapeadas, observa-se que as estações de tratamento de esgotos representam o maior número de ocorrências no que diz respeito a fontes de contaminação.

A bacia IV - 180 (rib. Morangueira) drena o município de Maringá e registra um dos mais elevados índices de poluição (Figura 115). Com o auxílio das imagens consultados em Wikimapia (2013) observa-se que, nesta bacia existe uma estação de tratamento de esgotos (ETE- Alvorada) que já foi multada pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente de Maringá (Portal Agora, 2012) devido ao lançamento de efluentes de forma irregular neste recurso hídrico.



Figura 115: Detalhe da bacia hidrográfica IV - 180 e estação de tratamento de esgotos.

Fonte das imagens: *Google Earth* (2013).

Próximo ao município de Londrina foram mapeadas inúmeras fontes de contaminação que são responsáveis pela poluição e degradação dos recursos hídricos. Foram observadas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE), assim como curtumes (principal fonte de cromo nas águas), aterro de resíduos e usinas de cana de açúcar. Esta última, principalmente em função do vinhoto, é responsável por elevadas concentrações de nitrato, fósforo, nitrito, potássio, cloreto, STD e sódio.

A Figura 116 apresenta, como exemplo, imagens de detalhe das diversas fontes de poluição existentes na bacia hidrográfica IV – 153 (rib. Barro preto). Nesta bacia as concentrações das variáveis que compõem a assinatura antrópica (P, Cs, PO_4^{-2}, NO_2^-, Rb, Cr, K, Cl^-, Ho, Eu, Tm, STD, Na, Er, Pr, Lu, SO_4^{-2}, Yb e Tb) estão entre as mais elevadas dentre as bacias que drenam a Formação Serra Geral.

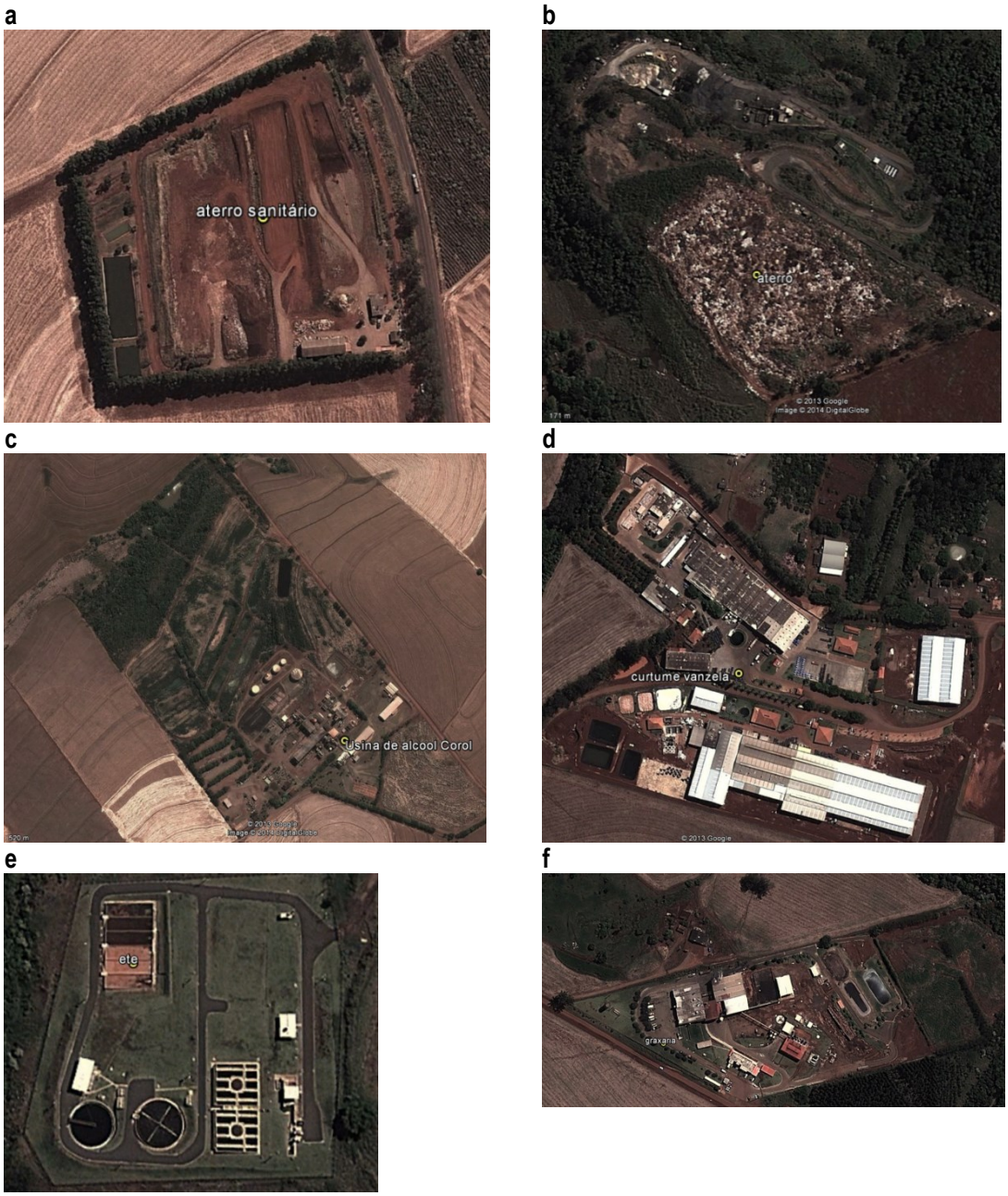


Figura 116: Fontes de contaminação na bacia IV - 153: "A" e "B" - aterros; "C" - usina de cana de açúcar; "D" - curtume; "E" - ETE; "F" - graxaria.

Fonte das imagens (a), (b), (c), (d) (Wikimapia,2013), imagens (e), (f) (*Google Earth, 2013*).

5.2.3.6 Discussão dos resultados

A ocorrência de nitrato nas águas demonstra que efluentes antrópicos já fazem parte dos recursos hídricos, principalmente nas regiões norte e noroeste do Paraná.

Além de elevada densidade populacional, nestas regiões, historicamente, existe o uso de agroquímicos para a agricultura (inicialmente com o café, algodão e atualmente com predomínio da cultura da cana de açúcar e soja).

A associação estatística do nitrato com variáveis: fósforo, fosfato, nitrito, cromo, potássio, cloreto, cloro, sulfato e STD possibilitou caracterizar uma assinatura hidrogeoquímica da ação antrópica nos recursos hídricos que drenam a Formação Serra Geral.

Os resultados mais elevados da soma das variáveis que apresentaram coeficiente de correlação acima de 0,5 com o nitrato (P+ Cs+ PO_4^{-2}+ NO_2^-+ Rb+ Cr+ K+ Cl^-+ Ho+ Eu+ Tm+ STD+ Na+ Er+ Pr+ Lu+ SO_4^{-2}+ Yb + Tb) estão associados à fontes de contaminação como ETE, cemitérios, usinas de cana de açúcar, curtumes e áreas industriais.

Destacam-se as ocorrências de cromo total dissolvido nas águas, cuja presença está associada a fontes de poluição antrópicas como curtumes e/ou indústria têxtil. Por se tratar de um elemento com potencial toxicológico e carcinogênico, devem ser realizadas análises que busquem caracterizar a especiação do cromo, e assim identificar riscos à saúde humana devido a ingestão de águas superficiais.

Ainda que exista associação dos elementos N+P+K, cuja principal fonte são fertilizantes agrícolas, esta relação é potencializada pela presença de ETE, áreas de pesca (pesqueiros) e usinas de cana de açúcar, que lançam seus efluentes nos recursos hídricos. Desta forma, a assinatura N+P+K também sugere que impacto no quimismo das águas superficiais, possa ser atribuído à fontes de poluição por atividades urbanas.

As bacias que drenam o Parque Nacional do Iguaçu apresentaram as menores concentrações de variáveis associados ao nitrato. Isso demonstra o papel essencial da vegetação na proteção dos recursos hídricos, seja como uso do solo predominante, ou na importante presença das matas e florestas nas áreas de preservação permanente das drenagens.

A coincidência espacial entre as bacias que drenam a região de Maringá com o substrato geológico da Fm. Serra Geral (enriquecidos nos elementos Rb, Cs e ETR), pode explicar a correlação positiva destes elementos com o nitrato.

Conclui-se, portanto, que a presença de centros urbanos e respectivas ações antrópicas (principalmente lançamento de efluentes) impactam os recursos hídricos. Tais impactos geram uma associação multielementar cujos maiores e menores valores estão correlacionados com as concentrações de nitrato dissolvido nas águas superficiais.

5.3 Aplicação de dados hidroquímicos multielementares na exploração mineral

A seguir serão apresentados os resultados obtidos a partir da análise dos dados hidroquímicos multielementares, com vistas às potencialidades econômico-minerais em oito bacias afluentes do rio Ribeira, região do Vale do Ribeira no Paraná. Os rios amostrados foram: São João, João Surra, Tatupeba, São Sebastião, ribeirão Grande, Carumbé, do Rocha e Mato Preto.

5.3.1 Análise estatística

Ressalta-se que as análises estatísticas foram calculadas após a transformação das concentrações de $\mu g\ L^{-}1$ para meq L^{-1}.

5.3.1.1 Elementos presentes e ausentes

Do total de 70 elementos analisados, 29 não foram detectados em nenhuma das oito bacias hidrográficas (Ag, Au, Be, Bi, Cd, Cr, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, In, Nb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, S, Se, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, W e Zr). Sendo assim, os 41 elementos detectados, mais o ânion fluoreto foram utilizados nas próximas etapas, isso inclui a análise da correlação, análise fatorial e interpretações. As variáveis analisadas foram: Al, As, B, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Tm, U, V, Y, Yb, Zn e F.

5.3.1.2 Análise de correlação

A partir das concentrações em meq L^{-1} foi obtida a matriz de correlação das 42 variáveis (Tabela 24). A partir desta matriz as variáveis foram ordenadas segundo os maiores valores dos coeficientes de correlações “r”, desta forma foi possível elaborar o diagrama de correlação, apresentado a seguir.

Tabela 24: Matriz de Correlação as 42 variáveis das sub-bacias hidrográficas da região do Vale do Ribeira.

	Al	As	B	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Fe	Ho	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Si	Sm	Sr	Tm	U	V	Y	Yb	Zn	F
Al	***1,000***																																									
As	-0,311	***1,000***																																									
B	-0,212	-0,577	***1,000***																																								
Ba	***0,754***	-0,040	-0,703	***1,000***																																								
Br	-0,393	0,282	0,336	-0,692	***1,000***																																						
Ca	0,024	***0,468***	-0,742	***0,455***	-0,528	***1,000***																																					
Ce	***0,701***	-0,056	-0,565	***0,935***	-0,731	0,291	***1,000***																																				
Cl	-0,323	-0,089	***0,775***	-0,817	***0,836***	-0,791	-0,729	***1,000***																																			
Co	0,141	0,379	-0,243	-0,016	***0,700***	-0,258	-0,138	0,354	***1,000***																																		
Cs	-0,680	***0,540***	-0,162	-0,276	-0,194	***0,473***	-0,152	-0,209	-0,491	***1,000***																																	
Cu	0,158	0,327	-0,447	0,221	0,322	0,021	0,084	0,000	***0,816***	-0,361	***1,000***																																
Dy	-0,212	***0,531***	-0,600	0,248	0,048	0,074	0,339	-0,258	0,365	0,269	***0,447***	***1,000***																															
Er	-0,423	***0,745***	-0,775	0,181	-0,093	***0,610***	0,146	-0,500	0,118	***0,626***	0,289	***0,775***	***1,000***																														
Eu	-0,950	0,281	0,293	-0,755	0,351	-0,164	-0,606	0,378	-0,178	***0,709***	-0,218	0,293	0,378	***1,000***																													
Fe	0,287	0,061	-0,369	0,280	0,394	-0,200	0,113	0,044	***0,861***	-0,663	***0,833***	0,411	0,120	-0,359	***1,000***																												
Ho	-0,423	***0,745***	-0,775	0,181	-0,093	***0,610***	0,146	-0,500	0,118	***0,626***	0,289	***0,775***	***1,000***	0,378	0,120	***1,000***																											
K	0,265	0,383	-0,843	***0,737***	-0,317	0,357	***0,726***	-0,635	0,303	0,002	***0,547***	***0,801***	***0,644***	-0,260	***0,504***	***0,644***	***1,000***																										
La	0,348	0,155	-0,269	***0,420***	-0,271	-0,137	***0,639***	-0,209	0,098	0,043	0,120	***0,592***	0,209	-0,079	0,085	0,209	***0,513***	***1,000***																								
Li	-0,259	-0,370	***0,758***	-0,629	0,397	-0,780	-0,455	***0,728***	0,077	-0,122	0,014	-0,115	-0,446	***0,435***	-0,046	-0,446	-0,493	0,162	***1,000***																							
Lu	-0,179	***0,709***	-0,293	-0,207	***0,772***	-0,110	-0,276	0,378	***0,891***	-0,079	***0,655***	***0,488***	0,378	0,143	***0,607***	0,378	0,274	0,079	-0,009	***1,000***																						
Mg	0,357	0,127	-0,700	***0,705***	-0,661	***0,827***	***0,523***	-0,837	-0,152	0,063	0,302	0,018	0,352	-0,493	0,079	0,352	***0,505***	-0,079	-0,655	-0,240	***1,000***																					
Mn	***0,784***	-0,104	-0,556	***0,800***	-0,235	0,247	***0,596***	-0,482	0,366	-0,670	0,384	0,029	-0,052	-0,893	***0,616***	-0,052	***0,518***	0,050	-0,612	0,085	***0,515***	***1,000***																			
Mo	-0,062	***0,740***	-0,643	0,365	-0,339	***0,547***	***0,492***	-0,498	-0,104	***0,657***	0,032	***0,614***	***0,719***	0,146	-0,237	***0,719***	***0,609***	***0,542***	-0,445	0,188	0,317	-0,067	***1,000***																		
Na	0,066	0,238	-0,444	0,262	0,337	-0,235	0,232	-0,008	***0,749***	-0,349	***0,726***	***0,778***	0,390	-0,061	***0,869***	0,390	***0,709***	0,358	-0,026	***0,638***	-0,062	0,393	0,102	***1,000***																	
Nd	***0,562***	-0,119	-0,124	***0,498***	-0,208	-0,230	***0,631***	-0,160	0,000	-0,301	-0,277	0,207	-0,160	-0,424	0,072	-0,160	0,311	***0,568***	-0,244	-0,061	-0,222	***0,436***	0,221	0,232	***1,000***																
Ni	-0,356	0,213	0,000	-0,350	***0,664***	-0,383	-0,391	***0,447***	***0,738***	-0,187	***0,775***	***0,462***	0,224	0,338	***0,682***	0,224	0,192	0,000	***0,462***	***0,676***	-0,238	-0,136	-0,198	***0,695***	-0,430	***1,000***															
P	0,371	-0,547	0,008	0,322	-0,065	-0,423	0,294	-0,032	0,332	-0,674	***0,536***	0,207	-0,224	-0,327	***0,670***	-0,224	0,336	0,247	0,345	-0,061	0,081	0,382	-0,430	***0,579***	0,056	***0,487***	***1,000***													
Pb	-0,418	0,078	-0,344	0,132	-0,577	***0,698***	0,076	-0,645	-0,646	***0,647***	-0,279	0,073	***0,524***	0,290	-0,432	***0,524***	0,164	-0,311	-0,453	-0,472	***0,559***	-0,176	0,310	-0,310	-0,381	-0,307	-0,272	***1,000***												
Pr	-0,212	***0,531***	-0,600	0,248	0,048	0,074	0,339	-0,258	0,365	0,269	***0,447***	***1,000***	***0,775***	0,293	0,411	***0,775***	***0,801***	***0,592***	-0,115	***0,488***	0,018	0,029	***0,614***	***0,778***	0,207	***0,462***	0,207	0,073	***1,000***											
Rb	-0,068	***0,871***	-0,803	0,355	-0,006	***0,561***	0,324	-0,398	0,359	0,381	***0,499***	***0,668***	***0,787***	0,015	0,241	***0,787***	***0,743***	0,244	-0,565	***0,574***	***0,435***	0,204	***0,809***	***0,435***	0,002	0,195	-0,251	0,204	***0,668***	***1,000***										
Sb	-0,364	***0,479***	-0,348	-0,127	-0,075	***0,802***	-0,327	-0,314	-0,201	***0,543***	-0,104	-0,209	***0,449***	0,170	-0,317	***0,449***	-0,153	-0,543	-0,512	0,034	***0,468***	-0,108	0,223	-0,441	-0,561	-0,221	-0,659	***0,608***	-0,209	0,316	***1,000***									
Sc	-0,029	0,303	-0,526	0,228	0,299	-0,097	0,172	-0,107	***0,657***	-0,201	***0,557***	***0,803***	***0,536***	0,041	***0,772***	***0,536***	***0,645***	0,380	-0,103	***0,608***	-0,091	0,342	0,148	***0,918***	0,258	***0,575***	***0,422***	-0,203	***0,803***	0,392	-0,260	***1,000***								
Si	-0,040	0,280	-0,578	0,310	0,150	-0,041	0,282	-0,223	***0,562***	-0,125	***0,586***	***0,878***	***0,602***	0,064	***0,732***	***0,602***	***0,752***	***0,447***	-0,100	***0,509***	0,022	0,311	0,236	***0,926***	0,214	***0,578***	***0,495***	-0,078	***0,878***	***0,444***	-0,287	***0,974***	***1,000***							
Sm	***0,559***	***0,531***	-0,600	***0,609***	-0,048	0,179	***0,640***	-0,258	***0,487***	-0,162	***0,447***	***0,467***	0,258	-0,488	0,372	0,258	***0,681***	***0,592***	-0,406	***0,488***	0,243	***0,531***	***0,614***	***0,463***	***0,537***	0,000	0,008	-0,385	***0,467***	***0,699***	-0,209	0,360	0,360	***1,000***						
Sr	-0,143	***0,651***	-0,736	0,390	-0,487	***0,852***	0,385	-0,722	-0,309	***0,723***	-0,128	0,405	***0,784***	0,108	-0,331	***0,784***	***0,493***	0,186	-0,708	-0,014	***0,546***	0,024	***0,861***	-0,106	0,044	-0,391	-0,557	***0,654***	0,405	***0,711***	***0,597***	0,049	0,120	0,332	***1,000***				
Tm	-0,704	***0,430***	-0,149	-0,313	0,214	0,114	-0,253	0,000	-0,136	***0,602***	-0,333	***0,447***	***0,577***	***0,655***	-0,200	***0,577***	0,098	-0,120	-0,257	0,218	-0,319	-0,354	0,351	0,140	0,092	0,000	-0,499	0,396	***0,447***	0,299	0,259	0,309	0,280	-0,149	***0,447***	***1,000***				
U	-0,018	***0,732***	-0,746	***0,423***	-0,436	***0,840***	***0,421***	-0,662	-0,184	***0,653***	0,000	0,373	***0,722***	0,000	-0,282	***0,722***	***0,508***	0,251	-0,678	0,091	***0,580***	0,071	***0,905***	-0,100	0,039	-0,350	-0,555	***0,500***	0,373	***0,790***	***0,568***	0,000	0,067	***0,497***	***0,965***	0,278	***1,000***			
V	***0,590***	-0,122	-0,666	***0,871***	-0,441	0,194	***0,789***	-0,657	0,238	-0,432	***0,438***	***0,483***	0,253	-0,593	***0,616***	0,253	***0,818***	***0,432***	-0,419	-0,019	***0,504***	***0,786***	0,159	***0,631***	***0,445***	0,045	***0,640***	0,027	***0,483***	0,280	-0,332	***0,602***	***0,674***	***0,483***	0,152	-0,204	0,134	***1,000***		
Y	-0,109	-0,146	-0,067	0,147	-0,336	-0,134	0,339	-0,258	-0,365	0,269	-0,447	***0,467***	0,258	0,293	-0,200	0,258	0,219	***0,592***	0,079	-0,293	-0,289	-0,175	0,271	0,147	***0,537***	-0,231	0,074	0,156	***0,467***	-0,140	-0,348	0,360	0,400	-0,067	0,223	***0,447***	0,062	0,274	***1,000***		
Yb	-0,101	***0,808***	-0,447	0,104	0,214	0,074	0,253	0,000	0,408	0,361	0,333	***0,745***	***0,577***	0,218	0,142	***0,577***	***0,563***	***0,602***	-0,122	***0,655***	-0,105	-0,088	***0,798***	***0,471***	0,277	0,258	-0,240	-0,210	***0,745***	***0,793***	-0,104	***0,433***	***0,452***	***0,745***	***0,454***	0,333	***0,556***	0,088	0,149	***1,000***	
Zn	***0,478***	-0,034	-0,132	0,192	0,367	-0,204	0,018	0,195	***0,805***	-0,748	***0,831***	-0,006	-0,220	-0,526	***0,815***	-0,220	0,188	0,015	0,147	***0,489***	0,158	***0,535***	-0,368	***0,500***	-0,137	***0,578***	***0,604***	-0,597	-0,006	0,067	-0,239	0,338	0,292	0,347	-0,497	-0,662	-0,338	0,357	-0,561	-0,014	***1,000***	
F	0,029	***0,656***	-0,726	***0,514***	-0,445	***0,589***	***0,617***	-0,627	-0,129	***0,573***	0,046	***0,635***	***0,723***	0,030	-0,165	***0,723***	***0,716***	***0,526***	-0,560	0,115	***0,420***	0,083	***0,979***	0,165	0,296	-0,244	-0,334	0,374	***0,635***	***0,814***	0,186	0,198	0,299	***0,635***	***0,879***	0,343	***0,902***	0,321	0,303	***0,733***	-0,356	***1,000***

Em itálico e negrito os coeficientes de correlação acima do "r" crítico de Pearson (r>0,418), com destaque (em vermelho) para coeficientes r>0,65.

5.3.1.1 Diagrama de correlação

Ao nível de significância de 0,01, os coeficientes superiores a 0,418 (r>0,418) são significantes segundo tabela de “r” crítico de Pearson. Porém, devido ao grande número de variáveis correlacionáveis optou-se por elaborar o diagrama de correlação apenas para os coeficientes superiores a 0,65, ou seja, r>0,65, propiciando a observação das correlações mais significativas.

Sendo assim, 39 variáveis apresentaram coeficientes de correlação superiores ou iguais a 0,65 (r≥0,65): Al, As, B, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ho, K, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Tm, U, V, Yb, Zn e F. Estas variáveis foram agrupadas no diagrama da Figura 117, confeccionado segundo Sinclar & Blackwell (2002) .

No diagrama as variáveis são representadas por círculos e as linhas indicam os respectivos coeficientes de correlações “r”. Neste caso optou-se por linhas vermelhas para r≥0,9, linhas laranjas para 0,8≤ r ≤0,89, linhas azuis para 0,7≤ r ≤0,79 e linhas cinza para 0,65≤ r ≤0,69.

A partir do diagrama observam-se quatro importantes associações de variáveis hidroquímicas.

Na porção esquerda do diagrama os elementos Cu, Fe, Zn, Co, Ni e Sc indicam a presença de rochas de filiação básica (mantélica), coerentes com a presença de depósitos gerados a partir de processos sedimentares exalativos de fundo oceânico existentes na área (depósitos do Tipo Perau). Neste contexto de fundo oceânico, a associação Br, Cl, B e Li no alto do diagrama poderia ser relacionada aos elementos presentes em sais marinhos, evaporitos.

Concentrados principalmente na porção central, e secundariamente dispersos no diagrama, localizam-se os elementos Dy, Pr, Sm, Na, Lu, P, Yb, Rb, F, K, Ho, Er e Eu associados com rochas alcalinas.

A associação entre Pb, Ca, Mg, Sr, As (na porção direita) ligada também ao Ba (na porção inferior do diagrama) reflete a ocorrência de rochas carbonáticas, com presença de minerais (em veios) enriquecidos em Pb e Ba existentes na área (depósitos do Tipo Panelas).

A proximidade dos elementos Sb, Ca, Mg, Sr, U e Mo, pode refletir a ocorrência granitos, intrudidos nos metassedimentos da região.

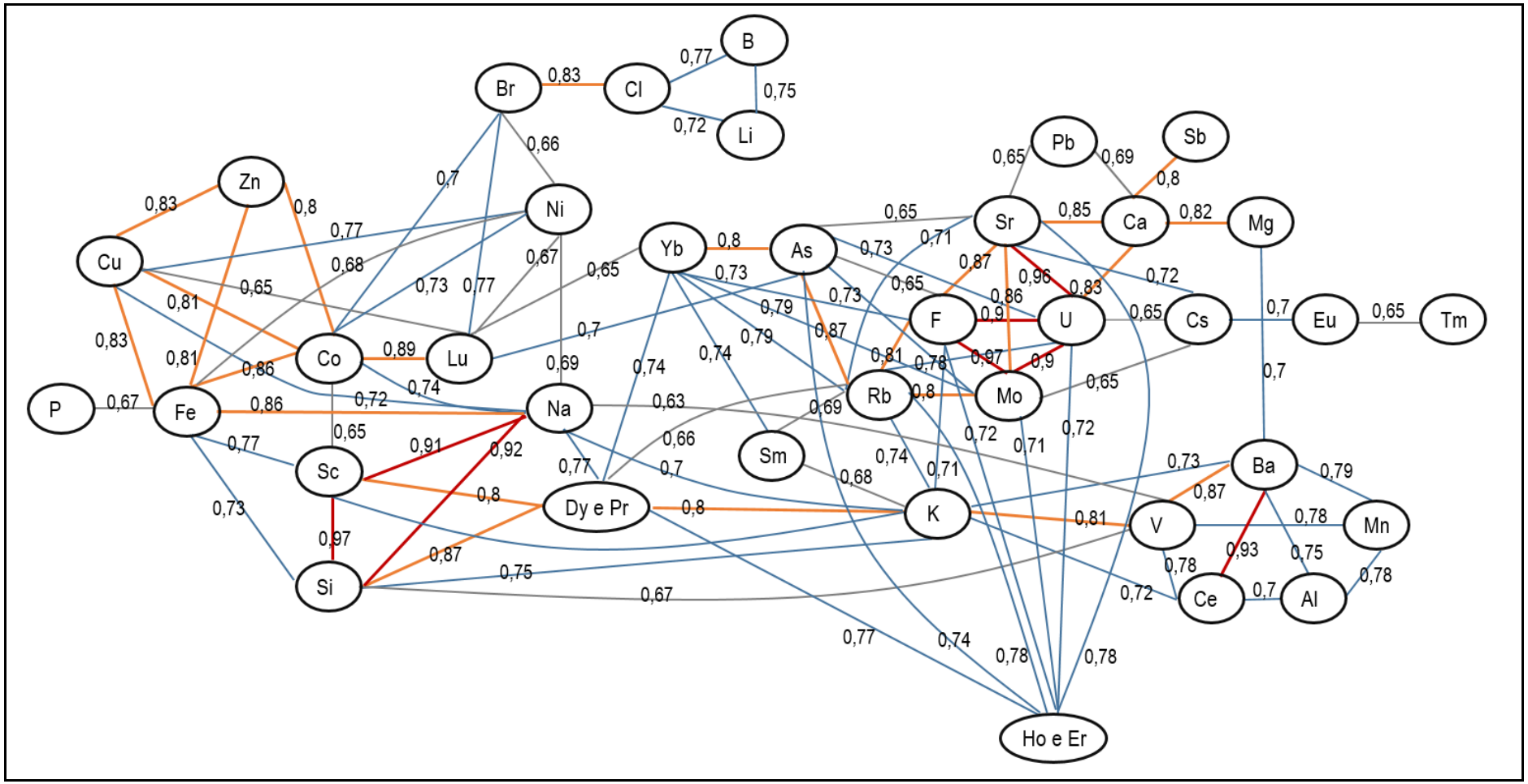


Figura 117: Diagrama de correlação das 39 variáveis com r≥ 0,65 sendo, linhas vermelhas para r≥0,9, linhas laranjas para 0,8≤ r ≤0,89, linhas azuis para 0,7≤ r ≤0,79 e linhas cinza para 0,65≤ r ≤0,69.

5.3.1.2 Análise fatorial

Para a análise e interpretação dos principais fatores que explicam uma percentagem da variância total dos dados, foram selecionados as variáveis que apresentaram cargas fatoriais superiores a 0,7 ou inferiores a -0,7. A análise dos fatores permite verificar, o quanto cada fator interfere na variância total dos dados, bem como quais são os principais variáveis que determinam a variância dos dados.

A análise fatorial calculada sobre a matriz de correlação dos elementos em meq L^{-1}, explicou 94,74% da variância total dos dados, através de quatro fatores. (Tabela 25).

Tabela 25: Variáveis resultantes da análise fatorial.

Fatores	**Variáveis**	**Autovalores (*eigenvalues*)**	**Percentagem da variância total**	**Percentagem acumulada**
1	As, B, Ca, Cs, Er, Ho, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Sr, U, F	16,27	38,73	38,73
2	Co, Cu, Fe, Lu, Na, Ni, Sc, Si , Zn	12,30	29,28	68,00
3	Al, Ba, Ce, Eu, Mg, Mn, V	7,77	18,50	86,51
4	La, Y	3,46	8,23	94,74

Na Tabela 26 são observadas as cargas fatoriais de cada variável nos quatro fatores principais (autovetores), sendo que, foram destacados em vermelho as cargas superiores a 0,7 ou inferiores a -0,7.

O primeiro fator, composto por 14 variáveis explicou 38,73% da variância total do grupo de dados, em ordem de importância as principais variáveis foram: Er, Ho, U, Rb, Sr, Mo, As, F, Ca, B, Li, Sb, Cs e Pb.

O segundo fator, composto por 9 variáveis, ambas mostrando cargas (*loadings*) superiores a 0,73, explicam 29,28% da variância total dos dados. Em ordem de importância as variáveis são: Co, Cu, Na, Lu, Fe, Ni, Sc, Zn e Si.

O terceiro fator composto por 7 variáveis, explica 18,5 % da variância dos dados. As principais variáveis em ordem de importância são: Al, Eu, Mn, Ba, Ce, V e Mg.

O quarto fator, composto por duas variáveis Y e La com cargas elevadas, superiores a 0,82, explicaram 18,23% da variância total dos dados.

Tabela 26: Resultados da análise fatorial.

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Al	-0,28758	0,08642	0,93123	0,054487
As	0,89451	0,23893	-0,25389	-0,030411
B	-0,80838	-0,17546	-0,54604	-0,090352
Ba	0,30804	-0,01102	0,92980	0,198099
Br	-0,37259	0,62161	-0,63710	-0,175551
Ca	0,82656	-0,35872	0,32480	-0,229680
Ce	0,29234	-0,09712	0,86168	0,394754
Cl	-0,65150	0,30380	-0,65413	-0,116584
Co	-0,20304	0,96358	0,04523	-0,083807
Cs	0,73124	-0,46704	-0,48334	0,074642
Cu	0,02074	0,92615	0,29125	-0,159984
Dy	0,61693	0,51137	0,00547	0,582416
Er	0,96148	0,10535	-0,08678	0,170201
Eu	0,21427	-0,10744	-0,95241	0,117474
Fe	-0,24216	0,88931	0,35509	0,007267
Ho	0,96148	0,10535	-0,08678	0,170201
K	0,59601	0,36305	0,60534	0,362012
La	0,15422	0,17510	0,39974	0,820121
Li	-0,75876	0,19194	-0,56856	0,085976
Lu	0,16970	0,89923	-0,30123	-0,060081
Mg	0,57727	-0,19093	0,71462	-0,260980
Mn	-0,01063	0,31878	0,93031	-0,035338
Mo	0,90351	-0,17053	0,11247	0,303145
Na	0,00288	0,90144	0,20853	0,343993
Nd	-0,11727	-0,01824	0,59610	0,689431
Ni	-0,24030	0,86419	-0,38274	-0,052386
P	-0,59685	0,53610	0,44722	0,175664
Pb	0,72183	-0,57785	-0,02317	-0,085185
Pr	0,61693	0,51137	0,00547	0,582416
Rb	0,92638	0,28298	0,17706	0,063153
Sb	0,73506	-0,37099	-0,19481	-0,518734
Sc	0,17214	0,83613	0,13477	0,426665
Si	0,22965	0,73036	0,19473	0,449476
Sm	0,39987	0,42162	0,63780	0,262698
Sr	0,92445	-0,34119	0,13760	0,094616
Tm	0,62764	-0,14430	-0,64057	0,291002
U	0,92802	-0,27610	0,20153	0,045691
V	0,13567	0,32112	0,85517	0,314056
Y	0,17900	-0,32659	-0,05029	0,894991
Yb	0,68406	0,40791	-0,12544	0,427503
Zn	-0,45016	0,75820	0,38280	-0,260037
F	0,88420	-0,16607	0,25575	0,319981

5.3.1.2.1 Interação com o diagrama de correlação

Os resultados obtidos na análise de correlação e análise fatorial foram utilizados para a determinação de grupos geoquímicos, ou associação de variáveis.

Para visualizar estas associações as principais variáveis hidroquímicas determinadas nos Fatores 1, 2 e 3 da análise estatística multivariada, foram destacados no diagrama de correlação. A integração de ambos os resultados (análise fatorial e análise da correlação) permite um melhor entendimento das associações multielementares e possíveis significados.

As principais variáveis selecionadas no Fator 1 da análise fatorial estão destacados em vermelho no diagrama de correlação da Figura 118.

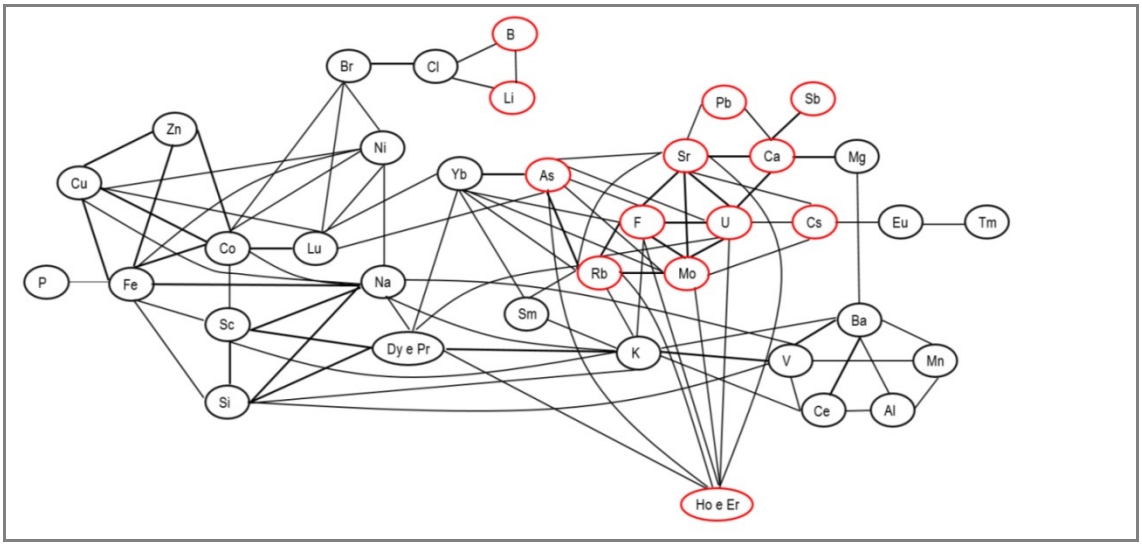


Figura 118: Interação entre o Fator 1 e o diagrama de correlação.

As principais variáveis selecionadas no Fator 2 da análise fatorial estão destacados em vermelho no diagrama de correlação da Figura 119.

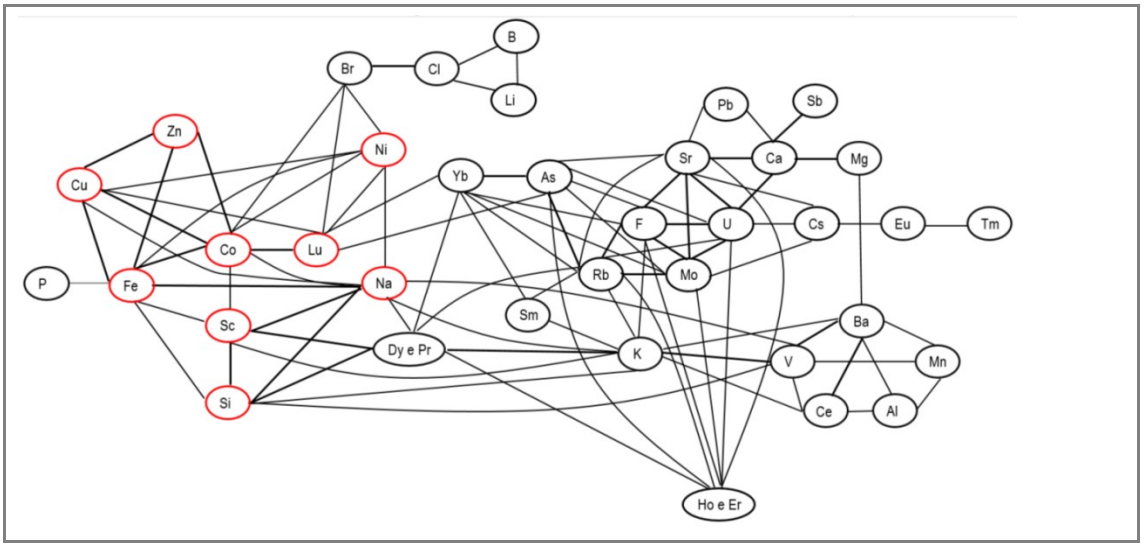


Figura 119: Interação entre o Fator 2 e o diagrama de correlação.

As principais variáveis selecionadas no Fator 3 da análise fatorial estão destacados em vermelho no diagrama de correlação da Figura 120.

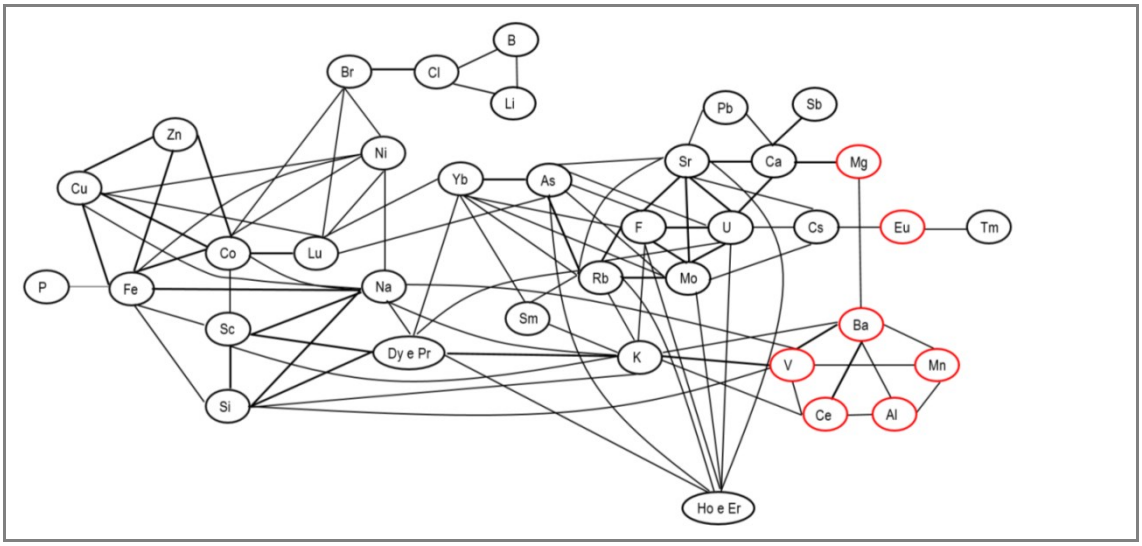


Figura 120: Interação entre o Fator 3 e o diagrama de correlação.

As variáveis La e Y, destacadas no Fator 4 e que explicam juntas 8,23% da variância total dos dados, não estão representadas no diagrama de correlação visto que suas correlações mais significativas são inferiores a 0,65 (r≤0,65), valor arbitrário utilizado para a confecção do diagrama de correlação. As correlações mais significativas para La foram com Ce (r=0,63), Yb (r=0,6), Y, Dy, Pr, Sm (ambas com r=0,59). Para o Y as correlações mais elevadas foram com La (r=0,59), Nd (r=0,53) e Pr (r=0,46).

5.3.2 Interpretações geológicas das análises estatísticas

A associação multielementar determinada na análise de correlação e demonstrada no diagrama de correlação foi coerente e relaciona-se com as principais variáveis detectadas a partir da análise fatorial.

A partir dos resultados estatísticos (análise de correlação, análise fatorial e interação entre estas), e mediante o conhecimento dos principais tipos de rochas e principais depósitos minerais na região do Vale do Ribeira, foi possível distinguir quatro associações multielementares. Estas interpretações das associações multielementares estão representadas no diagrama da Figura 121 sendo: variáveis associadas aos depósitos do tipo Panelas (em azul), variáveis associadas ao depósito do tipo Perau (em amarelo), variáveis associadas a rochas alcalinas (em verde) e variáveis associadas aos granitos (em laranja claro).

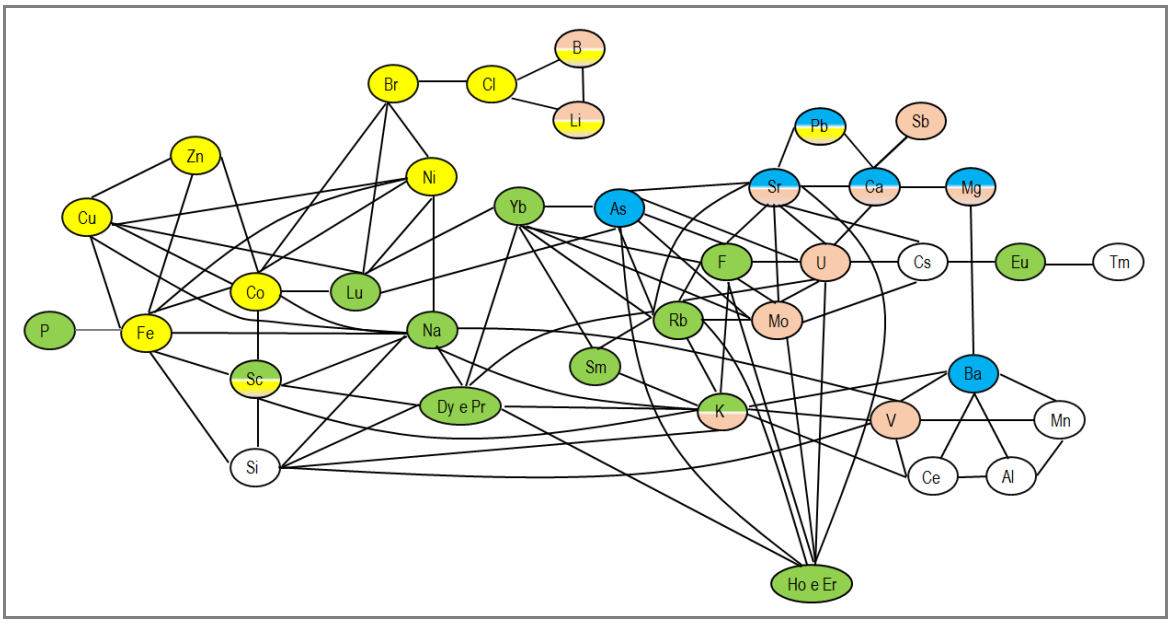


Figura 121: Diagrama de correlação com a interpretação das associações multielementares. Em azul variáveis associadas com depósitos tipo Panelas, em amarelo variáveis associadas com depósitos tipo Perau, em verde variáveis associadas as rochas alcalinas e em laranja claro variáveis associadas aos granitos.

Com as interpretações das associações multielementares características dos depósitos tipo Panelas e Perau também são apresentadas as características de mobilidade dos elementos. Ato contínuo, as associações multielementares caracterizadas foram somadas e espacializadas em mapa visando identificar as bacias hidrográficas com maior potencialidade para prospecção mineral.

5.3.2.1 Depósito tipo Panelas

As variáveis detectadas no Fator 1 foram comparados com a assembleia mineralógica e principais litotipos descritos no depósito do "Tipo Panelas". Depósitos "tipo Panelas" foram caracterizados por Fleischer (1976) como veios discordantes encaixados em rochas carbonáticas (calcários e dolomitos) das sequências plataformais pertencentes principalmente à Formação Votuverava. Algumas jazidas conhecidas na região, características deste "tipo" são: Panelas, Rocha, Paqueiro e Barrinha.

As variáveis agrupadas no Fator 1 da análise fatorial, e que já haviam sido correlacionados na análise de correlação foram: Er, Ho, U, Rb, Sr, Mo, As, F, Ca, B, Li, Sb, Cs e Pb. A principal característica de depósitos do "tipo Panelas" é sua natureza discordante, e muitas destas variáveis têm sua ocorrência associada a intrusões de filiação granítica, veios pegmatíticos e complexos alcalinos, cuja gênese também é discordante e favorecida por estruturas geológicas.

Tanto na análise de correlação, quanto na análise Fatorial (Fator 1) o Pb está associado ao Ca, e este último está associado ao Mg. Isso pode ser explicado devido a solubilidade das rochas carbonáticas, constituídas por calcita ($CaCO_3$) e dolomita CaMg (CO_3). Neste caso, o principal mineral de minério de Pb, possivelmente associado à carbonatos, é a cerussita ($PbCO_3$), sendo que tanto a cerussita quanto a anglesita ($PbSO_4$) decorrem da oxidação supérgena da galena (PbS).

Dentre as oito bacias do Vale do Ribeira amostradas, o arsênio (As) foi detectado apenas em três bacias: RL036= 0,8μg L^{-1}(rio Carumbé), RL037 (rio do Rocha) e RL038 (rio Mato Preto) ambas com 0,6μg L^{-1}. Estas três bacias apresentam importantes depósitos minerais do "tipo Panelas", situados à norte do lineamento Ribeira, como as minas do Rocha, Paqueiro e Barra Grande. Uma importante característica deste tipo de depósito disseminado e/ou veios, é a presença de arsenopirita entre os minerais acessórios, visto que este mineral não ocorre nos depósitos estratiformes do "tipo Perau".

Sendo assim, a presença de As no Fator 1 poderia ser explicada tanto pela arsenopirita (FeAsS) quanto pela tennantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$) sendo que ambos são minerais acessórios do minério do depósito "tipo Panelas". Este depósito é formado por galena-pirita-esfalerita com calcopirita e sulfossais de Sb/As subordinados. Desta forma, a presença do Sb tanto no Fator 1 quanto na análise da correlação, poderia ser explicada pela ocorrência de sulfossais de Sb.

A presença do F na análise fatorial (Fator 1) e na análise de correlação, poderia ser explicada pela ocorrência de fluorita (CaF_2). Na região do Vale do Ribeira a fluorita participa da ganga do depósito do "tipo Panelas", ocorrendo de forma disseminada nos mármores, e concentrada em veios associados a intrusões alcalinas do complexo alcalino-carbonatítico localizado na região.

Nas bordas de veios do depósito "tipo Panelas", de forma restrita, pode ocorrer uma zona de alteração hidrotermal marcada pelo enriquecimento de Pb-Ag-Fe-F-Rb e K (Dardenne e Schobbenhaus, 2003), o que poderia explicar a presença do Rb no fator 1 e análise da correlação. Os minerais concentradores de Rb são biotita (em rochas intermediárias a ácidas),

Feldspato K (em rochas granitóides) e micas (em rochas intermediárias) (Formoso & Mattoso, 2007)

Os elementos B e Li, foram os únicos que apresentaram carga negativa dentre os elementos destacados no Fator 1 da análise fatorial. Estes elementos não estão associados, no diagrama de correlação, aos outros 12 elementos que compõem o Fator 1. Isso sugere que a origem destes elementos não está associada diretamente aos minerais de minérios ou ganga dos depósitos de Pb do "tipo Panelas".

A ocorrência de B e Li indica preponderância de rochas de filiação granítica, deste modo, uma hipótese possível para a origem destes elementos (B e Li) seria a ocorrência de veios pegmatíticos e/ou associações com as rochas alcalinas presentes na área. Ambos os elementos são encontrados em turmalinas e, em pequenas quantidades podem ser encontrados em biotitas e anfibólios (Tubbs Filho & Virmond, 2007, Teixeira et al, 2000).

Os ETR Ho, Er, Cs, além de Sr e U também têm sua ocorrência influenciada por corpos granítóides, presentes na região do Vale do Ribeira.

O urânio (U) ocorre em diversos ambientes geológicos e primariamente se concentra nas rochas alcalinas, e em granitóides albitizados (Teixeira et al, 2000).

Na região do Vale do Ribeira existe um importante corpo alcalino-carbonatítico (Complexo Mato Preto), o qual pode explicar a origem ao U. Sendo que, no complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga, São Paulo, foram identificados teores de 30ppm de U_3O_8 (Cullen e Paschoa, 1978 In Licht 2001b)

Caracteristicamente o Sr é enriquecido em rochas alcalinas e especialmente nos carbonatitos. Licht (2001b) destaca que nos estágios hidrotermais o estrôncio ocorre na forma de sulfato, denominado de celestita ($SrSO_4$), e na forma de carbonato, denominado de estroncianita ($SrCO_3$).

A celestita é um mineral encontrado em calcários e arenitos, associado a enxofre em regiões vulcânicas e presente em veios metalíferos. Também associa-se com a gipsita e outros sais, enxofre, galena, esfalerita. Já a estroncianita é um mineral hidrotermal encontrado em filões ou margas, e menos frequentemente, ocorre em rochas ígneas ou como mineral de ganga nos veios de sulfetos. Associa-se a barita, celestita e calcita. (Machado, 2013).

O Mo, regra geral, pode ocorrer em skarns, formados em zonas de contato entre rochas carbonatadas e intrusões, interceptados por falhas tectónicas discordantes. Na região do Vale do Ribeira ocorrem diversos corpos graníticos (granito Varginha, Morro Grande e Três Córregos) intrudidos em rochas carbonatadas da Formação Votuverava, e controlados pela geologia estrutural local.

Com relação a mobilidade dos 14 elementos químicos selecionados a partir da análise Fatorial (Fator 1) e agrupados no diagrama de correlação (Er, Ho, U, Rb, Sr, Mo, As, F, Ca, B, Li, Sb, Cs e Pb), nota-se que 10 elementos Ho, Er, U, Rb, Sr, Mo (estado 6), Ca, B, Li e Cs são cátions "duros" ou "tipo A", onde todos os elétrons foram removidos da camada de valência e coordenam-se fortemente com F^{2-} e O^{2-} mas não ligam-se a S^{2-}. Os cátions "tipo A" coincidem com os elementos litófilos (Souza & Railsback, 2012).

Dentre estes 10 íons, os cátions com baixo potencial iônico (z/r<4) Ho, Er, Rb, Sr, Ca, Li e Cs, tendem a formar fluoretos em soluções aquosas e localizam-se no campo dos cátions móveis no gráfico da Figura 122.

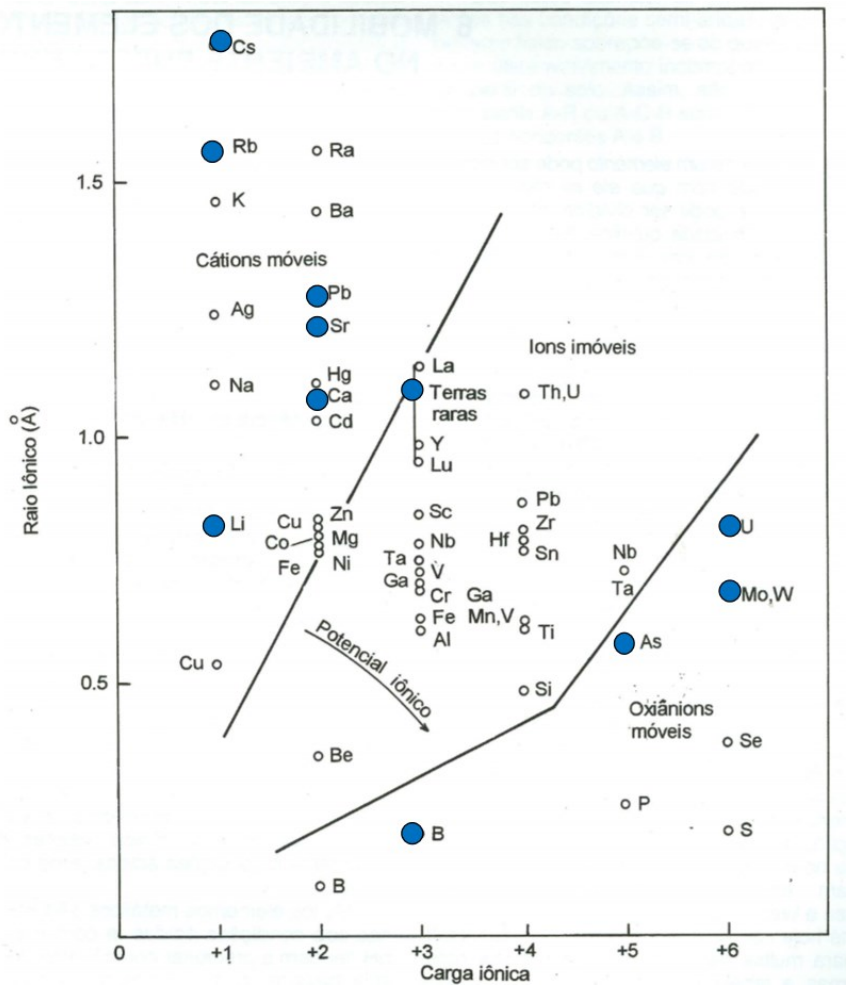


Figura 122: Gráfico do potencial iônico, com a indicação da mobilidade dos elementos. Foram com destacados em azul os elementos associados aos depósitos "tipo Panelas".

Fonte: Hawkes e Webb (1979) *in* Licht (1998).

Os íons com potencial iônico entre 8 e 16 (16 ≥ z/r ≥ 8) como B, Mo e U (estes dois últimos no estado 6) formam óxidos e oxissais, tais como molibdita e molibdatos, respectivamente, coincidindo de maneira geral com os elementos siderófilos e calcófilos (Souza & Railsback, 2012). Portanto estes íons coordenam com O^2 em solução, deste modo, estão no campo dos oxiânios móveis observado no gráfico da Figura 122. Destaca-se que o urânio na superfície está no estado U^{6+} e assim na forma de oxi-complexo solúvel UO_2^{2+} (Langmuit, 1978 In Souza & Railsback, 2012).

Conforme (Souza & Railsback, 2012) os elementos As, Sb, Mo e U (estes dois últimos em estado 4), são classificados como "cátions intermediários", onde alguns elétrons permanecem na camada de valência, neste caso os elementos tendem a coordenar com S ou O em solução.

Os cátions Mo (estado 2 ou 4), U (estado 4), As e Sb (ambos no estado 3), possuem potencial iônico entre 4 e 8 (8 ≥ z/r ≥ 4) tendem a coordenar com

S formando sulfetos. A principal fonte Sb é a estibinita (Sb_2S_3), que ocorre comumente em veios hidrotermais de baixa temperatura. No diagrama de correlação o Sb ocorre associado ao Pb, e juntos estes elementos podem formar a jamesonita ($Pb_2Sb_2S_5$).

Já As e Sb (ambos no estado 5) possuem 16 ≥ z/r ≥ 8 e tendem a coordenar com O^2 em solução (Souza & Railsback, 2012).

Destaca-se que o As e o Mo em ambientes ricos em Fe, são fortemente capturados (coprecipitados) da solução, seja formando compostos de ferro, seja pela adsorção em óxidos de ferro hidratados (Licht, 1998).

5.3.2.2 Depósito tipo Perau

A assembleia de elementos detectados nos Fator 2 também foi comparada com a mineralogia e com os principais litotipos descritos no depósito do "Tipo Perau".

Daitx (1996) caracterizou depósitos de Pb-Zn-(Cu)-Ba-Ag, como estratiforme bem definidos, hospedados na Formação Perau, na região do Vale do Ribeira. Os principais depósitos de Pb-Zn-Ag do tipo Perau são: Perau, Canoas e Araçazeiro, além dos depósitos de Ba (Pretinhas, Água Clara e Tigre).

Tanto na análise de correlação, que originou o diagrama de correlação, quanto na análise Fatorial (Fator 2) foram agrupados os elementos Co, Cu, Na, Lu, Fe, Ni, Sc, Zn e Si. Nesta assembleia, é notável a presença de elementos com interesse econômico (Co, Zn, Cu, Ni, Fe), coerentes com rochas de filiação máfica.

Cinco destes nove elementos, agrupados no Fator 2 e no diagrama de correlação, formam ligas naturais com Fe e/ou Cu (Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e possivelmente coordenam com S ou O.

O Zn e Fe estão associados aos sulfetos esfalerita (ZnS) e pirita (FeS). Deste modo, destaca-se que a principal fonte de Zn está sob a forma de esfalerita (ZnS), hospedada em depósitos vulcanogênicos. Outros minerais de Zn ocorrem em zonas de alteração supérgena, em mineralizações sulfetadas.

Nos depósitos do tipo Perau, ocorrem níveis de sulfetos maciços com assembleia mineralógica composta por galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS), pirrotita (FeS), calcopirita ($CuFeS_2$) e sulfossais, que gradam lateralmente para minério disseminado.

Portanto o Cu, assim como o Zn, se enquadra com as ocorrências de rochas vulcanossedimentares da região. Além da calcopirita ($CuFeS_2$), são vários os minerais de minério compostos por Cu: bornita (Cu_5FeS_4), calcosita (CuS), cubanita ($Cu_3Fe_2S_3$). A cuprita (Cu_2O), azurita ($Cu_3(OH)_2(CO_3)^2$), malaquita ($Cu_2(OH)_2CO_3$) e tenorita (CuO), podem ocorrer na zona de alteração supérgena de depósitos sulfetados de Cu. Destaca-se também que o Co é usualmente obtido como subproduto de minérios de Cu e Ni.

Nos depósitos do Tipo Perau também são reconhecidos níveis de quartzitos e níveis de formação ferrífera bandada (BIF). Esta mineralogia é compatível com os elementos Si e Fe agrupados no diagrama de correlação e selecionados na análise fatorial (Fator 2).

Com relação à mobilidade dos elementos identificados no Fator 2 (análise fatorial) e no diagrama de correlação, excetuando-se o Lu, Sc e Na que são cátions “tipo A” e sílica que é um ânion Si^{4-}, os elementos Fe, Co, Ni e Cu são cátions intermediários, que possuem alguns elétrons na camada de valência. (Souza & Railsback, 2012).

A Figura 123 apresenta os elementos identificados no Fator 2, associados aos depósitos “tipo Perau”, sobre o gráfico de potencial iônico.

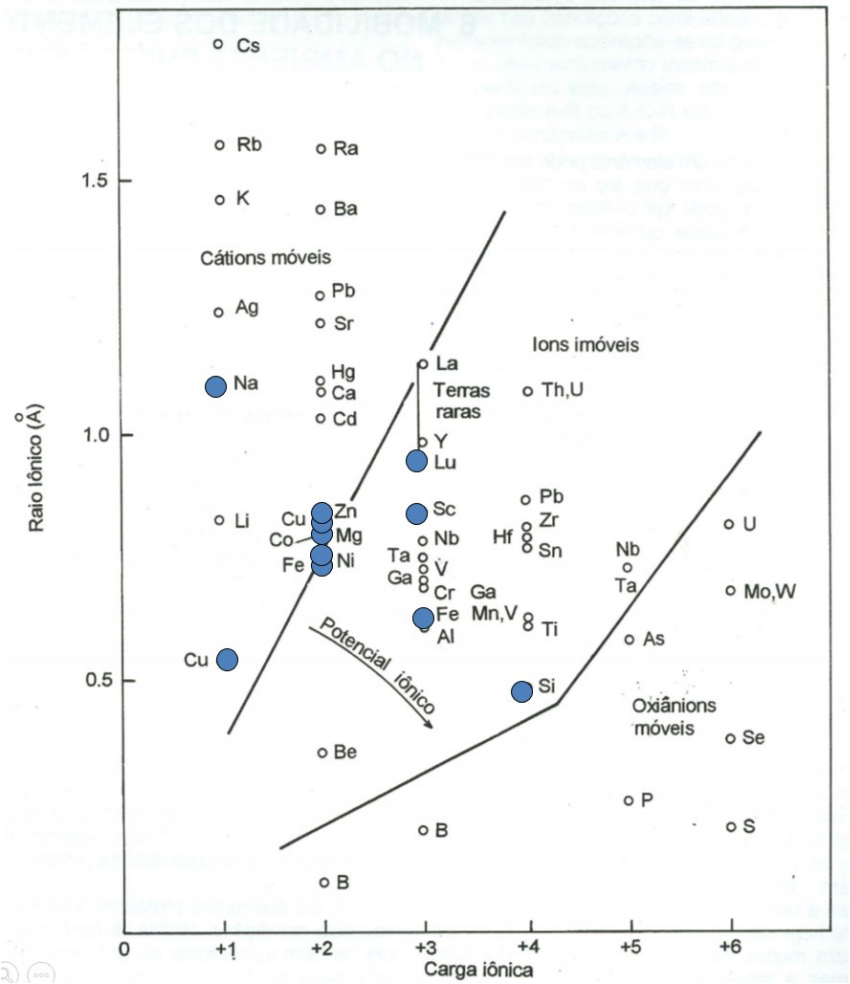


Figura 123: Gráfico do potencial iônico, com a indicação da mobilidade dos elementos. Foram com destacados em azul os elementos determinados no Fator 2 e associados aos depósitos “tipo Perau”.

Fonte: Hawkes e Webb (1979) *apud* Licht (1998).

A sílica é abundante tanto em resíduos de intemperismo, quanto em águas naturais. Já em petrologia ígnea, a sílica torna-se o cátion dominante apenas no final da série de Bowen. Este paradoxo ocorre pois o Si está localizado no limite entre os cátions com potencial iônico intermediário (insolúvel) e alto (formando radicais solúveis).

Os cátions Co, Cu (estado 2), Fe, Ni, Zn e Sc possuem potencial iônico intermediário (8 ≥ z/r ≥ 2). Os íons com potencial iônico nesta faixa intermediária formam óxidos e hidróxidos em ambientes oxidantes e estão concentrados no solo. Sua estabilidade como óxidos e hidróxido resulta em baixa solubilidade e baixa concentração em águas naturais. Muitos destes cátions intermediários fazem ligações a altas temperaturas em minerais ígneos, entrando em fases ígneas precoces e são mais abundantes no manto. Desta maneira geral, os cátions intermediários coincidem com os elementos siderófilos e cacófilos. (Souza & Railsback, 2012).

O ferro em condições oxidantes é um íon carregado (3+) que é insolúvel devido ao elevado potencial iônico e resultante formação de óxidos. Em condições redutoras é um íon menos carregado (2+) e maior, resultando em um potencial iônico menor e consequente aumento da sua solubilidade (Souza & Railsback, 2012).

Os metais da cunhagem Cu(+), Ag e Au são denominados cátions “tipo B” ou “moles”, com baixos potenciais iônicos e tendência de formar sulfetos, brometos e iodetos (Souza & Railsback, 2012).

O pH é também é um dos principais fatores na mobilidade e mobilização dos elementos em solução, sendo que o pH de hidrólise representa um valor de pH acima do qual o elemento no ambiente supergênico precipita, não sendo mais encontrado em concentrações significativas em soluções.

5.3.3 Modelos exploratórios para prospecção de depósitos minerais

Após a análise das associações multielementares obtidas mediante aplicação de técnicas estatísticas (análises de correlação e fatorial), e do estudo das principais coordenações químicas e mobilidade dos elementos, foi possível caracterizar três modelos exploratórios. Dois relacionados a depósitos de Cu-Pb-Zn e um modelo para prospecção de ETR.

Sendo assim, a rotina de tratamento de dados hidroquímicos aqui apresentada permite elaborar modelos exploratórios para jazidas do tipo Perau, Panelas e mineralizações de ETR, na região do Vale do Ribeira – PR.

5.3.3.1 Modelo exploratório para depósitos tipo Panelas

Com o objetivo de selecionar as sub-bacias mais propícias para a ocorrência de depósitos “tipo Panelas”, foram somadas as concentrações em $meqL^{-1}$ dos elementos As, B, Ca, Er, Ho, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Sr, U e F, determinados a partir das análises estatísticas (análise de correlação, diagrama de correlação e análise fatorial). A espacialização desta soma é apresentada na Figura 124.

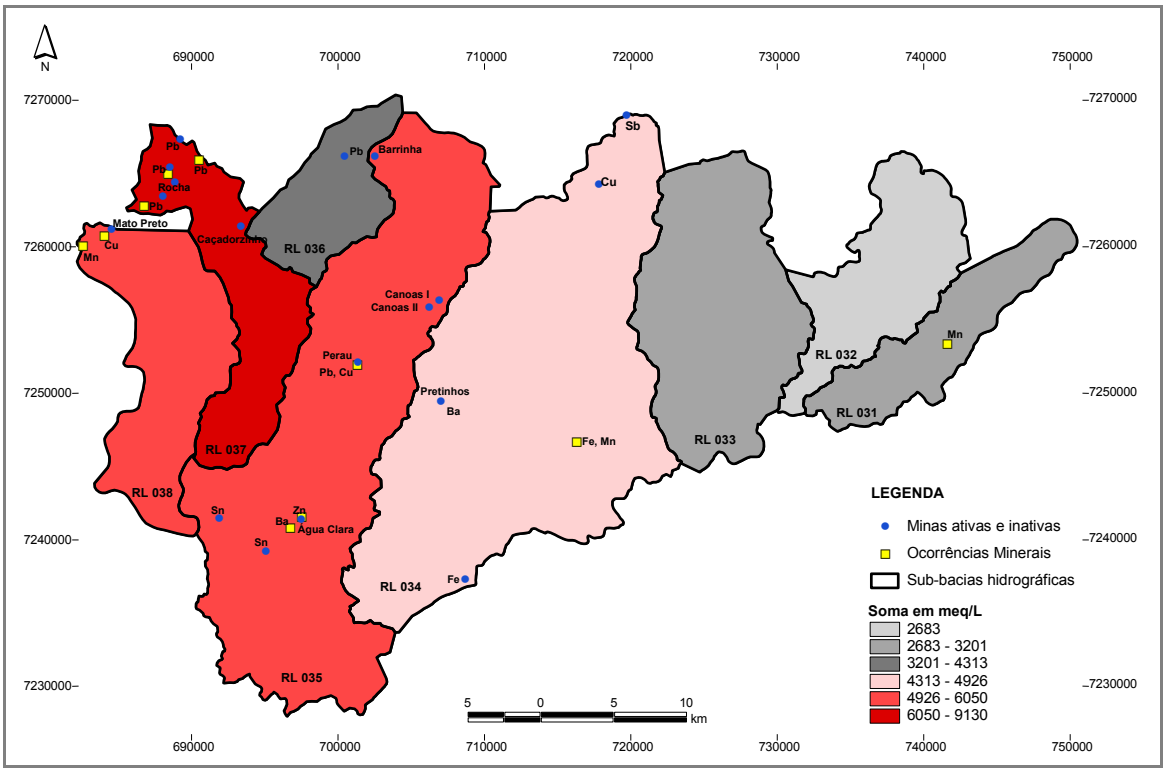


Figura 124: Espacialização da soma dos elementos: As, B, Ca, Er, Ho, Li, Mo, Pb, Rb, Sb, Sr, U e F em sub-bacias do Vale do Ribeira.

Fonte das ocorrências e minas: CPRM (1977, 2004).

O resultado destacou em ordem de importâncias as seguintes bacias: RL037 (rio do Rocha), RL038 (rio Mato Preto), RL035 (ribeirão Grande), RL034 (rio São Sebastião), RL036 (rio Carumbé), RL031(rio São João), RL033 (rio Tatupeba) e RL032 (rio João Surrá).

Na bacia RL037 são conhecidos importantes depósitos do “tipo Panelas”, com destaque para as minas do Rocha e Paqueiro, ambas com mineralizações de Pb e Ag localizadas a norte do Lineamento Ribeira, nas rochas carbonáticas do Açungui. Ainda a norte do Lineamento Ribeira, na mesma bacia, localiza-se o depósito de F de Caçadorzinho.

Na bacia RL038 destaca-se a ocorrência de fluorita em veios associados ao corpo alcalino de Mato Preto, no qual também são encontradas ocorrências de Cu e Mn.

Na bacia RL035 observa-se a ocorrência de mais um depósito do “tipo Panelas” conhecido como de Barrinha de Forquilha (Pb-Ag), também localizado

a norte do lineamento Ribeira (próximo a foz do ribeirão Grande), também associado aos metassedimentos e meta-calcários. Na porção central desta mesma bacia ocorrem depósitos do tipo Perau como a mina do Perau com Pb, Zn, Ag (Cu, Ba) e as minas de Canoas com Zn, Pb, Ag (Ba).

Já na porção sul da bacia RL035 localiza-se a mina de Água Clara (Ba), além de mineralizações de Sn associadas ao Maciço alcalino de Tunas.

Na bacia RL034 localiza-se a mina de barita de Pretinhos, mina de Sete Barras com mineralizações de F, ocorrência de Sb e mineralizações de Cu nos metassedimentos.

Na bacia RL036 existe um depósito de Pb do "tipo Panelas" (Barra Grande), associado aos metassedimentos e meta calcários do Açungui, localizados ao norte do lineamento ribeira.

Nota-se que as sub-bacias com os menores valores somados (RL033 e RL032), não são interceptadas pelo lineamento Ribeira e não afloram as rochas alcalinas.

5.3.3.2 Modelo exploratório para depósitos tipo Perau

Com o objetivo de selecionar, no Vale do Ribeira, as sub-bacias mais favoráveis para a ocorrência de depósitos do "tipo Perau" foram somadas e espacializadas em mapa as concentrações em meqL^{-1} dos elementos Co + Cu + Fe + Ni + Sc + Zn (Figura 125).

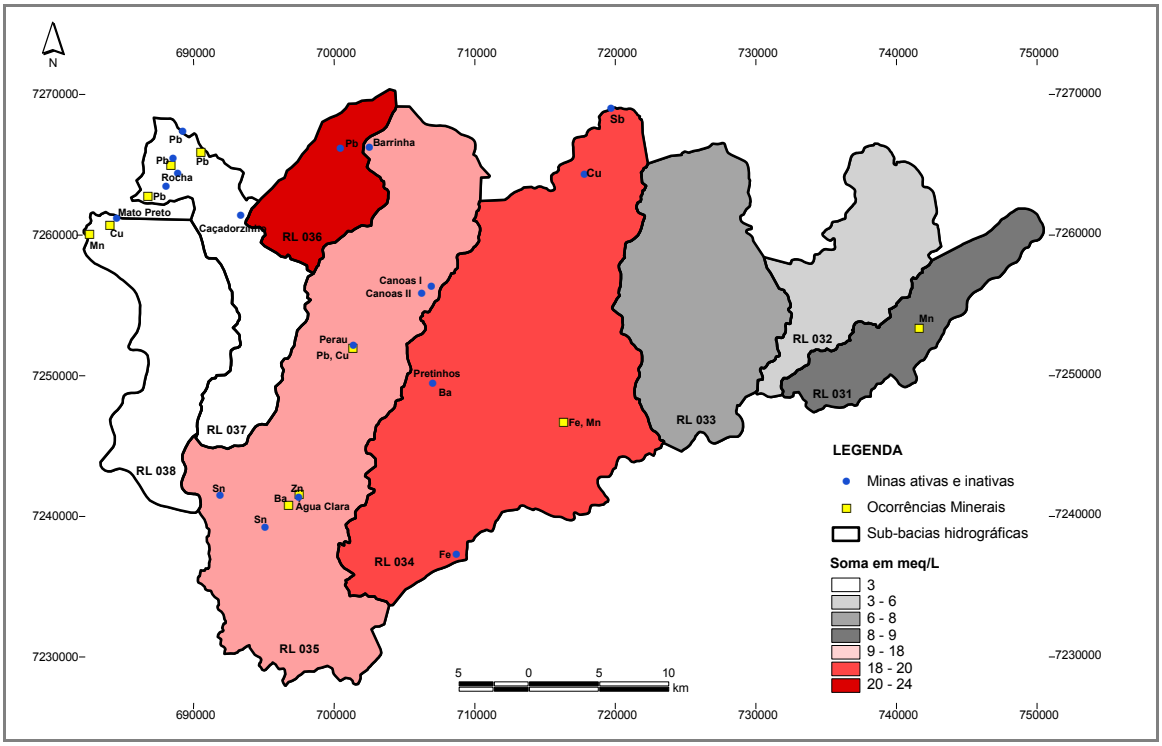


Figura 125: Espacialização da soma dos elementos: Co, Cu, Fe, Ni, Sc e Zn em sub-bacias do Vale do Ribeira.

Fonte das ocorrências e minas: CPRM (1977, 2004).

O resultado desta soma destacou em ordem de importância as seguintes sub-bacias: RL 036 (rio Carumbé), RL 034 (rio São Sebastião), RL 035 (ribeirão Grande), RL 031(rio São João), RL 033 (rio Tatupeba), RL 032 (rio João Surrá), e empatadas as sub-bacias RL037 (rio do Rocha) e RL038 (rio Mato Preto).

Comparando com mapas geológicos (CPRM,1977 e Mineropar,2006), é notável a correspondência das sub-bacias com concentrações elevadas de Co+Cu+Fe+Ni+Sc+Zn, com as áreas de ocorrência de rochas de filiação matélica, como gabros, metabásicas, anfibolito, anfibólio-biotita xistos, gnaisses e migmatitos.

De maneira inversa, as menores somas ocorreram nas sub-bacias: RL032, RL037 e RL038. Este resultado pode ser associado à ausência, ou pouca expressão nestas sub-bacias dos litotipos mencionados no parágrafo anterior.

Observa-se que na sub-bacia RL036 aflora parte do corpo intrusivo básico denominado Gabro José Fernandes (Figura 15), localizado a sul do lineamento ribeira. Nesta sub-bacia ocorrem explorações de Pb, localizadas a norte do lineamento Ribeira.

Na porção central da bacia RL034 aflora outro gabro denominado Gabro do Bairro da Cruz. A porção sul desta mesma bacia é cortada pela falha da Lancinha, sendo que a sul desta falha ocorrem mineralizações de Fe em metassedimentos do Açungui. Também foram mapeadas ocorrências de Fe e Mn próximo ao limite de metabasitos, entre a falha da Lancinha e o gabro Bairro da Cruz.

Ainda na bacia RL034 localiza-se a mina de Pretinhos, com mineralização de Ba próximo ao contato entre as rochas: gnaisse/migmatito, anfibolito, anfibólio xisto com os quartzitos do Grupo Setuva. Na porção norte, próximo a foz do rio São Sebastião, ocorrem mineralizações de Cu nos metassedimentos do Açungui constituídos por xistos à biotita, anfibólio-xistos e outros, além da Mina de Sete Barras com mineralizações de F e ocorrência de Sb.

Na bacia RL035, destacada como a terceira sub-bacia em ordem de importância para a localização de depósitos associados ao modelo tipo “Perau” ocorrem os depósitos do tipo Perau: Mina do Perau (Pb,Zn,Cu, Ag) e minas de Canoas com Zn, Pb, Ag (Ba). Nesta sub-bacia ocorrem ainda: mina de Água Clara (Ba) e ocorrências de Sn associadas ao Maciço alcalino de Tunas.

Destaca-se em quarto lugar a bacia RL031, localizada parcialmente dentro do Parque Estadual das Lauráceas. Nesta bacia, cuja foz localiza-se próximo à Barra do Turvo já foi observada a ocorrência de Mn (CPRM, 1997) sobre as rochas gnaisse-migmatito, anfibolito, anfibólio xisto com quartzitos do Grupo Setuva.

5.3.3.3 Modelo exploratório para depósitos de ETR

As análises hidroquímicas coletadas no Vale do Ribeira revelaram a presença de Elementos Terras Raras (ETR) e, em função da importância econômica destes elementos, foram elaborados modelos exploratórios depósitos de ETR totais, ETR leves e ETR pesados.

Os Elementos Terras Raras (ETR) constituem importantes componentes metálicos e dividem-se em ETR leves (Ce, La, Nd, Pr); ETR médios (Eu, Gd, Sm, Tb) e ETR pesados (Dy, Er, Ho, Lu, Tm e Yb), os quais possuem importante aplicação na indústria eletrônica, ótico-eletrônica e indústria atômica, cujos produtos finais incluem CeO_2, La_2O_3, Y_2O_3, óxidos de ETR e metais de ETR.

Os ETR sempre ocorrem com outros elementos, tais como fosfatos, urânio, tório, ferro, nióbio e estanho, e são produzidos como coprodutos ou subprodutos. Os ETR leves são mais abundantes, concentrados e correspondem a mais de 80% do total de Terras-Raras dos depósitos. Os ETR pesados são menos abundantes e mais desejados (Lima, 2012).

Dentre as sub-bacias analisadas a partir do ΣETR totais (Figura 126), em ordem de importância, têm-se: RL 036 e RL 038 (a diferença entre elas é menor que 1 meq L^{-1}), RL 034, RL 035, RL 032, RL 031 e RL 037.

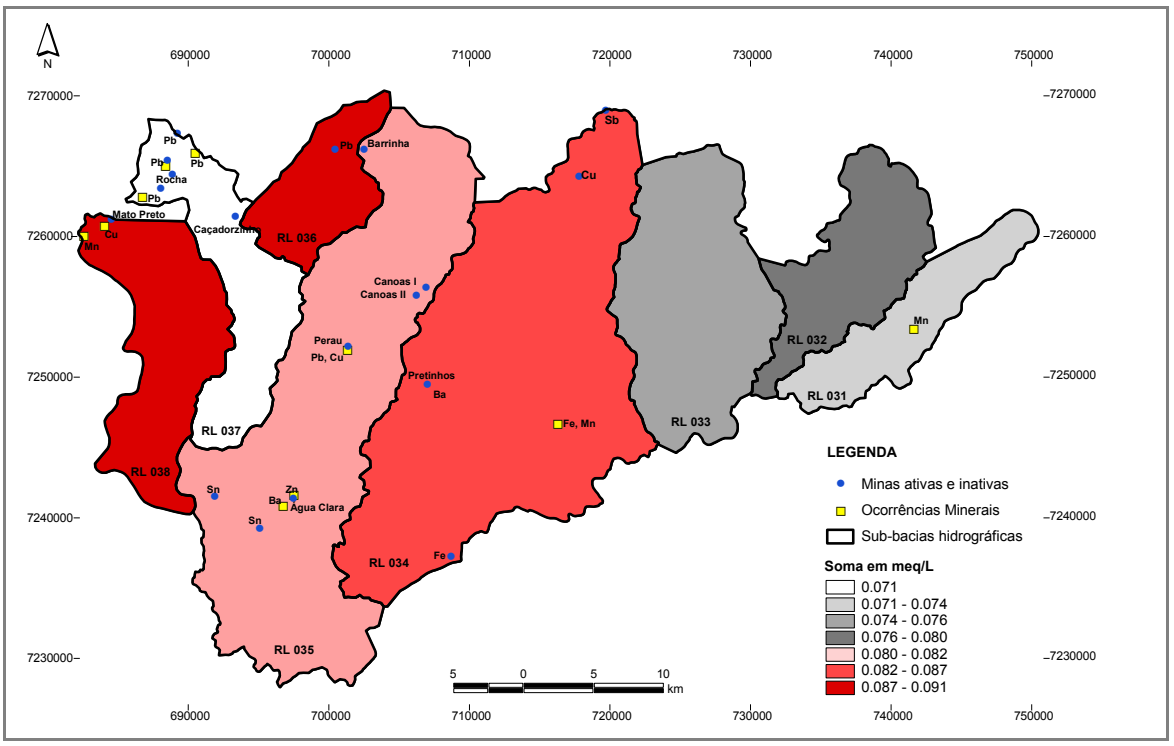


Figura 126: Espacialização da soma dos ETR em sub-bacias do Vale do Ribeira.

Fonte das ocorrências e minas: CPRM (1977, 2004).

Na sub-bacia RL038, destaca-se a presença do Complexo alcalino de Mato Preto, com mineralizações de fluorita próximo ao contato do Granito Três Córregos (Figura 15).

Na sub-bacia RL036 aflora parte do Granito Varginha que, segundo Chiodi Filho et al. (1987) apresenta um potencial para mineralizações de scheelita em veios ou escarnitos, devido a presença de W, Sn e Mo.

A terceira sub-bacia hierarquizada com objetivo de pesquisar ocorrências de ETR é a RL034. Nesta sub-bacia, nas proximidades da foz do rio São Sebastião, existe a mina de Sete Barras, com mineralizações de fluorita, próximo ao contato com o granito Itaoca.

Na quarta posição a sub-bacia RL035 apresenta rochas alcalinas do Complexo Alcalino de Tunas, com mineralizações de Sn e outros.

A sub-bacia RL 032, na área do Parque Estadual das Lauráceas seria a próxima bacia de interesse para prospecção dos ETR na região do Vale do Ribeira. Destaca-se que a falha da Lancinha intercepta a porção central desta sub-subacia.

Com relação ao mapa do ΣETR leves (Figura 127) as principais sub-bacias destacadas (RL038 e RL035) coincidem com as bacias onde afloram as rochas alcalinas, sendo rochas do Complexo alcalino de Mato Preto na RL038 e o de Tunas na RL035. Em ordem de interesse para ΣETR leves seguem as sub-bacias RL034, RL036, RL032; empatadas as sub-bacias RL033 e RL031 e por último a RL037.

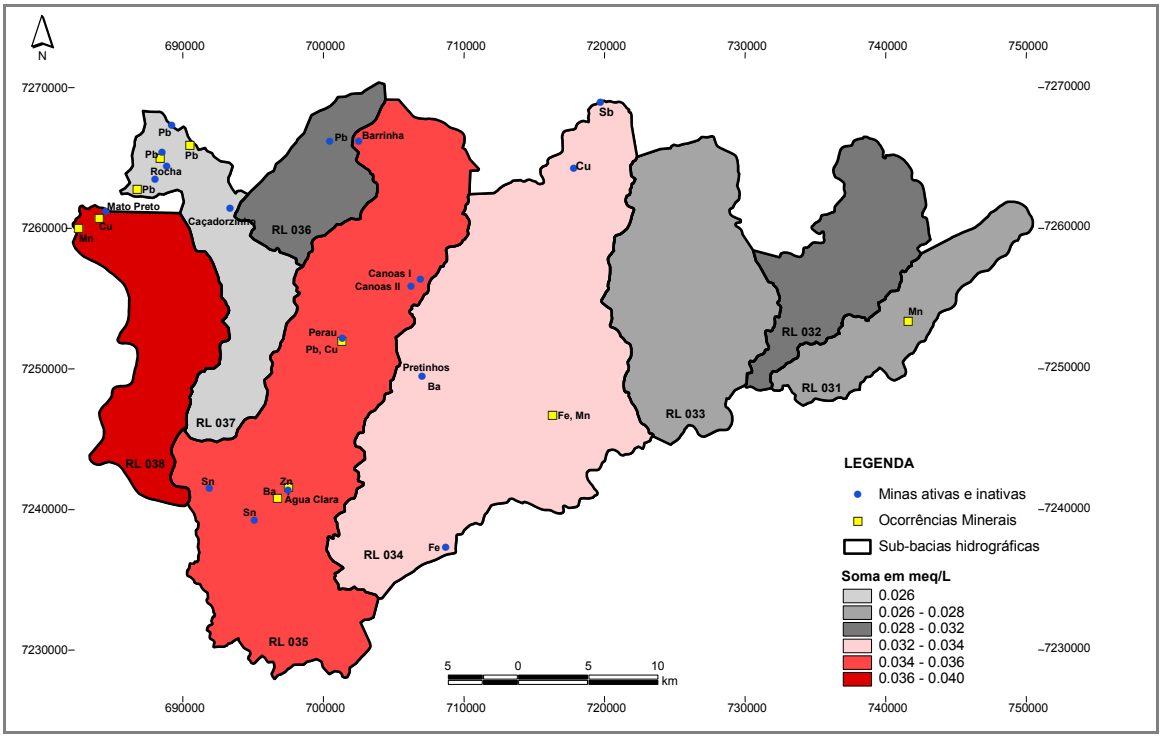


Figura 127: Espacialização da soma dos ETR leves em sub-bacias do Vale do Ribeira.

Fonte das ocorrências e minas: CPRM (1977, 2004).

Para eleger sub-bacias mais propícias para a localização de ETR pesados, foi elaborado o mapa com o somatório dos ETR pesados. Neste caso, o principal alvo exploratório é a sub-bacia RL 036 (Figura 128). Nesta sub-bacia, a presença do Granito Varginha (cálcio-alcalino) sugere contribuição deste corpo ao resultado.

A segunda opção de alvo para prospecção dos ETR pesados seria a RL034, possivelmente devido a ocorrência do Granito Itaoca, aflorante próximo à foz (ponto de amostragem) desta sub-bacia.

Na sub-bacia RL 038, terceira na hierarquia para a investigação de ETR pesados, destaca-se a ocorrência do Granito Três Córregos, também próximo à foz do rio Mato Preto.

As sub-bacias RL 032, RL 033 e RL 037 empatam na quarta opção e as bacias RL031 e RL035 empatam na última posição, quando o objetivo é a seleção de sub-bacias mais propícias para encontrar ETR pesados.

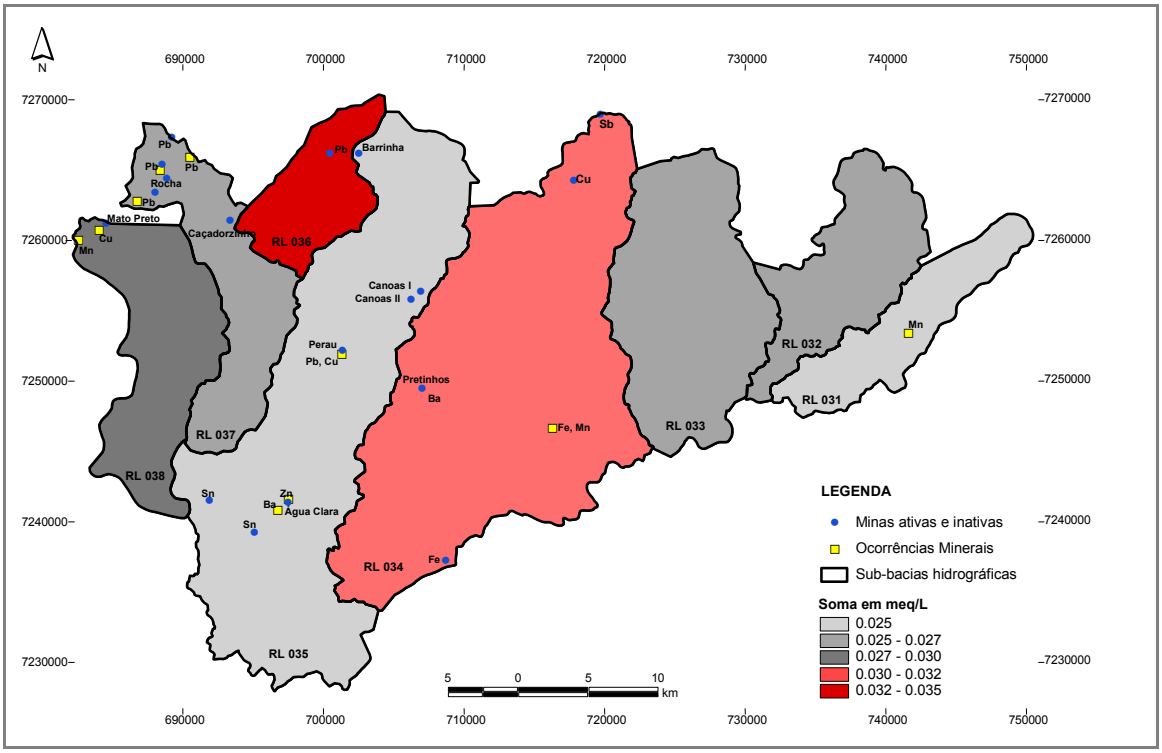


Figura 128: Espacialização da soma dos ETR pesados em sub-bacias do Vale do Ribeira.

Fonte das ocorrências e minas: CPRM (1977, 2004).

5.3.4 Discussão dos resultados

A partir da análise hidroquímica multielementar, seguido de processamento estatístico (transformação dos dados de micrograma por litro para miliequivalentes por litro, análise da matriz de correlação, elaboração de diagrama de correlação, análise fatorial e espacialização do somatório de associações multielementares); foi possível identificar associações

multielementares que sugerem a relação com modelos geoquímicos de depósitos minerais na região.

Neste caso, para região estudada, foi diagnosticada uma importante associação de elementos químicos de interesse para a exploração de depósitos metálicos (Cu, Zn, Co, Ni, Fe), coerentes depósitos sedimentares exalativos (SEDEX) característicos de depósitos do tipo Perau.

Outra associação multielementar determinada, que envolve Ca, Mg, Pb, Sr, As, foi representativa de depósitos do tipo Panelas, com ocorrência de Pb na forma de veios, em metassedimentos carbonáticos na porção norte da Falha da Lancinha.

As intrusões graníticas e alcalinas, dispersas na região, contribuíram para a ocorrência de ETR, U, Rb, Mo, K, Sb, F e outros elementos.

Sendo assim, a partir do estudo da mobilidade, mineralogia, modelos de depósitos minerais, associados a processamentos estatísticos que culminaram na determinação de grupamentos de elementos químicos, foi possível estabelecer três diferentes modelos exploratórios de depósitos.

No âmbito regional do trabalho, as sub-bacias destacadas foram: a) sub-bacias favoráveis à ocorrência de minerais metálicos (filiação mantélica), b) sub-bacias favoráveis à ocorrência de mineralizações em veios, depósitos associados a processos hidrotermais e falhamentos c) sub-bacias favoráveis para ocorrências de ETRs e U associados a intrusões graníticas e alcalinas.

5.4 Hidroquímica no gerenciamento de bacias hidrográficas

O conceito de bacia hidrográfica no gerenciamento dos recursos hídricos compreende uma unidade física de gerenciamento social, econômico e ambiental. Neste sentido, a integração entre o setor privado e usuários, universidade e setor público é fundamental.

Tomada de decisão é o processo cognitivo pelo qual se escolhe um plano de ação dentre vários outros (baseados em variados cenários, ambientes, análises e fatores) para uma situação-problema. A probabilidade de acerto, na tomada de decisões, será tanto maior quanto melhor à formação do tomador de decisão, dos seus assessores e a qualidade das informações utilizadas.

Em estudos ambientais, a comparação entre valores orientadores e resultados obtidos a partir de análises físico-químicas, é uma forma conhecida da aplicação da hidroquímica e toxicologia em estudos que envolvem o risco à saúde e a aptidão dos recursos hídricos.

Devido à pequena quantidade de variáveis hidroquímicas com valores orientadores, buscou-se aprimorar este tipo de análise, com a hierarquização de bacias hidrográficas segundo riscos à saúde, provocados pela ingestão *in natura* dos elementos dissolvidos em água.

Tendo em vista que, a ocorrência de um ou mais elementos químicos em elevadas concentrações representa risco à saúde, e em muitos casos é um problema para o abastecimento público, os resultados desta pesquisa mostram diversas alternativas para a gestão ambiental de bacias hidrográficas, com o uso da hidrogeoquímica multielementar.

A hierarquização de sub-bacias proposta com o método do Índice Relativo de Risco (IRR), auxilia o gestor de recursos hídricos na escolha da melhor (qualitativamente) bacia para implementar um ponto de captação, assim como, detecta possíveis áreas onde usuários estejam potencialmente expostos à riscos.

Por outro lado, a hidrogeoquímica multielementar permite detectar elementos em concentrações relativamente elevadas e/ou anômalas, que podem representar a interação natural entre água – rocha, sugerindo a existência de ocorrências e/ou depósitos minerais.

O estudo de caso realizado no vale do Ribeira, sob a ótica da gestão de bacias em projetos de exploração mineral, aplicou técnicas e análises estatísticas e hidroquímicas, visando estabelecer modelos exploratórios para depósitos minerais.

Sendo assim, o uso da hidroquímica na gestão de bacias se caracteriza como uma ferramenta de excelente custo/ benefício, que auxiliará os gestores de recursos hídricos com subsídios científicos na tomada de decisão, possibilitando a economia de recursos, evitando a exposição de usuários a elementos tóxicos e carcinogênicos, bem como, caracterizando potencialidades exploratórias, fomentando a pesquisa mineral.

6. CONCLUSÕES

Análises físico-químicas e multielementares de água apresentam o registro tanto de influências antrópicas (fontes artificiais), quanto de influências geológicas (fontes naturais). Neste sentido, os resultados aqui apresentados confirmam a aplicação da hidrogeoquímica multielementar como ferramenta de gestão de bacias hidrográficas.

A amostragem de água para a detecção de multielementos dissolvidos, com baixos limites de detecção, acompanhada pelo tratamento dos dados, análises estatísticas (análise de correlação, diagrama de correlação e análise fatorial) e, a distribuição espacial das concentrações por meio de estimadores estatísticos (quartis e percentis), mostrou que é possível a aplicação multipropósito da hidroquímica multielementar, em específico, nesta tese, com enfoques ambientais e exploratórios.

A comparação entre as variáveis hidroquímicas apresentadas no Atlas Geoquímico do Paraná (Licht, 2001a), e as respectivas variáveis hidroquímicas analisadas nesta pesquisa, destacou que a localização espacial das sub-bacias com as maiores e menores concentrações mantiveram-se nas mesmas regiões em ambos os levantamentos. As concentrações medianas destas variáveis apresentaram-se relativamente constantes, ou seja, com uma baixa variação nas concentrações detectadas no intervalo de tempo que separa as duas campanhas de amostragem.

Diversas variáveis hidroquímicas foram detectadas nesta pesquisa em virtude do baixo limite de detecção do método analítico (ICP-MS), desta forma, podem ser estabelecidos valores de referências (*backgrounds*) para águas superficiais nas regiões amostradas.

A análise da distribuição espacial das variáveis hidroquímicas apontou forte correspondência geográfica entre concentrações elevadas (anomalias positivas) de arsênio, antimônio, bário, estrôncio, enxofre, fluoreto, lítio, molibdênio, tálio e urânio, com as rochas do permiano da Bacia Sedimentar do Paraná (região do Norte Pioneiro).

Estas anomalias mostram uma estrutura hidrogeoquímica com direção NE-SW. O cálcio, cério, cromo e sulfato, também apresentam uma correspondência geográfica com as rochas do permiano da Bacia do Paraná, porém de forma mais sutil.

Duas hipóteses sugerem condicionar anomalias nesta direção: controle estrutural (lineamento Guaxupé e Jacutinga, atuaram como conduto de fluidos), e a presença de espessa sequência de camadas argilosas (Permiano), que podem atuar como barreira geoquímica natural, concentrando os elementos químicos e destacando anomalias hidroquímicas com direção NE-SW.

Sob a ótica ambiental, esta pesquisa identificou sub-bacias hidrográficas que podem causar riscos à saúde humana, caso ocorra à ingestão frequente de água superficial *in natura*. Essa identificação baseou-se no cálculo do Índice Relativo de Risco (IRR) e posterior análise espacial dos resultados.

Com relação ao grupo de sub-bacias aptas ao consumo humano, foi constatada a importância conservação de florestas para a qualidade da água. Visto que, participam do grupo de sub-bacias hidrográficas mais propícias ao uso para consumo humano *in natura* as bacias hidrográficas que drenam o

Parque Nacional do Iguaçu (PNI), e o Parque Estadual das Lauráceas (Vale do Ribeira).

O método do IRR mostrou-se eficiente no planejamento e gestão ambiental dos recursos hídricos. Os resultados obtidos a partir de análises hidroquímicas multielementares, associados ao cálculo do IRR, podem subsidiar gestores tanto na tomada de decisão em projetos de abastecimento público, quanto para evitar a exposição da população ao risco toxicológico e/ou carcinogênico, quando existente.

A caracterização das variáveis que representam assinaturas antrópicas nos recursos hídricos, realizada nas sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral, destacou que empreendimentos como: estação de tratamento de esgotos, usinas de cana de açúcar, curtumes e aterros sanitários/lixões, são importantes fontes que contribuem para a degradação da qualidade das águas.

Por outro lado, áreas com cobertura florestal e baixa interferência de ações antrópicas (aglomerados urbanos e uso agrícola do solo), como as sub-bacias que drenam o Parque Nacional do Iguaçu (região oeste) e sub-bacias da região sudoeste, pertencem ao grupo de sub-bacias que drenam a Formação Serra Geral com as menores concentrações de variáveis associadas ao nitrato (utilizado como traçador de assinaturas antrópicas).

No Vale do Ribeira (PR), o uso da hidrogeoquímica multielementar na prospecção mineral, demonstrou que a ferramenta propicia diversas aplicações e importantes contribuições. A interpretação dos resultados culminou na elaboração de três modelos exploratórios de depósitos minerais (depósitos tipo Panelas, Perau e ETR).

Cabe destaque para a associação dos elementos de filiação mantélica (Cu, Zn, Co, Ni e Fe), coerentes com modelos de depósitos sedimentares exalativos (SEDEX) característicos de depósitos do tipo Perau.

Outro modelo exploratório relacionou depósitos do tipo Panelas com a associação multielementar (Ca, Mg, Pb, Sr, As). Um terceiro modelo exploratório teve como objetivo localizar depósitos de ETR associados a rochas intrusivas (de filiação granítica e alcalina).

Devido à característica regional desta pesquisa, frente a complexidade geológica, em função da heterogeneidade de atividades antrópicas e os diferentes usos do solo, alguns tópicos não foram suficientemente esclarecidos e merecem a continuidade dos estudos, dentre eles podem-se destacar:

- Nas sub-bacias que localizam-se próximas ao município de Londrina (Norte Central), até a região próxima a Jacarezinho (Norte Pioneiro) será interessante verificar a relação entre as anomalias hidroquímicas de manganês e chumbo, e trabalhos que envolvam a detecção de concentrações de Mn e Pb no sangue, no âmbito de um projeto de geomedicina.
- Identificar a origem e determinar a especiação química de elementos como arsênio e cromo nas regiões Norte Central e Norte Pioneiro, identificados nos estudos ambientais. Estes elementos representam risco à saúde devido suas características tóxicas e carcinogênicas.
- Estudos de detalhe devem ser executados nas sub-bacias que apresentam riscos toxicológicos e/ou carcinogênicos, com vistas a

confirmar os resultados obtidos, estabelecer a fonte de arsênio nas águas e verificar se estas sub-bacias são utilizadas para abastecimento público.

- Compreender a associação multielementar que caracterizou uma estrutura hidrogeoquímica de direção NE-SW, associada às unidades geológicas do Período Perminano da Bacia Sedimentar do Paraná.
- No Vale do Ribeira devem ser executadas novas campanhas de campo com adensamento da malha de amostragem (coletas de água, sedimento ativo de drenagem e solo), mapeamento geológico detalhado, visando a caracterização de novos depósitos minerais, com destaque para os ETRs.

Por fim, ainda que existam tópicos inconclusivos, esta pesquisa demonstrou a importância e a contribuição da hidrogeoquímica multielementar na gestão ambiental e exploratória de bacias hidrográficas.

7. REFERÊNCIAS

Acciari Junior, D., Ribeiro J.C., Dias J.M., Brandão W. 1988. Mina de chumbo e prata do Rocha, Adrianópolis, Paraná. In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, 1988. v. 3, cap. 13, p. 135-145.

Alaburda J. e Nishihara L. 1998. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. Revista de Saúde Pública, 32 (2): 160-165. Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde Pública.

Almeida F. F. M. 1980. Tectônica da Bacia do Paraná no Brasil. IPT - Relatório nº 14091: 86-137. São Paulo – SP.

Arioli E. E. & Licht O. A. B. 2006. *Atlas Fotográfico de Unidades Faciológicas da Formação Serra Geral.* Curitiba. Mineropar. Programa de Mapeamento Geológico do Estado do Paraná: Formação Serra Geral. Relatório interno. 50 p.

ASTM - American Society for Testing and Materials. 1998. *Standard provisional Guide for Risk-Based Corrective Action*. ASTM PS 104-98. Philadelphia, PA.

ASTM - American Society for Testing and Materials. 1995: *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*, E 1739-95, West Conshohocken PA.

Athayde G.B. 2013. Compartimentação Hidroestrutural do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) no Estado do Paraná, Brasil. Curitiba, 155p. Tese (Doutorado em Geologia). Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências da Terra. Departamento de Geologia.

Athayde G.B., Pereira J.H., Nakandakare K.C, Guarda M.J., Razera Filho A., Souza A. A, Valaski Z. 2010. Diretrizes da SANEPAR na prospecção e monitoramento de aquíferos no Estado do Paraná. In: XVI Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e XVII Encontro Nacional de Perfuradores de Poços, 2010, São Luís. Anais...Suplemento - ABAS, São Luís, 17p. Disponível em

<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/issue/view/1184/showToc>. Acesso em 06/06/2013.

AWWA- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1990. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 4a ed. New York, McGraw Hill.

Barbour A.P., Oliveira F.M.A. 1979. Pb, Zn, Cu e Ba do Distrito de Perau – modelo sedimentar para os sulfetos no Vale do Ribeira. Boletim IG-USP, 10:97-120.

Basei M. A. S., Siga Jr. O., Kaulfuss G. A., Cordeiro H., Nutman A., Sato K., Cury L. F., Prazeres Filho H. J., Passarelli C. R., Harara O. M. M., Reis Neto J. M., Weber W. 2003. "Geochronology and isotope geochemistry of Votuverava and Perau Mesoproterozoic basins, southern Ribeira Belt, Brazil. In: South American Symposium on Isotope Geology. Vol. 4. 2003, Salvador. Short Papers... Salvador: CBPM/IRD, 2003. v.2, p. 501-504.

Biondi J. C. 2003. Processos Metalogenéticos e os Depósitos Minerais Brasileiros. 1. Ed. São Paulo: Oficina de Textos- CBMM, v1, 528p.

Bittencourt A. V. L. & Tubbs Filho D. 2007. Hidrogeoquímica e aplicações em prospecção geoquímica. In: Licht O. A., Mello C. S. B., da Silva C. R (eds). Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. Rio de Janeiro: SBGq/ CPRM, 788p.

Bizzi L. A., Schobbenhaus C., Vidotti R. M., Gonçalves J. H. (eds). 2003. Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: texto, mapas & SIG. DNPM, Brasília, 692 p.

Brasil. 2011. Portaria MINISTÉRIO DA SAÚDE N° 2914/2011- Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Brasil. 2008. Resolução CONAMA Nº 396/2008 - "Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências." - Data da legislação: 03/04/2008 - Publicação DOU nº 66, de 07/04/2008, págs. 66-68

Brasil. 2005. Resolução CONAMA Nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.". - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63 - Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011.

Brasil. 2004. Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece normas e o padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. Diário Oficial da União, Brasília, v. 59, p. 266-270, 26 mar. 2004, Seção 1.

Brasil. 1997. Lei nº 9.433/1997 (Lei das Águas). “Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos”. Data da legislação: 08/01/1997 - Publicação DOU N°6 , p. 470-474, 09 jan. 1997, Seção 1.

Brasil. 1993. Lei nº 8.723/1993. “Dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores e dá outras providências”. Data da legislação: 28/10/1993.

Carvalho P.F., Pinto E.A. 1937. Reconhecimento geológico na Série Açunguy. Rio de Janeiro, Boletim Serviço Geológico e Mineralógico, v.71, 29p.

Carvalho S. M, Stipp N.A.F. 2004. Contribuição ao estudo do Balanço Hídrico no Estado do Paraná: uma proposta de classificação qualitativa. Geografia. Revista do Departamento de Geociências: Londrina.V.13, N 1, p 57- 71.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2013. Planilhas para Avaliação de Risco em Áreas Contaminadas sob Investigação. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%C3%A7%C3%A3o-de-risco/8-planilhas> Acesso em 06/06/2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2007. Relatório de qualidade de águas subterrâneas no Estado de São Paulo – Período 2004-2006. São Paulo: Cetesb. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br /agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em 07/06/2013.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2005. Decisão de Diretoria Nº 195-2005 – Dispões sobre a aprovação dos Valores orientadores para solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências.

CESTESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2001. Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. 2ª Edição. São Paulo: CETESB/GTZ, 595 p.

Chiodi Filho C., Moretzson J. S., Santos J. F., Soares P. C. 1987. Aspectos geológicos e metalogenéticos dos granitos Morro Grande, Piedade e Varginha - Vale do Ribeira - Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987. Curitiba. Anais... Curitiba: SBG, 1987, v. 2, p. 515-542.

COMISSÃO DA CARTA GEOLÓGICA DO PARANÁ - CODEPAR. 1967. Geologia do Pré-Devoniano e intrusivas subseqüentes da porção oriental do Estado do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências, v. 23-25, p. 1-347.

Connor J. A & McHugh T. E. 2002. Impact of Risk-Based Corrective Action (RBCA) on State LUST Corrective Action Programs. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal. Vol. 8, Iss. 3, pp 573-589.

CPRM. 2010. Serviço Geológico do Brasil. Atlas Pluviométrico do Brasil. CD-rom.

CPRM 2007. Serviço Geológico do Brasil. Geobank. Disponível em <http//www.gobank.sa.cprm.gov.br>

CPRM. 2004. Serviço Geológico do Brasil. Carta Geológica do Brasil ao Milionésiomo- Folha Curiitba (SG22). CD-rom.

CPRM. 1977.Folhas: Cerro Azul (SG.22-X-B-IV), Apiaí (SG.22-X-B-V), Curitiba (SG.22-X-D-I). Escala 1:100.000.

Cury L. F., Kaulfuss G. A., Siga Jr O., Basei M. A. S., Harara O. M., Sato K. 2002. Idades U-Pb (Zircões) de 1.75 Ga em granitóides alcalinos deformados dos núcleos Betara e Tigre: evidências de regimes

extensionais do Estateriano na Faixa Apiaí.Geologia USP. Série Científica, São Paulo, v.2, p. 95-108.

Custodio E. & Llamas M. R. 2001. Hidrologia Subterrânea. 2ª Ed. Editora Omega. 1153 p.

Daitx E.C. 1996. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). UNESP, Rio Claro, Tese de Doutorado, 453 p.

Dardenne, M.A. 1988. Geologia do chumbo e zinco. In: Schobbenhaus, C., Coelho, C.E.S. (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM, Brasília, v. III, p. 83-90.

Dardenne M. A. & Schobbenhaus C. 2003. Depósitos Minerais no Tempo Geológico e Épocas metalogenéticas. In: Bizzi L. A., Schobbenhaus C., Vidotti R. M., Gonçalves J. H. (eds). Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: texto, mapas & SIG. DNPM, Brasília, 692 p.

Dissanayake C. B. & Chandrajith R. 2009. Introdution to medical geology: focus on tropical environments. Ed. Springer. 257 p.

Ebert H. 1971. Observações sobre a litologia e divisão do —Grupo Setuva no Estado do Paraná. In:SBG, Cong.Bras.Geol., 25, Anais, v.1, p.131-165, São Paulo.

ECC. 1991. European Comission of Environment. Nitrate directive 91/676/EEC. Diretriz do Conselho da Comunidade Européia –Refere-se à protecção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola. Jornal Oficial nº L 375 de 31/12/1991 p. 1 – 8. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/ directiv.html>. Acesso em: 18/05/2013.

Edutech - Treinamento e Desenvolvimento Ambiental. 2011. Curso de modelagem de Plumas de Hidrocarboneto e Organoclorados. Rio de Janeiro.12 hrs.

Farina M. 1996. Programa Nacional de Prospecção de Metais do Grupo da Platina: uma síntese (Parte 2). A Terra em Revista, Belo Horizonte, v.2, n.2, p.50-56.

Feitosa F.A.C, Manoel Filho J. 2000. Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações. 2.ed. Fortaleza: CPRM/LABID-UFPE. 391p.

Fernandes L. A., Coimbra A. M., Brandt Neto M. 1993. Silicificação hidrotermal neocretácea na porção meridional da Bacia Bauru. Revista do Instituto Geológico. São Paulo, v. 14, n. 2, p. 19-26, 1993.

Fernandes L.A. & Coimbra A.M. 1992. A cobertura cretácea no estado do Paraná e Pontal do Parapanema (SP): os Grupos Bauru e Caiuá. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 37, São Paulo, 1992. Boletim de Resumos Expandidos, São Paulo, v.1, p. 506-508.

Ferreira F.J.F., Forlin M., Donatti L.M., Rostirolla S.P., Soares P.C. 1996. Assinatura Magnética de Estruturas Dômicas da Região de Fartura (SP-PR). In: Congresso Brasileiro de Geologia, 39, Sociedade Brasileira de Geologia, SBG, Salvador, v. II, p. 341-343

Ferreira F. J. F. 1982. Integração de Dados Aeromagnéticos e Geológicos: Configuração e Evolução do Arco de Ponta Grossa. São Paulo, 1982. 170 p. Dissertação (Mestrado em Geofísica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP).

Figueiredo B. C., Ibañez H. C (org). 2009. Geomedicina no Paraná- Pesquisa nas Áreas de Risco à Saúde. Disponível em <http://pesquisa.pelepequenoprincipe.org.br/geomed/>. Acesso em 24/08/2011.

Fleischer R. & Odan Y. 1977. Geologia da mina de Panelas. In: Plumbum S.A. Relatório dos arquivos. Adrinanópolis PR.

Fleischer R. 1976. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto, Anais,1:19-32.

FOREGS. 2005. Forum of European Geological Surveys. Geochemical Atlas of Europe. Disponível em <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>. Acesso em 22/07/2012.

Formoso M. L.L. & Mattoso S.Q. 2007. Princípios básicos para prospecção geoquímica. In: Licht O. A., Mello C. S. B., da Silva C. R (eds). Prospecção

geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. Rio de Janeiro: SBGq/ CPRM, 788p.

Fritzsons Jr. O., Piekars G.F. 1982. Geologia e Potencialidade Econômica do Grupo Setuva (Paraná). In: SBG, Cong.Bras.Geol., 32, Anais, v.3, 987-1001. Salvador.

Fuck R.A., Marini O.J., Trein E. 1967. Geologia e Petrografia dos Migmatitos do Paraná. . In: Bol. Paran. Geoc., 23-25: (5-41).

Fukushigue A.L.C.S. 2014. Níveis de manganês em sangue e fatores associados em população urbana com 40 anos ou mais em município do sul do Brasil. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

Fúlfaro V.J., Gama JR E., Soares P.C. 1980. Revisão estratigráfica da Bacia

Godoy L. C. 1997. Depósitos de talco de Castro, PR. In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T., Coelho C.E.S (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil – Rochas e minerais industriais. DNPM/CPRM, Brasília.

Gonzaga G.M., Tompkins L. A. 1991. Geologia do Diamante. In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T., Coelho C.E.S (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM/CPRM, Brasília, v. IV(A), p. 53-116.

Gordon Jr., M. 1947. Classificação das formações Gondwânicas do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Bol. Div. Geol. Min. DNPM, 234:1-71.

Hawkes H. E & Webb J. S. 1962. Geochemistry in Mineral Exploration. New Youk: Harper & Bow. 415 p.

Hem J. D. 1985. Study and interpretations of chemical characteristics of natural water. 3 edition. USGS. U.S. Geologogicla Survey. 272 p.

Hindi E.C. 2007. Hidroquímica e hidrotermalismo do Sistema Aqüífero Guarani no Estado do Paraná. Curitiba, 2007, 153p. Tese (Doudorado em Geologia Ambiental) Departamento de Geologia, UFPR.

Hounslow A. W. 1995.Water Quality Data: Analisis and interpretation. Lewis Publischers. 416p.

IGC - International Geological Congress. 2008. Geochemical mapping from the global to the local scale: The Arthur Darnley Symposium. Seção técnica. Disponível em < http://www.cprm.gov.br/33IGC/Sess_135.html> Acesso em 23/07/12.

IPARDES. 2010 - Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e social. Mapa das Regiões Geográficas do Estado do Paraná (Lei Estadual 15.825/08). Disponível em <http://www.ipardes.gov.br/pdf/mapas /base_fisica/regioes_geograficas_parana.pdf> Acesso em 06/07/2012.

ITCG. 2011 - Instituto de Terras, Cartografia e Geociências. Divisão política administrativa do Paraná. Disponível em <http://www.itcg.pr.gov.br/modules /conteudo/conteudo.php?conteudo=47> Acesso em 09/07/2012.

ITCG. 2001 - Instituto de Terras, Cartografia e Geociências. Mapa do uso do solo do Paraná. Disponível em< http://www.itcg.pr.gov.br/ modules/faq/category.php?categoryid=9#> Acesso em 29/07/2012.

Jenkins R.E. 1987. Geology of the Clugger-fluorite deposit, Mato Preto, Paraná, Brazil. Rev. Bras. Geociências, 17(3):288-294.

Koyashiki G. A., Paoliello M. M., Matsuo T., de Oliveira M. M., Mezzaroba L., Carvalho Mde F., Sakuma A. M., Turini C., Vannuchi M. T., Barbosa C. S. 2010. Lead levels in milk and blood from donors to the Breast Milk Bank in Southern Brazil. Environ. Res. 110 (3):265-71.

Landim P.M.B. 2011. Análise estatística de dados geológicos multivariados. São Paulo: Oficina de textos, 208p.

Lapido Loureiro F. E. DE V. 1994. Terras Raras do Brasil: Depósitos, recursos identificados, reservas. Estudos e documentos (MCT-CNPq-CETEM), Rio de Janeiro, nº21.

Lavina E. L. 1988. The Passa Dois Group. In: International Gondwana Symposium, 7., 1988. São Paulo. Field excursion guide book. São Paulo:Instituto de Geociências, 1988. p. 24-30. 1988.

Lenntech. 2014. Water Treatment Solutions. Periodic table.Disponível em < http://www.lenntech.com/periodic/periodic-chart.htm> Acesso em 05/01/2014.

Lenz G.R., Ramos B.W. 1985. Combustíveis Fósseis Sólidos no Brasil: Carvão, Linhito, Turfa e Rochas Oleígenas. In: Schobbenhaus C., Coelho C.E.S. (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil, DNPM/CVRD, Brasília, v. I, p.3-37.

Levinson A.A. 1980. Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing LTD. Wilmete, III. USA. 2nd edition: 310p.

Licht O. A. B. 2010. Tratamento de dados geoquímicos em prospecção. ADIMB. Agência para o Desenvolvimento Tecnológico da Indústria Mineral Brasileira. Belo Horizonte. Notas de aula.

Licht O. A. B. 2009. Exploração Geoquímica não é brinquedo. Disponível em < <http://exploracaogeoquimica.blogspot.com.br/2009/08/fazer-escolha-correta.html> Acesso em 20/08/2009.

Licht O. A. B. 2001a. Atlas geoquímico do Estado do Paraná – sedimentos de fundo e águas superficiais. Curitiba, MINEROPAR, 80 p.

Licht O.A.B. 2001b. 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 doutorado, Departamento de Geologia, Setor de Ciências da Terra, UFPR, Curitiba, v1 e v2.

Licht O.A.B. 1998. Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: CPRM, 236p.

Lima P. C. R. 2012. Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. Brasília-DF. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados. 226p. Disponível em < http://www2.camara.leg.br/a-camara/altosestudos/ temas/temas-2013-2014/terras-raras/EstudoMineraisEstratgicoseTerras Raras .pdf> Acesso em 29/07/2013.

Lima R. E., Dardenne M. A. 1987. Geologia e controle da Mina Grande da Costalco – Itaiacoca (PR). In: SIMPÓSIO SUL BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba. Anais...Curitiba: SBG, 1987. v. 2, p. 623-632.

Lottermoser B.G.; Morteani G. 1993. Sewage sludges: Toxic substances, fertilizers, or secondary metal resources? Episodes, v. 16, n. 1-2. p. 329 – 333, 1993.

Machado F. B. 2013. Banco de dados Museu “Heinz Ebert” Departamento de Petrologia e Metalogenia – UNESP. Disponível em http://www.rc.unesp.br/ museudpm/banco/grm.html. Acesso em 08/03/2013.

Maniesi V., Oliveira M.A.F. 2002. Metabasitos Com Afinidades Dos Basaltos Komatiíticos da Região de Rio Branco do Sul/PR. Revista Brasileira de Geociências, Volume 32, (163-168).

Marini O.J., Trein E., Fuck R.A. 1967. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. Bol. Paran. Geoc. 23/25: (43-104).Curitiba.

Mato A. P. 1996. Determinação de nitratos, nitritos e prováveis fontes de contaminação em águas de poços e sua influência na metemoglobinemia infantil. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós-Graduação em Saneamen-to Ambiental. Universidade Mackenzie, São Paulo.

Mello J.S.C., Bettencourt J.S. 1998. Geologia e gênese das mineralizações associadas ao maciço Itaoca, Vale do Ribeira, SP e PR. Rev. Bras. Geociências, 28(3):269-284.

Milani E.J., Melo J.H.G., Souza P.A., Fernandes L.A. França A.B. 2007. Bacia do Paraná. In: Milani E.J., Rangel H.D., Bueno G.V., Stica J.M., Winter W.R., Caixeta J.M., Pessoa Neto O.C. (Eds.). Bacias Sedimentares Brasileiras - Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, 15(2): 265-287.

Milani E. J., Zalán P. V. 1999. An out line of geology and petroleum system of the paleozoic interior basin of South América. Episodes. Vol 22, nº 3.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2013. O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná - Mapeamento geológico das cartas 1:250.000 de Guaíra, Cascavel, Campo Mourão, Foz do Iguaçu, Guaraniaçu, Guarapuava, Pato Branco e Clevelândia. Curitiba. v1 texto - 454p, v2 tabelas, mapa, 146p.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2006. Mapa geológico do Paraná 1:650.000.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2006a. Folha Itararé. Escala 1:250.000.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2006b. Folha Curitiba. Escala 1:250.000.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2006c. Folha Cornélio Procópio. Escala 1:250.000.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2006d. Folha Telêmaco Borba. Escala 1:250.000.

MINEROPAR - Serviço Geológico do Paraná. 2004.Plano Diretor de Mineração para a Região Metropolitana de Curitiba. Curitiba : Convênio DNPM-MINEROPAR, v1-texto, v2-mapas.

Mirlean N. & Roisenber A. 2007. Barreiras geoquímicas e sua importância em prospecção geoquímica. In: Licht O. A., Mello C. S. B., da Silva C. R (eds). Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. Rio de Janeiro: SBGq/ CPRM, 788p.

Morrone M., Daemon R.F. 1985. Jazida de urânio de Figueira, Paraná. In: Schobbenhaus C., Coelho C.E.S. (coords.), Principais Depósitos Minerais do Brasil, DNPM/CVRD, v.I, p.133-142.

Oliveira J.J.V., Vallilo M.I., Pedro N.A.R., Zenebon O. 1987. Estudo comparativo de métodos para determinação de nitrato em águas naturais. Rev. Inst. Adolfo Lutz, 47: 25-30.

Paoliello M. *no prelo*. 2014. Risk factors for lead exposure in adult population in Southern Brazil. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A. DOI: 10.1080/15287394.2014.942125.

Paoliollo M. e Capitani E. M. 2007. Occupational and Environmental Human Lead Exposure in Brazil. Environmental Research (New York, N.Y. Print), v. 103, p. 288-297.

Paoliello M. M. B., Gutierrez P. R., Turini C. A., Matsuo T., Mezzaroba L., Barbosa D. S, Carvalho S. R. Q., Alvarenga A. L. P., Rezende M. I., Figueiroa G. A., Leite V. G. M., Gutierrez A. C., Lobo B. C. R., Cascales R. A. 2001. Valores de referência para plumbemia em uma população urbana do Sul do Brasil. Rev. Panam. Salud Publica/Pan. Am. J. Public Health 9 (5):315-319.

Pearce A. J., Harris N. B. W., Tndle, A. G. 1984. Trace Element discrimination for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. Journal of Petrology, v. 25, p. 956-983.

Perelman A. L. 1961. Geochemistry of epigenic processes (Hypergenic Zone).1rd ed. Moscow. 265p. In: Russian.

Portal Algora. 2012. Prefeitura de Maringá multa Sanepar em R$ 13,8 milhões-Efluentes derrubados nos ribeirões atingem índices de poluição até 1.861% acima do tolerado. Disponível em http://portalagora.com/ noticias/mostrar/categoria/2/pagina/28/id/913. Acesso em 22/08/2012.

Prazeres Filho H. J. 2000. Litogeoquímica, Geocronologia (U-Pb) e Geologia Isotópica dos Complexos Graníticos Cunhaporanga e Três Córregos, Estado do Paraná. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 180p.

RBCA 2007. RBCA tool Kit for Chemical Releases: Environmental modeling and risk assessment software. Risk-Based Corrective Action Tool Kit, version 2. Houston, Texas. GSI Environmental Inc - Groundwater Services, Inc.

Reimann C., Äryas M., Chekushin V., et al. 1998. Environmental Geochemical Atlas of the Central Barents Region.Jchweizerbart: Germany. 745 p.

Renne P.R., Deckart K., Ernesto M., Féraud G., Piccirillo E.M. 1996. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Paraná flood volcanism: Earth and Plan-etary Science Letters, v. 144, p. 199–211.

Renner L. C. 2010. Geoquímica de sills basálticos da Formação Serra Geral, sul do Brasil, com base em rocha total e micro-análise de minerais. Tese de

doutorado.Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS. Porto Alegre.

Ronchi L.H., Touray J.C., Michard A., Dardenne M.A. 1993. The Ribeira fluorite district southern Brazil: geological and geochemical (REE, Sm-Nd isotopes) characteristic. Mineralium Deposita, 28:240-252.

Rüegg N. 1969. A. Aspectos geoquímicos, mineralógicos e petrográficos de rochas basálticas da Bacia do Paraná. São Paulo, 1969. Tese (Doutorado), USP.

Saad S. 1973. A Mineralização Uranífera da Região de Figueira. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Departamento de Exploração Mineral.

Santos R.V. 1988. Geologia e geoquímica do depósito de fluorita do complexo alcalino-carbonatítico de Mato Preto, Paraná. Dissertação de Mestrado, UnB, Brasília, 144p.

Schneider R.L., Mülmann H., Tommasi E., Medeiros R.A., Daemon R.F., Nogueira A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, 1974. Anais , SBG. v.1, p.41-65.

Schoppenhaus C. 1997. Geologia da cianita. In: Schobbenhaus C., Queiroz E.T., Coelho C.E.S (coords.). Principais Depósitos Minerais do Brasil – Rochas e minerais industriais. DNPM/CPRM, Brasília.

Schobbenhaus C., Campos D. A., Derze G. R., Asmus H. E. 1984. Geologia do Brasil, texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1: 2.500.000. DNPM: p. 341-355.

Scholl W.U., Lopes O.F., Silva A.C.G.A., Prozzi C.R. 1980. Geologia do Pré-Cambriano da Região do Anticlinal do Setuva (municípios de Bocaiúva do Sul e Rio Branco do Sul –PR). In: SBG, Cong.Bras.Geol., 31, Anais, v.5, p.3002-3012, Camboriú, SC.

Siga Jr. O., Basei M. A. S., Nutman A., Sato K., McReath I., Passarelli C. R., Liu,D. 2011. Extensional and Colisional Magmatic Records in the Apiaí Terrane, South-Southeastern Brazil: Integration of Geochronological U-Pb Zircon Ages.Geologia USP: Série Científica, v.11, n. 3, p. 149-175.

Siga Jr., O., Basei M. A. S., Passarelli C. R., Harara O. M., Sato K., Cury L. F., dos Prazeres Filho H. J. 2007.Geocronologia de rochas gnáissico-migmatíticas e sienograníticas do Núcleo Setuva (PR): implicações tectônicas.Revista Brasileira de Geociências,37(1), p. 114-128.

Siga Jr., O., Basei M. A., Reis Neto J. D., Machiavelli A., Harara O. M. 1995. O Complexo Atuba: um cinturão Paleoproterozóico intensamente retrabalhado no Neoproterozóico.Boletim IG-USP. Série Científica, 26: 69-98.

Silva A.B., Liberal G.S., Grossi Sad J.H., Issa Filho A., Rodrigues C.S., Riffel B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (Bahia, Brasil): uma associação carbonática pré-cambriana. Geochimica Brasilienses, 2(1):81-108.

Silva C. R. da, Figueiredo B. R., Capitani E. M. de, Cunha F. G. da (Eds). 2006. Geologia médica no Brasil: efeitos dos materiais e fatores geológicos na saúde humana, animal e meio ambiente. Rio de Janeiro: CPRM – Serviço Geológico do Brasil. 220 p.

Silva C.R., Souza I.M., Brandão W. 1988. Mina de chumbo e prata do Perau, Adrianópolis, Paraná. In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, 1988. v. 3, cap. 12, p.123-134.

Sinclair A.J., Blackwell G.H. 2002. Applied Mineral Inventory Estimation. Cambridge Univ. Press. 381 p

SMMA. 2004. Secretaria Municipal de Meio Ambiente– Decreto N 1190/2004 – Ficam definidos no Município de Curitiba, os parâmetros de referência para qualidade de solo e água subterrânea.

Soares P. C.,Rostirolla S. P., Ferreira F. J. F., Stevanato R.1996. The Pitanga-Quatingua-Jacutinga structural high in the Paraná Basin: a lithospheric structure. In: Thematic Symposium on Tectonics and Sedimentation in South American Basins, First Annual Conference of IGCP Project 381, 1996, Salvador.Extended Abstracts... Salvador: IGCP,1996, p. 80-82.

Souza R.F. de, Railsback L.B. 2012. Uma tabela periódica dos elementos e seus íons para cientista da Terra. *Terrae Didática 8(2): 73-82*.

SUDERHSA. 2007. Instituto das Águas do Paraná. Bacias hidrográficas do Paraná. Disponível em <http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules /conteudo/conteudo.php> Acesso em 10/07/2012.

SUDERHSA. 1985. Instituto das Águas do Paraná. Vazões médias em pequenas bacias. Escala 1:1.000.000. Disponível em <http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php>. Acesso em 08/07/2012.

Teixeira W., Toledo M. C. M., Fairchild T. R., Taioli F. (orgs). 2000. Decifrando a Terra. Apêndice IV. São Paulo: Oficina de textos. 568 p.

Thiede D. S., Vasconcelos P. M. 2010. Parana flood basalts: Rapid extrusion hypothesis confirmed by new 40Ar/39Ar results. Geology. 2010 38: 747-750.

Tundisi J. G. 2014. O papel das florestas ripárias, mosaicos de vegetação e áreas alagadas na proteção dos recursos hídricos. Palestra proferida no Ciclo de conferências 2014. BIOTA-FAPESP Educação: O compromisso como aperfeiçoamento do ensino da ciência da biodiversidade no Brasil. São Paulo 24/04/2014.

Tundisi J. G. & Tundisi T. M. 2011. Recursos hídricos no século XXI. 328 p. São Paulo: Oficina de textos, 2011.

UNICEF/WHO 2012. Water and Sanitation: Progress on Drinking Water and Sanitation: 2012 Updat. Disponível em <http://www.who.int/water_ sanitation_health/publications/2012/jmp_report/en/index.html> Acesso em 28/03/2012.

US. EPA – United States Environmental Protection Agency. 2009. EPA's Safe Drinking Water Hotline. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/> Acesso em 29/07/10.

US. EPA. – United States Environmental Protection Agency. 2000. National water quality inventory: 1998 report to Congress. Washington, DC: EPA, 2000. 99 p. (EPA 816-R-00-013). Disponível em: <http:/ /www.epa.gov/safewater/protect/98_305b_all.pdf>. Acesso em: 08/06/2011.

US. EPA - U.S. Environmental Protection Agency. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/ 540/1- 89/003. Washington, D.C. December.

Webelements. 2013. Periodic Table of Web Elements. Disponível em <http://www.webelements.com/> . Acesso em 04/04/2013.

WHO. World Health Organization. 1978. Nitrates, Nitrites and N-Nitroso Compounds. International Programe on Chemical Safety. Geneva. Disponível em < http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc005.htm>. Acesso em 19/06/2012.

Wikimapia. 2013. Let's describe the whole world! Disponível em <http://wikimapia.org/#lang=pt&lat=-25.416700&lon=-49.250000&z=12&m=b> Acesso em 26/01/2013.

Zaccarelli, M.A 1998. Mina de chumbo de Panelas, Paraná. In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília, 1988. v. 3, cap. 14, p. 147-156.

Zalán P. V.; Wolff S.; Conceição J. C. J.; Altofi M. A. M.; Vieira I. S.; Appi V. T.; Zanotto O. A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia. Atas...Curitiba. 1987. V1: p. 441-447. Curitiba – PR.